

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN QUÍMICA



**“FACTORES MOLECULARES Y COLOIDALES DE LOS ASFALTENOS.
SU ESTUDIO MEDIANTE PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD, CAPTURA
DE PORFIRINAS METÁLICAS Y PUNTO DE FUSIÓN”**

“FACTEURS STRUCTURELS ET COLLOÏDAUX DES ASPHALTÈNES. ÈTUDE DES PARAMÈTRES
DE SOLUBILITÉ, CAPTURE DE PORPHYRINES MÉTALLIQUES ET POINT DE FUSION”

TESIS DOCTORAL, presentada ante la
ilustre Universidad Central de
Venezuela, por el Licda. Karina
Guzmán Vegas, para optar al título
de DOCTORA Mención Química.

Tutores: Dr. Sócrates Acevedo
Dra. Ilham Mokbel

Caracas, Junio de 2014

RESUMEN

El coloide asfáltico es un cuerpo multifuncional constituido por cuatro clases de subfracciones conocidas como A1, A2, resinas y compuestos atrapados (CA). La composición del cuerpo o partícula coloidal determina su solubilidad o parámetro de solubilidad, de tal forma, que la remoción de cualquiera de sus componentes cambia dicho parámetro y por ende la solubilidad del resto. El coloide, es así una disolución con valores de RED (Diferencia de Energía Relativa, por sus siglas en inglés) inferiores a 1 entre todos sus componentes por separado y con un parámetro de solubilidad global igual a la resultante de los parámetros de solubilidad de cada componente.

Pueden distinguirse tres tipos de interacciones principales, que dan lugar a la formación del agregado las cuales son, dispersión, polar y puente de hidrógeno. Estas interacciones actúan en conjunto proporcionando energías libres de formación muy altas en valor absoluto, lo cual limita significativamente su capacidad de disociación por medios tales como temperatura y polaridad del disolvente; formando de esta manera, agregados en disolventes polares y no polares, incluso a temperaturas muy altas.

Los CA son compuestos solubles en heptano, que sin ser asfaltenos o resinas quedan atrapados dentro del coloide, ellos están constituidos por muchas clases de compuestos con capacidad para asociarse a los asfaltenos de varias maneras, como enlaces de dispersión y de baja polaridad. Entre muchos otros compuestos, las petroporfirinas metálicas (PPM) de vanadilo y níquel forman parte de estos CA, ellas quedan ocluidas en el entramado molecular del agregado asfáltico. Su liberación depende de la disociación total o parcial del coloide la cual es obstaculizada por la alta constante de agregación.

Además de su captura “mecánica” en el laberinto molecular del coloide, los CA se asocian en la periferia coloidal mediante enlaces relativamente débiles en comparación con aquellos que existen entre asfaltenos. Cuando por efecto de la temperatura u otro cambio fisicoquímico, los CA son removidos de la periferia del coloide, se promueve la asociación entre ellos dando lugar a conglomerados.

La reducción tanto del parámetro de solubilidad, como del punto de fusión de los asfaltenos son los efectos primordiales de las resinas asociadas al coloide asfáltico; ambos contribuyen a incrementar su solubilidad en el crudo, pues facilitan la penetración del medio en la periferia coloidal.

Para la determinación del parámetro de solubilidad (PS) se aplicó el método Sphere desarrollado por Hansen, empleando 61 disolventes distintos, a partir de los cuales se obtuvieron las componentes correspondientes a las interacciones moleculares de dispersión (δ_D), polares (δ_P) y las de puente de hidrógeno (δ_H) en Mpa $\frac{1}{2}$. El método fue consistente con todas las propiedades de solubilidad conocidas del asfalteno y confirmó la menor solubilidad de la subfracción A1 con respecto a la subfracción A2, en todos los solventes ensayados. Mediante el método también se predijo la gran afinidad que existe entre los asfaltenos, las subfracciones A1 y A2 con las porfirinas metálicas. El mayor valor obtenido para A1 en la componente de puente de hidrógeno, hace presumir la mayor capacidad que posee esta fracción en formar enlaces tipo puente de hidrógeno.

Las muestras (AsfB, A1 y A2) fueron analizadas empleando la técnica de cromatografía de permeabilidad de gel combinada a un espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP-MS). La idea fue comparar y estudiar los perfiles cromatográficos obtenidos mediante la técnica, con el fin de investigar mecanismos de captura de las PPM por parte de los asfaltenos. Los perfiles obtenidos con el detector de azufre para las muestras en estudio fueron comparados con los perfiles de vanadio y níquel. El resultado obtenido, condujo a diferencias significativas para los perfiles de vanadio, mientras que los perfiles de níquel no mostraron mayores diferencias (ambos respecto al perfil correspondiente a azufre). En el caso de las PPM de vanadilo, un porcentaje pequeño, pero significativo, está como porfirina libre o débilmente asociada a los asfaltenos.

Los resultados mostraron que una parte (>70%) de las PPM de vanadilo presentes en los asfaltenos se encuentran fuertemente atadas al coloide de asfalteno. Para el caso de PPM de níquel prácticamente toda (>95%) se mantuvo en el perfil de los asfaltenos. Resultados similares se obtuvieron comparando los perfiles normalizados de azufre, vanadio y níquel para las subfracciones A1 y A2.

Finalmente, la determinación del punto de fusión de mezclas asfaltenos-resinas demostró que los asfaltenos pueden formar mezclas sólidas con las resinas. Estas son capaces de penetrar en los asfaltenos, lo que evidencia que el conglomerado a las condiciones trabajadas se rompe. Los resultados obtenidos corresponden a la fusión de los conglomerados y no a los agregados de asfaltenos cuya estructura no es modificada significativamente, es decir, el asfalteno no funde, es su conglomerado el que lo hace. Por su parte, las resinas y los compuestos atrapados difunden al interior de estos conglomerados, formando enlaces débiles entre los agregados asfalténicos, sin afectar de

manera significativa su estructura, reduciendo de esta manera el punto de fusión del conglomerado.

El objetivo principal de la tesis doctoral presentada, es aportar información innovadora que permita contribuir en el esclarecimiento del mecanismo mediante el cual ocurre el cambio de fase, a fin de optimizar los modelos de precipitación de asfaltenos propuestos para predecir el fenómeno con mucha mayor precisión de lo que se ha logrado hasta ahora.

Le colloïde asphalténique est une espèce multifonctionnelle composée de quatre types de sous-fractions : deux fractions dénommées « A1 » et « A2 », les résines et les composés piégés (CP). La composition du colloïde détermine sa solubilité donc son paramètre de solubilité. Si on enlève une des sous fractions, le paramètre de solubilité change ainsi que la solubilité de la particule résultante. Le colloïde peut être considéré comme une solution avec valeurs de RED (différence d'énergie relative, selon l'acronyme en anglais) inférieures à 1 entre tous les composants séparés et avec un paramètre de solubilité global égale à la résultante des paramètres de solubilité des quatre composantes.

Nous pouvons distinguer trois types d'interactions principales qui donnent lieu à la formation de ces colloïdes : les forces de dispersion, les interactions polaires et la formation de ponts hydrogène. Ces interactions conduisent à des énergies libres de formation très élevées en valeur absolue, ce qui limite significativement leur capacité de dissociation sous l'effet de la température ou de la polarité du dispersant. Même à des températures très élevées, la formation d'agrégats en milieu dispersant polaire ou non polaire est observée.

Les composés piégés (CP) sont des espèces solubles dans l'heptane. Ils sont différents des asphaltènes et des résines. Ils restent piégés dans la structure du colloïde. Les CP sont constitués par plusieurs types de composés qui ont la capacité de s'associer aux asphaltènes par des forces dispersives ou des interactions polaires faibles. Parmi ces composés, nous pouvons nommer les pétroporphyrines métalliques (PPM) de vanadium et de nickel. Ces structures restent masquées dans la matrice moléculaire de l'agrégat asphalténique. Sa libération dépend de la dissociation totale ou partielle du colloïde, laquelle est fortement limitée par la constante d'agrégation très élevée.

En outre, les CP établissent des liaisons dans la périphérie du colloïde qui sont relativement faibles par rapport à celles existantes entre les asphaltènes. Quand sous l'effet de la température ou d'autres changements physico-chimiques, les CP sont enlevés de la périphérie du colloïde, l'association entre eux est favorisée, ce qui donne lieu à la formation de conglomerats.

La diminution du paramètre de solubilité et du point de fusion des asphaltènes sont les effets primordiaux des résines associées au colloïde asphalténique ; tous les deux contribuent à l'augmentation de la solubilité des asphaltènes dans le pétrole brut, car la pénétration de ce dernier dans la périphérie colloïdale est favorisée.

Pour la détermination du paramètre de solubilité (PS), nous avons utilisé via le logiciel sphère l'équation développée par Hansen en utilisant 61 dispersants différents. A partir des études de solubilité, nous avons obtenu les composantes correspondantes aux interactions moléculaires de dispersion (δ_D), polaires (δ_P) et ponts hydrogène (δ_H) exprimées en $\text{Mpa}^{1/2}$. Les résultats sont en accord avec toutes les propriétés de solubilité connues des asphaltènes et ont confirmé la solubilité plus faible de la sous-fraction A1 par rapport à la fraction A2, avec tous les solvants employés. A partir de cette méthode, nous avons pu également confirmer la forte affinité qui existe entre les asphaltènes et les sous-fractions A1 et A2 avec les porphyrines métalliques. La valeur plus élevée de la composante correspondant aux ponts hydrogène obtenue pour la fraction A1 suggère la capacité plus forte de celle-ci pour former ce type de liaisons.

Les échantillons (AsfB, A1 et A2) ont été analysés en employant une technique de chromatographie par perméation de gel couplée à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (GPC-ICP-MS). L'objectif de cette étude était d'identifier les mécanismes de capture des PPM par les asphaltènes par comparaison de profils chromatographiques. Les profils obtenus avec le détecteur de soufre pour ces échantillons ont été comparés aux profils ICP de vanadium et de nickel. Les résultats obtenus montrent des différences significatives entre les profils du vanadium et du soufre ce qui n'est pas le cas pour les profils du nickel. Dans le cas des PPM de vanadium, un pourcentage faible, mais non négligeable, se présente sous la forme de porphyrine libre ou faiblement liée aux asphaltènes tandis que la majorité (>70%) se trouve fortement liée au colloïde asphalténique. Dans le cas des PPM de nickel, l'accord entre les profils ICP et soufre montre que la quasi-totalité est liée aux asphaltènes (>95%). Des résultats similaires ont été obtenus en comparant les profils normalisés du soufre avec ceux du vanadium ou du nickel pour les sous-fractions A1 et A2.

Enfin, la détermination du point de fusion des mélanges asphaltènes-résines a montré que les asphaltènes forment des mélanges solides avec les résines. Celles-ci sont capables de pénétrer dans les asphaltènes pour former des conglomérats dont la structure est détruite aux températures de travail. Les résultats obtenus correspondent à la fusion des conglomérats et non pas celle des agrégats d'asphaltènes dont sa structure n'est pas significativement modifiée. Par ailleurs, les résines et les composés piégés diffusent dans les conglomérats et établissent des liaisons physiques avec les agrégats d'asphaltènes, sans impacter la structure de ces derniers de manière significative et diminuent le point de fusion du conglomérat.

L'objectif principal de cette thèse de doctorat est de fournir des informations innovantes pouvant aider à éclaircir les mécanismes par lesquels les changements de phases des asphaltènes se produisent, afin d'optimiser les modèles d'asphaltènes existants et de prévoir les phénomènes de floculation/solubilisation d'une façon beaucoup plus précise.

INDICE GENERAL

RESUMEN.....	<i>i</i>
INDICE GENERAL.....	<i>iv</i>
INDICE GENERAL DE FIGURAS	<i>vii</i>
INDICE GENERAL DE TABLAS	<i>xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS	<i>xiv</i>
INTRODUCCIÓN	<i>1</i>
OBJETIVOS	<i>15</i>
OBJETIVO GENERAL	<i>15</i>
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	<i>15</i>
CAPÍTULO I.....	<i>16</i>
DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD MEDIANTE EL MÉTODO HANSEN (HSP) DE LOS ASFALTENOS, SUBFRACCIONES A1, A2 PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN Y PORFIRINAS MÉTALICAS	<i>16</i>
CAPÍTULO I.....	<i>17</i>
I.1.-RESUMEN.....	<i>17</i>
I.2.- FUNDAMENTO TEÓRICO Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	<i>21</i>
I.2.1.-Parámetro de solubilidad	<i>21</i>
I.2.2.-Parámetro de Solubilidad de Hansen (HSP).....	<i>23</i>
I.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	<i>33</i>
I.3.1.-Muestras.....	<i>33</i>
I.3.2.-Reactivos y disolventes.....	<i>33</i>
I.3.3.-Equipos utilizados	<i>33</i>
I.3.4.-Obtención de los asfaltenos a partir del crudo Boscán	<i>34</i>
I.3.5.-Optimización del metodo p-nitrofenol (PNF)	<i>35</i>
I.3.6.-Determinación de la composición de H, C, N y S y Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) de los asfaltenos, subfracciones A1, A2 y CA.....	<i>39</i>
I.3.7.-Análisis Termogravimétrico	<i>39</i>
I.3.8.-Determinación del Parámetro de Solubilidad de los asfaltenos, subfracciones A1, A2 y porfirinas metálicas.....	<i>39</i>
I.4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	<i>42</i>
I.4.1.-Precipitación de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán.....	<i>42</i>
I.4.2.-Optimización del método PNF	<i>42</i>

I.4.3.-Análisis elemental de las muestras estudiadas	46
I.4.4.-Espectroscopia de Infrarrojo (IR) en asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2	48
I.4.5.-Análisis termogravimétrico de los asfaltenos del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2	51
I.4.6.-Agregados tipo A1 y tipo A2.	58
I.4.7.-Parámetro de Solubilidad de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2	59
I.5.-CONCLUSIONES	77
CAPÍTULO II.	79
ESTUDIO DE LOS TIPOS DE INTERACCIONES ENTRE LAS PORFIRINAS METÁLICAS Y LOS ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN Y LAS SUBFRACCIONES A1, A2 Y CA. 79	
CAPITULO II	80
II.1.-RESUMEN	80
II.2.-FUNDAMENTO TEÓRICO Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	84
II.2.1.-Determinación de porfirinas metálicas (metaloporfirinas) en los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2	84
II.2.2.-Identificación de las especies metálicas utilizando ICP-MS (Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente acoplado)	94
II.2.3.-Modelo de agregación de asfaltenos y consideraciones pertinentes	99
II.3.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	104
II.3.1.-Muestras	104
II.3.2.-Reactivos y disolventes.....	104
II.3.3.-Equipos utilizados	104
II.3.4.-Obtención de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2.....	105
II.3.5.-Tratamiento previo realizado a las muestras (asfaltenos, A1 y A2) para ser medidas mediante la técnica analítica GPC-ICP-MS	105
II.3.6.-Preparación de las mezcla asfaltenos provenientes del crudo Boscán con porfirinas metálicas sintética (PMS)	110
II.4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	112
II.4.1.-Determinación de las interacciones de las porfirinas metálicas con los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 mediante la técnica GPC-ICP-MS.	112
II.4.2.-Formación de conglomerados de A1 y A2 como consecuencia de la remoción de los compuestos atrapados (CA)	124
II.4.3.-Análisis Termogravimétrico de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán, mezcla asfalteno-porfirina metálica y porfirina metálica sintética	132
II.5.-CONCLUSIONES	135
CAPÍTULO III.	137

DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE MEZCLAS ASFALTENOS-RESINAS	137
CAPÍTULO III	138
III.1.-RESUMEN	138
III.2.-FUNDAMENTO TEÓRICO Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	142
III.2.1.-Análisis Termogravimétrico	144
III.3.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	146
III.3.1.-Muestras	146
III.3.2.-Reactivos y disolventes.....	146
III.3.3.-Equipos utilizados	146
III.3.4.-Obtención de los asfaltenos y las resinas provenientes del crudo Cerro Negro	147
III.3.5.-Determinación de las temperaturas de fusión de mezclas de asfaltenos-resinas	148
III.3.6.-Análisis Termogravimétrico	150
III.4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	151
III.4.1.-Determinación del punto de fusión de mezclas asfaltenos-resinas	151
III.4.2.-Análisis Termogravimétrico de mezclas asfaltenos-resinas	163
III.5 CONCLUSIONES.....	166
CONCLUSIONES GENERALES.....	168
RECOMENDACIONES.....	170
PRODUCTIVIDAD CIENTÍFICA	171
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
ANEXOS.....	178
ANEXO-.A	178
ANEXO-.B	179
ANEXO-.C	182
ANEXO-.D	184
ANEXO-.E.....	186
ANEXO-.F.....	188
ANEXO-.G	189
ANEXO-.H	190
ANEXO-.I.....	192
ANEXO-.J	197

INDICE GENERAL DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una molécula de asfaltenos ¹	2
Figura 2. (A) Modelo molecular promedio de los asfaltenos del residuo a 510°C de un crudo venezolano ³ . (B) Estructura molecular promedio propuesta para los asfaltenos Athabasca ⁴ . La estructura A corresponde a un modelo tipo Continental mientras que la B a un modelo tipo Archipiélago	5
Figura 3. Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las subfracciones de la muestra de asfaltenos A1 (A) y A2 (B) ⁷	7
Figura 4. Confórmeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario reportado para la subfracción A2 ⁸	8
Figura 5. Modelo anfitrión- huésped, ilustra el atrapamiento de un huésped por un confórmero plegado ¹⁸	12
Figura 6. Espectro de masas por LDI-TOF del compuesto huésped de los asfaltenos Cerro Negro. Ampliación en el rango de masa molecular de 100-1000 ¹⁷	12
Figura 7. Varios casos de puente de hidrógeno intermoleculares	24
Figura 8. Representación de una esfera de solubilidad de un soluto en estudio ²⁸	25
Figura 9. Parámetro de solubilidad en función de la relación H/C para los asfaltenos, resinas y aceites ³⁵	27
Figura 10. Gráfica de la esfera de solubilidad para un bitumen Venezolano en términos de las componentes del parámetro de solubilidad de Hansen y valores obtenidos de las tres componentes (dispersión δ_D , polar δ_H , puente de hidrógeno δ_H) ²⁶	28
Figura 11. Esfera de solubilidad del asfalteno ²³	30
Figura 12. Diagrama 3D del parámetro de solubilidad de Hansen (HSP) de los asfaltenos con los parámetros de solubilidad de solventes orgánicos utilizados en el trabajo. A= Asfaltenos de Canadá, B= Asfaltenos del Medio Oriente ³⁶	32
Figura 13. Esquema del procedimiento que se aplicó para la precipitación y obtención de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán	35
Figura 14. Esquema del procedimiento que se aplicó para el fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán	36
Figura 15. Esquema del procedimiento que se aplicó para la extracción de PNF de las subfracciones A1 y A2 provenientes de los asfaltenos del crudo Boscán	38
Figura 16. Espectro de infrarrojo para los asfaltenos provenientes del crudo Boscán	49
Figura 17. Espectro de infrarrojo para la subfracción A2 de los asfaltenos Boscán.....	50
Figura 18. Espectro de infrarrojo para la subfracción A1 de los asfaltenos Boscán.....	50
Figura 19. Termogramas del porcentaje de peso respecto a la temperatura de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100 mL/min.....	52

Figura 20. Termogramas del porcentaje de la derivada de peso respecto la temperatura correspondientes a los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100 mL/min	53
Figura 21. Termogramas del porcentaje de peso respecto a la temperatura correspondientes a los compuestos atrapados y resinas provenientes del crudo Boscán, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100 mL/min	54
Figura 22. . Termogramas del porcentaje de peso respecto a la temperatura correspondientes a las subfracciones A1 y A2 separadas de los asfaltenos provenientes del crudo Merey-Mesa.	55
Figura 23. Modelos de apilamientos de moléculas de fenantreno y 9, 10 – dihidrofenantreno, simulando el apilamiento de las subfracciones A1 y A2 respectivamente..	57
Figura 24. Modelos simples de los agregados de las subfracciones A1 y A2.....	59
Figura 25. Calculo modelo del parámetro de solubilidad mediante SPHERE para los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca ¹²	64
Figura 26. Comparación de los valores RED para las muestras de asfaltenos provenientes del crudo Boscán y subfracciones A1 y A2 ordenadas de manera decreciente de solubilidad en 30 solventes seleccionados.....	68
Figura 27. Complejo de puente de hidrógeno formado entre PNF y piridina	70
Figura 28. Geometría de enlace de hidrógeno correspondiente al par ácido-base 2-naftol-quinoleína. Calculada usando PM6; MD = 4.594 D; energía de formación del EDH = -5.2072 Kcal por mol del par.....	74
Figura 29. Modelo para ilustrar la agregación del par ácido-base de la figura 17 donde se resaltan los enlaces de hidrógeno; calculado usando PM6 con MD = 3.99 D y una energía de formación de -4.8 Kcal/mol.....	74
Figura 30. Molécula de (a) porfirina, (b) grupo hemo y (c) clorofila	85
Figura 31. A: Principales estructuras genéricas de las porfirinas. B: Principales precursores biológicos de las porfirinas metálicas ²⁰	86
Figura 32. C: Algunas porfirinas metálicas de níquel y vanadio encontradas en el crudo. a) porfirina etio, b) porfirina tetrahidrobenceno, c) porfirina benzo, d) porfirina DPEP-5, e) porfirina tetrahidrobenzo-DPEP, f) porfirina benzo-DPEP ²⁰	87
Figura 33. Porfirinas metálicas de vanadilo que han sido identificadas ⁵⁸	88
Figura 34. Distribución de Ni y V en las muestras de asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 ³⁷	90
Figura 35. Relación V/V+Ni para los asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 ³⁷	90
Figura 36. Espectros de absorción en el UV-Visible del asfaltenos del residuo Hamaca y sus fracciones A1 y A2 ¹²	92
Figura 37. Modelos propuestos para los asfaltenos (parte superior) y los complejos de porfirinas metálicas utilizadas para el estudio (parte inferior) ⁶¹	93
Figura 38. Esquema del micro nebulizador con inyección total de la muestra ⁶³	96
Figura 39. Detalle de la interfase de un ICP-MS ⁶⁴	97

Figura 40. Gráfica correspondiente al cálculo del reparto del soluto entre su agregado y la disolución.....	101
Figura 41. Simulación del proceso de agregación para $n=6$ y aparición de los agregados en las cercanías de $C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$	102
Figura 42. Sistema de acoplamiento GPC-ICP-MS.....	105
Figura 43. Esquema para la determinación de interacciones de porfirinas metálicas y asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2.....	106
Figura 44. A) Ampollas utilizadas para introducir las disoluciones, B) Disoluciones de 2000 ppm de AsfB, A1 y A2.	107
Figura 45. C) Viales con 3gr de Solución de 2000 ppm (AsfB, A1 o A2), dos de ellos con porfirinas de Ni y V, D) Ampollas selladas para ser introducidas al horno con una temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$	108
Figura 46. E) Ampollas con 3gr de solución de 2000 ppm de las muestras (AsfB, A1 o A2), F) Viales con 3gr de solución de 2000 ppm de las muestras (AsfB, A1 o A2)	108
Figura 47. Esquema del procedimiento que se aplicó para realizar los análisis termogravimétricos (TGA).....	110
Figura 48. Perfiles normalizados correspondientes a los asfaltenos medidos con el detector de azufre para las muestras SC y CC	113
Figura 49. Ampliación de los perfiles normalizados correspondientes a los asfaltenos medidos con el detector de azufre para las muestras SC y CC en un intervalo de 1200-1600 segundos ..	114
Figura 50. Perfiles normalizados de los asfaltenos SC medidos con los detectores de azufre y vanadio	115
Figura 51. Perfiles normalizados de los asfaltenos CC medidos con los detectores de azufre y vanadio	116
Figura 52. Comparación entre los perfiles de vanadio SC y CC; la diferencia en áreas no es significativa y la diferencia entre los perfiles se atribuye a una mayor lentitud de la PPM en alcanzar el equilibrio luego de ser calentada a 200°C	117
Figura 53. Perfiles normalizados de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán SC medidos con los detectores de azufre y níquel.....	118
Figura 54. Perfiles normalizados de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán con CC medidos con los detectores de azufre y níquel	119
Figura 55. Perfiles normalizados SC y CC correspondientes a los asfaltenos provenientes del crudo Boscán medidos con el detector de níquel	120
Figura 56. Perfiles normalizados de los asfaltenos con porfirina sintética añadida CC y SC medidos con el detector de vanadio.....	121
Figura 57. Perfiles normalizados de los asfaltenos con porfirina sintética añadida CC y SC medidos con el detector de níquel	122
Figura 58. Modelo de las porfirinas metálicas ocluidas por el agregado de asfalteno	123
Figura 59. Estructura de PPM de vanadilo (Izquierda) y níquel (Derecha).....	123
Figura 60. Formación de conglomerados a partir de la remoción de los compuestos atrapados	125

Figura 61. Perfiles de la subfracción A2 medidos con el detector de azufre que muestra dos zonas principales. La zona I posee un perfil de agregado similar al hallado para los asfaltenos. La zona II, de masas molares mucho más altas, que llamaremos conglomerados.	126
Figura 62. Perfiles correspondientes a la subfracción A1. La forma del perfil correspondiente al caso sin calor sugiere una porción excluida de las columnas, señalada mediante la recta vertical cercana a 600s.....	127
Figura 63. Perfiles de la subfracción A2 CC y SC medidos con detector de vanadio	128
Figura 64. Perfiles de la subfracción A2 CC y SC medidos con detector de níquel.....	129
Figura 65. El círculo resalta la presencia de conglomerados en el perfil de los AsfB registrado con el detector de azufre.....	131
Figura 66. Termogramas del porcentaje de peso de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán, Mezcla AsfB-PMS y porfirina metálica sintética, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100mL/min.....	133
Figura 67. Termogramas del porcentaje de la derivada de peso en función de la temperatura de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán, Mezcla AsfB-PMS y porfirina metálica sintética, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100mL/min.....	133
Figura 68. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos en el crudo, en donde se encuentran estabilizados por resinas. ⁷⁶	142
Figura 69. Esquema para la obtención de los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y Hamaca y sus resinas correspondientes.....	147
Figura 70. Esquema del procedimiento realizado para preparar las mezclas asfaltenos-resinas	148
Figura 71. Variación del punto de fusión de mezclas de asfaltenos Cerro Negro-resinas Cerro Negro en función del porcentaje de asfaltenos	152
Figura 72. Variación del punto de fusión de mezclas de asfaltenos Cerro Negro-resinas Cerro Negro en fusión del porcentaje de resinas	153
Figura 73. Variación de la temperatura de fusión de mezclas de asfaltenos Cerro Negro-resinas Hamaca en fusión del porcentaje de asfaltenos	155
Figura 74. Variación de la temperatura de fusión de mezclas de asfaltenos Cerro Negro-resinas Hamaca en fusión del porcentaje de resinas	155
Figura 75. Gráfica de $-\ln X$ en función de $1/T$ empleada para la obtención de la entalpía de fusión ΔH_f de los asfaltenos Cerro Negro	158
Figura 76. Gráfica de $-\ln X$ en función de $1/T$ empleada para la obtención de la entalpía de fusión ΔH_f de los asfaltenos Cerro Negro	158
Figura 77. Ilustración para representar la penetración de las resinas en una agrupación de agregados de asfaltenos. La estructura interna del agregado no es modificado por las resinas	161
Figura 78. Termogramas correspondientes a los asfaltenos, mezclas Asfaltenos-Resinas y resinas, todas las muestras provenientes del crudo Cerro Negro	164
Figura 79. Gráfica del porcentaje de pérdida de peso en función del porcentaje de asfaltenos	165
Figura 80. Ubicación del campo Boscán	178

Figura 81. Ubicación de la faja petrolífera del Orinoco, lugar de ubicación del campo Cerro Negro, llamado actualmente Carabobo	179
Figura 82. Termogramas a) asfaltenos Boscán b) A1 y c) A2.....	192
Figura 83. Termogramas correspondientes a a)Asfaltenos Cerro Negro, b)Resinas Cerro Negro y c) Resinas Hamaca	193
Figura 84. Termogramas correspondientes a las mezclas asfaltenos Cerro Negro-Resinas Cerro Negro a) 95%ASF-5%RES, b)90%ASF-9%RES y c) 83%ASF-17%RES.....	194
Figura 85. Termogramas correspondientes a las mezclas asfaltenos Cerro Negro-Resinas Cerro Negro a) 55%ASF-44%RES, b)53%AS-F47%RES y c) 42%ASF-58%RES	195
Figura 86. Termogramas correspondientes a las mezclas asfaltenos Cerro Negro-Resinas Cerro Negro 36%ASF-64%RES	196
Figura 87. Termogramas correspondientes a los asfaltenos, mezclas Asfaltenos-Resinas y resinas, todas las muestras de asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y las resinas provenientes del crudo Hamaca.....	196
Figura 88. Termogramas correspondientes a a)AsfB, b) Mezcla AsfB-PMS y c) PMS.....	197

INDICE GENERAL DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de la masa molar en número para los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 determinados por VPO a las temperaturas de operación de 125, 100 y 80 °C ⁹	9
Tabla 2. Valores medidos de Mn en nitrobenzeno a 100°C para diferentes muestras determinados por VPO ⁹	9
Tabla 3. Valores medidos de Mn en cloroformo a 30°C para dos muestras de asfaltenos determinado por VPO ⁹	9
Tabla 4. Valores del parámetro de solubilidad para las muestras estudiadas ²³	30
Tabla 5. Propiedades químicas de los asfaltenos usados en el trabajo ³⁶	31
Tabla 6. Parámetro de solubilidad de Hansen (HSP) obtenido para las tres componentes ³⁶	31
Tabla 7. Reactivos y disolventes utilizados.....	33
Tabla 8. Concentraciones de las extracciones del PNF de la subfracción A1 de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán.....	44
Tabla 9. Concentraciones de las extracciones del PNF de la subfracción A2 de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán.....	44
Tabla 10. Rendimientos calculados de las subfracciones A1 y A2 obtenidos por el nuevo método de extracción del PNF en relación al asfaltenos original.....	45
Tabla 11. Análisis elemental orgánico de C, H, N y S en asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 ..	47
Tabla 12. Análisis elemental orgánico de C, H, N y S en asfaltenos, compuestos atrapados (CA) y resinas.	47
Tabla 13. Pérdida de peso de los asfaltenos, subfracciones A1, A2, CA y resinas por etapas con el método continuo.....	55
Tabla 14. Parámetro de solubilidad, E _c y otros valores calculados usando Mecánica Molecular. 58	
Tabla.15. Parámetro de solubilidad δ , valores S usados para calcular los RED y los HSP de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán.	61
Tabla 16. Valores del parámetro de solubilidad para las muestras estudiadas (AsfB, A1,A2 y PPM).....	65
Tabla 17. Comparación de los valores RED de los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2.....	66
Tabla 18. Valores RED obtenidos para los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y sus respectivas subfracciones A1 y A2, así como también, el obtenido para las porfirinas metálicas.	67
Tabla 19. Tabla comparativa de las componentes del parámetro de solubilidad obtenidas empleando los HSP.....	71
Tabla 20. Tabla comparativa de las componentes del parámetro de solubilidad obtenidos empleando los HSP para las subfracciones A1 y A2.	72
Tabla 21. Análisis de Ni y V en los asfaltenos y sus respectivas subfracciones A1 y A2 ^{a37}	89
Tabla 22. Relación V/V+Ni de los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 ^{a37}	89

Tabla 23. Contenido de vanadio y níquel en el asfaltenos del residuo Hamaca 480°C y las subfracciones A1 y A2 ¹²	92
Tabla 24. Resumen de los valores obtenidos mediante el modelo matemático propuesto	103
Tabla 25. Valores de porfirina de vanadilo disociada (%DV) y constante de agregación calculada según el modelo matemático descrito en el presente estudio.	117
Tabla 26. Balance de áreas para la subfracción A2 medidos con los diferentes detectores	129
Tabla. 27. Pérdidas de peso de los asfaltenos, mezcla AsfB-PMS y PMS ^a	134
Tabla 28. Características de los crudos Cerro Negro y Hamaca ⁸⁰	146
Tabla 29. Mezclas realizadas para determinar el punto de fusión y ser analizadas por análisis termogravimétrico de asfaltenos Cerro Negro y resinas Cerro Negro.....	149
Tabla 30. Mezclas realizadas para determinar el punto de fusión y ser analizadas por análisis termogravimétrico de asfaltenos Cerro Negro y resinas Hamaca.....	149
Tabla 31. Punto de fusión de las mezclas de asfaltenos-resinas provenientes del crudo Cerro Negro a diferentes composiciones.....	151
Tabla 32. Punto de fusión de las mezclas de asfaltenos Cerro Negro y-resinas provenientes del crudo Hamaca a diferentes composiciones de asfaltenos.	154
Tabla 33. Valores de punto de fusión y otros parámetros requeridos para el cálculo de ΔH_f de asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y resinas Cerro Negro.....	157
a: Se asumió una masa molar igual para ambos componentes y así la fracción molar es igual a la de la masa.....	157
Tabla 34. Valores de punto de fusión y otros parámetros requeridos para el cálculo de ΔH_f de asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y resinas Hamaca.	157
a: Se asumió una masa molar igual para ambos componentes y así la fracción molar es igual a la de la masa.....	157
Tabla 35. Valores de entalpías de fusión para los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro	159
Tabla 36. Valores de los puntos de fusión para los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro	159
Tabla 37. Calor y entropía de fusión de polímeros cristalinos	162
Tabla 38. Disolventes utilizados para la determinación del parámetro de solubilidad.	182
Tabla.39 Parámetro de solubilidad δ , valores S usados para calcular los RED y los HSP de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán.....	184
Tabla 40. Solubilidad obtenida para las muestras (AsfB, A1 y A2) usando valores S, en donde S=0, no es soluble y S=1, es soluble	186
Tabla 41. Solubilidad obtenida para las PPM usando valores S, en donde S=0, no es soluble y S=1, es soluble.....	188
Tabla 42. Soluciones preparadas para la curva de calibración de PNF	189

LISTA DE ABREVIATURAS

AsfB: Asfaltenos provenientes del crudo Boscán

A1: Subfracción A1

A2: Subfracción A2

CA: Compuestos atrapados

PPM: Petroporfirinas metálicas

PMS: Porfirina metálica sintética

AsfH: Asfaltenos provenientes del crudo Hamaca (actualmente Ayacucho)

AsfCN: Asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro (actualmente Carabobo)

ResCN: Resinas provenientes del crudo Cerro Negro (actualmente Carabobo)

ResH: Resinas provenientes del crudo Hamaca (actualmente Ayacucho)

μ-SEC HPLC: Micro cromatografía líquida de tamiz molecular de alta presión

RMN: Resonancia magnética nuclear

IR: Infrarrojo

VPO: Osmometría de presión de vapor

DMM: Distribución de masas molares

ICP-MS: Espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado

ICP-OES: Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado

APFIMS: Técnica de espectrometría de masas mediante fotoionización a presión atmosférica

MS-LDI: Técnica de espectrometría de masa con ionización por desorción laser

LDI-TOF-MS: Técnica ionización por desorción láser acoplado a un analizador de masas tiempo de vuelo

HPLC-APPI-MS: Técnica de Cromatografía líquida de alta eficacia combinada con un espectrómetro de masas como detector con una fuente de fotoionización a presión atmosférica

SEC: Técnica de Cromatografía de exclusión por tamaños

PNF: p-nitrofenol

OBD: o-diclorobenceno

THF: Tetrahidrofurano

NaOH: Hidróxido de sodio

ppm: partes por millón (mg/kg)

ppb: partes por billón (μg/kg)

SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos

EXAFS: Espectroscopia extendida de estructura fina por absorción de rayos-X (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

XANES: Espectroscopia de absorción de rayos-X cerca del borde de absorción (X-Ray Absorption Near Edge Structure Extended)

GPC: Cromatografía de permeabilidad de gel

GPC-ICP-MS: Cromatografía de permeabilidad de gel acoplado a un espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado

EDH: Enlace puente de hidrogeno

EDD: Enlace dipolar

EDW: Enlace tipo van der Waals

TGA: Análisis termogravimétrico

PHD: Puente de Hidrogeno

CC: Con calentamiento

SC: Sin calentamiento

P.F: Punto de fusión

PS: Parámetro de solubilidad

HSP: Parámetro de solubilidad de Hansen

δ_d : Parámetro de solubilidad de la componente de dispersión

δ_p : Parámetro de solubilidad de la componente polar

δ_h : Parámetro de solubilidad de la componente de puente de hidrogeno

δ_t : Parámetro de solubilidad total

R_a : Distancia entre el soluto y disolvente

R_o : Radio de la esfera

RED: Diferencia de energía relativa

INTRODUCCIÓN

Para países productores como Venezuela el sector petrolero es, de entre todos los sectores de la economía, el que genera la mayor parte de las exportaciones y las contribuciones monetarias al Estado. Por ende, el petróleo reviste de gran importancia para el gobierno, la economía y la política exterior del país. En la actualidad, existen numerosos retos tecnológicos en el área del petróleo relacionados con el tratamiento de crudos pesados y extrapesados, de los cuales Venezuela cuenta con grandes reservas. Sin embargo, éstos crudos generan numerosas dificultades tanto en su estudio como para su procesamiento en forma directa, debido al alto contenido de asfaltenos que poseen. Se conoce de los asfaltenos que tienden asociarse entre sí para formar agregados, luego estos agregados continúan la asociación hasta formar flóculos o coágulos que posteriormente pueden precipitar. Este precipitado es el gran problema con el cual se tiene que enfrentar la industria petrolera en el procesamiento y mejoramiento de crudos que en muchos casos lleva a grandes pérdidas.

La precipitación de asfaltenos constituye un grave problema en la industria petrolera y afecta las etapas de producción, transporte, almacenamiento y refinación, con gran impacto negativo en la producción de crudo, en consecuencia, en la parte económica de la industria. Para citar algunos problemas, se puede decir, que en la extracción, los asfaltenos se acumulan como depósitos sólidos que pueden ocasionar daños a los equipos y formar tapones que puedan eventualmente detener la producción, bloqueando vías de transporte, etc. En los procesos de refinación los asfaltenos pueden precipitar y desactivar los catalizadores que se utilizan. Aunque su mayor problema es que representan la fracción de más difícil conversión. Estos inconvenientes ocasionan gastos y retrasos en los procesos de la industria petrolera y lleva a que los crudos pesados y extrapesados sean de menor interés para el mercado, en comparación con los crudos livianos y medianos.

Basados en la descripción de algunos inconvenientes ocasionados por los asfaltenos en las distintas etapas de su procesamiento, se puede deducir la importancia que representa la caracterización de éstos, a fin de comprender y predecir su comportamiento en fenómenos tales como agregación, floculación y precipitación. Por esta razón, cada día las inversiones que la industria petrolera a nivel mundial realiza para solucionar los problemas ocasionados por los asfaltenos son mayores, así como también, su estudio ha aumentado considerablemente en los últimos años.

La definición más universal de los asfaltenos, se refiere a la forma en cómo se obtiene del crudo, en este sentido, los asfaltenos se definen operacionalmente como la fracción que se separa del crudo como un sólido por adición de una parafina líquida de baja masa molar, como por ejemplo, n-heptano. La definición operacional de los asfaltenos es permitida a nivel práctico, sin embargo, se sabe que la composición de ellos depende del agente precipitante, el tipo de crudo, entre otros factores, por esta razón es primordial que se conozcan aspectos de su estructura.

En cuanto a la estructura de los asfaltenos, se conoce de forma general que son una mezcla compleja de un número indeterminados de componentes, que poseen en su estructura anillos aromáticos, heteroaromáticos y nafténicos, conjuntamente con cadenas alifáticas, presencia de heteroátomos mayoritarios como oxígeno (O), nitrógeno (N), azufre (S), en diversos grupos funcionales como ácidos carboxílicos, fenoles, ésteres, amidas, aminas aromáticas, éteres, entre otros y que contienen algunos metales como níquel (Ni) y vanadio (V) en diversos compuestos organometalicos. En la Figura 1 se puede observar una representación esquemática de una molécula de asfalteno.

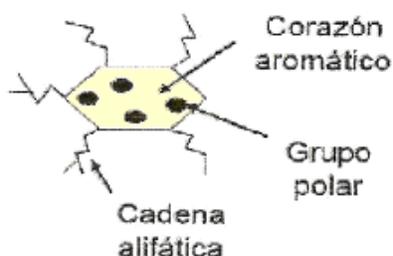


Figura 1. Representación esquemática de una molécula de asfaltenos¹

A pesar de la problemática que generan los asfaltenos, hasta la fecha, el mecanismo de precipitación no se conoce completamente. En este sentido, se concentran los esfuerzos en las propuestas de modelos de asfaltenos que permitan relacionar sus propiedades estructurales con el comportamiento experimental observado, con el fin de que se alcance la comprensión del proceso y se puedan proponer soluciones en base al conocimiento fisicoquímico del sistema.

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

de asfaltenos tienden a asociarse entre sí, para formar agregados de moléculas. Ellos se encuentran dispersos en el crudo, como partículas muy pequeñas y están rodeadas por las resinas, que actúan como agente dispersante, estabilizando al asfaltenos y manteniéndolo disperso en solución. Sin embargo, al ocurrir cualquier cambio, perturbación o modificación fisicoquímica (como la reducción de presión debida a la producción) las resinas comienzan abandonar a los coloides de asfaltenos, que al quedar libres de resinas comienzan asociarse y formar agregados hasta flocular; luego estos flóculos continúan la asociación, hasta alcanzar un tamaño lo suficientemente grande para precipitar, de modo que se observe la separación de la fase sólida de la líquida.

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

Durante los diferentes procesos que se llevan a cabo en la industria del petróleo, la solubilidad de los asfaltenos juega un papel realmente importante. Por esta razón, los investigadores han realizado grandes esfuerzos con el fin de estudiar las causas que conducen a su separación como una fase sólida del resto del material gaseoso y oleoso que durante los procesos de producción del petróleo genera grandes inconvenientes.

Independientemente del caso, la naturaleza y magnitud, las fuerzas intermoleculares son las responsables de la solubilidad de los asfaltenos, lo cual depende a su vez del tipo de estructura que éstos poseen. Una medida de estas fuerzas, que originan las interacciones entre moléculas, puede ser representada mediante el parámetro de solubilidad (PS). El conocimiento de este parámetro, así como las características estructurales de los asfaltenos son factores de gran importancia que contribuyen con la explicación de su comportamiento.

El concepto del parámetro de solubilidad (PS) parte de la hipótesis de que existe una correlación entre la densidad de energía cohesiva (energía por unidad de volumen) y la solubilidad mutua entre un soluto y un disolvente². La densidad de energía cohesiva deriva de las fuerzas atractivas que existen entre las moléculas en fase condensada (sólidos, líquidos, disoluciones). De esta forma, el PS ha mostrado ser de gran utilidad en la estimación de solubilidades de polímeros en diferentes disolventes, más aun el llamado

Parámetro de Solubilidad de Hansen (HSP, por sus siglas en inglés) el cual se basa en la separación de tres componentes que representan las fuerzas de dispersión δ_D , fuerzas polares δ_P y las de puente de hidrógeno δ_H , las cuales corresponden a las interacciones más comunes que se establecen en materiales orgánicos. El HSP ha tenido gran difusión gracias a la simplicidad del método usado para obtenerlo y por otra parte, a su versatilidad para aplicarlo a sustancias complejas. Las magnitudes de las componentes de Hansen pueden ser relacionadas con las posibles estructuras moleculares de algunos materiales. Este parámetro es de gran valor en la industria petrolera y en la producción del crudo, en donde es necesario predecir por qué en algunos casos ese material se separa como una fase sólida donde se dice que precipita. Un propósito general del presente estudio, fue calcular el parámetro de solubilidad de los asfaltenos, permitiendo así relacionarlos con las posibles estructuras de los asfaltenos y las subfracciones (A1 y A2).

La estructura de los asfaltenos ha sido el problema central en los estudios químicos del petróleo, a través de décadas. La importancia que este problema representa, radica en que los asfaltenos constituyen la fracción más compleja del crudo y durante su manejo es la que genera mayores inconvenientes en la industria petrolera. Debido a la importancia que estos representan, es vital tratar de elucidar su estructura molecular, composición y propiedades fisicoquímicas con el propósito de entender el por qué de su inestabilidad y su tendencia a precipitar mediante la formación de agregados asfálticos.

La tarea de caracterizar los asfaltenos ha sido sumamente difícil, debido a que ellos no corresponden a un compuesto específico, sino a una mezcla de compuestos de un número indeterminado de componentes, cuya composición depende de muchos factores operacionales que tienen que ver con el crudo. De modo, que al referirnos a los asfaltenos, no es adecuado pensarlos como un compuesto que está representado por una única estructura, sino que es una mezcla de compuestos. Se habla entonces de una estructura molecular promedio.

Por tales razones el estudio de la estructura de los asfaltenos sigue siendo una inspiración de numerosas investigaciones publicadas en la literatura actual, realizadas por diferentes autores. La intención de los autores es tratar de proponer una estructura que esté de acuerdo con la mayor cantidad de datos experimentales posibles, la validez de esta dependerá si es capaz o no de explicar el comportamiento de los asfaltenos

La estrategia usual empleada para el estudio de los asfaltenos parte de su aislamiento del crudo, de lo cual se determinan algunas propiedades fundamentales; lo primero es realizar una caracterización mediante análisis elemental de los asfaltenos, lo que proporciona información sobre la composición elemental de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), oxígeno (O) y azufre (S). Se emplean también técnicas espectroscópicas como IR y RMN (^1H y ^{13}C), técnicas como espectrometría de masas con ionización por desorción laser (MS-LDI por sus siglas en inglés) y osmometría de presión de vapor (VPO por sus siglas en inglés) para determinar la masa molar promedio de los asfaltenos. Luego de obtener esta información y mediante datos reportados en la literatura, los autores han propuesto estructuras hipotéticas (Figura 2).

Dos modelos de estructuras prevalecen en la literatura: tipo Continental (Figura 2A)³, la cual está constituida por anillos aromáticos condensados, con cadenas alifáticas en su exterior y el tipo Archipiélago, cuya característica fundamental es la unión de sectores policíclicos mediante cadenas alifáticas (Figura 2B)⁴.

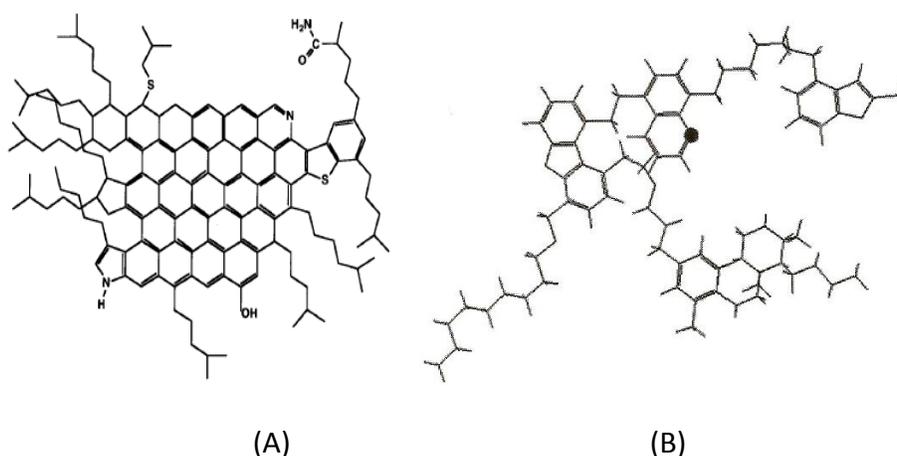


Figura 2. (A) Modelo molecular promedio de los asfaltenos del residuo a 510°C de un crudo venezolano³. (B) Estructura molecular promedio propuesta para los asfaltenos Athabasca⁴. La estructura A corresponde a un modelo tipo Continental mientras que la B a un modelo tipo Archipiélago

Para obtener mayor información estructural de los asfaltenos se ha tomado como opción válida la separación de sus componentes; esto se debe a la complejidad de tratar a la mezcla como un todo. Para disminuir la dificultad en su estudio se ha recurrido al

fraccionamiento por medio de diversas técnicas, siendo las principales aquellas que involucran diferencias de solubilidad de sus componentes en distintos disolventes con diferentes polaridades⁵.

Acevedo y col.⁶ realizaron un estudio donde establecieron un método simple para el fraccionamiento de los asfaltenos en dos subfracciones, basados en la diferencia de solubilidad entre ellas. En el trabajo realizado lograron fraccionar a los asfaltenos usando la interacción con p-nitrofenol (PNF); los distintos componentes de la mezcla interactúan de forma diferente con las moléculas de p-nitrofenol (PNF), en donde la muestra inicial se separa en dos subfracciones, una insoluble en tolueno denominada A1 y otra soluble en tolueno denominada A2⁶. Aunque los autores han propuesto hipótesis para justificar la selectividad del p-nitrofenol (PNF) por A1, no está del todo claro por lo que todavía se encuentra en investigación.

Una vez obtenidas las subfracciones por separado y libres de p-nitrofenol (PNF), ellas, para el caso de los asfaltenos provenientes del crudo Furrial, mostraron solubilidades muy diferentes en tolueno; para A1 fue de 90 mgL^{-1} y para A2 de 59 gL^{-1} , siendo esta última similar a la de los asfaltenos como un todo (56 gL^{-1}).

En el año 2004, Acevedo y col. llevaron a cabo investigaciones enfocadas al análisis estructural de las subfracciones A1 y A2 de los asfaltenos provenientes del crudo Furrial⁷. Utilizando cálculos de mecánica molecular, los autores construyeron un modelo para la subfracción A1 que se caracteriza por una estructura rígida, en donde sus anillos aromáticos y nafténicos están condensados en una gran estructura cíclica, con cadenas alifáticas pequeñas, conectadas hacia afuera del sistema rígido. Por el contrario para la subfracción A2, el modelo se representa por una estructura molecular, en donde pequeños anillos aromáticos y nafténicos condensados están conectados entre sí por cadenas carbonadas alifáticas, permitiendo rotar libremente alrededor de sus enlaces sencillos carbono-carbono; esta característica le concede mayor movilidad a el modelo estructural A2 en comparación con el modelo estructural A1 (Figura 3)⁷.

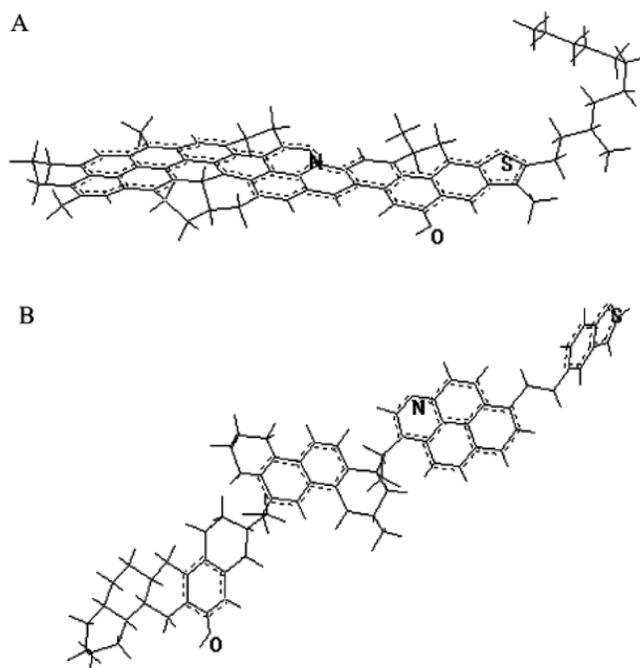


Figura 3. Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las subfracciones de la muestra de asfaltenos A1 (A) y A2 (B)⁷

La estructura de la subfracción A2 se considera del tipo rosario, lo cual a su vez es consistente con su mayor solubilidad en tolueno, mientras que la estructura de la subfracción A1 se relaciona con el modelo continental. Los modelos A1 y A2 fueron construidos usando modelaje molecular.

En trabajos relacionados con factores estructurales de los asfaltenos, Acevedo y col.⁸ consideran como válido el modelo propuesto para la subfracción A2, señalando que además ésta puede adoptar varias conformaciones, una de las cuales es llamada conformación plegada, como se ilustra en la Figura 4. Este plegamiento de la estructura sobre sí misma, reduce el número de átomos que podrían interactuar con otra molécula plegada, disminuyendo así su capacidad de asociarse con otras moléculas y en consecuencia su tendencia a formar agregados, siendo este un factor suficiente para explicar su mayor solubilidad. Por el contrario, el modelo para la subfracción A1 pertenece a una estructura cíclica rígida que tiene mayor energía de interacción con otra molécula del mismo tipo, en comparación con la interacción con el disolvente, lo que favorece su tendencia a asociarse y formar agregados⁸.

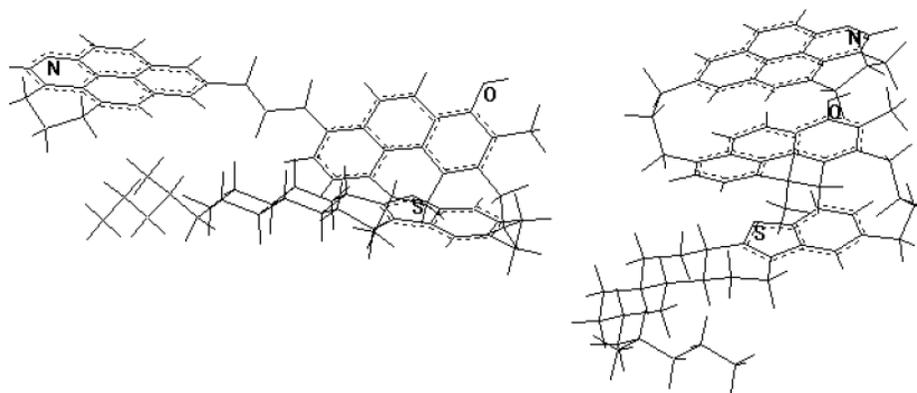


Figura 4. Confórmeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario reportado para la subfracción A2⁸.

Mediante la técnica VPO, algunos autores⁹ lograron obtener masas moleculares mayores para la subfracción A1 en comparación para la subfracción A2 (Tabla 1), indicando con ello que A1 presenta tendencias de agregación molecular en un mayor grado que A2. Ello es consistente, con la estructura propuesta para A1, que por su rigidez, la molécula presenta una alta planaridad que le permite interaccionar a través de sus sectores aromáticos policíclicos de manera efectiva, permitiendo así la formación de agregados⁹. En el trabajo realizado se empleó como disolvente o-diclorobenceno (ODB) el cual resultó ser un buen disolvente a utilizar gracias a su elevada polaridad y a que se puede trabajar a altas temperaturas. La Tabla 1 expone los valores obtenidos de masa molar de las tres muestras estudiadas (AsfCN, A1 y A2) a diferentes temperaturas. Los autores obtuvieron que la subfracción A2 siempre tiene un valor de masa molar menor en todos los casos comparados con las demás muestras, siendo un factor importante para explicar que la subfracción A2 tiende menos a la agregación que la subfracción A1 y asfaltenos.

INTRODUCCIÓN

Tabla 1. Resumen de la masa molar en número para los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 determinados por VPO a las temperaturas de operación de 125, 100 y 80 °C⁹.

<i>Temperatura</i>	<i>K^b</i>	<i>Mn^c</i>			<i>MnA1/MnA2</i>
		<i>Asfaltenos</i>	<i>Subfracción A1</i>	<i>Subfracción A2</i>	
80°C	(400 ± 35)x10	(158 ± 15)x10	(319 ± 54)x10	(102 ± 5)x10	3,1
100°C	(388 ± 31)x10	(145 ± 20)x10	(297 ± 57)x10	(120 ± 19)x10	2,5
125°C	(315 ± 10)x10	(154 ± 34)x10	(260 ± 52)x10	(106 ± 14)x10	2,5

a. Se empelo o-diclorobenceno como solvente, pireno como patrón y los valores corresponden a la extrapolación a disolución infinita, b. Voltios L mol⁻¹, c. g mol⁻¹, K: Constante del equipo.

El uso de cloroformo y nitrobenzeno condujo a resultados similares y se ilustran en las Tablas 2 y 3; ello sumado a valores cercanos a 2000 Da (1 Dalton = 1 g mol⁻¹) en piridina¹⁰ y aún mayores en THF (hasta 4000)¹¹, resultados que dejan pocas dudas de la capacidad de agregación de los asfaltenos en solventes tanto polares como no polares.

A pesar de que el ODB arrojó valores cercanos a 1000 Da para A2, con poca agregación. Valores mayores se observaron en nitrobenzeno. Es así, que aunque la tendencia asociativa es mayor para A1, A2 también se agrega en disolventes polares.

Tabla 2. Valores medidos de Mn en nitrobenzeno a 100°C para diferentes muestras determinados por VPO⁹.

<i>Muestra</i>	<i>Mn (g.mol⁻¹)</i>			<i>A1/A2^b</i>	<i>Asf/A2^{b,c}</i>
CN	1800	2700	1700	1,6	1,1
Furrial	2300	3300	1200	2,8	1,9
Hamaca	2050	2100	1400	1,5	1,5

a. Se empelo pireno como patrón y los valores corresponden a la extrapolación a disolución infinita. b. Relación de Mn. Errores menores al 20%, c. Asf: asfaltenos.

Tabla 3. Valores medidos de Mn en cloroformo a 30°C para dos muestras de asfaltenos determinado por VPO⁹.

<i>Muestra</i>	<i>Asfaltenos</i>	<i>Subfracción A1</i>	<i>Subfracción A2</i>	<i>A1/A2^b</i>	<i>Asf/A2^b</i>
CN	3000	2000	1400	1,4	2,1
Furrial	2600	2400	1500	1,6	1,7

a. Se empelo pireno como patrón y los valores corresponden a la extrapolación a disolución infinita, b. Relación de Mn. Errores menores al 20%.

Cuando se midió en ODB, tanto a 80 como a 120°C, se obtuvieron valores para A2 próximos a 1000 Da, cercanos al doble del valor aceptado actualmente; tal valor puede corresponder a un par formado mediante interacciones de momentos dipolares.

De manera general, en base a los resultados experimentales obtenidos de masas molares, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , análisis elemental y modelaje molecular, así como las estructuras propuestas para estas subfracciones mostradas anteriormente, se puede deducir que la baja solubilidad de A1 estaría asociada al modelo Continental, mientras que la subfracción A2 lo estaría con el modelo Archipiélago; esta última, por poseer una mayor flexibilidad, daría lugar a compuestos de mayor solubilidad. No obstante, en algunos casos son más las similitudes que las diferencias estructurales halladas entre estas subfracciones¹²; por ejemplo, la distribución de masas molares (DMM), determinada mediante la técnica HPLC acoplado a un espectrómetro de masas con una fuente de fotoionización a presión atmosférica (HPLC-MS-APPI por sus siglas en inglés), no arrojó diferencias significativas para las muestras obtenidas del crudo venezolano extrapesado Hamaca (AsfH, A1, A2); en los tres casos la DMM abarco un rango aproximado entre 100 y 1000 Da con valores medios de 500 Da y cercanos al valor medio aceptado recientemente para los asfaltenos¹³. La relación H/C para la fracción A1 arroja valores siempre menores que los obtenidos para A2, ello ha sido así para muestras de Hamaca, Furrial y Cerro Negro. Las diferencias son lo suficientemente grandes para postular la presencia de anillos alifáticos presentes en la subfracción A1 y ausentes en la subfracción A2 que conducen a moléculas de mayor rigidez en el primer caso. Resultado que combinado con la información de parámetros de solubilidad apuntan a una diferencia muy significativa en la mayor capacidad de A1 para formar puentes de hidrógeno entre sí, todo ello consistente con su menor solubilidad comparada con la de los asfaltenos y la subfracción A2.

Un aspecto relacionado directamente con la estructura química de los asfaltenos y por ende de las subfracciones, corresponden a la capacidad que poseen estas especies para atrapar u ocluir compuestos. Este hecho, ha sido resaltado en diversas investigaciones en el área de geoquímica y puede ser utilizado para establecer características estructurales.

Existe una serie de investigaciones que sugieren de forma contundente que los asfaltenos son capaces de atrapar o interactuar con algunos tipos de compuestos ya sean polares o simples parafinas. Una evidencia de lo anteriormente expuesto es el hecho de existan radicales libres formando parte del conglomerado de los asfaltenos, lo cual es conocido hace algún tiempo atrás^{14, 15}. La presencia de estas especies en este sistema no es obvia,

ya que los radicales libres se encuentran entre los entes más reactivos conocidos en la química orgánica, es decir, que los asfaltenos ejercen un tipo de protección sobre éstos que les permite permanecer aislados a través de tiempos geológicos.

Se resalta que el proceso de agregación que experimentan los asfaltenos está directamente involucrado con la capacidad que tienen de atrapar compuestos. El estudio de estos compuestos atrapados (CA), los cuales interactúan con los asfaltenos mediante fuerzas intermoleculares, ha permitido obtener información interesante de las muestras estudiadas (AsfB, A1 y A2). Este comportamiento, también fue propuesto para explicar la presencia de porfirinas metálicas, parafinas, resinas, entre otros que se encuentran en o han sido aislados de los asfaltenos^{16, 17}.

Se han realizados diferentes trabajos para identificar estos CA. Acevedo y col.⁵ mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR) obtuvieron evidencias de la presencia de radicales libres en los asfaltenos. Consideraron que su presencia puede ser debido a su naturaleza estable, la cual se establece mediante un efecto de encapsulamiento, por parte de los asfaltenos, que permite su protección.

Liao y col.¹⁶, realizaron un estudio para identificar y aislar estos compuestos ocluidos en los asfaltenos. El autor empleó un agente oxidante, H_2O_2/CH_3COOH , para extraer los CA del núcleo asfáltico. Luego de la oxidación los asfaltenos se sometieron a un proceso de extracción con acetona para eliminar los compuestos que se encontraban en la periferia. Los autores demostraron que los compuestos ocluidos poseen biomarcadores como terpanos y esteranos, lo cuales fueron considerados como crudo original retenido dentro de los asfaltenos a través de tiempos geológicos.

Partiendo de los estudios correspondientes al fraccionamiento de los asfaltenos por el método PNF y recordando la movilidad que presenta la subfracción A2, así como también, la capacidad de plegamiento, dicha subfracción A2 ha sido considerada como responsable del atrapamiento de compuestos (CA), debido a la supuesta movilidad que posee (Figura 5)¹⁸.

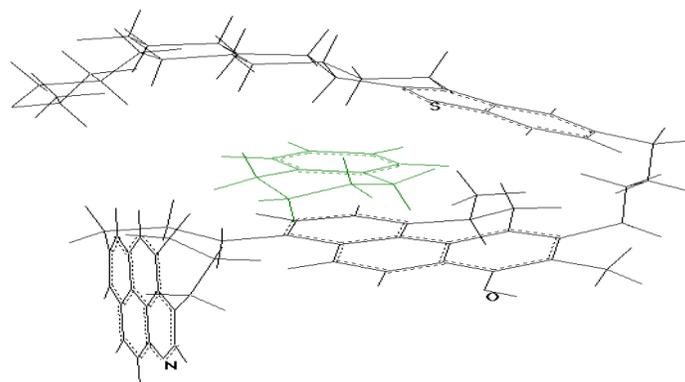


Figura 5. Modelo anfitrión- huésped, ilustra el atrapamiento de un huésped por un confórmero plegado¹⁸.

Acevedo y col.¹⁷ establecieron una metodología para la extracción de los CA a partir de la subfracción A2, la cual se basa en agregar un exceso de heptano a la subfracción A2 en cloroformo para promover la difusión de los compuestos atrapados hacia el disolvente en exceso, precipitando de esta forma A2 debido a su baja solubilidad en heptano. Se aplicó la técnica de ionización por desorción láser acoplado a un analizador de masas (LDI-TOF-MS por sus siglas en inglés) y así observaron familias de parafinas detectadas entre 400 y 600 (m/z). Los resultados se pueden observar en la Figura 6.

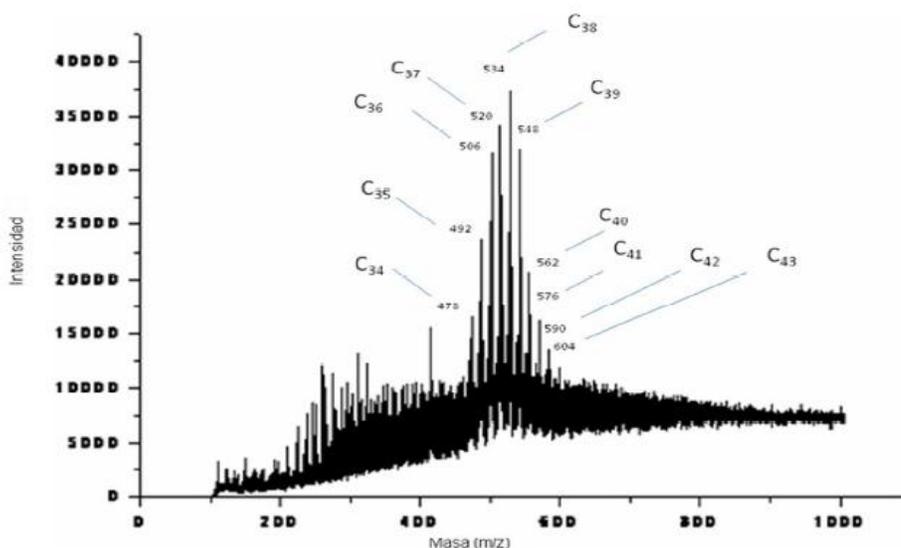


Figura 6. Espectro de masas por LDI-TOF del compuesto huésped de los asfaltenos Cerro Negro. Ampliación en el rango de masa molecular de 100-1000¹⁷.

Castro y col.¹⁹ ampliaron los estudios referentes a los compuestos atrapados mediante la aplicación de otras técnicas como análisis termogravimétrico (TGA), cromatografía líquida de alta eficacia acoplada con un espectrómetro de masas con una fuente de fotoionización a presión atmosférica (HPLC-APPI-MS por sus siglas en inglés) y contenido de metales. Demostraron, que los CA en comparación con las resinas, poseen un mayor contenido de carbonos aromáticos y al ser sometidos a análisis termogravimétrico, dejan un residuo remanente de carbón mayor que en el caso de las resinas. Además éstos CA poseen cantidades significativas de vanadio y níquel y la distribución de sus masas moleculares obtenidas mediante la aplicación de fotoionización a presión atmosférica, presenta un comportamiento bimodal con valores entre 600 y 800 Da.

La capacidad que poseen los asfaltenos de atrapar u ocluir otro tipo de especies de menor tamaño en sus agregados es un factor muy importante en nuestro estudio, en donde se procuró estudiar el tipo de interacción existente entre los asfaltenos, las subfracciones A1 y A2 y las porfirinas metálicas, estas últimas pertenecen a esos compuestos atrapados.

Los asfaltenos como se menciona anteriormente, son una muestra compleja y su composición depende del crudo de donde provienen. Como se conoce, están compuestos principalmente por funcionalidades saturadas y aromáticas que contienen además compuestos con heteroátomos y metales en cantidades menores, los más abundantes son níquel (Ni) y vanadio (V), con un rango de concentración entre 10 y 1000ppm²⁰. Es bien conocido que dichos metales están asociados a los asfaltenos mediante compuestos porfirinicos, por lo que conocer una posible distribución de las porfirinas metálicas en las subfracciones A1 y A2 puede estar asociado a las características moleculares y comportamiento coloidal de los asfaltenos.

Uno de los objetivos del presente trabajo (capítulo II) fue determinar el tipo de interacción existente entre los asfaltenos, las subfracciones A1 y A2 y las PPM, de esta manera, se procuró estudiar qué porcentaje de PPM se encontraba ocluida o atrapada por el agregado asfáltico. Luego los resultados obtenidos se relacionaron con la forma en la cual se comportan, así como también, se estudió su participación en mecanismos de agregación o posible relación con el comportamiento de solubilidad.

La información global obtenida acerca de la distribución y variedad de compuestos de Ni y V contenido en los asfaltenos, reviste de gran importancia también para la industria petrolera, puesto que, ayudaría al entendimiento del comportamiento de dichos metales en las muestras y de esta manera se podrían atacar los inconvenientes que ellos

ocasionan. Por ejemplo, la toxicidad que presenta, su relación con el envenenamiento de catalizadores y los problemas que acarrea sobre la contaminación ambiental. Razón por la cual resulta de gran provecho el estudio de metales en el crudo, más aún cuando se va a utilizar el crudo venezolano Boscán, el cual, tiene la característica de poseer una alta concentración de vanadio, según lo reportado en la literatura^{21,22}.

Debido a la importancia que representa entender el mecanismo de agregación de los asfaltenos, gran cantidad de trabajos se han realizado. No obstante, los mismos no prestan mucha atención a las resinas. Comprender el rol que las resinas juegan en la estabilización de los asfaltenos es interesante, ya que de esta forma podrían ayudar a comprender la asociación que presentan dichas especies.

Una manera de tratar de explicar el rol que juegan las resinas es estudiar su comportamiento de solubilidad con los asfaltenos. De esta manera, a través de la determinación del punto de fusión de mezclas asfaltenos-resinas se pretendió demostrar que las resinas penetran en el agregado asfáltico y son capaces de formar soluciones solidas.

La gran mayoría de los problemas causados en la industria petrolera pueden ser reducidos a la inestabilidad del agregado de asfalto en el crudo y a las causas que la producen. Por esta razón, cualquier dato experimental obtenido que aporte y contribuya al entendimiento del comportamiento de agregación de los asfaltenos es sumamente interesante y reviste de gran importancia en la industria petrolera.

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

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar los factores moleculares y coloidales de los asfaltenos mediante el parámetro de solubilidad de Hansen (HPS), captura de porfirinas metálicas y determinación de puntos de fusión de mezclas asfaltenos-resinas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1.-Optimizar el método ya existente de fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán en subfracciones A1 y A2 mediante el contacto con p-nitrofenol (PNF).
- 2.- Calcular el rendimiento de las subfracciones A1 y A2 obtenidas empleando el método p-nitrofenol optimizado.
3. Aplicar diferentes técnicas analíticas como: análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y análisis termogravimétrico a los asfaltenos provenientes del crudo Boscán, subfracciones A1 y A2, compuestos atrapados y resinas.
- 4.-Aplicar el método de Hansen para la determinación del parámetro de solubilidad de los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 provenientes del crudo Boscán, a partir de la estimación de las solubilidades en 61 disolventes, para obtener información estructural que permitan corroborar algunas hipótesis planteadas en cuanto la agregación molecular y formación de coloides.
- 5.-Investigar los tipos de interacciones presentes entre las porfirinas metálicas y los asfaltenos provenientes del crudo Boscán. Se realizará utilizando la técnica GPC-ICP-MS y comparando los perfiles cromatográficos obtenidos.
- 6.-Determinar los puntos de fusión de mezclas asfaltenos-resinas provenientes del crudo Cerro Negro (actualmente Carabobo), así como también, mezclas asfaltenos Cerro Negro y resinas provenientes del crudo Hamaca (actualmente Ayacucho).
- 7.-Realizar análisis termogravimétrico (TGA) a las mezclas asfaltenos-resinas provenientes del crudo Cerro Negro y Hamaca.

CAPÍTULO I.

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD MEDIANTE EL MÉTODO HANSEN (HSP) DE LOS ASFALTENOS, SUBFRACCIONES A1, A2 PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN Y PORFIRINAS MÉTALICAS

CAPÍTULO I

I.1.-RESUMEN

Los cambios que suceden en las propiedades físicas y químicas de los asfaltenos durante los procesos a los cuales son sometidos en la industria petrolera, son responsables de los principales inconvenientes que ellos ocasionan. Estos cambios inducen variaciones en la solubilidad de los asfaltenos generando como consecuencia la separación del resto de la mezcla, como una fase sólida. En función de explicar este comportamiento se han realizado diferentes trabajos enfocados en determinar un parámetro que exprese las propiedades de solubilidad de los asfaltenos y que permita predecir algunas propiedades, este parámetro es conocido como el parámetro de solubilidad.

En este capítulo, se presenta la determinación de los parámetros de solubilidad de los asfaltenos provenientes del crudo extrapesado Boscán (AsfB), sus respectivas subfracciones A1, A2 y las porfirinas metálicas (PPM). Se empleó como herramienta un programa computacional llamado Sphere, basado en el desarrollo realizado por el investigador Hansen, en el área de polímeros. Este parámetro de solubilidad (HSP), se divide en tres contribuciones que comprenden tres interacciones moleculares, como lo son las de dispersión (δ_D), polares (δ_P) y las de puentes de hidrógeno (δ_H). Las interacciones se estimaron mediante ensayos de solubilidad realizados a las muestras con disolventes de distinta naturaleza y características de polaridad.

Utilizando el método Sphere, se obtuvieron las componentes correspondientes a las interacciones moleculares de dispersión (δ_D), polar (δ_P) y por puente de hidrógeno (δ_H). en unidades de $\text{MPa}^{1/2}$. Los resultados obtenidos en términos de las componentes (δ_D , δ_P , δ_H) fueron los siguientes: *asfaltenos* ($\delta_D:19,9$ $\delta_P:7,3$ $\delta_H: 4,0$) $\text{MPa}^{1/2}$, *subfracción A1* ($\delta_D:19,9$ $\delta_P:7,4$ $\delta_H:8,5$) $\text{MPa}^{1/2}$, *subfracción A2* ($\delta_D:20,1$ $\delta_P:7,9$ $\delta_H:4,1$) $\text{MPa}^{1/2}$ y *PPM* ($\delta_D:19,7$ $\delta_P:7,8$ $\delta_H:6,3$) $\text{MPa}^{1/2}$ El método fue consistente con todas las propiedades de solubilidad conocidas de los asfaltenos y confirmó la menor solubilidad de A1 con respecto a A2, en todos los disolventes utilizados.

Los resultados más resaltantes, indicaron que las interacciones por fuerzas de dispersión no muestran diferencias apreciables en las muestras estudiadas, mientras que en el caso de la subfracción A1, la componente de puente de hidrógeno, que representan la interacción con los distintos disolventes, son más importantes que en los casos de la subfracción A2 y asfaltenos. El resultado fue consistente por el obtenido por Acevedo y

col.²³ en estudios anteriores. Así, se corrobora que la fracción A1 tiene mayor probabilidad en formar enlaces del tipo puente de hidrógeno. La formación de este tipo de interacción incrementa el momento dipolar y la tendencia de agregación. Razón suficiente para explicar la baja solubilidad obtenida en todos los casos para la subfracción A1.

Los valores obtenidos mediante análisis elemental también demuestran que la subfracción A1 tiene menor relación H/C, una diferencia que equivale a 3 insaturaciones por cada 100 átomos de carbono. Diferencia suficientemente grande, para postular la presencia de anillos alifáticos en la subfracción A1 y ausentes en A2, lo que conduce a moléculas de mayor rigidez para el primer caso. Resultados también consistentes con trabajos anteriores.

En el presente capítulo, también se presenta una modificación del método PNF propuesto por Acevedo y col.⁶, siguiendo el mismo procedimiento de fraccionamiento pero alterando ciertos detalles que conducen a menores pérdidas de muestra, reducción de costo y tiempo en el procedimiento realizado. Para mejorar la metodología ciertos procedimientos fueron modificados, por ejemplo, la extracción del PNF se realizó en calentamiento, mediante un reflujo durante 3 días. Anteriormente, realizar este paso podía demorar, como mínimo 1 mes. Con la nueva metodología se obtuvieron rendimientos de 49,17% para A1 y de 37,65% para A2, mientras que para los compuestos atrapados (CA) fue de 9,74%. El porcentaje de recuperación total es de 96,56%, valores que se comparan con los obtenidos por el método anterior, que condujo a un porcentaje de recuperación total que no superaba el 90%. Se demuestra de esta manera, que la optimización del método conduce a mejoras. Los resultados obtenidos mediante las técnicas de análisis elemental, infrarrojo y análisis termogravimétrico muestran que no existen diferencias significativas con las muestras estudiadas (A1 y A2) luego de ser sometidas al nuevo método de fraccionamiento.

Le traitement du brut dans les différentes étapes de l'industrie pétrolière modifie les propriétés physiques et chimiques des asphaltènes, entraînant l'apparition d'inconvénients majeurs. Ces modifications induisent en effet des variations de la solubilité des asphaltènes, ce qui conduit à leur séparation du reste du mélange sous forme de phase solide. Le besoin d'expliquer ces phénomènes a initié diverses études focalisées sur la détermination d'un paramètre exprimant les propriétés de solubilité des asphaltènes et qui permet de les prédire: le paramètre de solubilité.

Dans ce chapitre, la détermination des paramètres de solubilité des asphaltènes du brut lourd Boscan (AsfB) et de leurs sous-fractions : A1, A2 et porphyrines métalliques (PPM) est présentée. Pour cela, nous avons utilisé la méthode développée par Hansen, dans le domaine des polymères. Selon cette méthode Le paramètre de solubilité (HSP) est divisé en trois contributions (δ_D δ_P δ_H) correspondant respectivement aux trois interactions moléculaires : forces de dispersion, interactions polaire et formation de liaisons hydrogène. Les interactions ont été estimées par des tests de solubilité dans des dispersants de nature et de polarité différentes.

Les résultats obtenus pour ces composantes (δ_D , δ_P , δ_H) ont été les suivants: asphaltènes ($\delta_D:19,9$, $\delta_P:7,3$, $\delta_H:4,0$) $\text{MPa}^{1/2}$, sous-fraction A1 ($\delta_D:19,9$, $\delta_P:7,4$, $\delta_H:8,5$) $\text{MPa}^{1/2}$, sous-fraction A2 ($\delta_D:20,1$ $\delta_P:7,9$ $\delta_H:4,1$) $\text{MPa}^{1/2}$ et PPM ($\delta_D:19,7$ $\delta_P:7,8$ $\delta_H:6,3$) $\text{MPa}^{1/2}$. Ces résultats sont cohérents avec toutes les propriétés de solubilité connues des asphaltènes et en accord avec la solubilité plus faible de la fraction A1 par rapport à celle de la fraction A2 dans tous les dispersants utilisés.

Les résultats les plus marquants concernent les interactions dispersives qui ne montrent pas de différence notable entre les asphaltènes et les diverses sous fractions. Dans le cas de la sous-fraction A1, la composante liaison hydrogène est plus importante que pour la sous-fraction A2 et l'asphaltène non fractionné. Ce résultat est en accord avec les études réalisées par Acevedo et coll.²³ Ainsi, il est confirmé que la fraction A1 est plus susceptible d'établir des liaisons hydrogène. La formation de ce type de liaison augmente la tendance à l'agrégation, ce qui est suffisant pour expliquer la faible solubilité observée dans tous les cas pour la fraction A1.

L'analyse élémentaire montre que la sous-fraction A1 présente un rapport H/C plus faible que celui de la sous fraction A2. On observe une différence équivalente à 3 liaisons insaturées pour 100 atomes de carbone. Cette différence est assez importante pour permettre de proposer la présence de cycles aliphatiques dans la sous-fraction A1 et son

absence dans la sous-fraction A2, conduisant à des molécules d'une plus grande rigidité dans le premier cas. Ces résultats sont également compatibles avec des travaux antérieurs.

Une modification de l'extraction au paranitrophénol (PNF) proposée par Acevedo et coll.⁶ est également présentée dans ce chapitre, en suivant le même procédé de fractionnement. La modification de procédures opératoires conduit à des pertes plus faibles en échantillon, réduit le coût et le temps de fractionnement. Par exemple, l'extraction au PNF a été réalisée par chauffage sous reflux pendant 3 jours. Auparavant, cette étape pouvait prendre au moins un mois. Avec cette nouvelle méthodologie, nous avons obtenu des rendements de 49.17% à 37.65% pour les fractions A1 et A2, respectivement, et de 9,74% pour les composés piégés (CP). Le pourcentage de récupération totale a été de 96,56% contre 90% au maximum pour la procédure non modifiée. Nous avons donc pu démontrer que l'optimisation de la méthode conduit à des améliorations. Les résultats obtenus par les techniques d'analyse élémentaire, infrarouge et l'analyse Thermogravimétrique n'ont pas montré de différences significatives entre les échantillons (A1 et A2) obtenus par la méthode PNF modifiée ou non.

I.2.- FUNDAMENTO TEÓRICO Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

I.2.1.-PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD

El parámetro de solubilidad (δ) proporciona uno de los métodos más sencillos para evaluar el comportamiento de solubilidad de un material determinado, proporcionando una medida de las fuerzas intermoleculares. Es un tipo de parámetro de cohesión que mide las interacciones entre moléculas en materiales condensados, lo que puede ser expresado como la diferencia entre la energía interna del material condensado y la de un gas ideal del mismo material a la misma temperatura²⁴. Es una herramienta poderosa y útil para la predicción de las propiedades físicas de los asfaltenos, así como también, para evaluar la compatibilidad, cohesión o dispersión entre sustancias.

En el anexo B, se describen algunos aspectos básicos de solubilidad y parámetro de solubilidad (PS) empleados en esta sección.

El parámetro de solubilidad también suministra uno de los métodos más simples para correlacionar, estimar y predecir de manera sencilla el comportamiento de solubilidad de dos componentes (soluto-disolvente), partiendo del conocimiento de los componentes individuales. El término *parámetro de solubilidad*, fue reportado por primera vez en el libro "Teoría de solución regular", por Hildebrand y Scott, sin embargo, el primer trabajo fue realizado por Scatchard en el año 1931², quien definió el parámetro de interacción $\alpha_{1,2}$, en términos de los dos componentes de la disolución, como se muestra en la ecuación 1 (Ec.1).

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

Ec.[1].

En donde ΔE_1 y ΔE_2 se refiere a las energías molares de vaporización de cada disolvente; V_1 y V_2 son los volúmenes molares de los componentes puros.

Posteriormente, Hildebrand y Wood²⁵ derivaron la ecuación 2 mediante cálculos estadísticos aproximados, basados en funciones de distribución molecular. Hildebrand denominó al término entre paréntesis $[(-\Delta E/V)^{1/2}]$, parámetro de solubilidad y ΔE o (-E) es denominada energía molecular cohesiva y V el volumen molar (Ec.2):

$$\delta = [-\Delta E/V]^{1/2}$$

Ec. [2]

Tal como se ha escrito, δ^2 es igual a la densidad de energía (Joules/m³=N/m²=Pa). En general, los volúmenes molares se reportan en cm³=10⁶ m³; por ello la unidad usada es MPa

El parámetro de solubilidad, mediante la energía molecular cohesiva está relacionado con la presión interna que poseen los materiales⁷, por lo que se expresa en unidades de presión como MPa^{1/2}, por lo tanto, representa la presión que se genera en el seno de un material debido a las distintas interacciones atractivas que se establecen entre las moléculas que lo constituyen. En el caso del parámetro de solubilidad de Hildebrand, esta energía considera únicamente las interacciones de dispersión

Resulta apropiado en este punto, distinguir tres modos de interacción entre las moléculas, las cuales de forma combinada producen la energía cohesiva característica de los estados condensados:

1. Las fuerzas de dispersión o fuerzas de London provenientes de la fluctuación de dipolos atómicos que resulta de un núcleo positivo y una nube electrónica.
2. Las interacciones polares, las cuales pueden ser divididas en interacciones dipolo-dipolo e interacciones dipolo-dipolo inducido que resultan de una distribución de carga no uniforme.
3. Las interacciones químicas específicas como enlaces tipo puente de hidrógeno.

El parámetro de solubilidad de Hildebrand fue inicialmente establecido para sistemas no polares y no asociados, en donde solo se tomaban en cuenta las interacciones de dispersión de London como se nombró anteriormente, pero el concepto ha sido ampliado para mejorar el ajuste en el caso de sistemas polares.

La mayoría de los parámetros de solubilidad son desarrollados para predecir la miscibilidad y compatibilidad entre materiales. Sin embargo, para los bitúmenes, crudos, aceites y asfaltenos están compuestos por una mezcla compleja con un número indeterminados de moléculas, no es evidente que el parámetro de solubilidad sea apropiado para describir la estabilidad y la compatibilidad de dichas muestras. Numerosos

intentos se han realizado para predecir la solubilidad de este tipo de muestras en diferentes disolventes utilizando el parámetro de Hildebrand, sin embargo, su éxito se ha visto limitado²⁶, debido a que solo toman en cuenta las interacciones no polares. Razón por la cual, se han introducido parámetros de solubilidad de más de un componente para considerar otros tipos de interacciones, tales como las polares y enlaces tipo puente de hidrógeno. Conocidos investigadores²⁷ dividieron el parámetro de solubilidad en un componente polar y un componente no polar. Mientras que Hansen²⁸, por su parte introduce un parámetro de solubilidad que toma en cuenta tres componentes para así considerar los tres tipos de interacciones (fuerzas dispersivas, interacciones polares y enlaces puente de hidrogeno).

1.2.2.-PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DE HANSEN (HSP).

La propuesta de Hansen se realizó usando como base los trabajos reconocidos de Hildebrand y Scott^{29, 30}. Las bases de aproximación son simples y han sido numerosas las aplicaciones que han sido posibles desde el momento en que fue publicado en el año 1967. El fundamento del parámetro de solubilidad de Hansen (HSP)²⁸ establece que la energía cohesiva de vaporización de un líquido puede ser dividida en tres componentes individuales que comprenden interacciones intermoleculares. Desarrolló una metodología para la determinación de los parámetros de solubilidad, a partir de la solubilidad de las muestras en distintos disolventes, se basa en los tres tipos de interacciones, interacciones de dispersión (δ_d), interacciones polares (δ_p) e interacciones de puente de hidrógeno (δ_h)²⁸.

Materiales con HSP similares, poseen una alta afinidad entre sí y el grado de esta similitud en una situación dada, determina el grado de interacción. Como se acotó previamente el HSP comprende tres tipos de interacciones las cuales se establecen en los materiales de naturaleza orgánica.

Las más generales son las interacciones no polares, las cuales derivan de fuerzas atómicas, también llamadas interacciones de dispersión. Las moléculas están constituidas por átomos, es decir, todas poseen este tipo de fuerzas atractivas. Para hidrocarburos alifáticos saturados estas son las únicas interacciones cohesivas y la energía de vaporización se asume que es la energía de dispersión cohesiva, E_D .

Las interacciones de dipolo permanente-dipolo permanente o polar causan un segundo tipo de energía cohesiva, la energía cohesiva polar, E_p , que son interacciones moleculares

inherentes al material o sustancia en estudio. El momento dipolar es el parámetro principal usado para determinar este tipo de interacciones.

La tercera contribución a la energía total cohesiva es el enlace tipo puente de hidrógeno, E_H . La base de este tipo de energía cohesiva, es la atracción entre las moléculas debido a los enlaces de hidrógeno que forman; éste aparece cuando un átomo de hidrógeno de una molécula, forma un enlace físico (para distinguirlo de un enlace químico) con un átomo electronegativo de O, N o F que puede estar ubicado en la misma o en otra molécula. La Figura 7 ilustra varios ejemplos de este tipo de enlace. Es importante destacar que para que exista la formación del enlace se requiere la participación de un átomo dador y otro aceptor, el átomo dador es aquel al cual el hidrógeno se encuentra unido mediante un enlace químico y el aceptor es aquel al cual el hidrógeno se une mediante un enlace físico. El enlace de hidrógeno ocurre cuando el átomo de hidrógeno involucrado está unido a un átomo de oxígeno o de nitrógeno, aunque puede presentarse otros casos (por ejemplo, fluor). La energía de un enlace de hidrógeno puede encontrarse en un rango de 1 a 40 Kcal/mol³¹, por lo que en muchos casos, es muy superior a la energía térmica para temperaturas (menores a 200°C). Por ello son difíciles de romper con simple calentamiento.

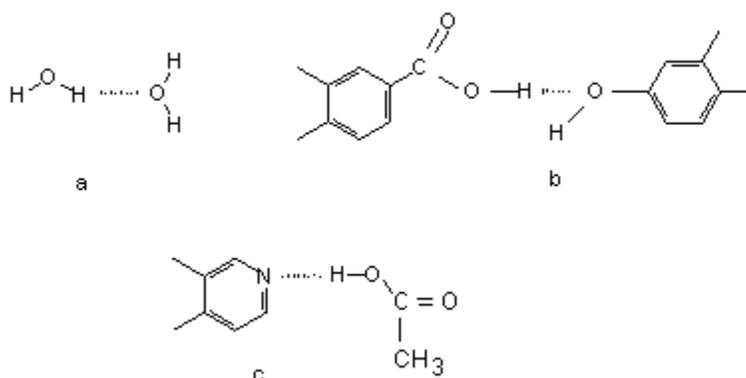


Figura 7. Varios casos de puente de hidrógeno intermoleculares

Es cierto que existen otras fuentes de energía cohesiva en donde se encuentran los dipolos inducidos, enlaces metálicos, las interacciones electrostáticas, entre otras que pueden ser definidas dependiendo del tipo de moléculas, sin embargo, el autor consideró los tres tipos de interacciones que presentan mayor contribución en las moléculas orgánicas.

La ecuación básica que gobierna la aproximación del parámetro de Hansen, es que la energía total cohesiva, (E), debe ser la suma de las energías individuales (Ec.3).

$$E = E_D + E_P + E_H \quad \text{Ec.[3]}$$

Dividiendo el cuadrado de estas energías entre el cuadrado del volumen molar, se obtiene el cuadrado del parámetro de solubilidad total (Ec.4).

$$\delta_D = [E_D/V]^{1/2} \quad \delta_P = [E_P/V]^{1/2} \quad \delta_H = [E_H/V]^{1/2} \quad \text{Ec.[4]}$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad \text{Ec.[5]}$$

El método de Hansen ubica dichas componentes del parámetro de solubilidad en un sistema de referencia tridimensional, el cual es representado como una esfera. El PS de la muestra en estudio se ubica en el centro de la esfera y los disolventes se representan mediante puntos dentro de la esfera en el caso de ser buenos disolventes y fuera de la esfera si no lo son.

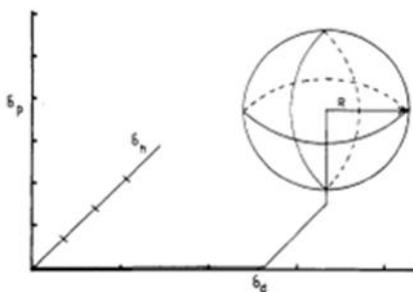


Figura 8. Representación de una esfera de solubilidad de un soluto en estudio²⁸.

La diferencia entre las componentes del PS de la muestra y el de cualquier disolvente se toma igual al vector distancia (R_a). En otras palabras, R_a es la distancia entre la muestra (centro de la esfera) y los disolventes ubicados dentro o fuera de la esfera. Hansen

estableció que esto puede ser descrito mediante la ecuación 6 (Ec.6), en donde la constante del factor 4 en el primer término del lado derecho, se encontró conveniente ya que representan de forma correcta los datos de solubilidad como una esfera, es decir, se introduce por razones de carácter geométrico que permite considerar a R_a como un vector independiente de la dirección.

$$R_a = \left(4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2\right)^{1/2} \quad \text{Ec.[6]}$$

Un valor pequeño de R_a significa una alta solubilidad de cada sustancia debido a que la fuerza de interacción entre las moléculas es similar. Por otro lado, se puede estimar que cuando el valor de R_a es grande implicaría una baja solubilidad.

La esfera que se obtiene posee un radio R_0 , la solubilidad o la alta afinidad requiere que R_a sea menor que R_0 . La relación R_a/R_0 ha sido llamada el número RED o Diferencia Relativa de energía (en español). Si RED es cero entonces no se encuentra una diferencia de energía entre el disolvente y el soluto en estudio, un RED menor que uno indica una alta afinidad; con un RED mayor a uno por el contrario indica una baja afinidad entre el disolvente y el soluto.

Hansen definió la llamada diferencia de energía relativa o RED (*Relative Energy Difference*), mediante la ecuación 7, (Ec.7).

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad \text{Ec.[7]}$$

El parámetro RED permite catalogar a los disolventes como bueno o malos. Un valor de RED menor a uno indica que la muestra se disuelve considerablemente en el disolvente con una solubilidad mayor al 5%, mientras que si el RED es mayor a uno, la solubilidad de la muestra es menor al 5%.

Debido a la complejidad de las muestras en el área de crudos, bitúmenes y asfaltenos, este tipo de programa inicialmente no era empleado. A pesar de ello, han sido publicados trabajos con el uso del parámetro de solubilidad en tres dimensiones, en donde cada contribución ya sea polar, por dispersión o por puente de hidrógeno, permite establecer un espacio de solubilidades del material en estudio³². Así mismo, se han realizado

investigaciones, en las cuales el parámetro de solubilidad de los asfaltenos se ha calculado utilizando una variedad de métodos para determinar la solubilidad de los asfaltenos en los disolventes examinados, por ejemplo, la distribución del tamaño de partícula de los asfaltenos ha sido determinada por mediciones de punto de agregación³³, observaciones microscópicas han sido estudiadas por Redelius²⁶ y usando un microscopio de alta resolución Acevedo y col³⁴ lograron obtener imágenes de la distribución del tamaño de partículas.

Rogel y col.³⁵ realizaron un estudio en donde reportaron valores del parámetro de solubilidad teórico calculados para modelos de asfaltenos, resinas y aceites provenientes de crudo y materiales relacionados. En este estudio fue elaborado un programa para determinar los perfiles del parámetro de solubilidad a partir de una selección aleatoria de fragmentos moleculares. El parámetro de solubilidad calculado para los asfaltenos estaba alrededor de $25 \text{MPa}^{1/2}$, resinas $21 \text{MPa}^{1/2}$ y el de aceites $19 \text{MPa}^{1/2}$. Los valores se indican en la Figura 9, se observaron valores altos para los asfaltenos y caso contrario para los aceites, siendo un indicativo la diferencia entre ambos materiales.

Además, los autores encontraron una relación lineal entre la relación H/C y el parámetro de solubilidad promedio de las fracciones (Figura 9), mientras menor era el contenido de hidrógeno (mayor aromaticidad) mayor el parámetro de solubilidad, en consecuencia mayor es la probabilidad de tener problemas de estabilidad.

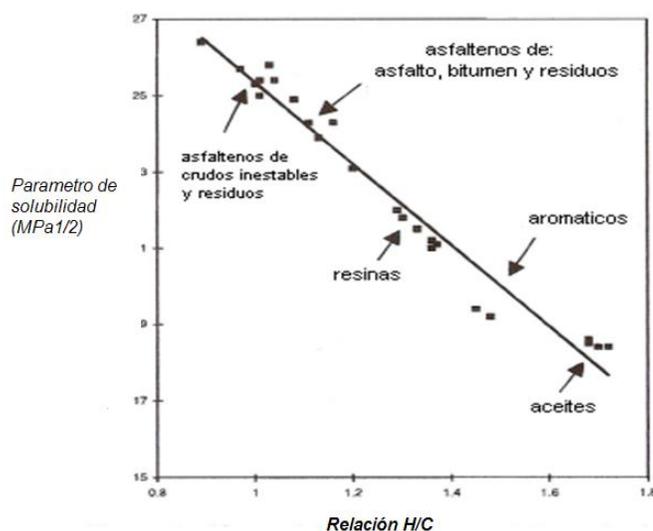


Figura 9. Parámetro de solubilidad en función de la relación H/C para los asfaltenos, resinas y aceites³⁵.

Redelius y col.²⁶ aplicaron un modelo matemático para la descripción de la estabilidad de bitúmenes en términos de parámetro de solubilidad en tres dimensiones. El modelo se basó en el conocimiento de la química de bitúmenes, de Venezuela, combinado con investigaciones del parámetro de solubilidad de los componentes solubles del mismo. En el estudio estimaron la solubilidad del bitumen, sus asfaltenos y sus maltenos en 48 disolventes usando la siguiente clasificación de solubilidad: (1) completamente soluble, (2) incierto y (3) no soluble. Los resultados fueron obtenidos por el método de Hansen (HSP) los autores obtienen los valores correspondientes a las tres componentes (δ_D , δ_P , δ_H) de las muestras estudiadas (Figura 10), el programa computacional Sphere dio como resultado una esfera de solubilidad que involucra las interacciones de la muestra de interés con los solventes ensayados por solubilidad (Figura 10).

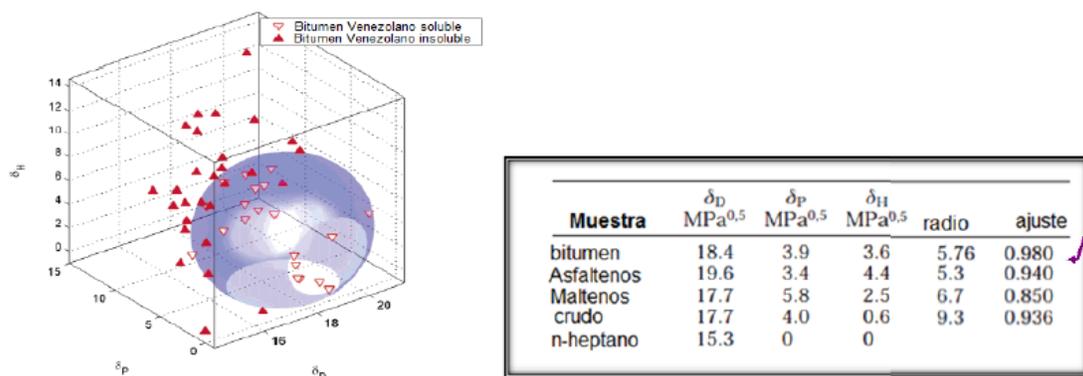


Figura 10. Gráfica de la esfera de solubilidad para un bitumen Venezolano en términos de las componentes del parámetro de solubilidad de Hansen y valores obtenidos de las tres componentes (dispersión δ_D , polar δ_P , puente de hidrógeno δ_H)²⁶

La esfera mostrada en la Figura 10 muestra un espacio que comprende en su interior los disolventes que muestran una interacción favorable con el soluto (bitumen, asfaltenos o maltenos) y en su exterior los disolventes cuya interacción es menos favorecida (malos disolventes). De allí, los autores establecen que el soluto en estudio tiene un HSP ubicado en el centro de la esfera.

El valor RED obtenido para los asfaltenos en maltenos (RED=0,72) demuestra que los asfaltenos son solubles en los maltenos, los autores explican que es muy común, suponer por los investigadores, que los asfaltenos se encuentran dispersos en los maltenos, sin

embargo, para que esto ocurra se requiere que los asfaltenos no sean solubles en los maltenos.

Los resultados en este estudio señalan que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de ambas muestras no es lo suficientemente alta como para llegar a ser insolubles, lo que sugiere que los asfaltenos son soluble en los maltenos y no están dispersos. Se debe mencionar que aunque el autor tiene razón en cuanto a que los asfaltenos están en disolución y no dispersos, se trata de una disolución de un coloide liofílico, similar a aquellas micelas en agua o aceite.

De acuerdo con los resultados²⁶, los asfaltenos tienen los valores más altos de las componentes del parámetro de solubilidad ($\delta_D:19,6$ $\delta_P:3,4$ y $\delta_H:4,4$), es decir, muestran una fuerte interacción de dispersión, seguida de la interacción por puente de hidrógeno y por último una baja polaridad, las cuales son mayores en comparación con el bitumen. Es evidente para los autores que el mayor carácter aromático lo poseen los asfaltenos.

Acevedo y col.²³ reportaron el parámetro de solubilidad de los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca y sus respectivas subfracciones A1 y A2. Los autores usaron el método de Hansen (HSP) para calcular las componentes δ_D , δ_P y δ_H , donde D, P y H representan valores de dispersión, polar y puente de hidrógeno respectivamente. Estas componentes se calcularon para resinas, asfaltenos, subfracción A1 y subfracción A2. Los valores obtenidos para las componentes en $\text{MPa}^{1/2}$ se muestran en la Tabla 4. Los autores señalan que todos los valores fueron obtenidos luego de utilizar 57 disolventes. Los resultados confirman el comportamiento esperado en relación a la solubilidad de las subfracciones, en donde A1 en todos los casos es menos soluble, comparándola con los asfaltenos y A2. Se puede también observar en la Tabla 4 que existe una diferencia significativa en la componente de puente de hidrogeno, para la subfracción A, en donde esta componente es mayor en comparación con A2 y los asfaltenos. El resultado obtenido hace suponer a los autores que la subfracción A1 tiene mayor tendencia hacia la formación de puente de hidrógeno.

Tabla 4. Valores del parámetro de solubilidad para las muestras estudiadas²³

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

La Figura 11 muestra la esfera obtenida por los autores que ubica en su interior los disolventes que tienen una interacción favorable con el soluto y en su exterior están situados los disolventes cuya interacción es menos favorecida (malos disolventes).

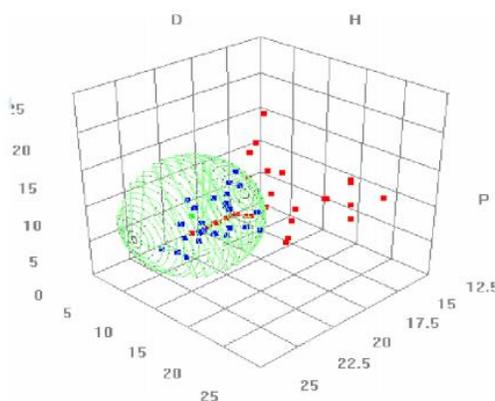


Figura 11. Esfera de solubilidad del asfalto²³

Recientemente Takashi y col.³⁶ realizaron un estudio en donde compararon el parámetro de solubilidad de asfaltenos y bitúmenes provenientes de diferentes regiones geográficas (Canadá y Medio Oriente). Se determinó la solubilidad de los asfaltenos en 30 o más disolventes.

Los resultados de análisis elemental, relación H/C y el promedio de peso molecular para los asfaltenos de Canadá y Medio Oriente se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades químicas de los asfaltenos usados en el trabajo³⁶

<i>Muestra</i>	<i>Análisis elemental (%Peso)</i>							<i>H/C</i>	<i>PM</i> (g/mol)
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Ni</i>	<i>V</i>		
Asfaltenos Canadá (CaAs)	81,3	7,2	1,3	8,1	1,5	0,037	0,100	1,05	775
Asfaltenos del Medio Oriente (ArAs1)	82,5	7,0	1,0	8,0	1,0	0,021	0,42	1,01	738

La Tabla 6, muestra los valores obtenidos por los autores al determinar las tres componentes del parámetro de solubilidad (δ_D , δ_P y δ_H).

Tabla 6. Parámetro de solubilidad de Hansen (HSP) obtenido para las tres componentes³⁶

<i>Muestra</i>	$\delta t(MPa)^{0,5}$			$R_0(MPa)^{0,5}$
	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	
Asfaltenos Canadá (CaAs)	19,1	4,2	4,4	6,1
Asfaltenos del Medio Oriente (ArAs1)	19,4	3,4	4,2	4,4

Los resultados experimentales sugieren que las diferencias en los valores de HSP de los asfaltenos son dependientes de la relación H/C, contenido de oxígeno y peso molecular promedio de los asfaltenos. Los autores observan que cuando disminuye la relación H/C de los asfaltenos incrementa la componente de dispersión del parámetro de solubilidad (δ_d), adicionalmente asfaltenos con alto contenido de oxígeno, incrementan las componentes polar y puente de hidrogeno (δ_P y δ_H). En la Figura 12, se puede observar la esfera obtenida por los autores del trabajo para ambas muestras en 36 disolventes, los buenos disolventes se representan como puntos azules mientras que los malos disolventes puntos rojos³⁶. No obstante, cabe señalar que estas diferencias son muy pequeñas.

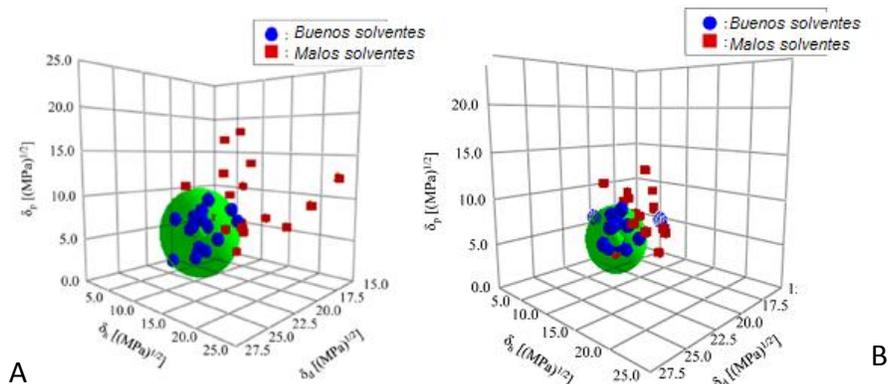


Figura 12. Diagrama 3D del parámetro de solubilidad de Hansen (HSP) de los asfaltenos con los parámetros de solubilidad de solventes orgánicos utilizados en el trabajo. A= Asfaltenos de Canadá, B= Asfaltenos del Medio Oriente³⁶

En el trabajo realizado³⁶ los autores concluyen que la determinación del parámetro de solubilidad de los asfaltenos provenientes de diferentes regiones geográficas tiende a variar aun cuando se les realiza el mismo tratamiento para disolver las muestras.

La aplicación de este parámetro (PS) a los componentes del crudo tiene como finalidad predecir la solubilidad mutua o afinidad entre los componentes de las fracciones más pesadas y el medio. Por lo tanto, ha sido aplicado para el estudio del bitumen, fracciones del petróleo y asfaltenos.

El principal interés en el primer capítulo del presente trabajo doctoral, se enfocó en la determinación de las componentes del parámetro de solubilidad (δ_D , δ_p , δ_H) utilizando el método de Hansen (programa computacional denominado Sphere) para los asfaltenos provenientes del crudo extrapesado Boscán y sus respectivas subfracciones A1 y A2.

Así como también, se determinó la importancia que existe en las componentes del parámetro de solubilidad y sus posibles consecuencias en las interacciones moleculares de los asfaltenos. Por ejemplo, la formación de puentes de hidrógeno entre un dador (ácido, AH) y un aceptor (base, B), da lugar a un complejo ácido base de la forma A-H•••B, cuyo momento dipolar es mayor que aquel de cualquiera de sus componentes individuales. Esta expectativa ayudo a esclarecer el papel de las subfracciones A1 y A2 en la formación de agregados asfálticos. En otras palabras, se pretendió relacionar el parámetro de solubilidad de los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 con sus posibles estructuras moleculares y evaluar así su comportamiento de de agregación.

I.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

I.3.1.-MUESTRAS

Los asfaltenos empleados para realizar los experimentos del presente capítulo provienen del crudo extrapesado Boscán, de gravedad API de 10.3, el porcentaje de asfaltenos es aproximadamente de 14%³⁷ y con concentración de níquel y de vanadio de 186ppm y 2078 ppm respectivamente.

I.3.2.-REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los reactivos y los disolventes empleados para el desarrollo de la metodología experimental se indican en la Tabla 7. Los disolventes utilizados para la determinación del parámetro de solubilidad para los AsfB, A1, A2 y PPM se indican completos en el anexo C.

Tabla 7. Reactivos y disolventes utilizados

<i>Reactivo</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Casa comercial</i>
n-heptano	≥99,3	MERCK
Cumeno	98	ALDRICH
Tolueno	99,7	Riedel-delHaën
p.nitrofenol	98	HiMedia
Hidroxido de sodio	99	Riedel-delHaën
Ciclohexano	99,9	Fisher-Scientific

I.3.3.-EQUIPOS UTILIZADOS

1. Analizador elemental

El contenido de C, H, N y S para las muestras estudiadas (asfaltenos y subfracciones A1 y A2) fue obtenido utilizando un analizador elemental marca Thermo Scientific, modelo Flash EA 1112 (Milan, Italy).

2. Análisis mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un instrumento marca Nicolet, modelo Magna 750 Serie II. Fue operado en modo de transformada de Fourier, en un intervalo espectral de 4000-450 cm^{-1} , empleando la técnica de película sobre celdas de KBr.

3. Espectrofotómetro de adsorción UV-Visible

Los espectros de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer Lambda 35, doble haz.

4. Analizador termogravimétrico

Para evaluar el comportamiento térmico de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán, subfracciones A1, A2, CA y resinas se empleó el analizador termogravimétrico marca TA instrument modelo SDT Q 600.

I.3.4.-OBTENCIÓN DE LOS ASFALTENOS A PARTIR DEL CRUDO BOSCÁN

Los asfaltenos fueron obtenidos a partir de aproximadamente 100 g de crudo Boscán; este se disolvió en tolueno con una relación 1:1 (peso/volumen) y agitación mecánica constante para disminuir su viscosidad hasta lograr disolverlo por completo. Posteriormente, una vez obtenida la homogeneidad de la mezcla crudo-tolueno, se adicionaron 40 vol. de n-heptano y la mezcla resultante se agitó por 6 horas y se dejó en reposo por 1 día. Seguido de este procedimiento, la mezcla se filtró por succión, el sólido obtenido corresponde a los asfaltenos y las resinas que co-precipitaron con ellos en el crudo. El sólido fue sometido a una extracción exhaustiva continua con n-heptano en un extractor Soxhlet y de esta manera las resinas co-precipitadas con los asfaltenos fueron aisladas. El sólido resultante corresponde a los asfaltenos del crudo Boscán, luego fueron secados al vacío durante 6 horas y almacenados en atmosfera inerte (ver Figura 13).

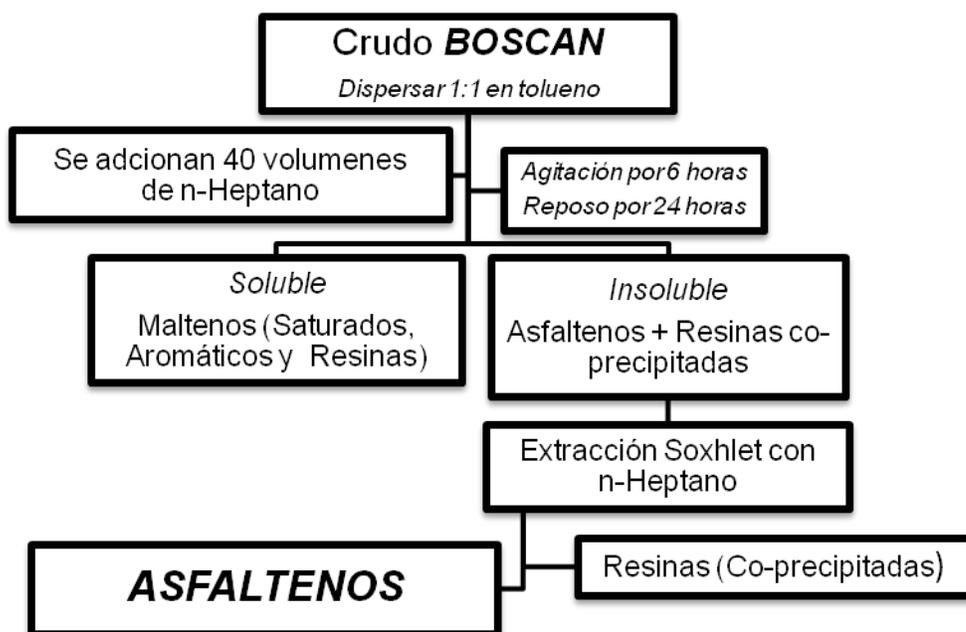


Figura 13. Esquema del procedimiento que se aplicó para la precipitación y obtención de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán

I.3.5.-OPTIMIZACIÓN DEL METODO P-NITROFENOL (PNF)

I.3.5.1.- Fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán

El fraccionamiento de los asfaltenos en investigaciones anteriores se llevó a cabo utilizando el método del *p*-nitrofenol (PNF), basado en la metodología reportada por Acevedo y col.⁶. En el presente trabajo, se buscó la manera de optimizar dicho método tratando de obtener: mejores rendimientos, menor pérdida de las muestras utilizadas y un menor tiempo de fraccionamiento. La optimización se logró preparando una solución de 8000 ppm de asfaltenos en cumeno (8 g L^{-1}) y se le adicionó un exceso de PNF (aproximadamente 7 gramos en un litro de cumeno). La solución se llevó a reflujo por tres días (72 horas) para que ocurriera el fraccionamiento de los asfaltenos en las subfracciones A1 y A2. Pasado este tiempo, la mezcla se filtró y el precipitado formado correspondió a la subfracción insoluble (A1+PNF) y el componente soluble en cumeno correspondió a la subfracción A2, CA más PNF en exceso en cumeno. La última solución fue destilada a presión reducida para eliminar el solvente, quedando solo el sólido que perteneció a la subfracción soluble (A2+PNF+CA) (Figura 14).

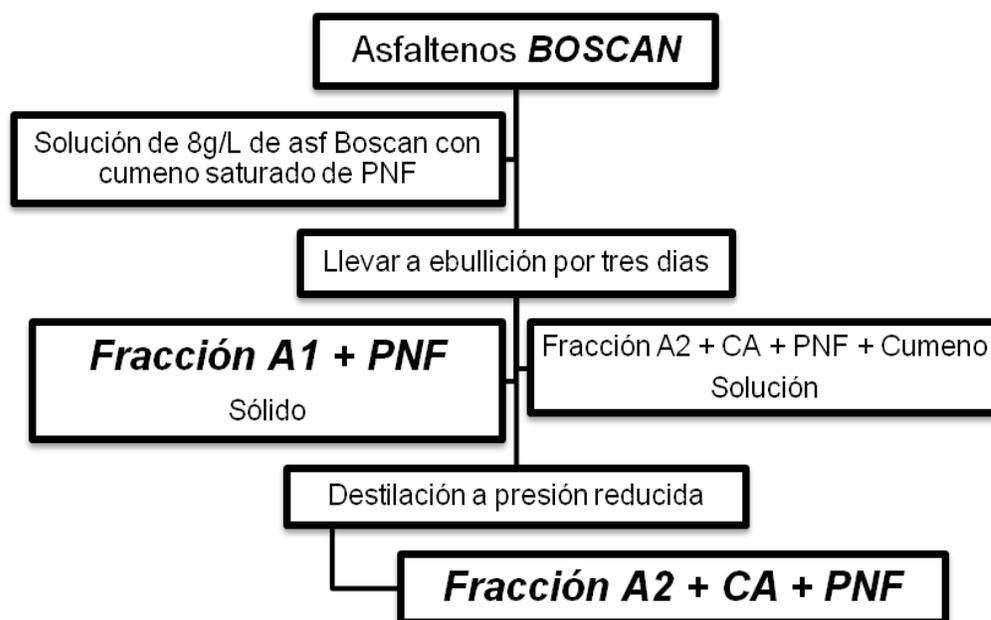


Figura 14. Esquema del procedimiento que se aplicó para el fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán

Ambas fracciones (acomplejadas con PNF) fueron disueltas en aproximadamente 100 mL de o-diclorobenceno. Luego las fracciones fueron sometidas a un proceso de extracción con una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) al 5% para eliminar así el PNF (extraído como fenolato de sodio), el procedimiento se realizó en un balón de tres bocas con un reflujo y calentamiento. Por una de las bocas se extraía la fase acuosa y se agregaba la solución alcalina nueva; este procedimiento se repitió alrededor de 3 veces por día, observando una disminución progresiva de la coloración amarilla (fenolato de sodio), lo que garantizó que el PNF estaba siendo extraído. Este nuevo método solo duró tres días, minimizando así el tiempo y ganando rapidez en el método anteriormente establecido. Al culminar las extracciones, se lavó la fase orgánica primero con agua para remover la mayor cantidad de hidróxido, luego con ácido clorhídrico diluido hasta llegar a pH neutro y por último con agua.

Es importante destacar que debido a la coloración (amarilla) de la fase acuosa (fenolato de sodio) se logró medir mediante espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (Uv-vis) cada extracción de la fase acuosa obtenida. De esta manera, se garantizaba la disminución completa de fenolato de sodio y su rápida disminución en ambas subfracciones. La finalidad fue asegurar de manera cuantitativa la extracción del fenolato de sodio.

Finalmente, el ODB fue eliminado mediante una destilación por arrastre con vapor que resultó sencilla y adecuada para eliminar el disolvente que tenía un alto punto de ebullición. Ambas fracciones aisladas fueron secadas al vacío. De esta manera, se obtuvieron las dos subfracciones A1 y A2 libres de fenolato de sodio y disolvente.

Como último paso fueron extraídos los compuestos atrapados (CA) contenidos en la subfracción A2. Se separó A2, se disolvió en la mínima cantidad de cloroformo (aproximadamente 100 mL) y se procedió a agregar 2 volúmenes de n-heptano. La mezcla se colocó en agitación mecánica por 6 horas y la solución resultante se filtró. El sólido obtenido corresponde a la fracción A2 ahora si totalmente aislada y en solución se encontraban los CA en n-heptano, el disolvente fue eliminado por destilación a presión reducida quedando así libre los compuestos atrapados (Ver Figura 15).

Al realizar una comparación de la nueva metodología de fraccionamiento y extracción del PNF con la metodología reportada anteriormente⁶ se pueden notar algunos cambios efectuados. El primero de ellos es realizar el fraccionamiento mediante calentamiento, en reflujo por 3 días, anteriormente, para este caso (Boscán), el fraccionamiento se realizaba a temperatura ambiente lo que requería un tiempo cercano a un mes. Otra variación fue cambiar el disolvente utilizado para disolver las muestras y proceder a realizar la extracción del PNF. Anteriormente se utilizaba como disolvente cloroformo, fue necesario cambiarlo para poder trabajar a temperaturas mayores. También las extracciones anteriormente se realizaban utilizando un embudo de separación, sin calentamiento y en donde la extracción se complicaba con la formación de emulsiones (el cloroformo ayudaba a la formación de emulsiones) y podía durar alrededor de 1 mes. Con el nuevo procedimiento la extracción del PNF se puede realizar en una semana utilizando un balón de tres bocas y realizando la extracción mediante calentamiento.

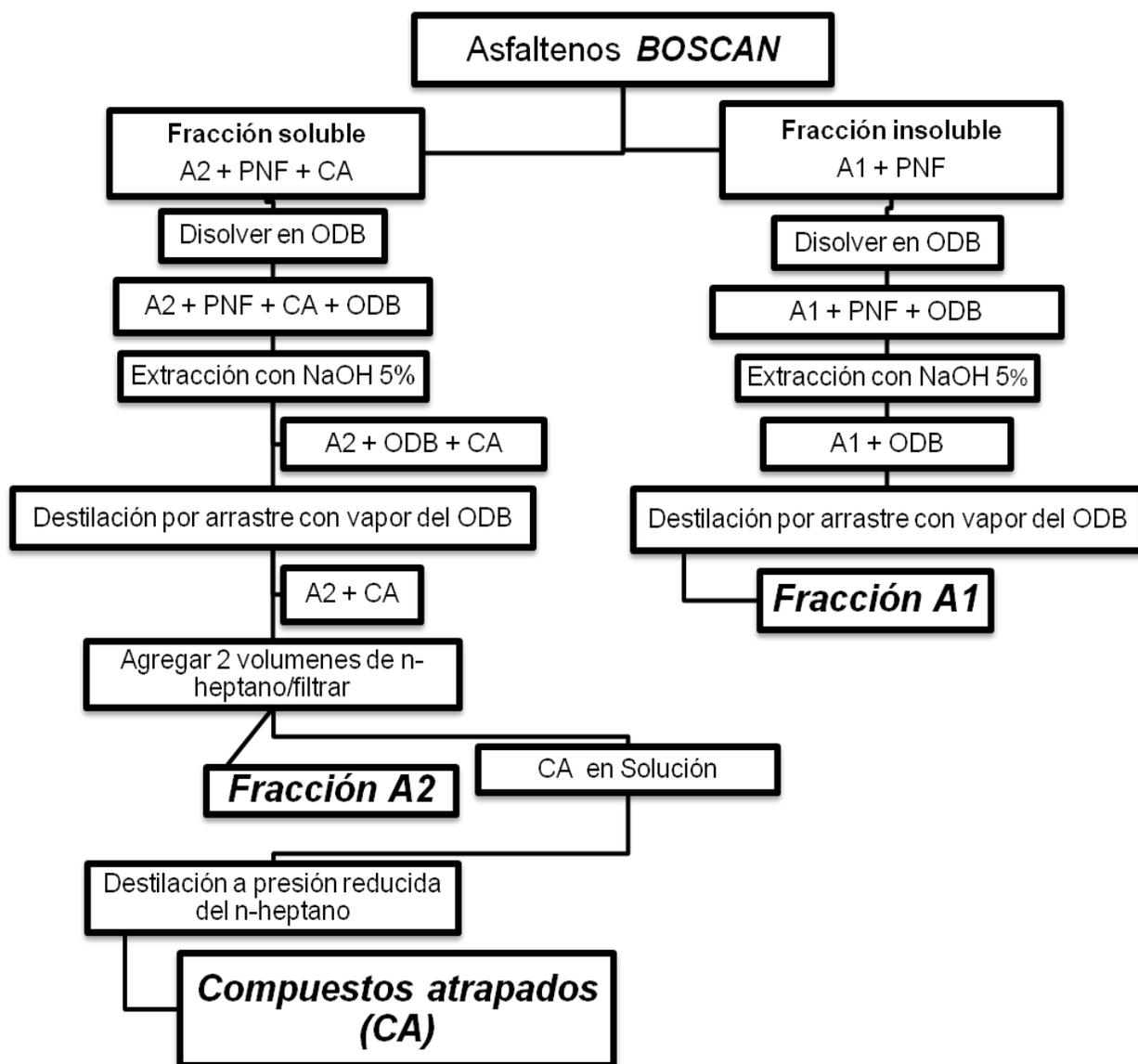


Figura 15. Esquema del procedimiento que se aplicó para la extracción de PNF de las subfracciones A1 y A2 provenientes de los asfaltenos del crudo Boscán

En el medio alcalino usado todo el PNF se encontraba como fenolato de sodio y para calcular su concentración en la capa acuosa, se elaboró una curva de calibración del fenolato en agua empleando la espectroscopia UV-vis. De esta manera, se obtuvo la concentración de cada alícuota y se observó como disminuía la concentración del fenolato de sodio, no solo de manera cualitativa (disminución del color) sino también de manera cuantitativa (Ver anexo G)

I.3.6.-DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE H, C, N Y S Y ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR) DE LOS ASFALTENOS, SUBFRACCIONES A1, A2 Y CA

El análisis elemental, así como el análisis por espectroscopia de infrarrojo se realizaron con el fin de obtener más información acerca de la composición elemental de A1 y A2. Se utilizó la relación H/C para comparar el carácter insaturado de las fracciones. Se logró también con estas técnicas comparar los resultados obtenidos con trabajos realizados anteriormente y demostrar que el método optimizado no cambia la composición de las muestras en estudio (A1 y A2). Los espectros se mostrarán en la siguiente sección.

I.3.7.-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Para cada análisis termogravimétrico se utilizaron entre 4 y 6 mg de muestra, un flujo de 100mL/min de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de 50 a 700 °C.

I.3.8.-DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DE LOS ASFALTENOS, SUBFRACCIONES A1, A2 Y PORFIRINAS METÁLICAS

Para la determinación del parámetro de solubilidad mediante el programa Sphere se realizaron los siguientes pasos:

1. El Programa Sphere, usado para la determinación de los PS, requiere para su funcionamiento de cuatro parámetros; tres de ellos corresponden al disolvente de prueba y uno corresponde a la solubilidad de la muestra en ese disolvente.
2. Los tres parámetros del disolvente son las tres componentes del PS en el método de Hansen, a saber: la componente de dispersión δ_D , la componente polar δ_p y la

componente de puente de hidrógeno δ_H . Estas componentes están disponibles en las tablas recolectadas por Hansen²⁸.

3. El otro parámetro, representado mediante la letra S, está relacionado a la solubilidad del soluto en los disolventes de prueba. Si el disolvente disuelve a la muestra se cataloga como GOOD (bueno) y de lo contrario se cataloga como BAD (malo). En el primer caso se hace $S=1$ y en el segundo $S=0$. Hay otras opciones para situaciones intermedias (medianamente solubles). No obstante, por simplicidad en el presente trabajo se utilizó únicamente la descrita para $S=1$ o $S=0$.
4. La solubilidad se estimó cualitativamente preparando disoluciones al 5% p/v, con $S=1$ o $S=0$ según si la muestra se disolvía o no respectivamente.
5. Se ensayó con un total de 61 disolventes y los valores de S hallados y de las componentes tabuladas se colocaron a la entrada del programa Sphere para la realización del cálculo.
6. El programa calcula así una esfera cuyo centro (x_0, y_0, z_0) , en tres direcciones ordinarias del espacio (x, y, z) , es igual a $(\delta^2_D, \delta^2_P, \delta^2_H)$ en un espacio $(2D, P, H)$ y donde el superíndice indica el soluto. El radio de la esfera, que denominamos R_0 es aquel que logra la máxima cantidad de buenos disolventes dentro de la esfera a la vez que logra la máxima cantidad de disolventes malos fuera de la esfera. En el espacio $(2D, P, H)$ cada disolvente se representa mediante sus parámetros de solubilidad.

En el mismo orden de ideas, se debe señalar, que dado que las muestras (AsfB, A1 y A2) poseen un color negro, en algunos casos fue difícil determinar si se tenía una disolución verdadera o no (solubilidad mayor o menor al 5%). En tales casos, al tener la duda, una gota de la disolución se colocó en un papel de filtro, si cuando se agregaba la muestra se formaba un punto negro y alrededor un anillo, un precipitado estaba presente y no era soluble; si por el contrario, la muestra al colocarla en el papel de filtro no formaba un anillo y el color era constante se tomaba la muestra como soluble.

Todas las pruebas de solubilidad de las muestras determinadas antes de tomar una decisión relacionada a su solubilidad, se sometieron a sonicación alrededor de 10 minutos cada muestra. Si existía alguna duda en cuanto a su solubilidad, se realizaba la prueba del papel de filtro descrita anteriormente.

7. Se elaboró una lista con todos los disolventes examinados con sus respectivos δ_d , δ_p , δ_h y con el resultado de solubilidad, dando valores de 1 o 0 dependiendo del caso. Esta información se suministró en el programa Sphere, el cual automáticamente encuentra los PS de las muestras en estudio (AsfB, A1 y A2).

En términos generales el objetivo del programa fue determinar una esfera de radio R_0 que contuviese el mayor número de disolventes buenos y el mínimo de disolventes malos. El centro de dicha esfera correspondió al HSP de las muestras en estudio, a partir de este valor, el programa calculó las magnitudes del parámetro RED (ecuación 7) que estima la interacción de la muestra y cada disolvente considerado. Un valor $RED < 1$ indica que el disolvente disuelve a la muestra, mientras que un $RED > 1$ indica lo contrario. Cuando $RED = 1$, las componentes del PS se encuentran en la superficie de la esfera y la muestra presenta una solubilidad límite, fronteriza o borderline.

Los parámetros R_a y RED están dados por las ecuaciones (ecuaciones 6 y 7). R_a es la distancia desde el centro de la esfera hasta los puntos correspondientes a cada disolvente y cuando $R_a = R_0$ el disolvente se encuentra en el borde de la esfera. RED es el cociente entre R_a y R_0 , en principio para un buen disolvente el valor de $RED < 1$, para un mal disolvente $RED > 1$, cuando $RED \sim 1$ es importante ya que nos permite calcular el valor correcto de R_0 . Por consiguiente los valores de RED están relacionados con la solubilidad en los diferentes disolventes.

I.4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I.4.1.-PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN

El estudio se inició con la separación de los asfaltenos de los demás componentes del crudo, esto con el fin de alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo. Se tomó como base la definición de los asfaltenos que establece que estos son la fracción del crudo insoluble en n-heptano pero parcialmente soluble en disolventes aromáticos como tolueno.

Mediante la dispersión del crudo y la adición posterior de un volumen preestablecido de n-heptano se obtuvo una solución, la cual se dejó en reposo para lograr la sedimentación de los asfaltenos. Como se explica más adelante, la solubilidad de las resinas en los asfaltenos es responsable de su presencia en el precipitado. Usando una extracción sólido líquido o método Soxhlet, las resinas fueron extraídas usando n-heptano.

I.4.2.-OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO PNF

I.4.2.1. Fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán mediante la formación del complejo p-nitrofenol (PNF)

Uno de los inconvenientes que se presenta en el estudio de los asfaltenos es su complejidad por ser altamente polidispersos, característica que explica en parte su comportamiento coloidal, es necesario emplear métodos que permitan su fraccionamiento para poder así estudiarlos con mayor facilidad.

Los procesos de fraccionamiento desarrollados por varios investigadores³⁸, se basan en el contacto de los asfaltenos con algunos disolventes o mezclas de disolventes.

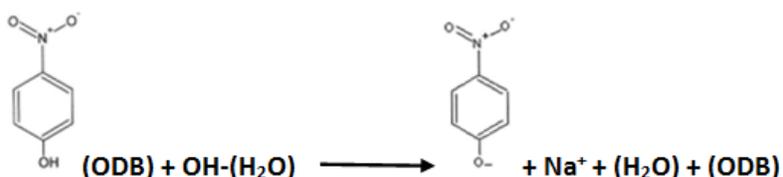
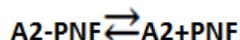
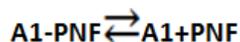
El fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán fue llevado a cabo a través del método PNF reportado en la literatura por Acevedo y colaboradores⁶ (método optimizado en el presente trabajo), en donde los asfaltenos se ponen en contacto con un disolvente como cumeno saturado con PNF. De este proceso, fue posible obtener tres subfracciones denominadas A1, A2 y CA con diferentes solubilidades, presentando la primera una baja solubilidad en tolueno (≈ 90 mg/L a temperatura ambiente) mientras que la segunda presenta una alta solubilidad en dicho solvente (59g/L)⁷. Posteriormente se discutirá la fracción CA.

En el presente trabajo se presume que el mecanismo de reacción entre el PNF y A1 se basa en la formación de puente de hidrógeno y en la inducción de un alto momento dipolar causante de la precipitación.

I.4.2.2.-Extracción del p-nitrofenol (PNF) de las subfracciones A1 y A2 provenientes de los asfaltenos del crudo Boscán

Para la eliminación del PNF de todas las especies, se realizó un proceso de extracción del PNF de la fase orgánica, basado principalmente en una reacción ácido-base, utilizando para ello una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5% p/v; esta solución permite la ionización del fenol a fenolato de sodio, una especie de color amarillo que se caracteriza por su adsorción de radiación UV.

Los equilibrios involucrados en la extracción son los siguientes:



La casi nula solubilidad del fenolato de sodio en ODB, así como su alta solubilidad en agua garantiza la remoción completa del PNF de las muestras A1 y A2.

Se debe destacar, que visualmente se logró detectar las diferencias en las concentraciones de fenolato de sodio en los diversos extractos acuosos, debido a que la intensidad de la coloración amarilla disminuía progresivamente, siendo tenue en los últimos extractos. Con ello se evidencia la remoción total del PNF de ambas subfracciones (A1 y A2).

En las Tablas 8 y 9 se pueden observar las concentraciones obtenidas para las extracciones consecutivas que se realizaron a las subfracciones A1 y A2. De esta manera, se logró calcular de forma cuantitativa la disminución de fenolato de sodio en cada extracto (4 días para la subfracción A1 y 3 días para la subfracción A2), diariamente se realizaban tres

extracciones de fase acuosa y la última extracción por día fue medida mediante la técnica UV-Vis.

Tabla 8. Concentraciones de las extracciones del PNF de la subfracción A1 de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán

<i>Subfracción A1</i>	<i>Concentración final (ppm)</i>
1ra fracción	3216±38
2da fracción	392±15
3ra fracción	26,0±0,8
4ta fracción	8,9±0,2

Tabla 9. Concentraciones de las extracciones del PNF de la subfracción A2 de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán

<i>Subfracción A2</i>	<i>Concentración final (ppm)</i>
1ra fracción	19064±203
2da fracción	1364±90
3ra fracción	271±4

Una vez realizado el procedimiento de extracción del PNF y eliminado el solvente ODB, se calculó el rendimiento en dichas fracciones, el objetivo fue determinar si el nuevo método utilizado garantizaba una menor pérdida en comparación al método reportado por Acevedo y col.⁶. La Tabla 10 representa el rendimiento de ambas subfracciones, para A1 se obtuvo un rendimiento de 49%, para A2 de 38%, mientras que para los compuestos atrapados fue del 10%, con una recuperación cercana en total de 97%. Al comparar los valores con los obtenidos por el antiguo método (no superior a 90%), es evidente que la optimización realizada condujo a una menor pérdida de muestra, así como también, una mayor rapidez para el procedimiento de la extracción del PNF de las especies tratadas (AsfB, A1, A2).

Tabla 10. Rendimientos calculados de las subfracciones A1 y A2 obtenidos por el nuevo método de extracción del PNF en relación al asfaltenos original.

<i>Muestra</i>	<i>% de rendimiento</i>
Subfracción A1	49
Subfracción A2	38
Compuestos atrapados	10

En cuando a la incertidumbre de los valores en la cuantificación de las especies en estudio (asfaltenos, A1 y A2) tiene un valor comprendido entre 1 y 5 % dentro del error experimental.

I.4.2.3.-Ventajas y desventajas del nuevo método para el fraccionamiento de los asfaltenos

En base al rendimiento obtenido y a los experimentos realizados para el fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán en las subfracciones A1 y A2, se muestran las siguientes ventajas y desventajas del método optimizado en el presente trabajo, podríamos mencionar:

Ventajas:

1. Rapidez.

- ✓ Se obtiene una mayor rapidez de fraccionamiento llevando la solución (asfaltenos con cumeno saturado con PNF) a ebullición por 72 horas, anteriormente se dejaba la solución en reposo por 3 días. En algunos casos, no era suficiente el tiempo establecido para que ocurriera el fraccionamiento, llegando hasta dos semanas.
- ✓ Con la optimización del método se logró extraer el p-nitrofenol (PNF) en una semana. La extracción se realizó de igual forma con una solución de hidróxido de sodio en calentamiento (70°C). Se utilizó un balón de tres bocas, anteriormente se extraía mediante un embudo de separación a temperatura ambiente, dificultando así la extracción del fenolato de sodio.

2. Menor pérdida de muestra.

- ✓ No hay formación de emulsiones cuando la extracción se realiza a temperatura de ebullición, diferente al método anterior en donde se formaban emulsiones estables, ocasionado pérdidas de tiempo y muestra. En este caso las subfracciones se disolvieron en el solvente o-diclorobenceno en vez de cloroformo evitando de esta manera la formación de emulsiones.
- ✓ Al utilizar el embudo de tres bocas también se obtuvo una menor pérdida ya que por una de las bocas y con la ayuda de una pipeta graduada se lograba extraer la fase acuosa (fenolato de sodio) sin tocar la fase orgánica.

3. Mayor rendimiento.

- ✓ Con el nuevo método empleado se logro obtener un rendimiento cercano al 97% mientras que con el método anterior reportado por Acevedo y col⁶ los rendimientos no superaban el 90%.

Desventajas:

- ✓ Por tratarse de una operación adicional, el arrastre de ODB mediante vapor de agua podría ser considerado como una desventaja. Se utiliza o-diclorobenceno (ODB), el cual tiene un punto de ebullición entre (180-183) °C.

I.4.3.-ANÁLISIS ELEMENTAL DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

En la Tabla 11 se reúne el contenido de C, H, N y S de las muestras en estudio. Antes de discutir esos valores conviene señalar que el bajo contenido de carbono de la muestra A1 y en menor medida para la muestra A2, se debe probablemente a que contienen agua, ello es consistente tanto con los espectros de infrarrojo (Figura 17 y 18), como con las curvas de TGA (resultados que serán discutidos más adelante). La comparación con la muestra de asfaltenos indica que los elementos N y S no son afectados por esta circunstancia. Los intentos de remoción de agua mediante calentamientos al vacío no resultaron exitosos.

La comparación con otros asfaltenos estudiados¹⁰ indica que los asfaltenos provenientes del crudo Boscán contienen altos contenidos de nitrógeno y azufre. Al igual que en otros casos^{6, 12, 39}, la relación H/C es menor para la muestra A1. Como se indica en la Tabla 11

ello es equivalente a una diferencia de 3 insaturaciones por cada 100 átomos de carbono; la diferencia obtenida es lo suficientemente grande para postular la presencia de anillos alifáticos presentes en la subfracción A1 y ausentes en la subfracción A2 que conducen a moléculas de mayor rigidez en el primer caso.

Tabla 11. Análisis elemental orgánico de C, H, N y S en asfaltenos y las subfracciones A1 y A2

Muestra	C	H	N	S	H/C
Asfaltenos	80,0	7,9	2,4	7,2	1,18
Subfracción A1	70,2	6,4	2,6	6,3	1,09
Subfracción A2	78,0	7,6	2,3	6,7	1,16

Tabla 12. Análisis elemental orgánico de C, H, N y S en asfaltenos, compuestos atrapados (CA) y resinas.

<i>Muestra</i>	<i>Resinas</i>		<i>Compuestos Atrapados (CA)</i>		<i>Asfaltenos Boscán (AsfB)</i>	
C	81,54	0,6	83,44	0,51	80,05	0,51
H	10,03	0,08	8,98	0,09	7,95	0,09
N	1,33	0,04	1,58	0,05	2,45	0,09
S	6,01	0,1	3,62	0,04	7,25	0,07
O	1,41	0,04	3,45	0,01	1,77	0,01
Suma	100,33	0,86	101,07	0,7	99,47	0,77
H/C	1,48		1,29		1,19	
N/C	0,014		0,016		0,026	
S/C	0,028		0,016		0,034	
Insaturaciones	28		37		43	

a. Errores: tres determinaciones, representados a la derecha de los porcentajes

El análisis elemental de los CA resulta interesante (Tabla 12), debido a que su comparación con los correspondientes asfaltenos y resinas indica que tales compuestos no forman parte de ellos. En efecto, su valor de H/C es intermedio entre resinas y asfaltenos, equivalente a un número de insaturaciones de 37. Todos los resultados hacen pensar que tales compuestos se originaron de las resinas, mediante la pérdida de cadenas alifáticas e hidrógeno.

Además del grado de insaturación encontrados para los CA, llama la atención el contenido relativamente alto de heteroátomos que muestran. Se puede sugerir, que además de estar atrapados en el entramado molecular del agregado asfáltico (factor de carácter entrópico), los CA pudieran coordinarse con los asfaltenos mediante interacciones energéticas de puente de hidrógeno o dipolo-dipolo. Así, por ejemplo, compuestos saturados como parafinas y naftenos, estarían retenidos por factores entrópicos (baja probabilidad de difusión hacia fuera del agregado), mientras que otros componentes, lo estarían mediante las otras interacciones. Puesto que los CA son solubles en heptano, su remoción de los asfaltenos (en especial de A2, de donde son obtenidos) causará una disminución de solubilidad y un aumento en su tendencia de agregación.

I.4.4.-ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR) EN ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN Y LAS SUBFRACCIONES A1 Y A2

Con el fin de entender el comportamiento de las subfracciones A1 y A2 de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y corroborar que el método optimizado no incluyera algún cambio en las subfracciones, se procedió a ahondar en las características estructurales de estas subfracciones mediante el análisis de espectroscopia de Infrarrojo.

Los espectros de Infrarrojo, mostrados en las Figura 16, 17 y 18, correspondiente a los asfaltenos y las subfracciones A2 y A1 respectivamente, reflejan la presencia de algunos grupos funcionales, así como también las diferencias y similitudes entre los espectros de las tres muestras estudiadas (AsfB, A1 y A2).

En los tres casos se observan bandas correspondientes a las frecuencias de vibración típicas de hidrocarburos, entre las cuales se pueden identificar:

- ✓ Entre 2800-3000 cm^{-1} correspondientes a estiramientos de enlace C-H alquílico de los grupos $-\text{CH}_3$ y CH_2
- ✓ Deformación del enlace C-H alquílico de los grupos metil ($-\text{CH}_3$) a 1377 cm^{-1} (asfaltenos, subfracción A2), 1370 cm^{-1} (subfracción A1) y metilenos ($-\text{CH}_2-$) a 1456, 1455, 1450 cm^{-1} para asfaltenos, A2 y A1 respectivamente.
- ✓ Frecuencias de estiramiento (2955-2920) cm^{-1} de poca intensidad asignadas al enlace C-H de compuestos aromáticos.

- ✓ Las absorciones a 1598 cm^{-1} (asfaltenos), 1592 cm^{-1} (subfracción A2) y 1587 cm^{-1} (subfracción A1) fueron asignadas a las vibraciones de electrones de valencia en los enlaces C=C en los anillos aromáticos.
- ✓ Banda de absorción entre $(3600-3100)\text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de grupos funcionales –NH o –OH en la estructura molecular de las tres muestras. Esta banda tiene mayor amplitud en el caso de las subfracciones A1 y A2, lo que puede ser atribuido a restos de humedad del proceso de extracción del PNF con NaOH.
- ✓ Bandas en 1215 cm^{-1} que se observa en las tres muestras estudiadas es atribuida a estiramientos C-O de alcoholes, éteres y ácidos carboxílicos.
- ✓ Banda 1026 cm^{-1} (asfaltenos) 1031 cm^{-1} (subfracción A2) y 1025 cm^{-1} (subfracción A1) es atribuida a grupos carboxílicos.

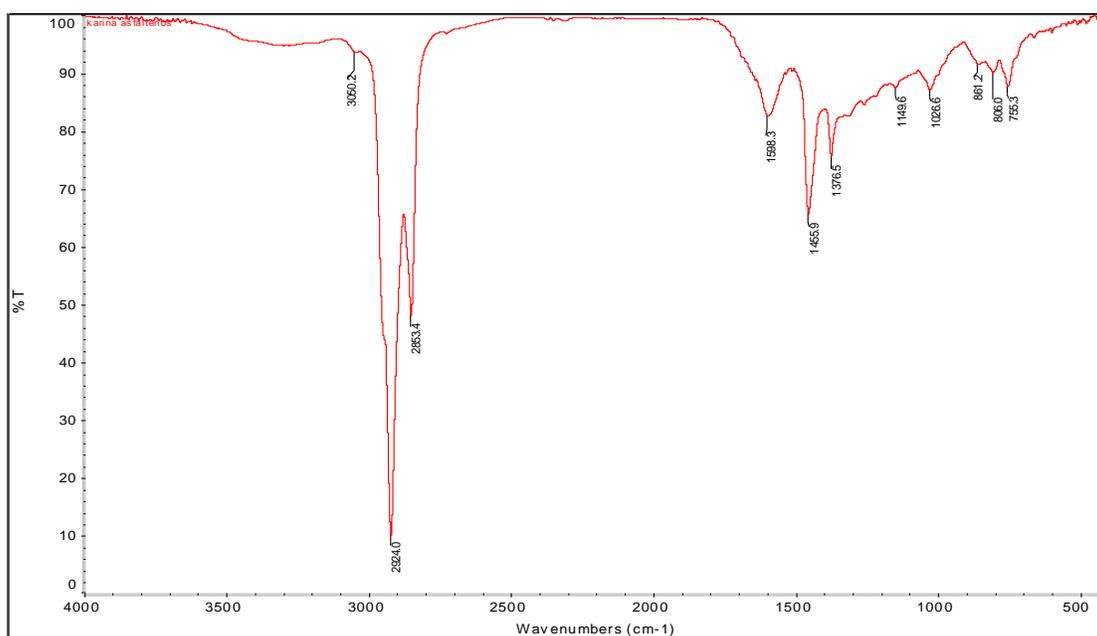


Figura 16. Espectro de infrarrojo para los asfaltenos provenientes del crudo Boscán

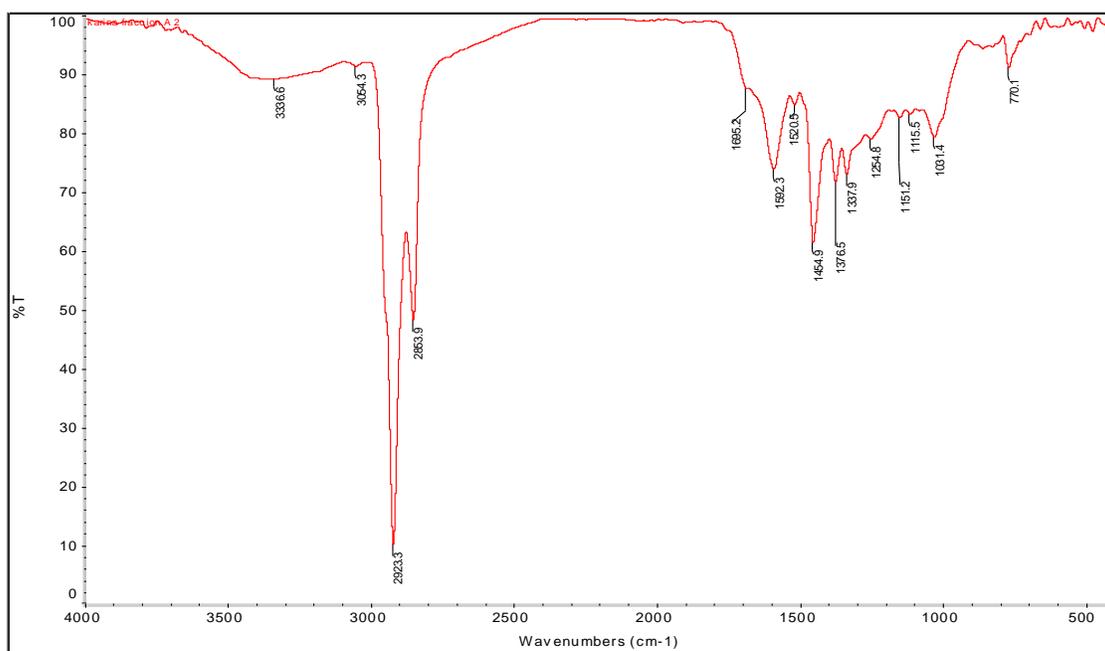


Figura 17. Espectro de infrarrojo para la subfracción A2 de los asfaltenos Boscán

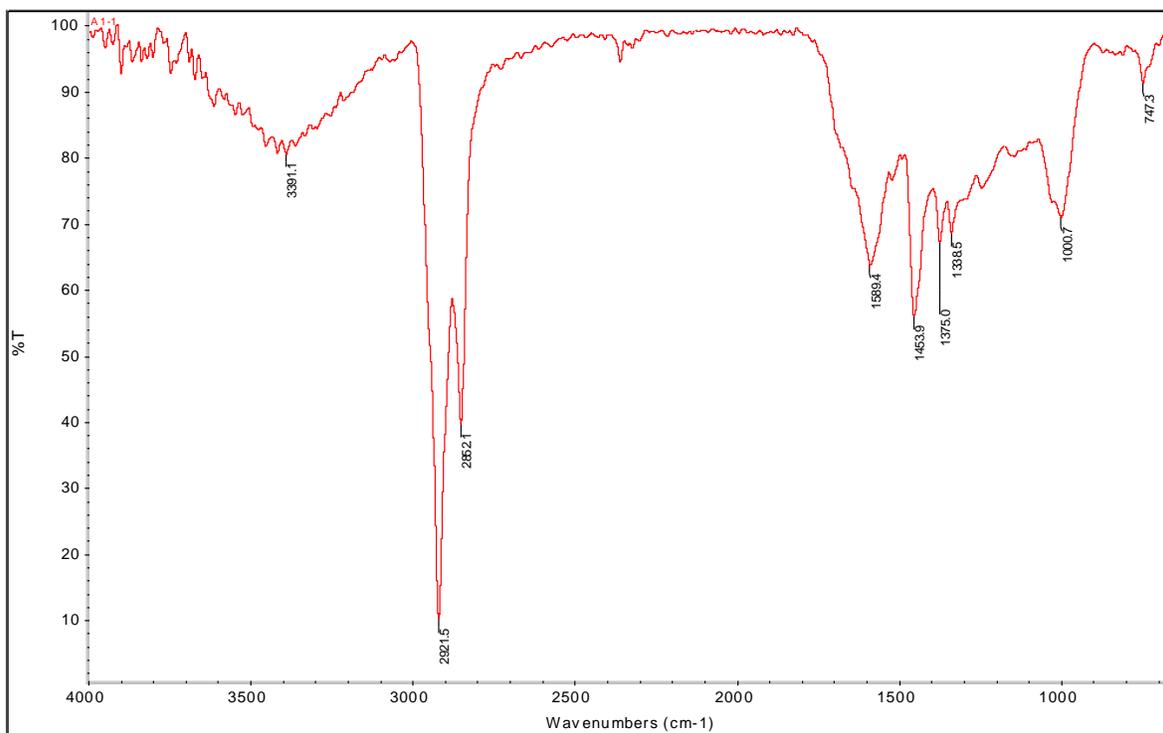


Figura 18. Espectro de infrarrojo para la subfracción A1 de los asfaltenos Boscán

La única diferencia significativa observada en los espectros obtenidos es la banda de O-H notable para la subfracciones A1 y A2. Como ya se mencionó tal banda proviene del agua presente como contaminante. Aparte de este detalle, no existen otras diferencias, lo cual coincide con trabajos realizados previamente relacionados con la caracterización de los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca¹².

De igual forma, no se observan diferencias significativas entre los resultados obtenidos mediante análisis elemental e infrarrojo de las muestras estudiadas y las obtenidas por otros investigadores en crudos venezolanos^{12, 39, 40}. Las pequeñas diferencias se atribuyen al origen del crudo. Resultado que demuestra que el método optimizado para el fraccionamiento de A1 y A2 es confiable ya que no existe cambio alguno en dichas muestras.

I.4.5.-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO BOSCÁN Y LAS SUBFRACCIONES A1 Y A2

Siendo los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 las moléculas de mayor complejidad en crudos pesados, su estudio mediante termogravimetría permitió establecer algunas diferencias en cuanto a su reactividad térmica y por tanto en cuanto a las posibles estructuras que poseen. Es por ello que fue aplicada para establecer diferencias entre las subfracciones A1 y A2, así como también para los CA y resinas.

En la Figura 19, se muestran los termogramas de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2, obtenidos mediante el método continuo, los cuales se encuentran representados como el porcentaje de la pérdida de peso en función de la temperatura.

De acuerdo con el termograma, en el caso de los asfaltenos, no se apreciaron cambios de peso hasta los 400°C, en donde se inician los procesos de ruptura de enlaces, descomposición y posiblemente la combinación de fragmentos para originar otras estructuras.

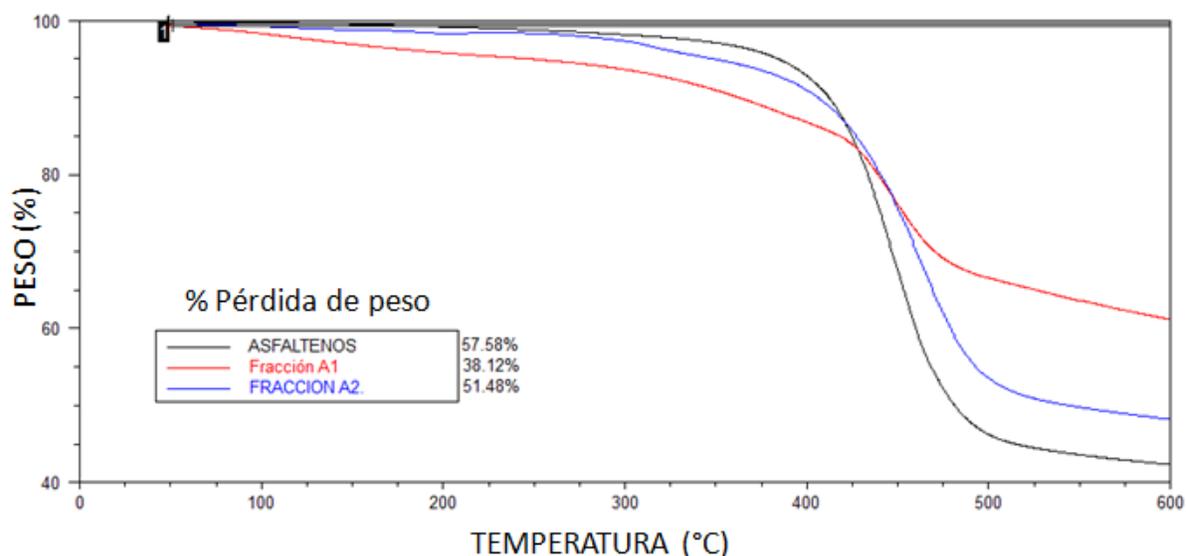


Figura 19. Termogramas del porcentaje de peso respecto a la temperatura de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100 mL/min

Para las subfracciones A1 y A2, el comportamiento térmico observado fue similar, las diferencias entre 150°C y 350°C en las subfracciones A1 y A2 respecto a los asfaltenos pudieran ser atribuidas a presencia de agua presente como contaminante, resultado que también se observó en los espectros de infrarrojo y resultados de análisis elemental como se nombro anteriormente.

En la Figura 20 se observa la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura en función de la temperatura de calentamiento. Se puede notar que la mayor pérdida para las tres muestras ocurrió para temperaturas muy similares, cercanas a los 450-460°C.

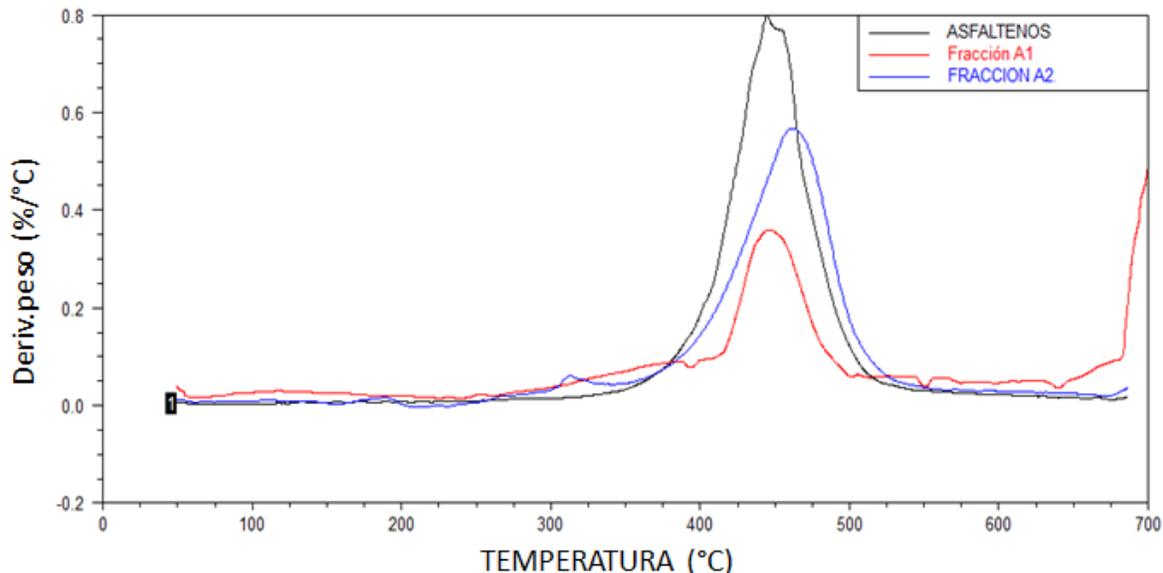


Figura 20. Termogramas del porcentaje de la derivada de peso respecto la temperatura correspondientes a los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100 mL/min

El análisis termogravimétrico de los compuestos atrapados y las resinas, se realizó de igual manera mediante el método continuo. En la figura 21, se muestra el termograma correspondiente, se puede apreciar que el porcentaje de pérdida total en la muestra fue de 65% para los compuestos atrapados, con un residuo carbonoso del 35%. Para el caso de las resinas, poseen un porcentaje de pérdida de peso alrededor de 91% y el residuo carbonoso por su parte es de 9%; ello establece una gran diferencia entre estas dos especies.

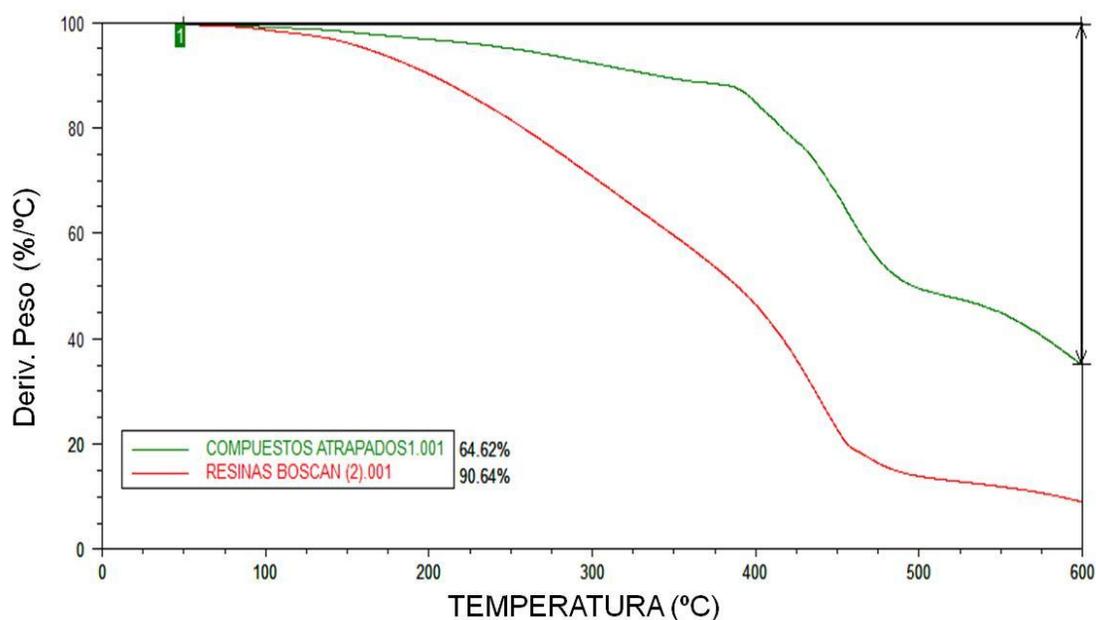


Figura 21. Termogramas del porcentaje de peso respecto a la temperatura correspondientes a los compuestos atrapados y resinas provenientes del crudo Boscán, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100 mL/min

El análisis termogravimétrico de las resinas provenientes del crudo Boscán (Figura 21), muestra que su comportamiento térmico es diferente al de los compuestos atrapados. Estos últimos tienen un porcentaje de pérdida de peso (65%) que se encuentra entre los asfaltenos (58%) y las resinas (91%). Los resultados demuestran que los CA no corresponden a resinas ni a asfaltenos, esta fracción podría representar una especie en transición generada por la conversión de las resinas y se podría especular que probablemente se deba a un proceso de deshidrogenación térmica.

En trabajos no publicados Acevedo y col. utilizaron la técnica de análisis termogravimétricos para las subfracciones A1 y A2 provenientes del crudo Merey-Mesa. En la Figura 22, se presentan los termogramas obtenidos para estas dos subfracciones, en donde se puede observar la alta tendencia relativa de la subfracción A1 hacia la formación de coque. El porcentaje de pérdida de peso para la subfracción A1 (32%) es menor en comparación con la subfracción A2 (45%). Existe una diferencia significativa entre estas dos subfracciones, alrededor de 13%. Resultados similares se obtuvieron con los asfaltenos Hamaca⁶, al igual que en el presente trabajo con los asfaltenos provenientes del crudo Boscán (Figura 21).

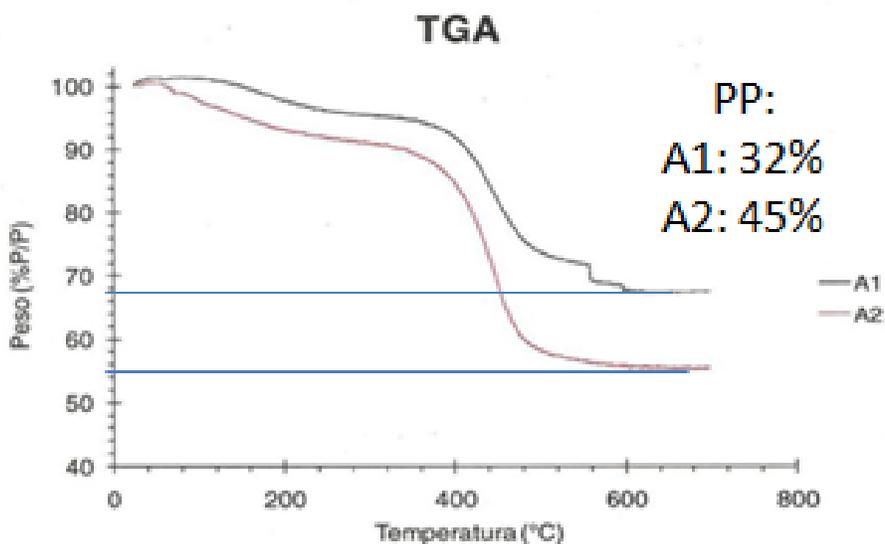


Figura 22. . Termogramas del porcentaje de peso respecto a la temperatura correspondientes a las subfracciones A1 y A2 separadas de los asfaltenos provenientes del crudo Merey-Mesa.

En la Tabla 13, se indica por rangos las pérdidas de peso registradas para cada muestra estudiada. Según algunos investigadores⁴¹, cada rango corresponde a una etapa en la cual ocurren diversos cambios en las muestras.

Tabla 13. Pérdida de peso de los asfaltenos, subfracciones A1, A2, CA y resinas por etapas con el método continuo.

Muestra	Pérdida de peso (%)			Residuo Carbonoso (%)
	Ti-350 °C	350-500°C	500-600°C	
AsfB	2,80	50,82	4,00	42
A1	8,46	24,40	5,35	62
A2	4,55	41,34	5,40	49
CA	10,31	40,00	14,79	35
Resinas	41,00	45,00	5,00	10

1ra etapa (Ti-350°C): Comprende el rango de temperatura desde la inicial hasta 350°C donde no se producen cambios aparentes en las muestras,

2ra etapa (350-500) °C: Comprende el rango de temperatura desde 350°C hasta 500°C, en esta etapa se inicia el proceso de formación de volátiles ya que en este rango se sitúa la

energía de activación necesaria para la ruptura de enlaces C-S, mientras que la ruptura de enlace C-C comienza a ser dominante a partir de los 400°C, además se rompen algunas asociaciones intermoleculares.

3ra etapa (500-600) °C: Comprende el rango de temperatura desde los 500°C hasta los 600°C, los enlaces químicos más fuertes se rompen, sin incluir los correspondientes a la estructura molecular aromática, la cual debido a su alta estabilización no sufre craqueo. Se ha considerado que estas estructuras participan en la abstracción de hidrógenos de anillos nafténicos y sufren rearrreglos intermoleculares generando finalmente, un residuo carbonoso o coque.

Al observar la Tabla 13, el mayor porcentaje de residuo carbonoso lo generó la subfracción A1, mientras que los asfaltenos generaron el menor porcentaje, en comparación con las subfracciones A1 y A2. De acuerdo con los resultados las subfracciones A1 y A2, tienen una diferencia de peso aproximadamente de 13%, lo cual nos permite establecer otra diferencia entre estas.

Todos los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétricos permiten considerar que los asfaltenos en estado sólido poseen un arreglo ordenado que les confiere una alta estabilidad térmica, debido a ello muy poca pérdida se registran hasta los 350°C.

En cuanto a los resultados obtenidos relacionados con los CA en la presente sección son consistentes con los valores de análisis elemental para la misma muestra, en donde, los CA están entre los asfaltenos y las resinas, es decir, se puede presumir ahora con más fuerza que los compuestos atrapados es una conversión de resinas a asfaltenos.

Según los resultados obtenidos, son los asfaltenos las muestras que pierden más peso en comparación con las subfracciones A1 y A2, la diferencia observada con A2 se puede deber a la remoción de los compuestos atrapados en dicha fracción. La diferencia observada entre las subfracciones A1 y A2 (13%), en donde la subfracción A2 tiene el mayor porcentaje de pérdida de peso respecto a la subfracción A1, puede atribuirse al modelo tipo archipiélago propuesto para A2. En cualquier caso, la evidencia sugiere que las diferencias observadas entre A1 y A2 no son debidas al proceso de separación sino a diferencias estructurales entre ellas.

Bien sea en estado sólido o en solución, las subfracciones A1 y A2 forman apilamientos o agregados de moléculas. La Figura 23 y la Tabla 14 muestran resultados obtenidos por Acevedo y col. en trabajos no publicados. La figura muestra la formación de estos apilamientos utilizando moléculas modelos. Como se indica allí, la presencia de un anillo alifático, esperada para las moléculas de la subfracción A2 (resultados obtenidos en cuanto a la relación H/C), conducen a una energía de formación menor en comparación a la hallada para agregados tipo A1 (E_f en la Tabla 14); consecuentemente se obtiene valores menores de $E_c=E_f/V$ y el PS.

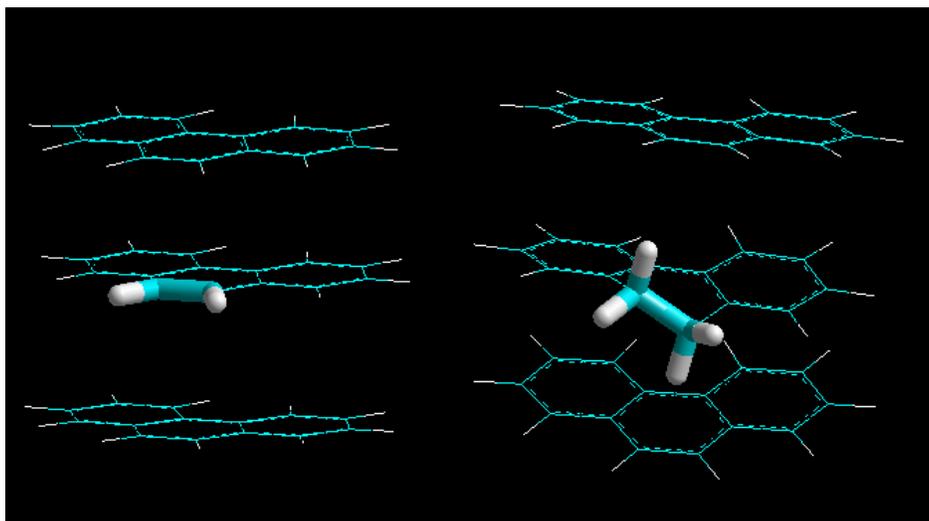


Figura 23. Modelos de apilamientos de moléculas de fenantreno y 9, 10 – dihidrofenantreno, simulando el apilamiento de las subfracciones A1 y A2 respectivamente..

En la figura mostrada (Figura 23), se pueden observar modelos de apilamientos de moléculas de fenantreno, a la izquierda tres de ellas se apilan entre sí (simulando la agregación de la subfracción A1) y a la derecha se apilan dos moléculas de 9,10-dihidrofenantreno (simulando la agregación de la subfracción A2). El investigador obtuvo los modelos utilizando el programa MM+ de mecánica molecular. El enlace resaltado, del tipo esperado en la molécula tipo A2 (derecha de la figura), estorba en la formación de apilamiento, resultado que proporciona una menor energía cohesiva y menor parámetro de solubilidad (Tabla 14).

Tabla 14. Parámetro de solubilidad, E_c y otros valores calculados usando Mecánica Molecular

<i>Tipo de agregado (T_{Agr})^a</i>	E_f^b	V^c	E_c^d	PS^e
A1	-21,7	178	-506,5	22,5
A2	-18,57	178	-436,1	20,9

a: Tipo de Agregado; b. Energía de Formación; c. Volumen molar; d. Energía cohesiva; e. Parámetro de solubilidad.

En el caso particular del análisis termogravimétrico, la presencia de restos insaturados (anillos alifáticos), obtenidos en la subfracción A2, justifica su menor producción de residuos carbonosos. Por ejemplo, usando el modelo de la Figura 23, asumiendo que los carbonos alifáticos son los únicos que no contribuyen a la formación de coque, ello equivale a un 5% de diferencia menos de coque que el agregado tipo A2 en comparación con el tipo A1.

Los resultados obtenidos son consistentes con trabajos publicados para los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca⁶ y Cerro Negro, demostrando así, que las fracciones se pirolisan y dejan un residuo carbonoso totalmente aromático (50%). El estudio mediante el análisis termogravimétrico, no indica de manera infalible, que existe una diferencia estructural entre las subfracciones A1 y A2.

I.4.6.-AGREGADOS TIPO A1 Y TIPO A2.

En el presente trabajo, una importante consideración, se refiere a tratar a las subfracciones A1 y A2 como agregados asfálticos y no solamente como moléculas individuales. Entre otras cosas, las diferencias entre dichas subfracciones no corresponden a los modelos propuestos en la literatura, en donde, la subfracción A1 se asocia a una estructura tipo continental y la subfracción A2 por su parte se asocia a una estructura tipo archipiélago. Las diferencias encontradas entre ellas, se presume que se debe a una distribución de moléculas tipo A1 y tipo A2 encontradas en el agregado asfáltico. Por ejemplo, en los agregados de la subfracción A1, prevalecen moléculas tipo A1 pero en menor cantidad poseen moléculas tipos A2, es decir, es una mezcla donde un tipo de moléculas es predominante. Por otra parte, cuando hablamos de agregados de la subfracción A2, las moléculas que prevalecen son las de este tipo, pero también se encuentran en menor proporción moléculas tipo A1. Razón suficiente para explicar, porque en todos los trabajos publicados en la literatura son más las similitudes que las diferencias encontradas para estas dos subfracciones. Tal explicación, se puede observar en la ilustración que representa la formación de agregados de cada fracción (Figura 24)

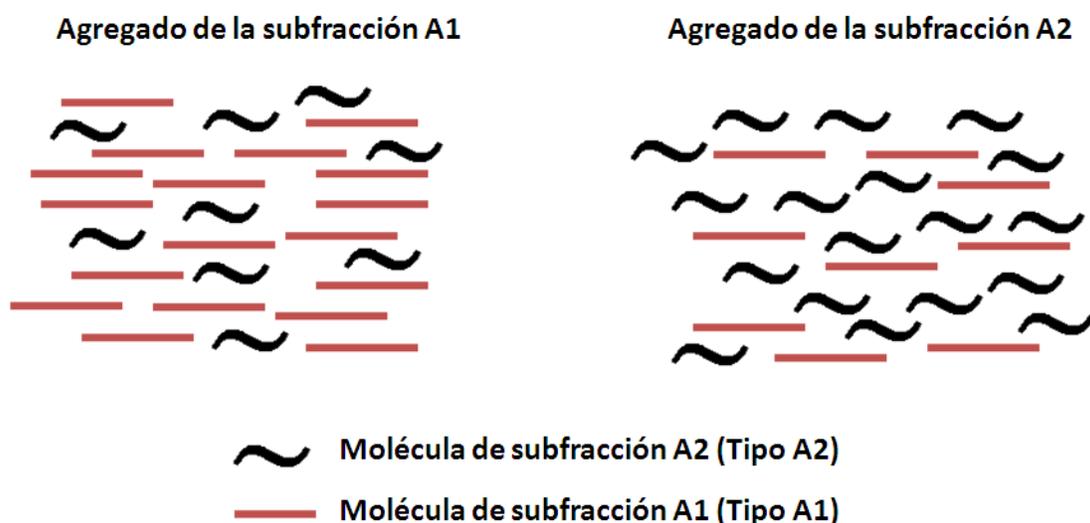


Figura 24. Modelos simples de los agregados de las subfracciones A1 y A2

Como se observa en la Figura 24, el agregado de la subfracción A1 tiene una mayor capacidad de apilarse en comparación con el agregado formado por la subfracción A2, se debe a la movilidad que presenta esta última subfracción, impidiendo que la apilación sea de manera efectiva. La subfracción A2, tiene la capacidad de rotar por las cadenas alifáticas que se encuentran en su estructura uniendo los anillos aromáticos condensados, dificultado así, su apilamiento. Resultado que también se puede observar en la Figura 23, mostrada y explicada anteriormente.

I.4.7.-PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DE LOS ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN Y LAS SUBFRACCIONES A1 Y A2

Para la determinación del parámetro de solubilidad, el programa requiere de la estimación cualitativa de solubilidad del material en estudio (AsfB, A1 y A2) en un número considerable de disolventes para garantizar un buen resultado. En la Tabla 15 se presenta la lista de los disolventes utilizados para los cálculos del HSP de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán mediante el programa Sphere. En la tabla se indican las magnitudes de las componentes del parámetro de solubilidad (δ_D , δ_P , δ_H) de cada disolvente. Los asfaltenos eran solubles en los disolventes clasificados como S=1, es decir,

poseía una interacción favorable con el soluto y se denotó $S=0$ a los asfaltenos que no se disolvieron, es decir, que no mostraron una interacción favorable con el soluto. Los valores R_a y RED también se reportan en la misma tabla, el cálculo fue realizado usando la ecuación 6 y 7 respectivamente. Estos valores se encuentran ordenados de forma creciente, equivalente a una disminución de la solubilidad, de esta forma se puede notar que el nitrobenzono y 3-bromotolueno fueron los mejores disolventes que disolvieron la muestra, mientras que el metanol fue el peor disolvente. Las pruebas completas de solubilidad para todos los disolventes, utilizando la nomenclatura $S=1$, $S=0$ para las muestras en estudios (AsfB, A1, A2 y PPM) son mostradas en el anexo E.

De acuerdo a los valores RED (mostrados en la Tabla 15), los resultados son coherentes con las solubilidades determinadas, por consiguiente el método aplicado es consistente con la solubilidad del asfalteno en los disolventes de hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, cumeno y 1-metilnaftaleno. Las altas solubilidades o valores bajos de RED fueron estimados para el nitrobenzono, 3-bromotolueno así como también para o-diclorobenceno y quinolina. Los malos disolventes conocidos por naturaleza, entre los cuales se encuentran los alcoholes como el metanol, etanol, 1-propanol también fueron consistentes con los resultados obtenidos, es decir, con valores de RED altos.

Tabla.15. Parámetro de solubilidad δ , valores S usados para calcular los RED y los HSP de los asfaltos provenientes del crudo Boscán.

Nº	Solventes	$\delta t(\text{MPa})^{0.5}$			S	Ra ^a	RED ^b
		D	P	H			
1	Nitrobenzeno	20	8,6	4,1	1	1,32	0,16
2	3-bromotolueno	19,3	6,8	4,1	1	1,30	0,16
3	o-diclorobenceno	19,2	6,3	3,3	1	1,86	0,23
4	3-clorotolueno	19,1	6,2	2,6	1	2,39	0,29
5	Quinolina	19,8	5,6	5,7	1	2,41	0,29
6	Piridina	19	8,8	5,9	1	3,02	0,37
7	3-fluorotolueno	18,7	6,1	2	1	3,35	0,41
8	1,2-diclorobutano	18,3	7,7	2,8	1	3,44	0,42
9	Diclorometano	18,2	6,3	6,1	1	4,12	0,50
10	1-bromonaftaleno	20,3	3,1	4,1	1	4,28	0,52
11	Ciclohexanona	17,8	6,3	5,1	1	4,46	0,54
12	Bezoato de etilo	17,9	6,2	6	1	4,61	0,56
13	4-metilciclohexanona	17,7	6,3	4,7	1	4,57	0,56
14	2-metilciclohexanona	17,6	6,3	4,7	1	4,76	0,58
15	3-metilanol	17,8	4,1	6,7	1	5,93	0,72
16	Cloroformo	17,8	3,1	5,7	1	6,18	0,75
17	Dibromoetano	18	4,9	8,8	1	6,58	0,80
18	1,2-dicloroetano	16,5	7,8	3	1	6,89	0,84
19	n-metil-2-pirrolidona	18	12,3	7,2	1	7,05	0,86
20	1-metilnaftaleno	20,6	0,8	6,9	1	7,25	0,88
21	1,1,2,2-tetrabromoetano	22,6	5,1	8,2	1	7,19	0,88
22	Tolueno	18	1,4	2	1	7,30	0,89
23	Tetrahidrofurano	16,8	5,7	8	1	7,55	0,92
24	Cumeno	18,1	1,2	1,2	1	7,62	0,93
25	Xileno	17,6	1	3,1	1	7,85	0,96
26	1-clorobutano	16,2	5,5	2	1	7,87	0,96
27	Metiletilcetona	16	9	5,1	0	8,06	0,98
28	Benceno	18,4	0	2	1	8,14	0,99
29	Disulfuro de carbono	20,5	0	0,6	1	8,14	0,99

30	Ácido tricloroacético	18,3	5,8	11,4	1	8,20	1,00
31	1,4-dioxano	17,5	1,8	9	0	8,85	1,08
32	Acetato de etilo	15,8	5,3	7,2	0	9,03	1,10
33	Tetracloruro de carbono	17,8	0	0,6	1	9,08	1,11
34	Decalina	18	0	0	0	9,15	1,12
35	Ácido oleico	16	2,8	6,2	0	9,27	1,13
36	n-butilacetato	15,8	3,7	6,3	0	9,25	1,13
37	Acetona	15,5	10,4	7	0	9,80	1,20
38	Ciclohexano	16,8	0	0,2	0	10,30	1,26
39	Anhidrido acético	16	11,7	10,2	0	10,89	1,33
40	1-heptanol	16	5,3	11,7	0	11,14	1,36
41	n-tetradecano	16,2	0	0	0	11,14	1,36
42	Ciclopentanol	17,4	4,1	13,5	0	11,20	1,37
43	Ciclohexanol	17,4	4,1	13,5	0	11,20	1,37
44	Dimetil sulfóxido	18,4	16,4	10,2	0	11,41	1,39
45	Fenol	18	5,9	14,9	0	11,63	1,42
46	Dietil éter	14,5	2,9	5,1	0	11,71	1,43
47	Decano	15,7	0	0	0	11,83	1,44
48	1-hexanol	15,9	5,8	12,5	0	11,77	1,44
49	1-hexeno	14,7	1,1	3	0	12,15	1,48
50	Octano	15,5	0	0	0	12,11	1,48
51	Heptano	15,3	0	0	0	12,41	1,51
52	Hexano	14,9	0	0	0	13,01	1,59
53	Ácido propiónico	14,7	5,3	12,4	0	13,52	1,65
54	Pentano	14,5	0	0	0	13,64	1,66
55	Acetonitrilo	15,3	18	6,1	0	14,27	1,74
56	Ácido acético	14,5	8	13,5	0	14,40	1,76
57	2-propanol	16	6,8	17,4	0	15,51	1,89
58	Etanol	15,8	8,8	19,4	0	17,51	2,14
59	Dietilenglicol	16,6	12	20,7	0	18,56	2,26
60	Acetato de metilo	13	7,3	17,3	0	19,17	2,34
61	Metanol	15,1	12,3	22,3	0	21,26	2,59

a: Valor calculado usando la ecuación 6, b: valores RED ordenados en orden creciente para todos los solventes utilizados, calculados usando la ecuación 7

El comportamiento de solubilidad obtenido para las muestras, puede ser explicado para algunos disolventes. De acuerdo con la Tabla 15; se puede notar que en el caso de compuestos como alcoholes lineales y acetonas (metanol, etanol, acetona, 1-hexanol, entre otros) los asfaltenos no son solubles, ya que estos disolventes establecen interacciones fuertes de tipo puente de hidrógeno entre sí, las cuales son difíciles de romper. Por el contrario, compuestos cíclicos como la ciclohexanona interaccionan de manera favorable con el asfalteno. La piridina por ser cíclica y por no tener la capacidad de formar puentes de hidrógeno entre sí, también establece interacciones favorables con los asfaltenos. En el caso del cloroformo y la mayoría de los compuestos halogenados, se disuelven en la muestra, ya que éste establece interacciones de transferencia de carga con las estructuras aromáticas.

Los resultados de la evaluación de solubilidad fueron introducidos al programa y se visualizaron por el resultado de una grafica en tres dimensiones, los valores de las componentes δ_D , δ_P y δ_H de cada disolvente se tomaron como puntos en un espacio de tres dimensiones de la forma $4\delta_D$, δ_P y δ_H . Inicialmente el programa toma ocho puntos correspondientes a ocho solventes y construye un cubo, encuentra el centro del cubo y define un radio R_0 desde el centro del cubo a los vértices.

Como se mencionó anteriormente, con el valor de R_0 se construye una esfera de radio R_0 (Ec. 6) y centro $4\delta_D$, δ_P y δ_H de tal forma que los disolventes catalogados como 1 estén dentro de la esfera y los catalogados como 0 estén fuera de ella. Para el valor R_0 con centro en $4\delta_D$, δ_P y δ_H , el programa optimiza el número de disolventes dentro y fuera de la esfera. Esto lo realiza el programa de forma interna y muestra como salida: el número de disolventes buenos y malos, el valor de las componentes δ_D , δ_P y δ_H de la muestra en estudio, R_0 o radio de la esfera y el valor RED que indica si la sustancia se disuelve en el disolvente dado ($RED < 1$) o si no se disuelve ($RED > 1$).

Una representación modelo del programa con el resultado de un cálculo correspondiente para los asfaltenos se muestra en la Figura 25. Esta imagen del programa Sphere muestra un cálculo correspondiente a un asfalteno proveniente del crudo Hamaca¹². Se puede notar en el cuadro superior izquierdo la lista de los disolventes que fueron utilizados para esa muestra (no completa) con sus respectivas componentes del parámetro de solubilidad (δ_D , δ_P , δ_H), seguida de la solubilidad que mostró la muestra (denotada por 1 o 0), el valor de RED y por último se indica el volumen molar del disolvente. Como se observa en el recuadro superior derecho de la Figura 25, el programa indica la forma de los resultados

del cálculo de las componentes del parámetro de solubilidad del asfaltenos denotado como D , P , H . Se debe mencionar que la ilustración presentada en la Figura 25 corresponde a un cálculo modelo realizado para los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca realizado en otra investigación¹².

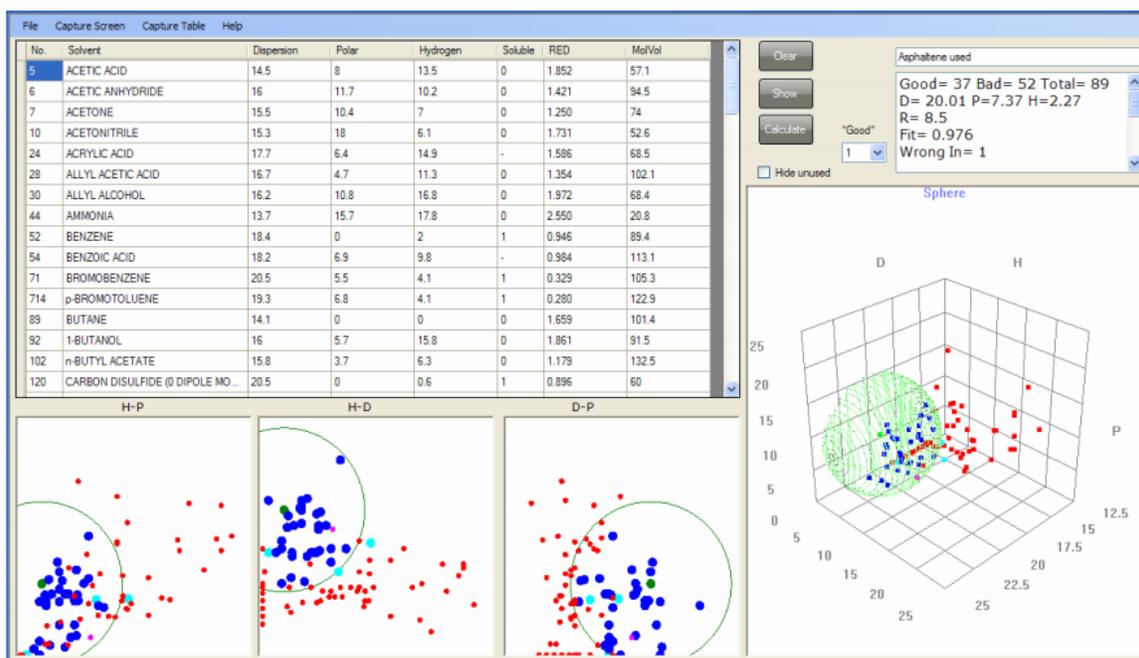


Figura 25. Cálculo modelo del parámetro de solubilidad mediante SPHERE para los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca¹²

En la parte inferior derecha de la figura mostrada, se puede observar la representación en tres dimensiones de las componentes del parámetro de solubilidad de los disolventes (D, P, H) en su interacción con el asfalteno correspondiente a un cálculo. La mayoría de los buenos disolventes se encuentran ubicados dentro de la esfera (puntos color azul) y la mayoría de los malos disolventes (puntos color rojo) se ubican fuera de la esfera.

Los valores de los parámetros de solubilidad para las muestras estudiadas (AsfB, A1, A2 y PM) obtenidos mediante este método se presentan en la Tabla 16. Los resultados muestran que la componente de puente de hidrógeno (δ_H), obtenida para el caso de la subfracción A1, dio los mayores valores (ver Tabla 16). Ello sugiere que una de las razones de su baja solubilidad en disolventes aromáticos es la formación de puente de hidrógeno entre moléculas de A1. Si bien es cierto, que la subfracción A2 pudiese también formar

puentes de hidrógeno consigo misma, tal capacidad es menor, según lo demuestran los valores de la correspondiente componente (δ_H). Resultados similares, relacionados al alto valor de δ_H se obtuvieron para los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca²³.

Tabla 16. Valores del parámetro de solubilidad para las muestras estudiadas (AsfB, A1,A2 y PPM).

<i>Muestra</i>	$\delta t(MPa)^{0.5}$			$R_0 (MPa^{0.5})$
	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	
Asfaltenos Boscán	19,9	7,3	4,0	8,2
Subfracción A1	19,6	7,4	8,5	6,2
Subfracción A2	20,1	7,9	4,1	8,3
Porfirina metálica	19,7	7,8	6,3	6,2
Asfaltenos Hamacas ^a	19,5	4,7	4,2	7,3
Resina Hamacas ^b	18,6	3,6	3,2	9,7

a, b: Datos tomados de Castro y col, para fines comparativos

La componente de dispersión del parámetro de solubilidad para los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2, no muestra diferencias significativas. Es necesario recordar que las fuerzas de dispersión son de origen electrónico (es función del número de átomos) y su movimiento crea dipolos atómicos fluctuantes, de tal forma que se generan campos eléctricos alternos que produce la atracción entre las moléculas, en este caso la interacción corresponde a las moléculas asfalteno-asfalteno, A1-A1 y A2-A2 (no de la interacción con los disolventes).

La comparación de los valores RED obtenidos para los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2 en 30 disolventes utilizados (ver anexo D, tabla completa de 61 disolventes), se muestran en la Tabla 17. Los valores RED para los asfaltenos se encuentran ordenados de forma creciente. En general, se observa que para todos los disolventes la subfracción A1 tiene valores más altos de RED que la subfracción A2 y asfaltenos, por consiguiente menor es su solubilidad. Son pocos los disolventes que presentan una interacción favorable con A1, resultado que coincide sin duda alguna con todos los estudios realizados a lo largo de los años sobre la solubilidad de dichas subfracciones, en donde A1 siempre ha presentado una baja solubilidad comparada con los asfaltenos y A2.

De acuerdo con la Tabla 17 los disolventes como nitrobenzono, 3-bromotolueno y o-diclorobenceno presentaron los valores de RED más bajos (RED: 0,16-0,16-0,23

respectivamente). Por otra lado, los alcoholes como etanol y metanol mostraron valores altos de RED (RED: 2,14-2,59), por lo que son considerados malos disolventes para disolver los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2.

Tabla 17. Comparación de los valores RED de los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2.

Nº	Solventes	RED asfB	RED A2	RED A1
1	Nitrobenceno	0,16	0,09	0,74
2	3-bromotolueno	0,16	0,23	0,74
3	o-diclorobenceno	0,23	0,31	0,89
4	3-clorotolueno	0,29	0,36	1,00
5	Quinolina	0,29	0,35	0,54
6	Piridina	0,37	0,36	0,56
7	3-fluorotolueno	0,41	0,47	1,14
8	1,2-diclorobutano	0,42	0,46	1,06
9	Diclorometano	0,50	0,55	0,69
10	1-bromonaftaleno	0,52	0,58	1,00
11	n-metil-2-pirrolidona	0,86	0,82	1,02
12	1-metilnaftaleno	0,88	0,93	1,12
13	Tolueno	0,89	0,97	1,55
14	Tetrahidrofurano	0,92	0,96	1,04
15	Cumeno	0,93	1,00	1,65
16	Xileno	0,96	1,03	1,54
17	Metiletilcetona	0,98	1,00	1,40
18	1,4-dioxano	1,08	1,13	1,19
19	Tetracloruro de carbono	1,11	1,18	1,87
20	Decalina	1,12	1,19	1,92
21	Acetona	1,20	1,20	1,52
22	Dimetilsulfoxido	1,39	1,33	1,55
23	Heptano	1,51	1,58	2,35
24	Hexano	1,59	1,65	2,43
25	Acetonitrilo	1,74	1,70	2,30
26	Ácido acético	1,76	1,76	1,92
27	Etanol	2,14	2,12	2,21
28	Dietilenglicol	2,26	2,23	2,36
29	Acetato de metilo	2,34	2,34	2,64
30	Metanol	2,59	2,56	2,82

En la Tabla 18, se representan los valores RED obtenidos tomando en cuenta las muestras estudiadas (AsfB, A1, A1 y PM) como soluto y disolvente. En primer lugar, se observa que al utilizar la porfirina metálica como soluto, esta tiene una mayor interacción con la subfracción A1 (RED: 0,10), en comparación con la subfracción A2 (RED: 0,30) y asfaltenos (RED: 0,30), el valor RED es menor para A1, lo que sugiere que la porfirina metálica tiene mayor afinidad por dicha fracción. Tomando en cuenta el valor RED, se puede asumir que las porfirinas metálicas (PPM) son solubles en los asfaltenos y las subfracciones. Así mismo, se observa que A2 es más soluble en los asfaltenos que A1 (valor RED), resultados que se ajustan con los obtenidos por Acevedo y col. en trabajos anteriores²³. Los valores correspondientes a las mezclas en donde PM es el soluto muestran que, su solubilidad en asfaltenos es mucho mayor que en resinas.

Las solubilidades mutuas descritas anteriormente, solo anticipan que los componentes serán o no miscibles entre sí. No obstante, se puede especular en cuanto a las razones de estos resultados, sobre todo en el caso de la porfirina metálica y las demás subfracciones. Al parecer la PM, por su carácter aplanado se ajustaría mejor a un agregado tipo A1 que en uno tipo A2. Además, el valor $RED < 1$, para el par A1-A2 anticipa valores de PS intermedios y la solubilidad de la mezcla en tolueno y otros disolventes donde A1 no se disuelve.

Tabla 18. Valores RED obtenidos para los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y sus respectivas subfracciones A1 y A2, así como también, el obtenido para las porfirinas metálicas.

<i>Soluto/Solvente</i>	<i>RED</i>
A1 / AsfB	0,73
A1/ A2	0,73
A2 / AsfB	0,09
PM / A1	0,10
PM/ A2	0,30
PM/ AsfB	0,30
PM/ AsfH ^a	0,61
PM / RH ^b	0,91

Una gráfica de los valores RED obtenidos para los asfaltenos del crudo Boscán en función de 30 disolventes ensayados se representan en la Figura 26. Se puede observar y también confirmar como se mencionó anteriormente que los valores RED en todos los casos son mayores para la subfracción A1 en comparación con la subfracción A2 y asfaltenos. No existen diferencias significativas en los valores RED obtenidos para A2 y los asfaltenos.

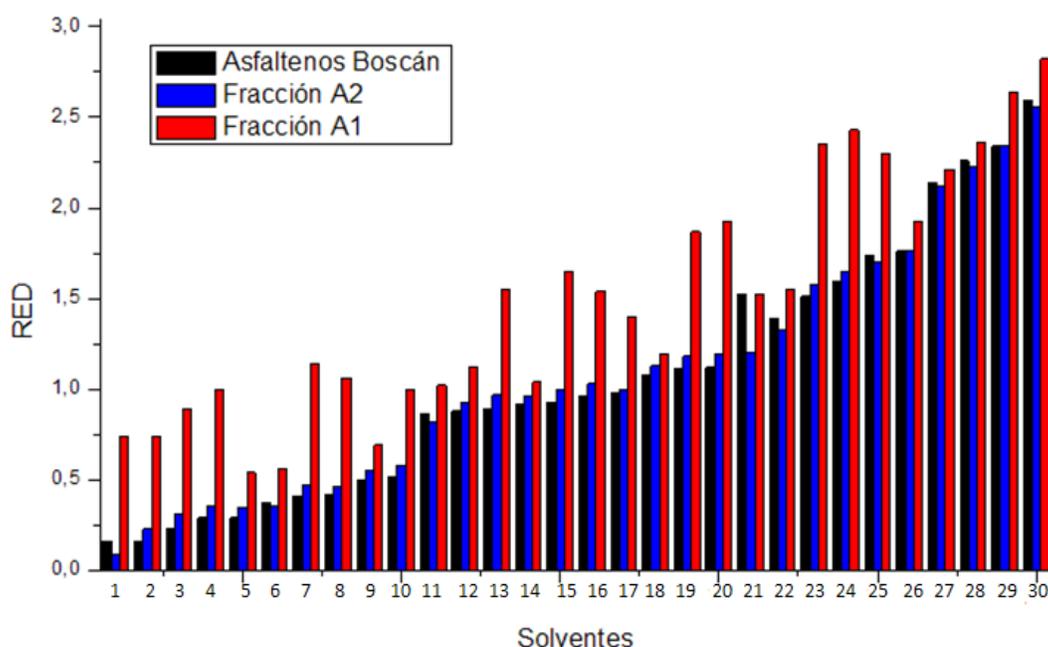


Figura 26. Comparación de los valores RED para las muestras de asfaltenos provenientes del crudo Boscán y subfracciones A1 y A2 ordenadas de manera decreciente de solubilidad en 30 solventes seleccionados.

1. Nitrobenceno, 2. 3-bromotolueno, 3. o-diclorobenceno, 4. 3-clorotolueno, 5. Quinolina, 6. Piridina, 7. 3-fluorotolueno, 8. 1,2-diclorobutano, 9. Diclorometano, 10. 1-bromonaftaleno, 11. N-metil-2-pirrolidona, 12. 1-metilnaftaleno, 13. Tolueno, 14. Tetrahidrofurano, 15. Cumeno, 16. Xileno, 17. Metiletilcetona, 18. 1,4-dioxano, 19. Tetracloruro de carbono, 20 decalina, 21. Acetona, 22. Dimetilsulfóxido, 23. Heptano, 24. Hexano, 25. Acetonitrilo, 26. Ácido acético, 27. Etanol, 28. Dietilenglicol, 29. Acetato de metilo, 30. Metanol.

De acuerdo con los resultados mostrados previamente, el parámetro de solubilidad es una propiedad de cada material y los valores obtenidos muestran que las solubilidades de los asfaltenos en disolventes comunes pueden ser estimadas en base a los valores de RED.

Los cálculos lograron estimar la baja solubilidad de la subfracción A1 en 55 disolventes de los 61 ensayados, el comportamiento mostrado es independiente del disolvente empleado, por lo cual debe ser asociado a una propiedad fisicoquímica o estructural de las moléculas tipo A1 en comparación con las moléculas de los asfaltenos y la subfracción A2, en particular en disolventes aromáticos donde A2 y los asfaltenos se disolvieron y A1 no lo hizo.

El valor RED está relacionado con los parámetros de solubilidad del soluto (AsfB, A1 y A2) y del disolvente, solo estos valores pueden ser usados razonablemente como criterios de solubilidad, resultados que se demuestran en los diferentes ejemplos considerados en la Tabla 17, 18 y en la Figura 26, descritos anteriormente.

En la Tabla 16, se muestra que la componente del parámetro de solubilidad de puente de hidrógeno (δ_H) obtenida para el caso de la subfracción A1, arroja un valor mayor en comparación con los asfaltenos y la subfracción A2. Los resultados sugieren que una de las razones de su baja solubilidad en disolventes aromáticos es la formación de puente de hidrógeno entre moléculas de A1.

Tanto el presente análisis elemental obtenido en el presente trabajo (Tabla 11), como otros ya reportados²³ indican que el contenido de nitrógeno y oxígeno de ambas fracciones es similar; ello es consistente con los valores similares de la componente δ_p . Es posible, que en las moléculas de la subfracción A2, los correspondientes átomos de oxígeno, nitrógeno o ambos no sean accesibles al puente de hidrógeno debido a factores estructurales que presenta dicha subfracción.

A modo de ilustración, consideremos la Figura 27, en donde se ha representado el puente de hidrógeno entre PNF y piridina, Ilustración realizada por Sócrates Acevedo en trabajos no publicados. La geometría de ese complejo se ha calculado usando el programa semiempírico Mopac⁴², aparentemente, si una geometría similar o cercana a la mostrada en la Figura 27 no se puede alcanzar, el complejo no se formaría y tal sería entonces el origen de la separación de A1 y A2. Por otra parte, la precipitación del complejo tiene su origen en el alto momento dipolar, que en este caso es de 9D y lo suficientemente grande para promover su precipitación. Los momentos dipolares de la piridina y el PNF son cerca de 2 y de 5 D respectivamente.

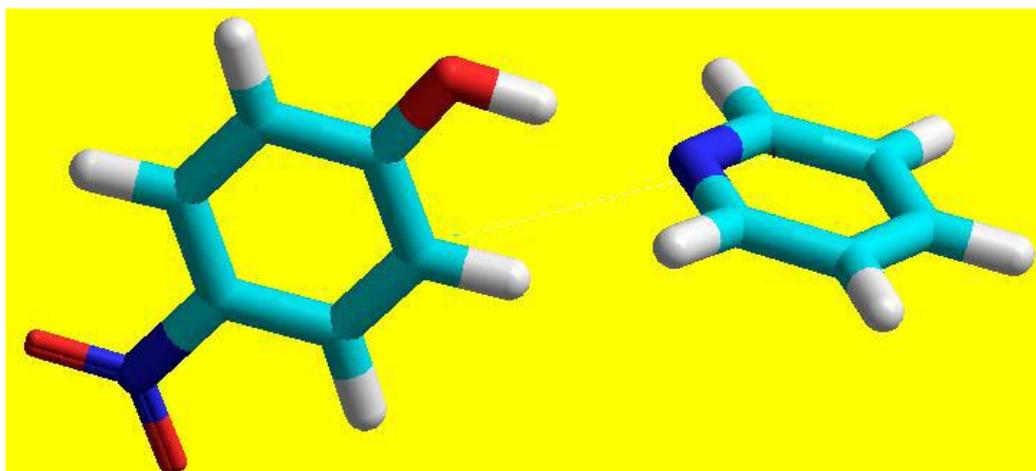


Figura 27. Complejo de puente de hidrógeno formado entre PNF y piridina

Se debe tener en cuenta que en la Figura 27, el plano donde se encuentra la molécula de piridina está a 90 ° del plano ocupado por el PNF y que los átomos que forman el puente de hidrógeno se hallan sobre una recta común. Si por razones estructurales, la geometría mostrada no puede alcanzarse, el complejo no se forma y en principio tal sería la diferencia entre A1 y A2.

La Figura 27 sugiere que además de las interacciones de puente de hidrógeno, deben estar presentes interacciones adicionales que justifiquen la diferencia espectral observada. Es probable que tales interacciones se establezcan una vez que el puente de hidrogeno (PHD) se haya formado; por ejemplo, interacciones entre dos pares de complejos PDH.

Otros Investigadores han empleado el método aplicado en este trabajo (HSP) para realizar la estimación de los parámetros de solubilidad de los asfaltenos, tal es el caso de Takashi³⁶, Redelius²⁶ y Acevedo²³. Los resultados obtenidos por cada investigador se indican en la Tabla 19, al igual que los obtenidos en este trabajo.

Tabla 19. Tabla comparativa de las componentes del parámetro de solubilidad obtenidas empleando los HSP.

<i>Obtenidos por:</i>	<i>Parámetro de solubilidad (MPa^{0.5})</i>			
	δ_D	δ_P	δ_H	R_0
Redelius ²⁶	19,6	3,4	4,4	5,76
Acevedo y col. ²³	19,5	4,7	4,9	7,3
Takashi y col. ³⁶	19,1	4,2	4,4	6,1
	19,4	3,4	4,2	4,4
Presente trabajo	19,9	7,3	4,0	8,2

La similitud de estos resultados, obtenidos en distintos laboratorios es un aval para el método empleado. Las variaciones en el valor de R_0 están relacionadas al programa específico usado y no tienen impacto en los PS o en los valores RED.

Como es bien conocido, la agregación de los asfaltenos depende de sus propiedades estructurales, es decir, del número de anillos que lo conforman, así como el número de cadenas alifáticas, sustitución y sus grupos funcionales polares, por lo tanto, el comportamiento de agregación de los asfaltenos cambia con la variación del lugar de producción.

El HSP de los asfaltenos extraídos de bitúmenes producidos en diferentes regiones tiende a variar, razón por la cual existen ciertas diferencias en los parámetros de solubilidad reportados por los autores y los obtenidos en el presente trabajo (Tabla 19). Sin embargo, los valores siguen la misma tendencia, donde la componente de mayor valor es la de dispersión, seguido por la componente de puente de hidrógeno y por último la componente polar^{36, 26, 23}.

En cuanto a las subfracciones A1 y A2, Acevedo y col.⁴³ han publicado estimaciones de parámetros de solubilidad a partir de modelos estructurales propuestos. Debido a que los métodos usados para obtener los PS fueron muy diferentes no pueden ser comparados cuantitativamente. No obstante, la tendencia obtenida es la misma, en donde la subfracción A1 presentó el mayor parámetro de solubilidad seguida de A2, por lo que la interpretación discutida previamente se mantiene. En el año 2010, el mismo autor reporta

valores del parámetro de solubilidad²³ utilizando el método de Hansen (HSP) para los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca y sus respectivas subfracciones. Trabajo que si puede ser comparado con el presente estudio.

En la Tabla 20 se agrupan los valores reportados por Acevedo y col.²³ juntos con los valores obtenidos en nuestra investigación. El resultado de mayor relevancia en ambos trabajos es que la componente del puente de hidrógeno que se obtuvo en los dos casos, es mayor para la subfracción A1 en comparación con A2 y los asfaltenos.

Tabla 20. Tabla comparativa de las componentes del parámetro de solubilidad obtenidos empleando los HSP para las subfracciones A1 y A2.

<i>Obtenidos por:</i>	<i>Parámetro de solubilidad (MPa^{0.5})</i>			
	<i>Muestra</i>	δ_D	δ_P	δ_H
Acevedo y col.²³	AsfH	19,5	4,7	4,9
	A1	20,9	5,6	6,8
	A2	19,6	5,8	4,4
Presente trabajo	AsfB	19,9	7,3	4,0
	A1	19,9	7,4	8,5
	A2	20,1	7,9	4,1

La gran diferencia observada en ambos trabajos hace confirmar y corroborar el resultado propuesto por Acevedo y col.²³. La discrepancia mostrada se atribuye a la formación de enlaces tipo puente de hidrogeno por parte de la subfracción A1, que tiene átomos disponibles y la geometría adecuada para que exista la formación de este tipo de enlace (puente de hidrógeno). La geometría obtenida es gracias al modelo de la subfracción A1, la cual pertenece a una estructura cíclica y rígida que tiene mayor energía de interacción con otra molécula del mismo tipo. La subfracción A2 por su parte, puede tener átomos que permitan la formación de enlace tipo puente de hidrogeno, sin embargo, debido a la menor capacidad de apilamiento de dicha subfracción, se presumen que la geometría no lo permite, disminuyendo así su capacidad de formar enlaces tipo puente de hidrógeno y también su capacidad de asociarse con otra molécula, en consecuencia su tendencia a formar agregados es menor.

Se debe resaltar, que la responsabilidad de que la subfracción A1 sea poco soluble, no es la formación de enlaces puente de hidrógeno, se debe el aumento del momento dipolar

que ocurre como consecuencia de la formación del enlace puente de hidrogeno explicado anteriormente (Figura 27).

Los resultados obtenidos derivados del análisis elemental para los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2 también ratifican la conclusión principal obtenida en este capítulo. La baja relación de H/C obtenida para la subfracción A1, muestra que es menos aromática, tiene cadenas alifáticas que no son encontradas en la subfracción A2. Las diferencias son suficientemente grandes para postular la presencia de anillos alifáticos presentes en A1 y ausentes en A2, que conducen a moléculas de mayor rigidez en el primer caso. Los parámetros de solubilidad obtenidos en este trabajo son coherentes con las hipótesis estructurales relativas a las subfracciones A1 y A2, en donde A1, resultó con la mayor energía cohesiva.

Rogel y col.³⁵ demostraron que existe una relación lineal entre la relación H/C y el parámetro de solubilidad promedio. Mientras menor es el contenido de hidrógeno mayor el parámetro de solubilidad, en consecuencia, mayor es la probabilidad de tener problemas de inestabilidad. El análisis precedente es consistente al obtenido en el presente estudio.

Por último, para comprender mejor los resultados del presente estudio, el investigador Acevedo, usando trabajos no publicados, consideró el modelo de agregado ilustrado en la Figura 28, el cual fue obtenido utilizando pares ácidos-básicos contruidos con quinolina y 2-naftol (Figura 28). La geometría del modelo se construyó usando el método MOPAC PM6, el cual es un método semiempírico de mecánica cuántica de uso muy extendido⁴². En particular, es sumamente útil para la estimación de momentos dipolares y enlaces de hidrógeno.

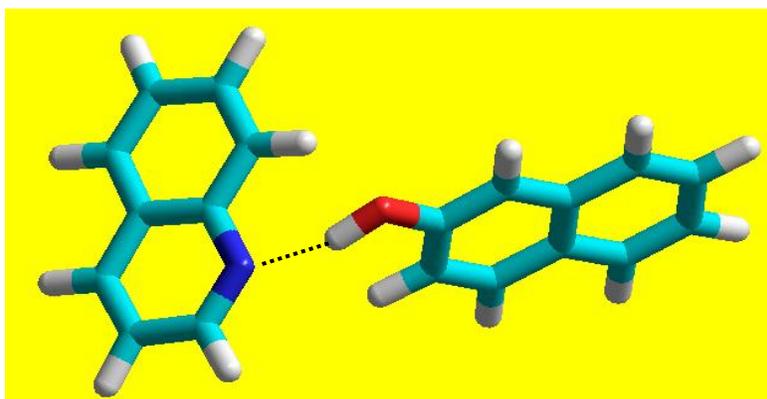


Figura 28. Geometría de enlace de hidrógeno correspondiente al par ácido-base 2-naftol-quinoleína. Calculada usando PM6; MD = 4.594 D; energía de formación del EDH = -5.2072 Kcal por mol del par

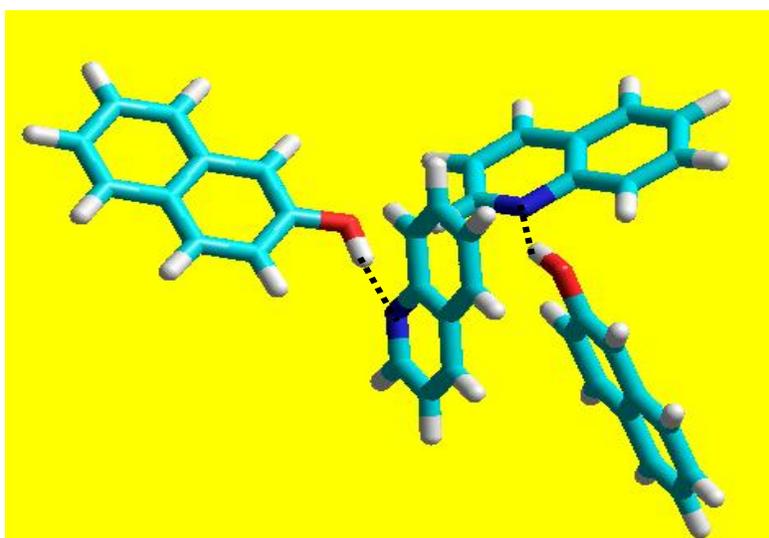


Figura 29. Modelo para ilustrar la agregación del par ácido-base de la figura 17 donde se resaltan los enlaces de hidrógeno; calculado usando PM6 con MD = 3.99 D y una energía de formación de -4.8 Kcal/mol

Como se indica en la Figura 28, la energía de formación del par ácido-base mediante la formación de puente de hidrógeno, no solo es favorable sino que además crea un momento dipolar significativo que propicia su acoplamiento con otro par ácido-base dando lugar al multimero de la Figura 29, con una energía de formación muy favorable. Estos modelos ilustran la acción concertada de los enlaces puente de hidrógeno. Tanto la quinolina como el 2-naftol poseen momentos dipolares relativamente pequeños, cercanos

a 2D, lejos de los reportados por los asfaltenos (entre 4 y 7 D) ⁴⁴, de modo que por sí solos esos modelos tendrían una interacción dipolar pequeña y serían poco representativo. La formación de puente de hidrógeno incrementa el momento dipolar y la tendencia a la asociación ⁴⁴.

Aunque estos modelos son simples y en el mejor de los casos representarían modelos de fragmentos moleculares, no obstante, se presentan para ilustrar las ideas fundamentales obtenidas por la línea de investigación, enmarcada en el presente trabajo.

- ✓ En primer lugar, la acción concertada mencionada, puede conducir a energías de formación negativas de decenas de kilocalorías, como ha sido estimado recientemente para la formación de octímeros ⁴³. La completa ruptura de esos multímeros, por parte de cualquier disolvente, sería difícil o imposible, lo que justifica la agregación en cualquier disolvente.
- ✓ La formación de enlaces de hidrógeno dependerá de la geometría o factores estructurales. Allí, además de la diferencia en insaturaciones, pudiera estar presente el origen de la diferencia de solubilidad de A1 y A2.

La información obtenida de parámetros de solubilidad, da evidencia de una diferencia muy significativa en la mayor probabilidad de la subfracción A1 en formar puente de hidrógeno entre sí, lo que es consistente con su menor solubilidad comparada con la de los asfaltenos y la subfracción A2. Es decir, A1 está comprometida formando enlaces tipo puente de hidrogeno, difícil de romper, razón por la cual no se solubiliza en los disolventes aromáticos, interacciona fácilmente con una molécula de su mismo tipo (A1-A1), en donde tiene, mayor energía de interacción en comparación con la interacción con el disolvente, favoreciendo así su tendencia asociarse y formar agregados. Por el contrario la subfracción A2 y los asfaltenos (mezcla de A1 y A2) son capaces de interaccionar con los disolventes aromáticos. Razón suficiente para explicar porque la baja solubilidad de la subfracción A1.

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante análisis elementales, los valores de las componentes del PS, resultados previos y cálculos moleculares semiempíricos obtenidos en el presente trabajo, así como también, con datos experimentales obtenidos por otros investigadores, se propone un mecanismo de agregación de asfaltenos tanto a escala nanoscópica como a escala microscópica. El mecanismo de agregación se refiere a la existencia de formación de puentes de hidrógeno

entre moléculas de asfaltenos que conduce a valores relativamente altos de momento dipolar que operando conjuntamente con las fuerzas de dispersión llevan a la formación de agregados.

De esta manera, la afinidad o solubilidad mutua medidas en términos del parámetro RED existente entre A1 y A2 ($RED=0,73$), mayor o comparable con aquella entre A2 y el medio, permite que A2 se incorpore al agregado y lo mantenga en disolución. En el crudo el agregado incorpora otros componentes con valores consistentes de RED, tales como resinas y porfirinas metálicas. El coloide formado es así de carácter liofílico y será estable mientras se mantengan las condiciones bajo las cuales se formó.

A muy bajas concentraciones de asfaltenos y en un disolvente como tolueno se formarán nanoagregados promovidos por A1 con cantidades suficientes de A2 para mantenerlo en disolución. El comportamiento de solubilidad de A1 es similar al de un surfactante, con un punto crítico de agregación, donde a concentraciones superiores a la crítica la concentración libre de A1 es muy pequeña, mientras que las de A2 depende de la concentración total de asfaltenos.

I.5.-CONCLUSIONES

- ✓ Las diferentes técnicas aplicadas como análisis elemental, infrarrojo y análisis termogravimétrico a las subfracciones A1 y A2, demostraron que no existen diferencias significativas atribuibles al método optimizado en el presente trabajo.
- ✓ La optimización del método p-nitrofenol se logró realizar con éxito, obteniendo un alto porcentaje de rendimiento (97%) y disminuyendo el tiempo de fraccionamiento de los asfaltenos en sus dos subfracciones A1 y A2.
- ✓ El método Sphere, permitió determinar los parámetros de solubilidad de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y subfracciones A1 y A2. Los valores del parámetro de solubilidad obtenidos para las muestras en estudio fueron: *Asfaltenos* ($\delta_D:19,9-\delta_P:7,3-\delta_H:4,0$), *fracción A1*: ($\delta_D:19,9-\delta_P:7,4-\delta_H:8,5$) y *fracción A2*: ($\delta_D:20,1-\delta_P:7,9-\delta_H:4,1$) y *PPM*: ($\delta_D:19,7-\delta_P:7,8-\delta_H:6,3$) en $MPa^{1/2}$
- ✓ Se demostró que el valor de RED es el mejor parámetro para el estudio de la interacción o afinidad entre los asfaltenos y las subfracciones con disolventes u otras muestras.
- ✓ El alto valor de la componente de puente de hidrógeno en la fracción A1 permite concluir que esta fracción tiene más probabilidad de formar puente de hidrogeno, en comparación con la fracción A2. Siendo esta capacidad la responsable de la diferencia de solubilidad entre ambas fracciones
- ✓ Se demostró que la subfracción A1 posee una menor relación H/C en comparación con los asfaltenos y la subfracción A2 del crudo Boscán. Valores similares se obtuvieron con las mismas muestras (AsfB, A1 y A2) provenientes del crudo Hamaca, Cerro Negro y Furrial. Resultados consistentes con una estructura molecular para la subfracción A1 que contienen mayor cantidad de anillos alifáticos.
- ✓ Los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico demuestran que existe una diferencia estructural en cuanto a las subfracciones A1 y A2. Así, como también, se demostró que los CA son subfracciones que no corresponden a los asfaltenos ni a las resinas.

- ✓ Les différentes techniques de caractérisation telles que l'analyse élémentaire, l'infrarouge et la thermogravimétrie appliquées aux sous-fractions A1 et A2 n'ont pas montré de différences significatives attribuables à la méthode optimisée de fractionnement mise au point dans le présent travail
- ✓ L'optimisation de l'extraction au p-nitrophénol (PNF) a été réalisée avec succès, avec l'obtention d'un rendement global élevé (97%) et la diminution du temps de fractionnement des asphaltènes en ses deux sous-fractions A1 et A2.
- ✓ La méthode développée par Hansen a permis de déterminer les paramètres de solubilité des asphaltènes provenant du pétrole brut Boscán et de ses sous-fractions. Les valeurs des paramètres de solubilité pour les échantillons étudiés sont les suivants: *Asphaltènes* ($\delta_D:19,9-\delta_P:7,3-\delta_H:4,0$), *fraction A1*: ($\delta_D:19,9-\delta_P:7,4-\delta_H:8,5$), *fraction A2*: ($\delta_D:20,1-\delta_P:7,9-\delta_H:4,1$) et *PPM*: ($\delta_D:19,7-\delta_P:7,8-\delta_H:6,3$) en $MPa^{1/2}$
- ✓ Nous avons montré que le paramètre RED (différence d'énergie relative) est le meilleur critère pour l'étude de l'interaction ou de l'affinité entre les asphaltènes et ses sous-fractions avec les dispersants ou autres composés. Par exemple un RED inférieur à 1 indique que le solvant peut dissoudre l'asphaltène ou la sous fraction considérée et inversement pour un RED supérieur à 1
- ✓ La valeur élevée de la composante des liaisons d'hydrogène de la fraction A1 permet de conclure que celle-ci présente une probabilité plus grande de former des liaisons hydrogène que celle de la fraction A2. Cette caractéristique est la responsable de la différence de solubilité de ces deux fractions.
- ✓ La sous-fraction A1 possède un rapport H/C inférieur à celui observé dans les asphaltènes et la sous-fraction A2 du brut Boscán. Des valeurs similaires ont été obtenues avec les mêmes échantillons (AsfB, A1, A2) provenant du pétrole brut Hamaca, Cerro Negro et Furrial. Ces résultats sont consistants avec une structure moléculaire comportant plus de cycles aliphatiques pour la sous-fraction A1.
- ✓ Les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique montrent l'existence d'une différence structurale entre les sous-fractions A1 et A2. Par ailleurs, nous avons confirmé que les CP ne correspondent ni à des asphaltènes ni à des résines.

CAPÍTULO II.

ESTUDIO DE LOS TIPOS DE INTERACCIONES ENTRE LAS PORFIRINAS METÁLICAS Y LOS ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN Y LAS SUBFRACCIONES A1, A2 Y CA

CAPITULO II

II.1.-RESUMEN

La agregación de los asfaltenos es una propiedad sumamente interesante de estas muestras, debido al impacto negativo que tiene tanto en la caracterización de la muestra como en los fenómenos relacionados a la floculación de coloides y sedimentación. Por esta razón, numerosas investigaciones se realizan en la actualidad para solventar los problemas que ocasionan. A pesar de la severidad de los problemas y de los numerosos años de investigación, la caracterización y la composición molecular de la fracción más pesada del crudo (asfaltenos) no está clara y los mecanismo a través de los cuales se forman los depósitos, así como el comportamiento fisicoquímico no están totalmente establecidos.

A través de la literatura se conoce que durante la formación del crudo, los agregados de asfaltenos tienen la capacidad de atrapar u ocluir moléculas de menor tamaño y cuya liberación dependerá de la disociación parcial o total del agregado de asfaltenos. Tal disociación, es difícil de romper y por ello los compuestos atrapados o moléculas huéspedes quedan retenidas en el coloide. Entre estos compuestos atrapados (CA) se pueden encontrar parafinas, petroporfirinas metálicas, resinas, entre otros.

En el caso de las petroporfirinas metálica (PPM) de vanadilo y níquel es emblemático en cuanto a su abundancia en los asfaltenos. Lo explicado anteriormente es consistente con las enormes dificultades encontradas para extraerlas de los asfaltenos y las subfracciones.

Las muestras (AsfB, A1 y A2) fueron analizadas empleando la técnica de cromatografía de permeabilidad de gel combinada a un espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP-MS). La idea fue comparar y estudiar los perfiles cromatográficos obtenidos mediante la técnica, con el fin de investigar mecanismos de captura de las PPM, por parte de los asfaltenos.

Los perfiles obtenidos con el detector de azufre para las muestras (AsfB, A1 y A2) fueron comparados con los perfiles de vanadio y níquel. El resultado obtenido condujo a diferencias significativas para los perfiles de vanadio, mientras que para los perfiles de níquel no mostraron mayores diferencias (ambos respecto al perfil correspondiente a azufre). En el caso de las PPM de vanadilo, un porcentaje pequeño, pero significativo, está como porfirina libre o débilmente asociada a los asfaltenos. Por conveniencia del presente

estudio, definimos la constante K_{pi} aquella que mide la partición de la PPM de vanadilo entre el coloide de asfaltenos y el medio. Un alto o bajo valor de K_{pi} indica que la correspondiente PPM está fuertemente o débilmente atada al coloide de asfalteno.

Por otro lado, los resultados mostraron que una parte (>70%) de las PPM de vanadilo presentes se mantuvo en el perfil de los asfaltenos (se reparte con altos valores de K_{pi}), es decir, se encuentra fuertemente atada al coloide de asfalteno. Para el caso de PPM de níquel prácticamente toda (>95%) se mantuvo en el perfil de los asfaltenos. Resultados similares se obtuvieron comparando los perfiles normalizados de azufre, vanadio y níquel para las subfracciones A1 y A2.

En particular, se espera que cuando una disolución de asfaltenos es calentada a alta temperatura, digamos 200°C, el agregado de asfalteno o bien no se disocie o lo haga muy poco. Por esta razón, se realizó también una comparación de los perfiles normalizados (azufre, vanadio y níquel) obtenidos para muestras originales (AsfB, A1 y A2) y para las mismas muestras pero calentadas a 200°C en una ampolla de vidrio por un período de tiempo prolongado (12 horas). Para las PPM de vanadilo los resultados sugieren que luego de enfriar a temperatura ambiente, la cantidad relativa de PPM solubilizada en el coloide aumentó. Para el caso de las PPM de níquel el citado calentamiento no condujo a cambios significativos.

Puesto que en un principio la disociación de la PPM requiere que la disociación de los agregados de asfaltenos, la constante de partición de la PPM o K_{pi} , debe ser una medida de la constante de agregación de los asfaltenos K_{agr} . Ello en el caso donde toda la PPM esta en equilibrio con el agregado. Este argumento, aunado a la pronta agregación de los asfaltenos, cercana a 100 mg L⁻¹, a información de la masa molar de los asfaltenos en THF y a modelos matemáticos de agregación, tomados ambos de la literatura, permitió la estimación del número de agregación $n=6$ y de la constante de agregación de los asfaltenos cercano a 1017, equivalente a un $\Delta G_{agr}^{\circ}/RT=-40\text{Kcal mol de agregado}$ o cercano a 7 Kcal ($\Delta G_{agr}^{\circ}/nRT=-7\text{Kcal}$) por mol de soluto. El valor de K_{pi} , calculado con el modelo (cercano a 12%), fue prácticamente igual al medido (cercano a 13%) mediante la comparación de los perfiles de GPC observados con detectores de azufre y vanadio.

L'agrégation des asphaltènes est une propriété essentielle de ce type d'échantillon. Les phénomènes de floculation et de sédimentation qui en résultent compliquent considérablement leur caractérisation physicochimique. C'est pourquoi, plusieurs études sont réalisées actuellement pour progresser dans cette caractérisation. En effet malgré de longues années de recherches et suite à la difficulté du problème, la caractérisation et la composition moléculaire de la fraction la plus lourde du pétrole brut, les asphaltènes, n'est toujours pas claire et leur comportement physico-chimique ainsi que les mécanismes de formation des dépôts, ne sont pas totalement établis.

Les données de la littérature montrent que dans le pétrole brut, les agrégats d'asphaltènes ont la capacité de piéger des molécules de taille inférieure dont la libération dépend de la dissociation partielle ou totale de l'agrégat asphalténique. Cette dissociation est difficile si bien que les composés piégés (CP) restent généralement retenus dans le colloïde. Parmi les composés piégés, nous pouvons citer entre autres des paraffines, des pétroporphyrines métalliques et des résines.

Les pétroporphyrines métalliques (PPM) de vanadium et de nickel se trouvent abondamment dans les asphaltènes. Les raisons évoquées précédemment expliquent les grandes difficultés de leur extraction des asphaltènes ou de leurs sous-fractions.

Les échantillons (AsfB, A1 et A2) ont été analysés en employant la technique de chromatographie de perméation de gel couplée à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (GPC-ICP-MS) ou à un détecteur de soufre. L'objectif de cette étude a été de comparer les profils chromatographiques obtenus afin d'identifier les mécanismes de capture des PPM par les asphaltènes.

Pour les échantillons (AsfB, A1 et A2), les profils obtenus avec le détecteur de soufre ont ainsi été comparés à ceux du vanadium et du nickel issus de l'ICP. On obtient des différences significatives dans le cas du vanadium, tandis que pour le nickel, des différences majeures n'ont pas été observées. En ce qui concerne les PPM de vanadium, un pourcentage faible, mais non négligeable est sous la forme de porphyrine libre ou faiblement liée aux asphaltènes, la majorité d'entre elles (plus de 70%) est fortement liée. Le rapport entre la concentration de PPM libre et sa concentration totale définit son coefficient de partage K_{pi} qui est une mesure de l'interaction entre la porphyrine et l'asphaltène. Une valeur faible ou élevée de cette constante indique que la PPM correspondante est respectivement fortement ou faiblement liée au colloïde. Dans le cas de la PPM de vanadium on obtient un coefficient de partage de 13%

La grande similitude des profils ICP et détecteur soufre des PPM de nickel suggère que la quasi-totalité est en forte interaction avec les asphaltènes (>95%). Des résultats similaires ont été obtenus en comparant les profils normalisés du soufre, vanadium et nickel pour les sous-fractions A1 et A2.

Nous avons également étudié l'influence du chauffage d'une solution d'asphaltènes à des températures élevées (200°C) sur les profils chromatographiques avec détection ICP et soufre, le résultat attendu est que l'agrégat asphalténique ne se dissocie presque pas ou pas du tout suite aux très fortes interactions asphaltène/asphaltène. Cette étude est basée sur le fait que le cycle thermique 25°C-200°C-25°C présente une hystérésis avec un temps de relaxation supérieur à 1H (durée du refroidissement et de l'analyse chromatographique). On procède ensuite à la comparaison des profils normalisés (soufre, vanadium, nickel) obtenus pour les échantillons originaux (AsfB, A1, A2) et pour les mêmes échantillons chauffés à 200°C dans une ampoule de verre pendant une période prolongée (12 heures). Pour les PPM de vanadium, les résultats suggèrent que, juste après le refroidissement, la quantité relative de PPM solubilisée dans le colloïde a augmenté car une quantité moindre de PPM de vanadium faiblement liée a été détectée. Dans le cas de PPM de nickel, le cycle thermique n'a pas conduit à des changements significatifs, le chauffage à 200°C étant insuffisant pour dissocier les agrégats asphalténiques et libérer ainsi les PPM de nickel fortement liées.

L'ensemble des résultats précédemment présentés est cohérent avec les valeurs de RED obtenues dans le chapitre 1 qui démontrait que les PPM sont dissoutes dans les asphaltènes et les sous fractions A1 et A2.

Sachant que la libération de la PPM nécessite la dissociation des agrégats d'asphaltènes, la constante de partage de la PPM (K_{pi}) doit être également une mesure de la constante d'agrégation des asphaltènes, K_{agr} , lorsque l'équilibre de la PPM avec l'agrégat est établi. Cette remarque associée aux données relatives à la masse molaire des asphaltènes obtenue en solvant THF et aux modèles mathématiques d'agrégation trouvés dans la littérature, a permis l'estimation du nombre d'agrégation ($n=6$) et de la constante d'agrégation des asphaltènes (proche de 1017), équivalent à un $\Delta G_{agr}^{\circ}/RT = -40$ Kcal/mol d'agrégat ou proche de 7 Kcal ($\Delta G_{agr}^{\circ}/nRT = -7$ Kcal) par mole de soluté. De plus la valeur de K_{pi} , calculée avec le modèle (environ 12%), est très proche de la valeur mesurée (~ 13%) obtenue à partir de la comparaison des profils GPS observés avec les détecteurs de soufre et ICP du vanadium.

II.2.-FUNDAMENTO TEÓRICO Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.2.1.-DETERMINACIÓN DE PORFIRINAS METÁLICAS (METALOPORFIRINAS) EN LOS ASFALTENOS Y LAS SUBFRACCIONES A1 Y A2

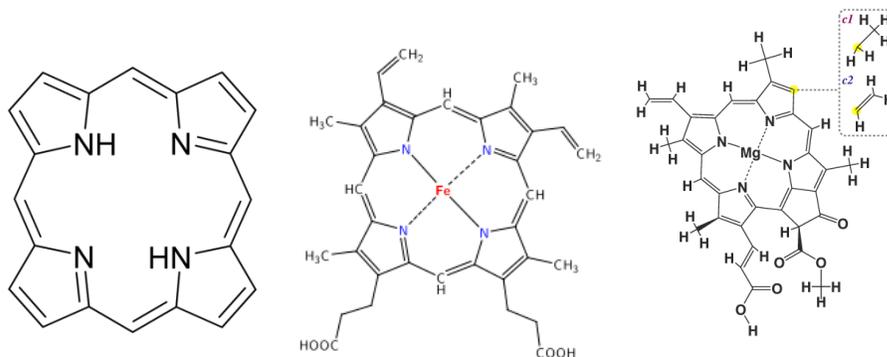
Desde hace 20 años, los métodos analíticos desarrollados para el conocimiento de las especies metálicas presentes en los asfaltenos son relativamente limitados. La razón principal de las limitaciones encontradas se debe a lo compleja que puede llegar a ser la muestra y la pobre definición de las especies presentes.

Los metales están presentes en concentraciones que van desde partes por billón (ppb) en los crudos livianos hasta un rango de partes por millón (ppm) en crudos pesados. Los más abundantes son el vanadio y el níquel con un rango de concentración entre 10 y 10^3 ppm^{45, 46, 47}. Otros elementos minoritarios pueden también encontrarse en formas de trazas, tales como Fe, Pb, Sn, Ag, Co, Cu, Mo, Ti y Zn, presentes en concentraciones de 1 a 50 ppm^{48,49}.

Estos metales, especialmente el níquel y vanadio, son a menudo utilizados por la industria petrolera como trazadores geoquímicos. Su radio isotópico es utilizado para correlacionar crudo-crudo, crudo-roca madre o para la identificación del ambiente deposicional de la roca madre, así como también para los estudios de la madurez termal del petróleo y sus niveles de biodegradación^{50, 51, 52, 53}. Sin embargo, el vanadio y níquel tienen un impacto negativo en las etapas de refinación del crudo, pues el vanadio y el níquel tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas del crudo y provocan el envenenamiento de catalizadores, así como corrosión de los equipos y las emisiones de partículas al medio ambiente e igualmente la contaminación de los productos relacionados con el petróleo. El gran impacto negativo de estos metales en el crudo y sus fracciones, han promovido un importante esfuerzo de investigación con el objetivo de elaborar métodos de separación de los contaminantes del crudo y sus derivados.

Las principales clases de especies metálicas analizadas en el crudo y sus fracciones son: i) las porfirinas metálicas, ampliamente estudiadas e identificadas; son complejos principalmente de níquel, vanadio e hierro, ii) los complejos no-porfirínicos que no han sido caracterizados y que aún son hipotéticos y iii) Sales de ácidos nafténicos que son principalmente complejos de calcio, magnesio, zinc y titanio. En nuestro caso nos hemos enfocado solamente en la primera especie metálica, por ser esta la que se encuentra de manera mayoritaria en el crudo y sus fracciones.

Los metales (V y Ni) que se encuentran en el crudo pueden estar asociados a compuestos orgánicos e inorgánicos. La primera forma orgánica identificada a la que están asociadas se conoce como porfirina. Estas son descritas como un complejo tetrapirrólico de vanadio (IV), hierro (II) y níquel (II) principalmente⁵¹, con estructura similar a la clorofila y grupo hemo (Figura 30).



(b)

Figura 30. Molécula de (a) porfirina, (b) grupo hemo y (c) clorofila

II.2.1.1.-Porfirinas metálicas (Metaloporfirinas)

El término metaloporfirinas o porfirinas metálicas se refiere a un complejo del metal con las porfirinas o moléculas heterocíclicas derivada de 4 anillos pirrólicos interconectados por su átomo de carbono α , vía enlaces $=CH-$. Las dos principales estructuras genéricas de porfirinas metálicas son mostradas en la Figura 31A. La aparición de estos complejos en el crudo fue reportado en 1934⁵⁴, su origen es la degradación de porfirinas relacionadas con las moléculas que poseen los organismos vivos, tales como hemo, porfirinas que contienen hierro; clorofila y bacterio-clorofila, porfirinas que contienen magnesio^{54, 55, 56} (Figura 31B). Durante el proceso de maduración del crudo la mayor parte del hierro y magnesio presentes originalmente son remplazados en su mayoría por el níquel II (Ni^{+2}) y óxido de vanadilo (VO^{+2})⁵¹. La estabilidad de los metales níquel y vanadio en el crudo, bitumen, aceites, entre otros, sugiere que se produce gracias a los complejos tetrapirrólicos. Ellos están concentrados en los complejos debido a su disponibilidad en los sistemas anaeróbicos, pequeños radios atómicos y favorables configuraciones de electrones⁵⁷.

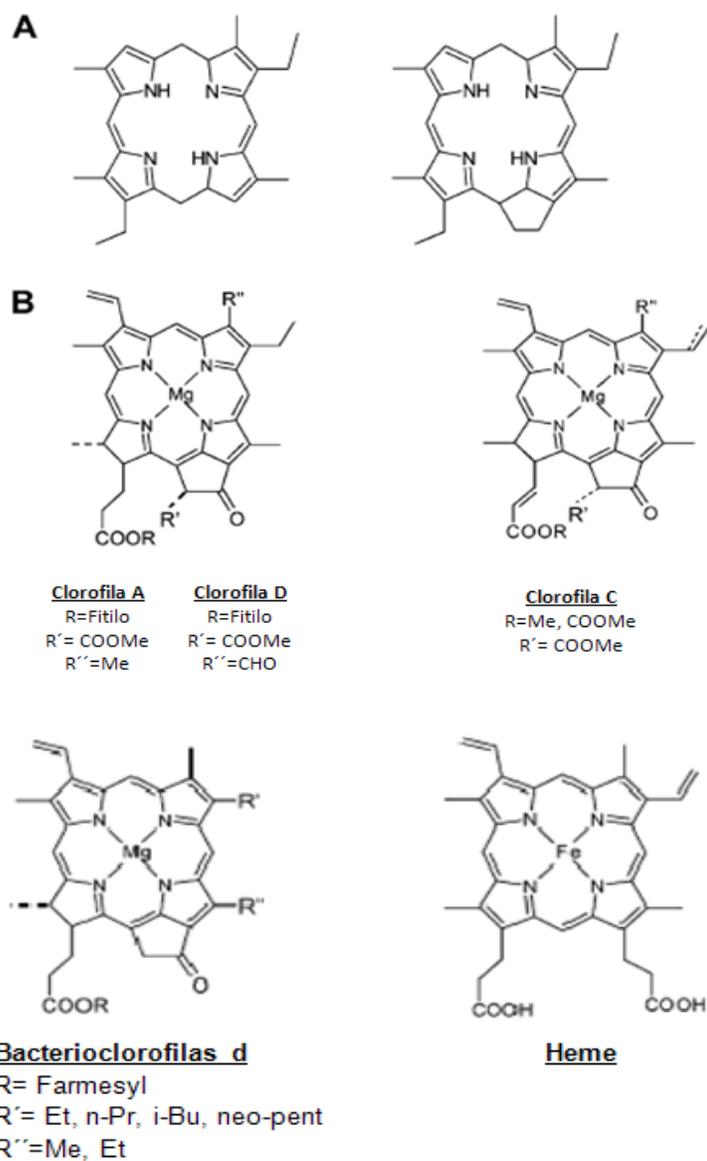


Figura 31. A: Principales estructuras genéricas de las porfirinas. B: Principales precursores biológicos de las porfirinas metálicas²⁰.

Más de 50 porfirinas de níquel y vanadio han sido identificadas en el crudo y sus fracciones. Ellas pertenecen principalmente a 6 clases:

- ✓ Etio y deoxifiloeritroetio porfirinas (DPED)
- ✓ Tetrahidrobenceno y tetrahidrobenceno-DPED

✓ Benzo y Benzo-DPED

Las diferentes clases de porfirinas metálicas las podemos observar en la Figura 32C.

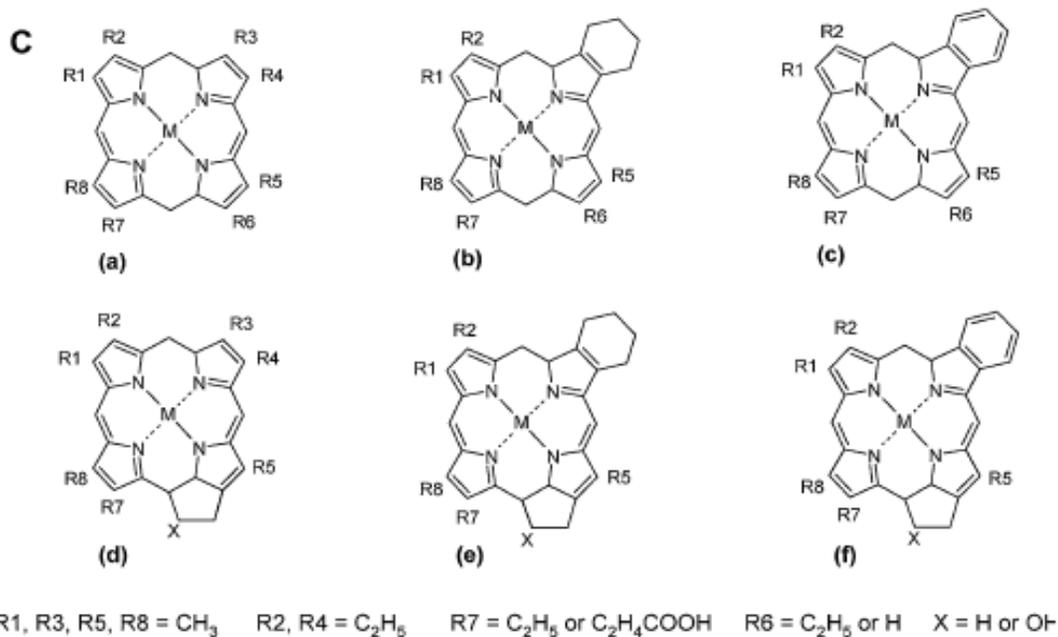


Figura 32. C: Algunas porfirinas metálicas de níquel y vanadio encontradas en el crudo. a)porfirina etio, b)porfirina tetrahidrobenceno, c)porfirina benzo, d) porfirina DPEP-5, e) porfirina tetrahidrobenzo-DPEP, f)porfirina benzo-DPEP²⁰

Numerosos estudios demuestran que las porfirinas metálicas se concentran en la fracción más pesada del crudo y en particular en la fracción de los asfaltenos^{58, 59}. La asociación que presentan los asfaltenos es muy probable que sea la razón principal de las grandes dificultades encontradas en la extracción de estos metales en los crudos y residuos.

Se han realizado estudios usando una variedad de métodos analíticos para determinar la forma molecular de los componentes de Ni y V presentes en estas fracciones, conocidas como asfaltenos.

Los complejos de vanadio presentes en el crudo y sus fracciones se encuentran en forma de porfirinas de vanadilo. En la Figura 33 se presentan algunas de las porfirinas de este metal que han sido identificadas. Se puede observar que el vanadio está coordinado con un átomo de oxígeno y con cuatro átomos de nitrógeno. Las porfirinas de vanadilo más

comunes son la forma ETIO (Figura 33b) y la forma DPEP (Figura 33d), otras formas de porfirinas de vanadilo también se pueden observar en la respectiva figura.

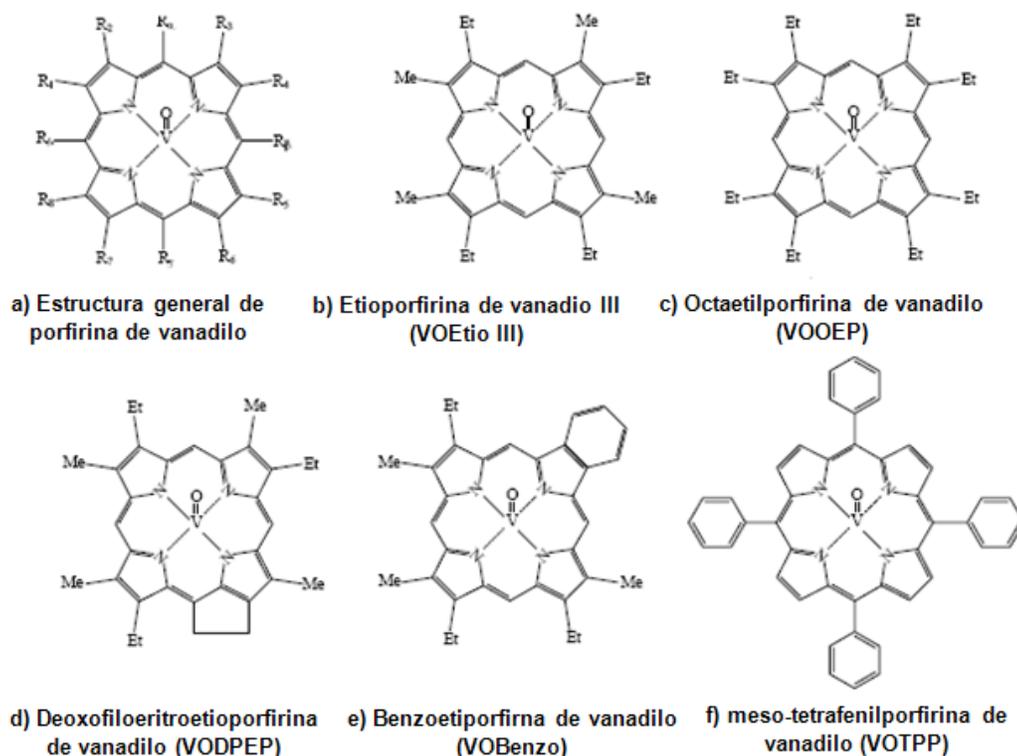


Figura 33. Porfirinas metálicas de vanadilo que han sido identificadas⁵⁸

Marcano y col.³⁷ determinaron la concentración de níquel y vanadio de diferentes muestras de asfaltenos provenientes de crudos venezolanos, estables e inestables y las subfracciones A1 y A2, para ellos las muestras se analizaron mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) y análisis elemental mediante combustión. Los análisis mostraron que la subfracción A1 concentra mayoritariamente los metales Ni y V, para todos los crudos analizados, estables (Hamaca y Carabobo) e inestable (Furrial y Monagas), resultado que se puede observar en la Tabla 21. En la Figura 34 se muestra el balance de masas de los metales obtenido por los investigadores usando la concentración de cada subfracción de los asfaltenos (A1 y A2). Los autores indican que el buen balance de masa obtenido muestra que los compuestos de Ni y V (porfirinicos o no porfirinicos) están fuertemente unidos a las moléculas que conforman el asfalteno y no son fácilmente removidos por los procesos de

fraccionamiento. Los autores atribuyen este comportamiento a la existencia de enlaces covalentes. De la misma forma, en la Figura 34 se representa la masa calculada de Ni y V, donde la subfracción A1 presenta alto contenido de los metales, específicamente en los crudos inestables, resultado que demuestra claramente una distribución preferencial del metal en la subfracción insoluble de los asfaltenos (A1). Esta diferencia es independiente de la relación A1/A2 de la muestra original, lo atribuyen a la estructura rígida de la subfracción A1, la cual está formada por un núcleo de anillos aromáticos y nafténicos conectados entre sí, a diferencia de la subfracción A2 la cual tiene una estructura tipo rosario.

Tabla 21. Análisis de Ni y V en los asfaltenos y sus respectivas subfracciones A1 y A2^{a37}

<i>Muestra de crudo</i>	<i>Asfaltenos</i>		<i>Subfracción A1</i>		<i>Subfracción A2</i>	
	<i>Ni (mg/kg)</i>	<i>V (mg/kg)</i>	<i>Ni (mg/kg)</i>	<i>V (mg/kg)</i>	<i>Ni (mg/kg)</i>	<i>V (mg/kg)</i>
Carabobo	442	2057	478	2190	310	1585
Hamaca	423	1934	447	2013	408	1917
Furrial	236	1220	292	1370	115	776
Monagas	253	1124	277	1200	156	802

a Resultado promedio de tres replicas con 4% de desviación estándar relativa

Tabla 22. Relación V/V+Ni de los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2^{a37}

<i>Muestra de crudo</i>	<i>Asfaltenos V/V+Ni</i>	<i>Subfracción A1 V/V+Ni</i>	<i>Subfracción A2 V/V+Ni</i>
Carabobo	0,823	0,821	0,836
Hamaca	0,821	0,818	0,824
Furrial	0,838	0,824	0,871
Monagas	0,816	0,813	0,837

a Resultado promedio de tres replicas con 4% de desviación estándar relativa

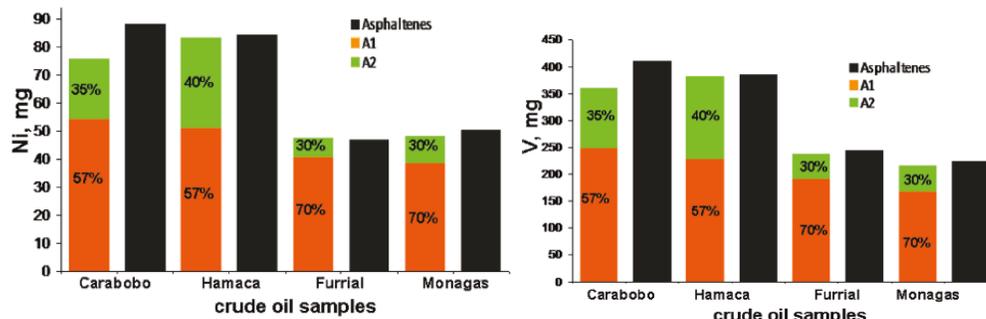


Figura 34. Distribución de Ni y V en las muestras de asfaltenos y las subfracciones A1 y A2³⁷.

La relación $V/V+Ni$ fue utilizada para comparar los tipos de compuestos metálicos presentes en los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2, una relación similar en ambas fracciones significaría que contienen especies metálicas similares. En la figura 35 se puede analizar la relación obtenida por los Marcano y col.³⁷ para los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 (ver valores en la Tabla 22). Se puede notar que A2 arroja una alta relación, principalmente en las muestras Furrial y Monagas (crudos inestables). Los investigadores concluyen que no solo la distribución del metal es preferencial sino que la estructura del metal es también diferente, es decir, A1 y A2 pueden presentar diferentes composiciones de compuestos metálicos (porfirinicos o no porfirinicos).

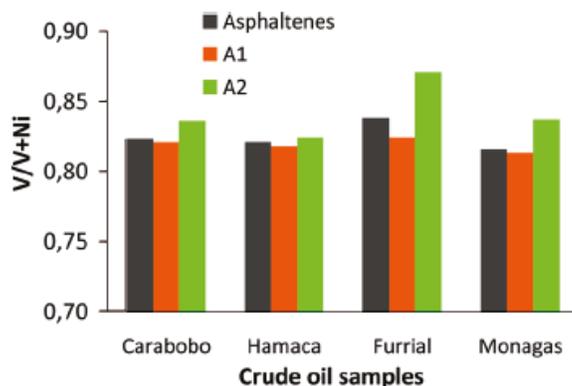


Figura 35. Relación $V/V+Ni$ para los asfaltenos y sus fracciones A1 y A2³⁷.

De esta manera los autores concluyen que la existencia de Ni y V en las subfracciones A1 y A2 demuestra la presencia de porfirinas atrapadas y compuestos no porfirinicos en los asfaltenos que no son fácilmente extraídos por el método de fraccionamiento. Las

conclusiones la justifican en base a las fuertes interacciones de enlaces covalentes entre las porfirinas y las moléculas de asfaltenos.

Se debe mencionar que alto contenido de metales en la subfracción A1 es coherente con el valor RED obtenido para la PPM-A1 descrito en el capítulo I, en donde el valor RED es mucho menor a 1 ($RED=0,10$), demostrando de esta manera una fuerte interacción entre la fracción A1 y la PPM (Ver Tabla 18, capítulo I).

Goulon y col.⁶⁰ estudiaron los espectros de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán mediante la técnica EXAFS/XANES, realizaron una comparación con los espectros de las porfirinas metálicas de vanadilo (oxovanadilo VO^{+2} y tiovanadilo VS^{+2}) y con los espectros de petroporfirinas auténticas extraídas de la muestra original del crudo. Los espectros de EXAFS y XANES de los asfaltenos en conjunto fueron completamente superpuestos sobre el espectro de VOOEP puro y las petroporfirinas auténticas en tolueno. El resultado indica que el vanadio dentro de esta fracción es de tipo oxidovanadilo coordinado por 4 átomos de nitrógeno, en otras palabras, el vanadio presente en los asfaltenos está enlazado a las porfirinas.

Castro y col.¹² utilizaron la técnica de espectroscopia Ultravioleta (UV-Vis) para estudiar los espectros de absorción UV-Vis de los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 en la región entre 200-700nm (Figura 36). Los autores muestran que la característica más resaltante de los espectros, es la banda Soret, la cual es atribuida a una absorción específica de las porfirinas. Esta banda posee una mayor intensidad en el caso de la subfracción A2, en comparación con los asfaltenos y la subfracción A1. Es importante mencionar que la banda Soret solo refleja una parte minoritaria del contenido total de metal. La presencia de esta banda en los espectros UV-Vis lleva a los autores a la cuantificación de níquel y vanadio en las muestras en estudiadas.

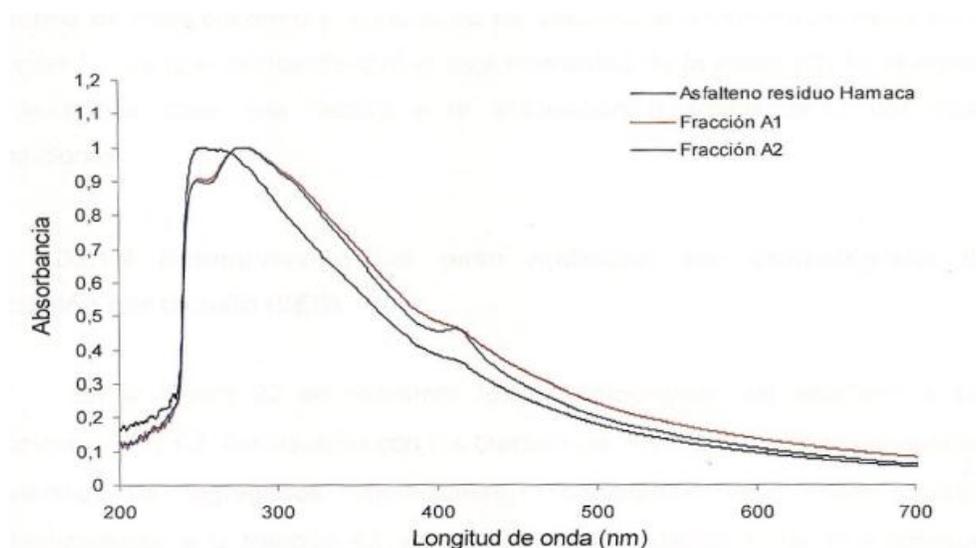


Figura 36. Espectros de absorción en el UV-Visible del asfaltenos del residuo Hamaca y sus fracciones A1 y A2¹²

En la Tabla 23 se presentan los resultados obtenidos por Castro y col.¹², en donde determinaron el contenido de metales de las subfracciones A1 y A2 mediante un espectrómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado, en la tabla se muestra que la subfracción A1 contiene mayor contenido de metales en comparación con los asfaltenos y la subfracción A2.

Tabla 23. Contenido de vanadio y níquel en el asfaltenos del residuo Hamaca 480°C y las subfracciones A1 y A2¹²

Metales y su balance			
	A1	A2	Asf
Vanadio (ppm)±5	2070	1778	1947
Níquel (ppm)±5	583	453	522

Nuevamente los resultados obtenidos por los investigadores son consistentes con los valores RED arrojados para A1-PPM del primer capítulo del presente trabajo (Tabla 18).

Una posible agregación entre modelos de asfaltenos y porfirinas metálicas (vanadilo y níquel) fue analizado por Yin y col.⁶¹ Los autores proponen dos modelos estructurales para los asfaltenos: uno está constituido por pequeñas cadenas alquílicas unidas a pequeños anillos aromáticos condensados (4,4'-Bis-(2-pyren-1-yl-ethyl)-[2,2']bipyridinyl)

abreviado como PBP y el otro modelo lo representan con un sistema largo de anillos aromáticos policondensados (hexa-peri-hexabenzocoronene, con una longitud= n -C₁₂H₂₅), abreviado HBC-C₁₂. En la Figura 37 se representan los dos modelos propuestos de asfaltenos y porfirinas metálicas.

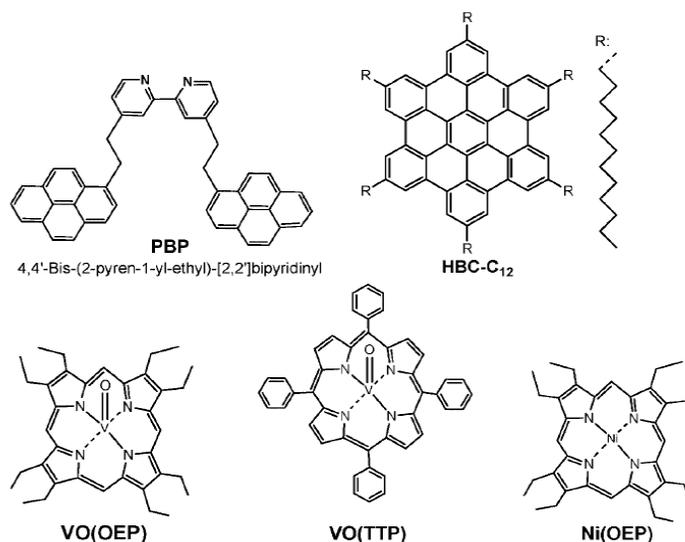


Figura 37. Modelos propuestos para los asfaltenos (parte superior) y los complejos de porfirinas metálicas utilizadas para el estudio (parte inferior)⁶¹

Yin y col. concluyen que ni la espectroscopia de UV-Vis ni la espectroscopia de fluorescencia detectaron interacción alguna entre las porfirinas metálicas y los grupos de anillos aromáticos en solución. La falta de enlace detectable entre las porfirinas y los modelos propuestos, sugieren que la asociación de la mayoría de las porfirinas metálicas de V y Ni con los asfaltenos puede ser debido a otra funcionalidad asociada al anillo de la porfirina, en lugar de interacciones favorables de enlace tipo π - π entre los anillos aromáticos y el núcleo de las porfirinas metálicas⁶¹.

Sin embargo, las interacciones intermoleculares no pueden ser descartadas debido a que la simulación experimental de la agregación de asfaltenos es poco probable. Se requiere de una mezcla de modelos capaces de imitar la formación de agregados en la mayoría de los disolventes.

Es de gran utilidad continuar con el estudio de las interacciones de las porfirinas metálicas con sistema de anillos aromáticos de diferentes tamaños, ya que estas interacciones nos podrían ayudar a elucidar la preferencia de enlace en las mezclas de asfaltenos y definir la

contribución de las porfirinas metálicas en los mecanismos de agregación de los asfaltenos.

Marshall y col.⁵⁹ usaron un espectrómetro de masas con fotoionización a presión atmosférica (APPI por sus siglas en inglés) conectado a un detector constituido por un ciclotrón de iones y resonancia con transformadas de Fourier (FT-ICR-MS por sus siglas en inglés). Identificaron una serie de porfirinas de vanadio (ETIO, DPEP) en crudos pesados provenientes de Sur de América. Los valores de masas molares reportados para estas porfirinas metálicas estuvieron en un rango de (473 a 697) g mol⁻¹ para ETIO y para DPEP el rango de masa molar fue de (485 a 723) g mol⁻¹. Ambas series poseen valores constantes de insaturaciones o equivalentes de dobles enlaces (EDE= 17 para ETIO; EDE=18 para DPEP).

Es de interés notar que esas porfirinas⁵⁹ poseen masas molares cercanas a las reportadas recientemente por los asfaltenos^{12, 62}. Por ejemplo, Castro¹² reporta DMM centradas alrededor de 500 Da. Ello sugiere que la captura eficaz de la porfirina, debe implicar la participación de un número de moléculas de asfaltenos lo suficientemente grande, para evitar o inhibir su contacto con el medio. Esas moléculas se unen entre ellas mediante una combinación eficaz (bajo valor de RED) de enlaces de dispersión, polares y puente de hidrógeno, se entenderá lo difícil que es disociar el agregado y liberar la porfirina.

II.2.2.-IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES METÁLICAS UTILIZANDO ICP-MS (ESPECTROSCOPIA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO)

En estos últimos años los investigadores se han visto inmersos en un sin fin de técnicas analíticas, unas nuevas, unas conocidas, otras modificadas. Todas ellas buscan mejorar y simplificar los métodos analíticos tradicionales para el estudio relacionado con la determinación de metales (Ni y V) en un muestra tan compleja como lo es el crudo, en particular su más difícil fracción, los asfaltenos. Se han realizado números trabajos relacionados con la determinación de metales (Ni y V) mediante el ICP-MS. Se ha tomado como opción válida el acoplamiento con diferentes técnicas, por ejemplo, GPC-ICP-MS, SEC-ICP-MS con el objetivo de proporcionar más información. En el dominio de la espectroscopia de masa elemental y el análisis de metales en estados trazas, el ICP-MS se revela como una herramienta útil y predilecta, por su gran sensibilidad con un límite de detección del orden de ppt y sus capacidades de análisis multielemental.

El rol básico del ICP es detectar y cuantificar los isotopos de elementos presente en la matriz de análisis. Las moléculas introducidas son atomizadas y los átomos son ionizados por un plasma de argón a 8000°C. Los diferentes tipos de isotopos de la muestra original pueden ser detectados por el analizador de masas según la relación m/z.

El ICP-MS mide la intensidad de cada isotopo seleccionado (51 para el vanadio, 58 o 60 para el níquel, por ejemplo), docenas de elementos pueden ser así analizados de forma simultánea. Esta técnica es hoy en día una herramienta esencial en el desarrollo de análisis de trazas y ultratrazas. Es una técnica multielemental, selectiva y sensible.

Un ICP-MS está compuesto de cuatro partes fundamentalmente:

- ✓ Puerto de inyección de la muestra
- ✓ Fuente de plasma ICP
- ✓ Interfase
- ✓ Filtro de masas / Detector

II.2.2.1.- Introducción de la muestra

La introducción de la muestra puede ser de forma gaseosa, líquida y raramente sólida acoplado con ablación láser. En forma gaseosa es desarrollada desde hace décadas por el acoplamiento entre la cromatografía gaseosa y el ICP-MS. La introducción de la muestra en estado líquido se hace a través de un nebulizador que crea un aerosol a partir de la solución líquida introducida. Este aerosol es conducido por un gas, que generalmente es argón, a través de la cámara de nebulización hasta el plasma. La cámara de nebulización tiene la función de inyectar una parte homogénea del aerosol creado por el nebulizador (aproximadamente 5%), el resto del aerosol formado es evacuado por un desagüe de desechos. Existen diferentes tipos de nebulizadores (concéntricos, flujo cruzado (cross-flow), en V) y diferentes tipos de cámaras de nebulización (Ciclónica, cámara de Scott). Estos nebulizadores y cámaras de nebulización son llamados “clásicos”, el disolvente fluye en el orden de 1 a 2 mL/min. En la Figura 38 se puede observar un esquema del micro nebulizador⁶³.

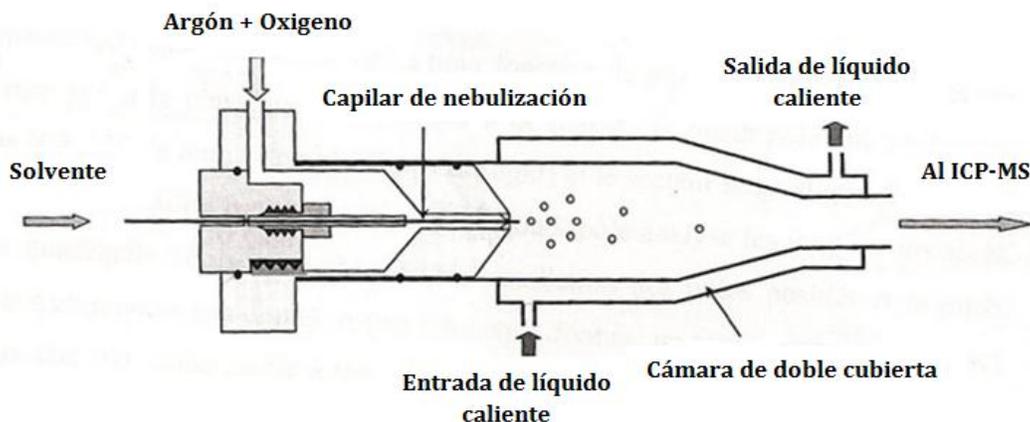


Figura 38. Esquema del micro nebulizador con inyección total de la muestra⁶³

II.2.2.2.-Interfase

El ICP es un plasma de argón creado en una antorcha de cuarzo. Este plasma está compuesto por átomos de argón ionizados a una temperatura de 8000 °C. Tiene la función de atomizar e ionizar las moléculas introducidas. Los iones así formados son iones elementales y monocargados. Sin embargo puede suceder, conforme la muestra es introducida en el plasma, que los iones doblemente cargados se formen o bien arreglos de iones poliatómicos de dos o más átomos. Estas especies indeseables pueden crear interferencias isobáricas o poliatómicas sobre los valores m/z medidos. La interfase está formada por dos conos y una lentilla iónica, la cual tiene como función refocalizar el haz de iones formados en el plasma y de transferir estos iones a un vacío necesario para transportarlos al espectrómetro de masa⁶⁴.

La interfase está compuesta por dos conos, el de muestreo y el skimmer que inyectan el flujo del plasma en la zona de vacío por medio de un vacío diferencial de presión atmosférica (760 Torr) donde se encuentra el plasma, hasta unos 2 Torr que existe en la zona entre conos. Este vacío es generado por medio de una bomba rotatoria. En la Figura 39 se puede observar en detalle la interfase.

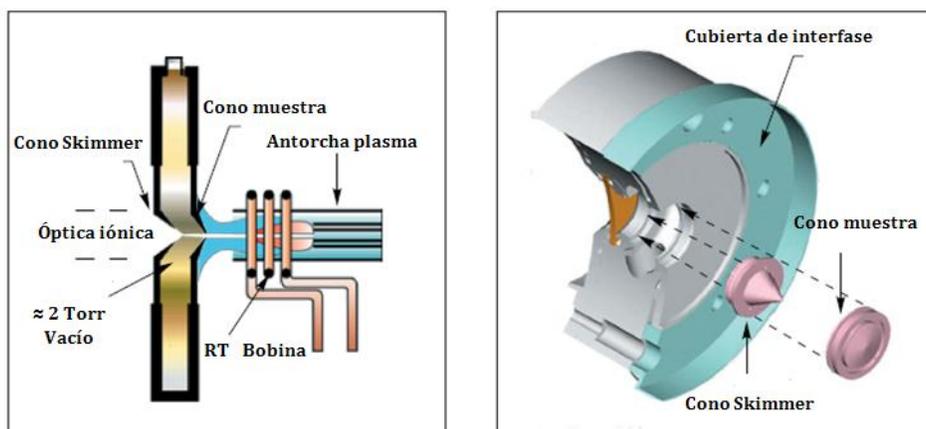


Figura 39. Detalle de la interfase de un ICP-MS⁶⁴

En el mercado hay diversas formas y estilos de conos, aunque el diseño básico no ha cambiado desde los modelos originales. Se utilizan diversos materiales tales como Al, Cu, Ni y Pt, aunque el Ni es el mejor en la relación calidad/precio. El material sobre el que se construye debe tener una buena conductividad tanto térmica como eléctrica. Si se introducen materiales orgánicos, se debe utilizar conos de Pt ya que es menos susceptible de degradación que el Ni⁶⁴.

II.2.2.3.-Separador de masa

El filtro de masas o separador de masa tiene como función separar los iones introducidos en función de su relación masa carga (m/z). Existen varios tipos de filtro de masa, el cuadrupolo que es el más utilizado en ICP-MS, tiempo de vuelo (Time of Flight) y sector magnético. El cuadrupolo analiza los iones sucesivamente eligiendo una frecuencia de oscilación de polos positivos y negativos proporcional a una relación m/z dada. A una frecuencia dada, un ion solo con una relación m/z dada sigue una trayectoria estable a través del cuádruplo hasta el detector, los iones de masa más baja o masas más elevadas serán expulsados.

El cuadrupolo analiza diferentes elementos modificando su frecuencia de forma selectiva con capacidad de análisis de hasta 20 elementos por segundo. La señal obtenida es una señal continua multielemental con una intensidad propia a cada elemento⁶⁵.

Los principales problemas a considerar en un análisis por ICP-MS son las interferencias poliatómicas. En efecto, hay la posibilidad de formación de iones poliatómicos en el

plasma (forma de dos o tres átomos) o de elementos multicargados. Por ejemplo un átomo de oxígeno de masa 16 puede asociarse a un átomo de argón de masa 40 (estos dos elementos están presentes en la matriz como en el gas portador) y formar un ion poliatómico ArO^+ de masa aparente 56 (16+40), este ion poliatómico interfiere con los iones Fe^+ el cual posee una masa natural de 56. De la misma forma un ion constituido por dos átomos de ^{16}O interfiere con el elemento ^{32}S . Para solucionar estos problemas de interferencia poliatómicos, se puede utilizar una célula de colisión/reacción, también es posible corregir estas interacciones poliatómicas analizando un isótopo del elemento que no interfiera (como el isótopo de masa 57 para el Fe) o utilizando ecuaciones de corrección⁶⁶.

Unos de los objetivos del presente trabajo de investigación, fue analizar los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las respectivas subfracciones A1 y A2, mediante un acoplamiento de dos técnicas analíticas. Una técnica de separación de moléculas como la cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) y una técnica de detección específica de metales, espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS). Este acoplamiento permite un análisis rápido y directo de metales en los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2.

Se han realizado algunos trabajos relacionados a la determinación de metales mediante la técnica analítica descrita anteriormente. Se detallan a continuación solo dos de ellos.

Caumette y col.⁶⁷ realizaron el acoplamiento de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y fase normal (NP) HPLC usando fases móviles orgánicas (THF y xileno) acoplado con ICP-MS. Desarrollaron e investigaron la distribución molecular de los elementos Ni y V en el crudo y sus fracciones. El fraccionamiento de las especies metálicas mediante SEC se realizó usando tres columnas en serie con un incremento de porosidad (100, 1000, 100000 Å) cubriendo el rango de masa molecular entre 300 y 2×10^6 Da. La técnica SEC demuestra que los metales están distribuidos en un rango de masa molecular entre 200 y 40000 Da en las tres fracciones con proporciones dependientes del origen geoquímico o geográfico del crudo. Los autores proponen que en un futuro podrían tener una mejor resolución utilizando microcolumnas que reduzcan la dispersión y la elución de las moléculas de Ni y V en la fase móvil.

Pawel y col.⁶⁸ llevaron a cabo un estudio en donde se utilizó como técnica la microcromatografía de exclusión por tamaño con un incremento del límite de exclusión (5000, 400.000 y 20.000.000) combinado con un ICP-MS de alta resolución ($\mu\text{SEC-HR-ICP-}$

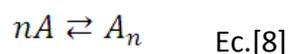
MS). Los autores midieron la distribución de Co, Cr, Fe, Ni, S, Si, V y Zn en crudos y residuos. Con el método empleado lograron la adquisición de cromatogramas de alta sensibilidad compitiendo con otros métodos existentes. La técnica μ SEC-HR-ICP-MS permitió una aproximación selectiva para el monitoreo de la distribución de pesos moleculares de los complejos de los elementos en el crudo y sus fracciones. El flujo utilizado de $15\mu\text{L min}^{-1}$ causó una reducción de la cantidad de disolvente utilizado y la estabilidad del plasma. La extensión de la serie investigada de elementos más allá de la V, Ni y S, es debido a la sensibilidad de detección mejorada y por la eliminación de interferencias poliatómicas. El uso del HR-ICP-MS permitió la determinación simultánea de elementos que causan interferencias como S, Cr y Si. De esta manera, lograron completar la información sobre la distribución del tamaño molecular de los elementos en el crudo y sus fracciones.

En la presente investigación, se desarrolló el acoplamiento de una técnica de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) utilizando la unión de tres columnas conectadas en serie de diferente porosidad y acoplado a un ICP-MS. Esta técnica, permitió la separación en función de su volumen hidrodinámico y nos proporcionó una información relacionada al tipo de interacciones presentes entre los agregados de asfaltenos y las porfirinas metálicas (PPM).

II.2.3.-MODELO DE AGREGACIÓN DE ASFALTENOS Y CONSIDERACIONES PERTINENTES

En el presente apartado se hará una simulación matemática de la agregación de un soluto, en nuestro caso, asfaltenos, que está formado por seis moléculas y cuya agregación ocurre en un solo paso. En la literatura ha sido publicado un tratamiento similar⁴³, allí se puede encontrar otros detalles del procedimiento que será descrito a continuación.

Se considera el siguiente equilibrio para la formación de agregado de n moléculas y constante de agregación K_{agr} :



$$K_{agr} = \frac{A_n}{A^n} \quad \text{Ec.[9]}$$

En donde, n , A y A_{10} representan número de moléculas, concentraciones del soluto libre y del agregado respectivamente. El balance de masas en término de C_0 conduce a:

$$C_0 = A + nA_n = A + nK_{agr}A^n \quad \text{Ec.[10]}$$

En la ecuación mostrada C_0 corresponde a la cantidad de moles de A que se han añadido a la disolución, la cual es conocida. De esta manera, la ecuación que se presenta tiene dos variables independientes n y K_{agr} .

Usando técnicas reportadas⁴³, la ecuación anterior (Ec.10) puede ser resuelta en términos de A si se conoce el valor de n . Los valores usados anteriormente, derivados para tolueno no son adecuados⁴³. Basados en valores de masa molar medidos con THF⁶⁹, cercanos a 3600 Da y mediante ajuste a los valores del partición de las PPM de vanadilo. Se tomo $n=6$ y así se obtuvo una constante de agregación $K_{agr}=10^{17}$. Este valor se obtuvo mediante un ajuste cercano al 12% de partición del soluto entre la disolución y el agregado, valor que corresponde al resultado experimental (ver más adelante). Al tomar la masa molar de soluto $sto=600$, entonces $6 \times 600 = 3600$.

La figura 40, muestra el reparto del soluto entre la disolución y el agregado, la constante porcentual de partición se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$K_P = 100 \frac{C}{C_0} \quad \text{Ec.[11]}$$

En la ecuación mostrada, C y C_0 son concentraciones en moles L^{-1} , que por referirse a un mol de soluto, vale igual usarla ambas en $mg L^{-1}$. En Figura 40, se destaca el punto (2000, 12.3), pues 2000 corresponde a la concentración empleada en los experimentos de GPC (ver metodología experimental). El valor de K_p para esa concentración (12.3%) es muy cercano al obtenido experimentalmente (CA, 13%, ver más adelante).

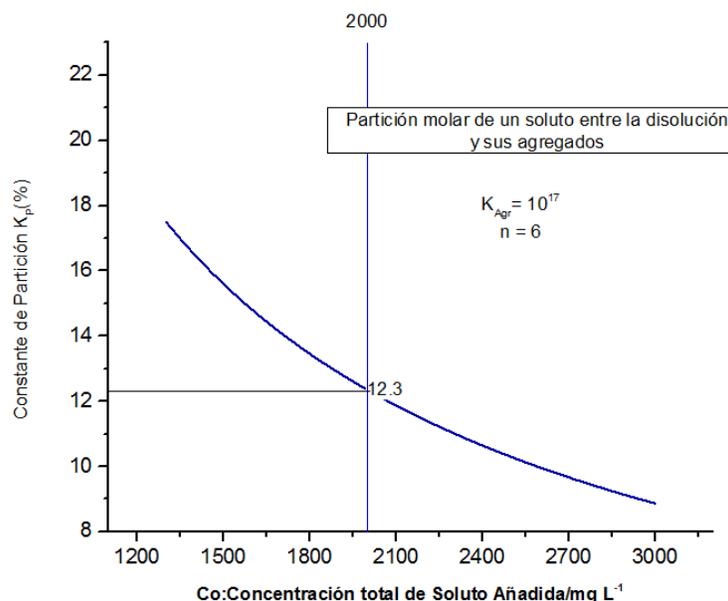


Figura 40. Gráfica correspondiente al cálculo del reparto del soluto entre su agregado y la disolución.

Con esos valores de n y K_{Agr} se obtuvo la dependencia de soluto libre-asociado con la concentración total C_0 , se indica en la Figura 41, en donde se observa el comienzo de agregación cerca de 100 ppm. Tal valor, es muy cercano al obtenido experimentalmente para tolueno, lo cual es interesante. Al parecer el comienzo de agregación lo determina la subfracción A1, la cual por ser de menor solubilidad en cualquier disolvente (Ver Capítulo I), promueve la agregación a muy bajas concentraciones. En el caso particular de THF, se halló un valor $RED=1,04$ (Tabla 17), que lo ubica como solvente frontera, siendo ello consistente con una agregación a bajas concentraciones.

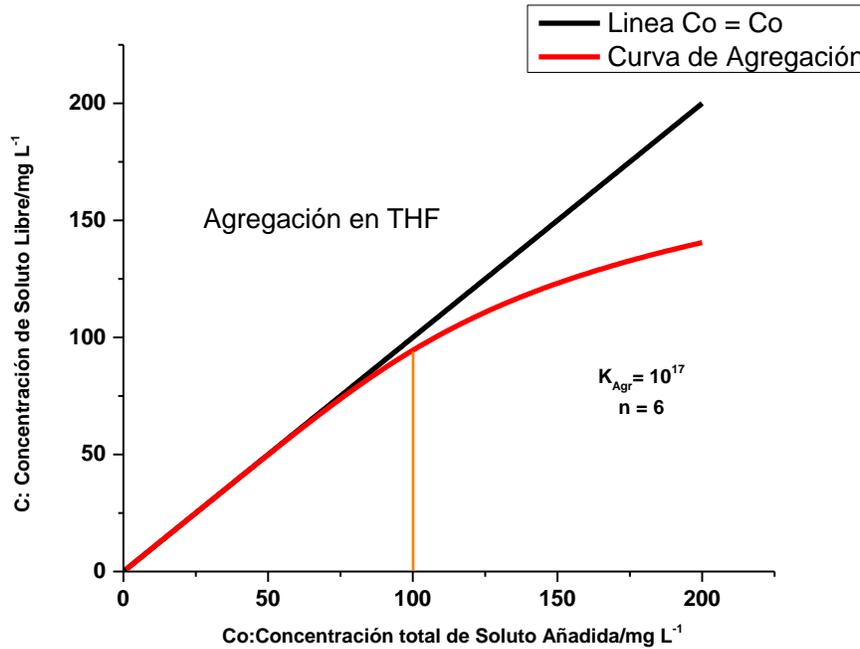


Figura 41. Simulación del proceso de agregación para $n=6$ y aparición de los agregados en las cercanías de $C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$

A fin de obtener el correspondiente cambio en la energía libre estándar ΔG_{Agr}° de agregación, conviene expresar la constante en términos de fracciones molares, procediendo de manera análoga a la reportada⁴³ y para un mol de soluto se obtiene:

$$K_{Agr,X} = K_{Agr} (C_0 + 12,3)^{n-1} = K_{Agr} (1 + 12,3)^{n-1} \quad \text{Ec.[12]}$$

$$K_{Agr,X} = 4,2 \cdot 10^{22} \quad \text{Ec.[13]}$$

En las ecuaciones 12 y 13 (Ec.12 y Ec.13), $K_{Agr,X}$ es la constante en términos de fracciones molares (sin unidades) y 12,3 es el número de moles de THF en un litro de disolución. Los correspondientes valores de energías libres de formación, en unidades de RT son:

$$\frac{\Delta G^0_{Agr}}{RT} (\text{por mol de agregado}) = 52 \quad \text{Ec.}[14]$$

$$\frac{\Delta G^0_{Agr}}{6RT} (\text{por mol soluto en el agregado}) = 8,7 \quad \text{Ec.}[15]$$

En la Tabla 24, se agrupan los valores obtenidos utilizando el modelo matemático propuesto en el presente trabajo de investigación. El cálculo descrito anteriormente puede ser usado para interpretar el comportamiento del agregado asfáltico, así como también, descifrar el mecanismo de captura de los compuestos atrapados (CA), como lo son las PPM. Para lograr la liberación de los CA se requiere promover una disociación total o parcial del agregado de asfaltenos, que en cualquiera de los caso se necesitará una energía elevada para disociar el agregado, de hecho mucho mayor que la energía térmica. En el mejor de los casos, solo una pequeña porción de los compuestos atrapados serán liberados y podrán equilibrarse con el medio.

Tabla 24. Resumen de los valores obtenidos mediante el modelo matemático propuesto

<i>Nomenclatura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Valor calculado</i>
<i>n</i>	Moléculas de asfaltenos	6
<i>K_{Agr}</i>	Constante de agregación	1017
<i>A</i>	Concentración del soluto libre	2000 mg L-1
<i>A₀</i>	Concentración del agregado	
<i>C₀</i>	Moles de A que se han añadido a la disolución	
<i>K_p (%)</i>	Constante de partición en porcentajes	12,3%
<i>K_{Agr,x}</i>	Constante de agregación en términos de fracción molar	4,2.10 ²²

II.3.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

II.3.1.-MUESTRAS

Se utilizaron los asfaltenos provenientes del crudo Boscán obtenidos en el Capítulo I. Su precipitación y fraccionamiento se encuentran descritos en dicho capítulo.

II.3.2.-REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los solventes utilizados para la obtención de los asfaltenos a partir del crudo Boscán están descritos en la sección I.3.2 del Capítulo I.

II.3.3.-EQUIPOS UTILIZADOS

1. Análisis termogravimétrico

Para evaluar el comportamiento térmico de las asfaltenos (AsfB), mezclas asfaltenos-porfirina (AsfB-PMS) y porfirina metálica sintética (PMS) se empleó el analizador termogravimétrico marca TA Instrument modelo SDT Q 600. Para cada análisis se utilizaron entre 4 y 6 mg de muestra, un flujo de 100mL/min de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de 50 a 700°C.

2. GPC-ICP-MS

Se utilizó la técnica analítica GPC-ICP-MS para estudiar el tipo de interacción existente entre los asfaltenos y las porfirinas metálicas (PPM). Para el análisis se utilizó un Thermo Scientific Element XRsector, la separación se llevó a cabo utilizando una serie de columnas de exclusión por tamaño (GPC). Se trataba de un sistema de tres columnas VARIAN acopladas en serie de porosidad respectiva 100, 10³ y 10⁵ Å. La fase estacionaria de estas tres columnas estuvo constituida por polímeros de poliestireno-divenilbenceno (PS-DVB), las columnas tenían una longitud de 30cm y un diámetro interno de 7,5mm, la fase móvil utilizada fue THF, con un flujo de 1mL/min. La cantidad de muestra inyectada en estas columnas fue de 20µL. La cantidad de solvente en las columnas no permitió acoplar directamente al ICP-MS, fue necesario utilizar un divisor de flujo a la salida de la columna para que solo inyectara 20µL/min en el ICP-MS, el resto fue evacuado. El montaje utilizado se muestra en la siguiente figura:

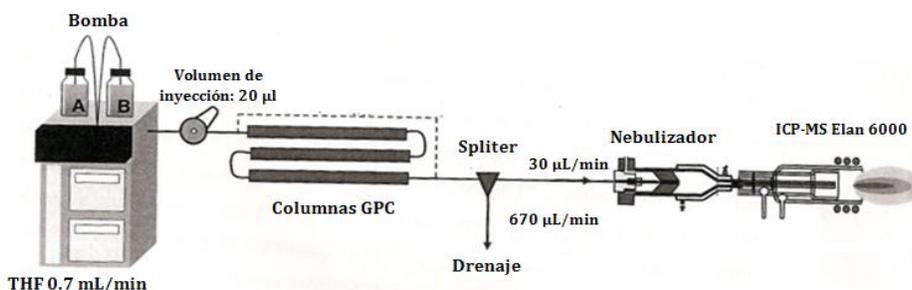


Figura 42. Sistema de acoplamiento GPC-ICP-MS

Columnas utilizadas:

GPC Waters Styragel 7,8 mmx 300 mm HR4 5000-600000 Da

GPC Waters Styragel 7,8 mmx 300 mm HR2 500-20000 Da

GPC Waters Styragel 7,8 mmx 300 mm HR0,5 0-1000 Da

II.3.4.-OBTENCIÓN DE LOS ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN Y LAS SUBFRACCIONES A1 Y A2

Los asfaltenos se precipitaron siguiendo el procedimiento previamente descrito en el Capítulo I (Figura 13). Para el fraccionamiento de los asfaltenos (A1 y A2) y la extracción del PNF se llevó a cabo la metodología aplicada en dicho capítulo (Figura 14 y 15).

II.3.5.-TRATAMIENTO PREVIO REALIZADO A LAS MUESTRAS (ASFALTENOS, A1 Y A2) PARA SER MEDIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA ANALÍTICA GPC-ICP-MS

Antes de ser analizadas mediante la técnica GPC-ICP-MS las muestras AsfB, A1 y A2 recibieron un tratamiento previo. Se detalla a continuación:

Se prepararon soluciones de 2000 ppm de asfaltenos y de las subfracciones A1 y A2 en THF, estas se colocaron en unas ampollas de vidrio; una vez introducida la muestra en la ampolla se colocaron bajo vacío con nitrógeno líquido para evitar así la evaporación del disolvente, por ultimo fueron selladas. La metodología descrita se realizó por duplicado y de esta manera la mitad de las muestras fueron calentadas en un horno a 200°C por 12 horas y la otra mitad no se sometió a calentamiento posterior, para así tener un sistema comparativo (Ver procedimiento descrito en la Figura 43). Luego de 12 horas bajo

calentamiento las muestras fueron extraídas, llevadas a temperatura ambiente, todas las ampollas (calentadas y no calentadas) fueron rotas y colocadas en viales para ser inyectados en el equipo. Para finalizar fueron obtenidos los correspondientes cromatogramas. Se realizaron dos mediciones con fines de reproducibilidad.

Se debe mencionar que a dos de las ampollas de cada muestra (AsfB, A1 y A2) se le agregó una cantidad de porfirina metálica sintética (PMS), una de ellas fue calentada por 12 horas y la otra se dejó a temperatura ambiente. Se pretendía estudiar si esta porfirina metálica añadida tenía alguna interacción con las muestras al ser calentadas.

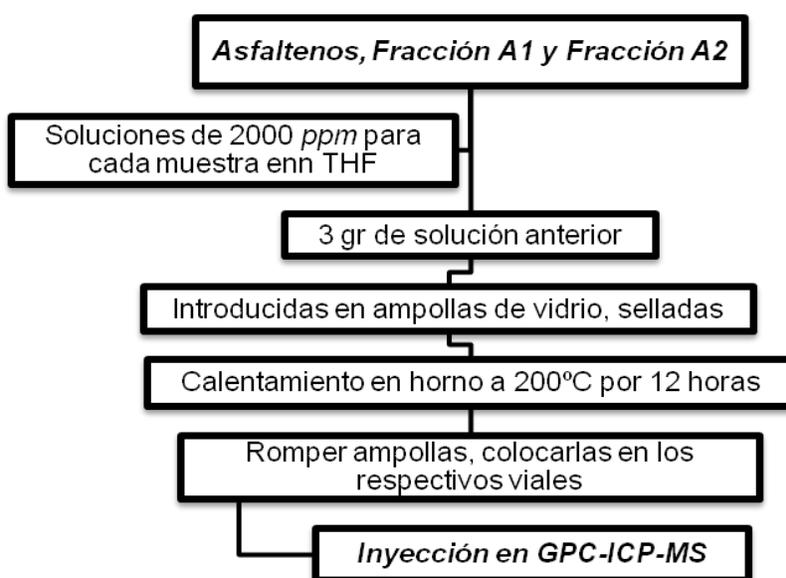


Figura 43. Esquema para la determinación de interacciones de porfirinas metálicas y asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones A1 y A2.

Las muestras analizadas en total fueron las siguientes:

Asfaltenos:

Asfaltenos con calentamiento (200°C)

Asfaltenos sin calentamiento

Asfaltenos con calentamiento + porfirina metálica sintética (200°C)

Asfaltenos sin calentamiento + porfirina metálica sintética

Subfracción A1:

A1 con calentamiento (200°C)

A1 sin calentamiento

A1 con calentamiento + porfirina metálica sintética (200°C)

A1 sin calentamiento + porfirina metálica sintética

Subfracción A2:

A2 con calentamiento (200°C)

A2 sin calentamiento

A2 con calentamiento + porfirina metálica sintética (200°C)

A2 sin calentamiento + porfirina metálica sintética

El procedimiento detallado anteriormente se puede apreciar en las imágenes presentadas a continuación:



A

B

Figura 44. A) Ampollas utilizadas para introducir las disoluciones, B) Disoluciones de 2000 ppm de AsfB, A1 y A2.

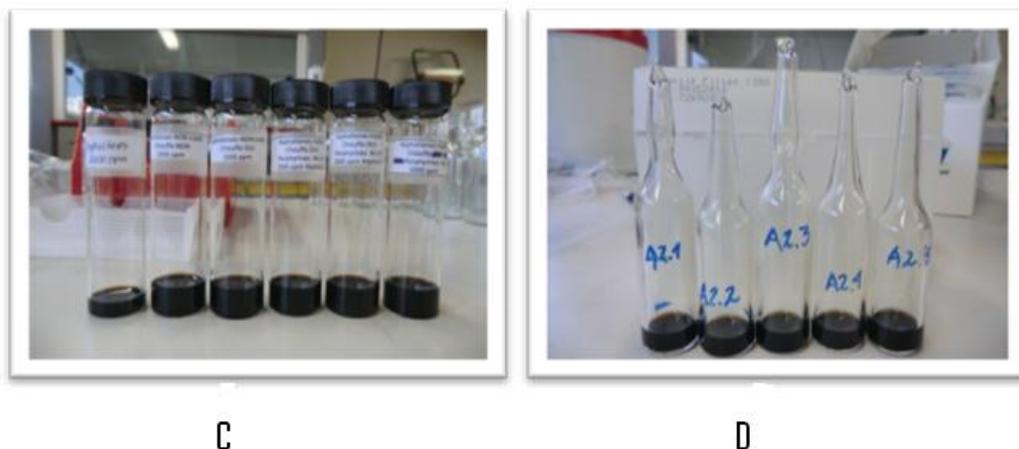


Figura 45. C) Viales con 3gr de Solución de 2000 ppm (AsfB, A1 o A2), dos de ellos con porfirinas de Ni y V, D) Ampollas selladas para ser introducidas al horno con una temperatura de 200 °C

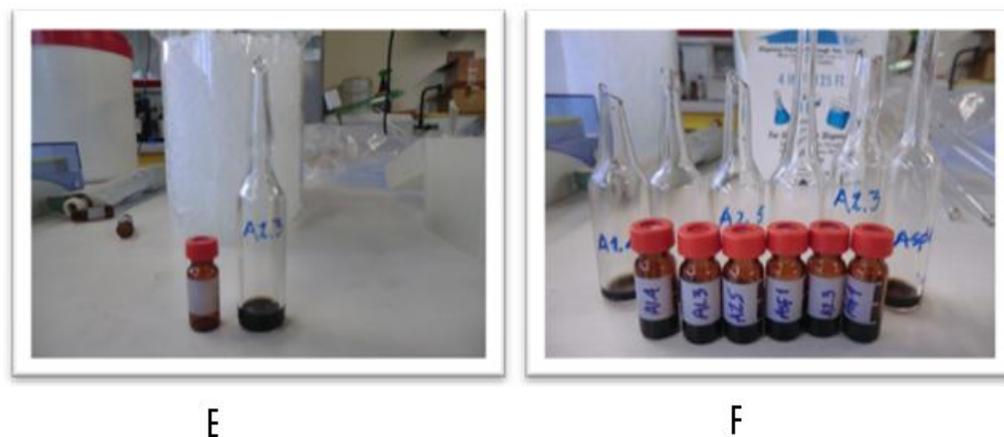


Figura 46. E) Ampollas con 3gr de solución de 2000 ppm de las muestras (AsfB, A1 o A2), F) Viales con 3gr de solución de 2000 ppm de las muestras (AsfB, A1 o A2)

Se menciona, que una vez fabricada la primera ampolla, se realizó un experiencia donde se agregaba a ella una cantidad de THF puro, de esta manera, se aseguraba que no era peligroso que dicho solvente estuviera 12 horas en un horno a una temperatura de 200°C y los compuestos volátiles del disolvente no fuesen responsables de una explosión. Cabe destacar, que el punto de ebullición del THF es de 66°C, aspecto que tuvimos que tener en cuenta al sellar la ampolla con un soplo de vidrio; es por ello que se introdujo en nitrógeno líquido para evitar la evaporación del disolvente y luego lograr sellarla; posteriormente la

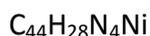
ampolla fue introducida al horno. Cada hora el horno era monitoreado para asegurar que la ampolla no estaba rota.

Es conveniente indicar, que las muestras de asfaltenos y la subfracción A2 se disolvieron completamente en el disolvente utilizado (THF) mientras que la solubilidad fue menor para la subfracción A1, esta última tuvo que ser sometida a sonicación durante 1 hora para lograr su completa disolución. Resultado que coincide con los obtenidos en el capítulo I relacionado al parámetro de solubilidad (PS) de los asfaltenos y las respectivas subfracciones A1 y A2, en donde, se reporta que el THF es buen solvente para los asfaltenos y la fracción A2 pero no para la fracción A1.

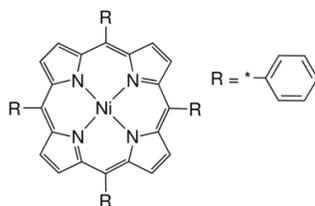
A pesar de las numerosas investigaciones realizadas acerca de la agregación de los asfaltenos^{16, 70, 71, 43}, en donde sabemos que a soluciones diluidas tendremos una menor tendencia a la asociación, en el estudio realizado no se pudo trabajar con concentraciones más diluidas, debido a que la extensión de dilución estaba limitada por la sensibilidad y resolución del equipo.

II.3.5.1.-Porfirinas sintéticas utilizadas:

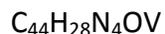
Níquel: 5, 10, 15, 20-tetraphenyl- 21H, 23H-porphine nickel (II)



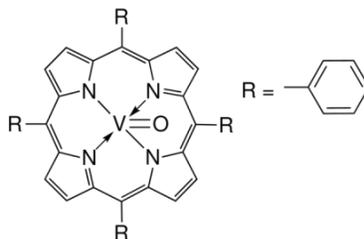
Masa molar: 671,41 g/mol



Vanadio: 5, 10, 15, 20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine vanadium (IV) oxide



Masa molar: 679,66 g/mol



II.3.6.-PREPARACIÓN DE LAS MEZCLA ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN CON PORFIRINAS METÁLICAS SINTÉTICA (PMS)

Se pesó una cantidad de asfaltenos Boscán y luego se adicionó una cantidad porfirina metálica (relación 1:1), seguidamente la muestra fue disuelta en cloroformo y sometida a sonicación por 15 minutos, inmediatamente se colocó en reflujo en cloroformo por 4 horas con la finalidad de obtener una mezcla lo más homogénea posible, por último el cloroformo fue eliminado por destilación a presión reducida y la muestra fue secada bajo vacío por un periodo de 6 horas. La mezcla obtenida fue analizada mediante TGA junto con los asfaltenos puros y la porfirina metálica también pura. El procedimiento descrito se observa la Figura 47.

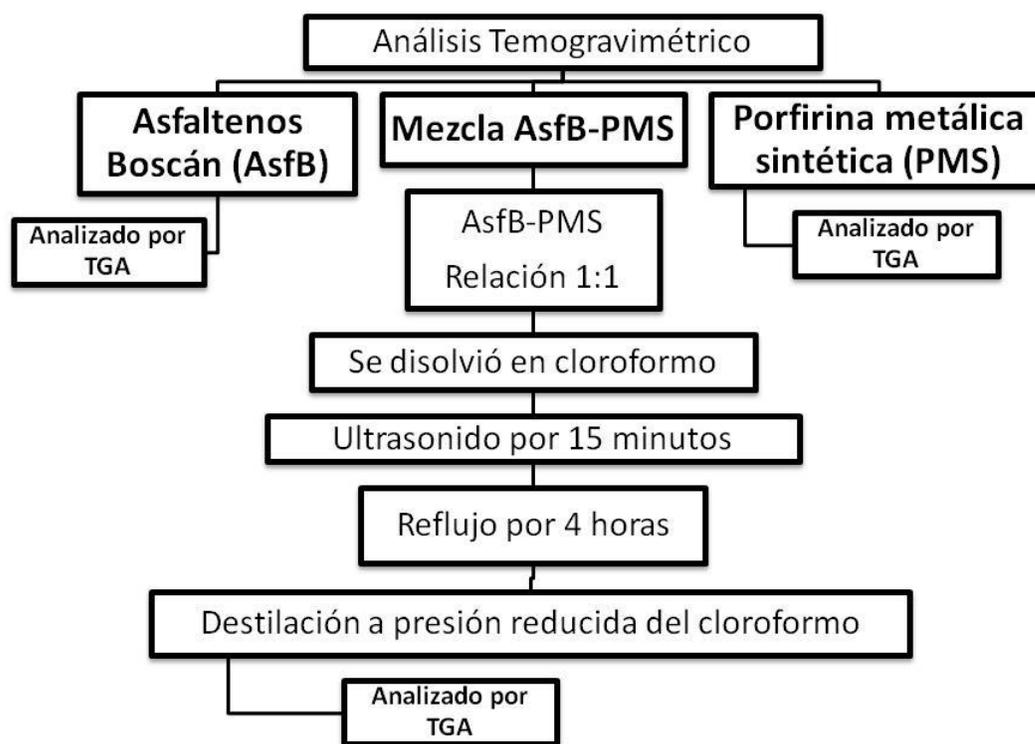


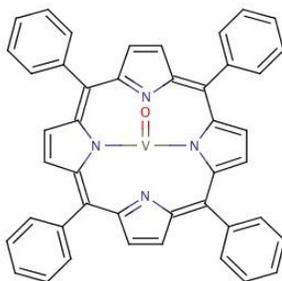
Figura 47. Esquema del procedimiento que se aplicó para realizar los análisis termogravimétricos (TGA)

La porfirina metálica sintética utilizada para realizar la mezcla y analizar mediante el TGA fue la siguiente:

Vanadio: 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine vanadium (IV) oxide

$C_{44}H_{28}N_4OV$

Masa molar: 679,66 g/mol



II.4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.4.1.-DETERMINACIÓN DE LAS INTERACCIONES DE LAS PORFIRINAS METÁLICAS CON LOS ASFALTENOS Y LAS SUBFRACCIONES A1 Y A2 MEDIANTE LA TÉCNICA GPC-ICP-MS.

En esta sección se hablará de los estudios realizados solo para los asfaltenos provenientes del crudo Boscán (AsfB). Las subfracciones A1, A2 y CA serán discutidas en la siguiente sección.

La presencia de la PPM en los asfaltenos, se debe mayoritariamente a su captura u oclusión por parte de los agregados asfálticos como se nombró anteriormente. El alto valor calculado para K_{agr} (Tabla 24) permite anticipar que la PPM capturada tendrá grandes dificultades para ser liberada, se debe a que su salida implica promover la disociación parcial o total del agregado asfáltico.

Resultado que permite predecir que salvo a concentraciones diluidas de asfaltenos, cercanas a 100 mg L^{-1} , tan solo una cantidad pequeña de PPM será liberada. Por ejemplo, a la concentración de 2 g L^{-1} , el modelo anticipa una concentración de soluto libre cercana a 250 mg L^{-1} o al 12%, (observar Figura 41. En tal caso, la concentración es pequeña pero significativa).

Para cumplir con el objetivo principal planteado en el presente capítulo, los asfaltenos se sometieron al procedimiento descrito en la metodología experimental, en donde, para promover la disociación, la temperatura de la disolución se elevó a 200°C y posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente, para así registrar y comparar los perfiles cromatográficos. De esta manera, se permitiría sustentar o desechar las expectativas planteadas.

La comparación de los perfiles obtenidos mediante la técnica GPC-ICP-MS (o solo perfiles por simplicidad) correspondientes a azufre, vanadio y níquel se realizaron bajo el criterio previamente usado en el trabajo realizado por Acevedo y col.⁷². Los perfiles de vanadio y níquel obtenidos para los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 fueron normalizados y comparados con los perfiles de azufre obtenidos para las mismas muestras. La comparación con perfiles registrados con detectores de azufre se sustenta en el carácter universal del azufre en mezclas de asfaltenos.

En la Figura 48 se presentan los perfiles normalizados medidos con el detector de azufre, para los asfaltenos provenientes del crudo Boscán. Se puede apreciar la comparación realizada para los asfaltenos con calentamiento (CC) y sin calentamiento (SC). La Figura 48 muestra que no existen diferencias significativas cuando se les proporciona calor a las mismas. La figura 49 corresponde a una ampliación de los perfiles normalizados mostrados para los asfaltenos CC y SC. La ampliación se realizó para un intervalo de tiempo de retención de 1200 a 1600 segundos. De allí se concluye que de ocurrir una disociación a 200°C, al enfriar el sistema, retorna a su situación original.

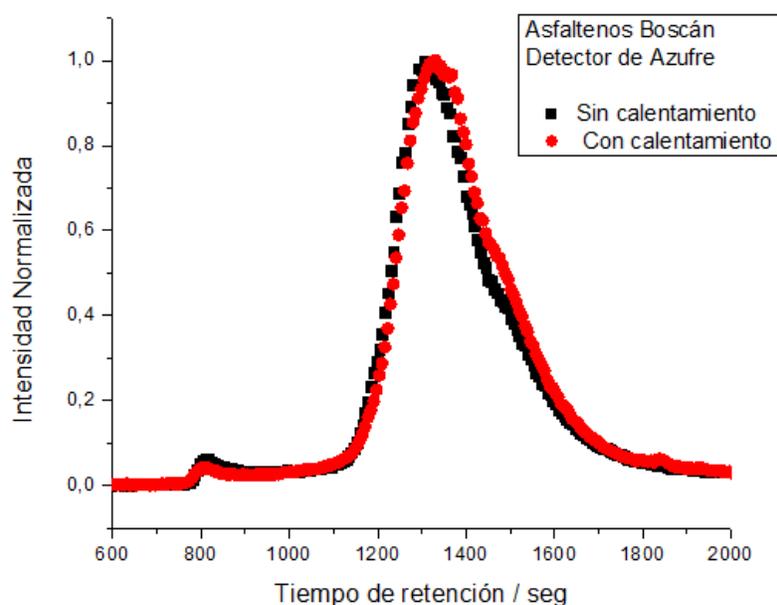


Figura 48. Perfiles normalizados correspondientes a los asfaltenos medidos con el detector de azufre para las muestras SC y CC

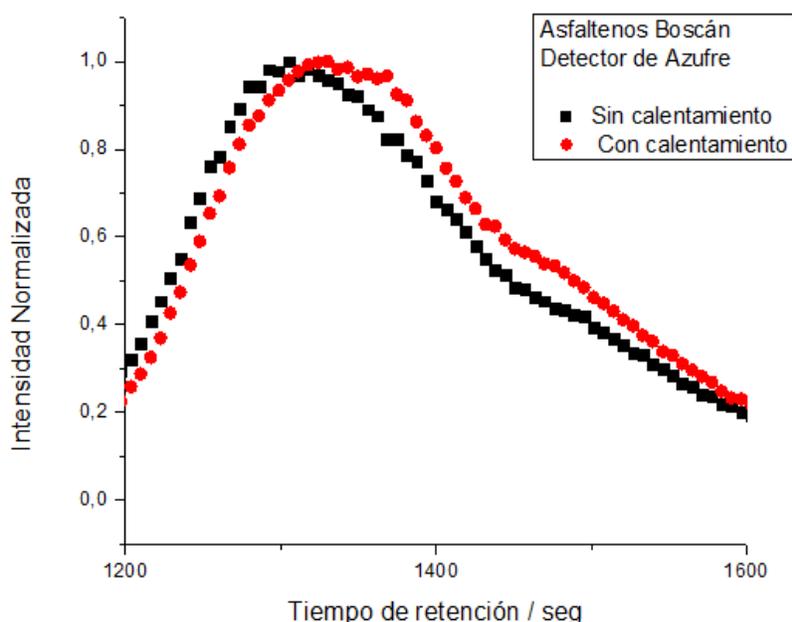


Figura 49. Ampliación de los perfiles normalizados correspondientes a los asfaltenos medidos con el detector de azufre para las muestras SC y CC en un intervalo de 1200-1600 segundos

La diferencia observada entre las áreas de la Figura 48 equivale a un 4%, a favor del sistema al cual se le suministro calor (CC), valor que debe descontarse cuando sea oportuno en otras comparaciones.

La comparación de los perfiles normalizados medidos con los detectores de vanadio y azufre para los asfaltenos SC se muestra en la Figura 50. Al ser comparados, se puede apreciar que el perfil de vanadio sigue la misma tendencia o se solapa con el perfil de azufre (superpuesto) hasta un punto en donde los compuestos de vanadio se diferencian claramente respecto al perfil de azufre, aproximadamente a un tiempo de retención de 1400 a 1800 seg. Resultado que es consistente con la disociación del agregado, aunque la cantidad de PPM (21%) es mayor que la anticipada por el modelo (12%).

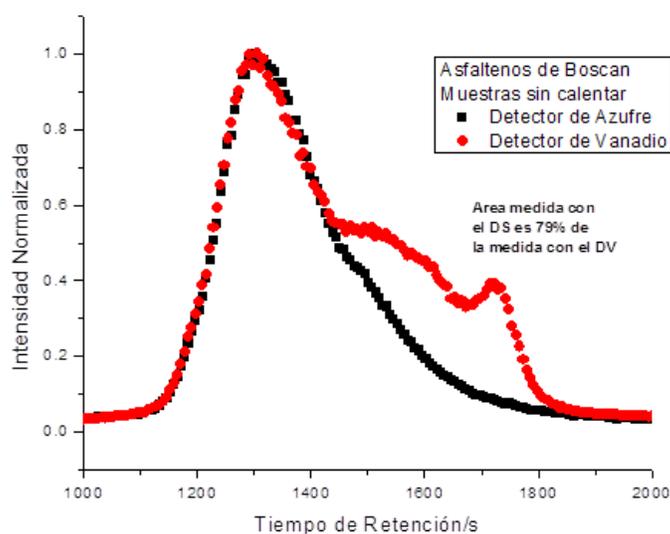


Figura 50. Perfiles normalizados de los asfaltenos SC medidos con los detectores de azufre y vanadio

La Figura 51 corresponde a la comparación de los perfiles normalizados de los asfaltenos medidos con los detectores de azufre y vanadio, pero ahora CC, es decir, el perfil registrado luego de someter la muestra a 12 horas en calentamiento (200°C). En la figura se puede apreciar el mismo comportamiento descrito anteriormente, ambos perfiles están solapados hasta un punto, en donde se observa una diferencia de área en el intervalo de 1400 a 1800 segundos. Se puede apreciar que la diferencia de área es menor que en el caso en que los asfaltenos no son calentados. La cantidad de PPM liberada es del 14%, existe una diferencia significativa respecto a la comparación de los perfiles SC (21%).

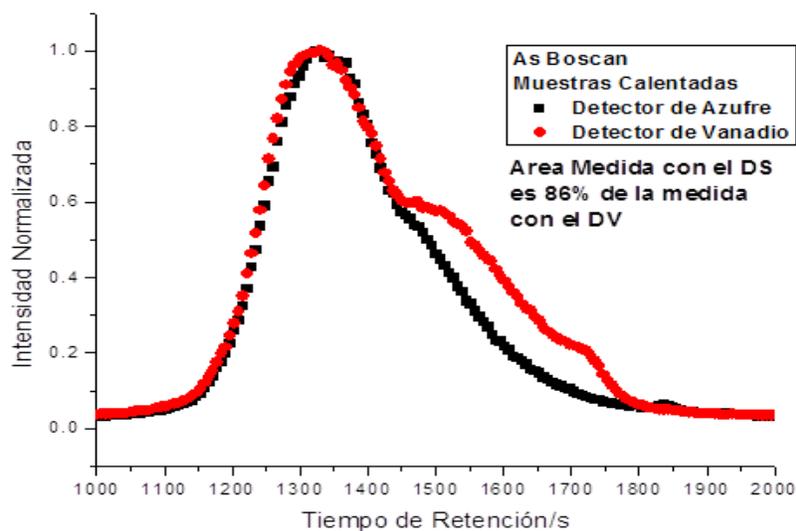


Figura 51. Perfiles normalizados de los asfaltenos CC medidos con los detectores de azufre y vanadio

La figura 52, compara los perfiles CC y SC de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán medidos con el detector de vanadio. La diferencia entre ellos indica, sin lugar a dudar la entrada y salida de las porfirinas metálicas (PPM) del agregado asfáltico. Las diferencias de áreas, obtenidas sin normalización, es insignificante (ver arriba), lo que sugiere, al comparar las diferencias de áreas SC (21%, Figura 50) y CC (14%, Figura 51) que una parte representativa de la PPM, originalmente en disolución, penetró el agregado de asfaltenos.

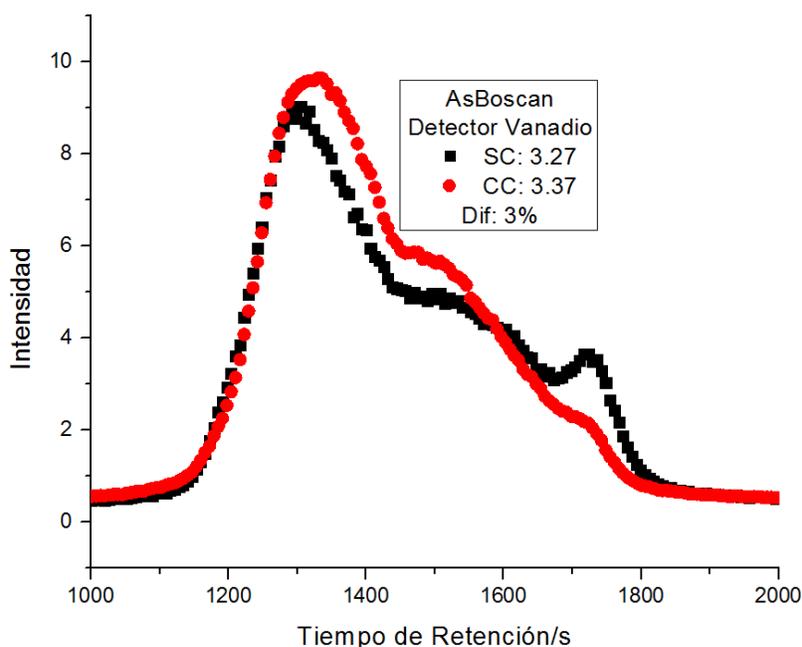


Figura 52. Comparación entre los perfiles de vanadio SC y CC; la diferencia en áreas no es significativa y la diferencia entre los perfiles se atribuye a una mayor lentitud de la PPM en alcanzar el equilibrio luego de ser calentada a 200°C

Los perfiles registrados con el detector de azufre indican que el calentamiento ocurrió sin anomalías (Figura 48). Hecho afortunado en el caso de los asfaltenos que permite la interpretación de los perfiles con un mínimo de seguridad. En términos del modelo matemático descrito (Tabla 24), las diferencias de áreas obtenidas al comparar los detectores de vanadio y azufre sin calentamiento (21%, que pertenece a la PPM de vanadilo disociada o libre) y con calentamiento (14%), corresponden a valores muy distintos de K_{Agr} . En la Tabla 25 se agrupan los valores obtenidos, los resultados sugieren que el perfil calentado no está en equilibrio y corresponde a un estado transitorio entre las dos temperatura.

Tabla 25. Valores de porfirina de vanadilo disociada (%DV) y constante de agregación calculada según el modelo matemático descrito en el presente estudio.

<i>PPM de vanadilo</i>	<i>%DV^a</i>	<i>K_{agr}^b</i>
Sin calentamiento (SC)	21%	3,7.1015
Con calentamiento (CC)	14%	1.1017

a: Porcentaje de porfirina de vanadilo disociado, calculado mediante la ecuación 16, b: constante de agregación calculada mediante el modelo de agregación de asfaltenos descrito en la sección II.2.3.

Los porcentajes de PPM de vanadilo disociada o liberada (%DV), se obtuvieron de la forma mostrada a continuación:

$$\%DV = 100 \left(\frac{A_V - A_S}{A_S} \right) \quad \text{Ec[16]}$$

En donde A_V y A_S se refieren al área de los perfiles normalizados medidos con vanadio y azufre respectivamente

En la Figura 53 se muestra la comparación de los perfiles normalizados de los asfaltenos medidos con los detectores de azufre y níquel SC y la Figura 54 corresponde a los perfiles obtenidos para los asfaltenos CC. En ambas figuras se puede apreciar que los perfiles son muy similares entre si y superpuestos en rangos considerable de tiempos de retención, no existen diferencias significativas en ambos casos comparados con el perfil de azufre. Indicando de esta manera, que las correspondientes PPM de níquel no presentan un perfil singular propio. En su lugar, su perfil se asemejaba a la de los asfaltenos correspondientes medidos con el detector de azufre (Figura 48).

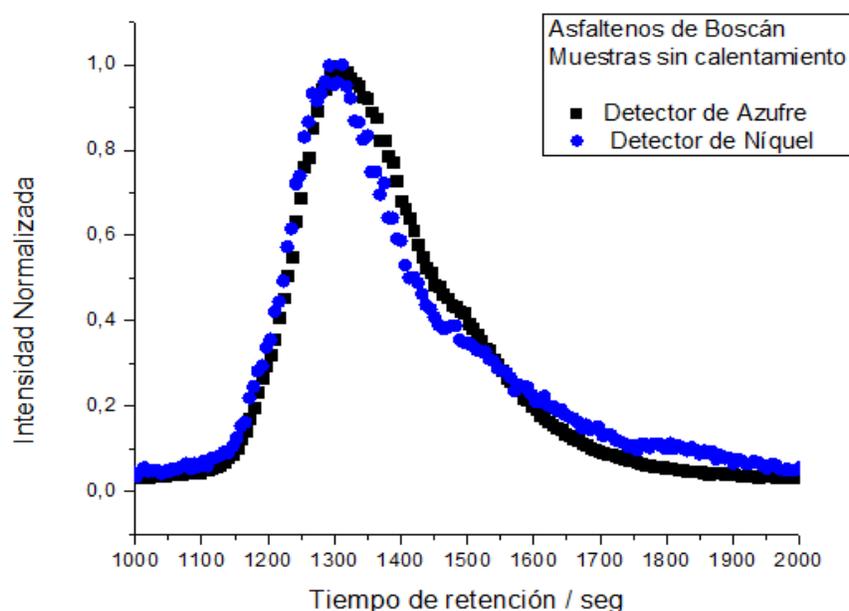


Figura 53. Perfiles normalizados de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán SC medidos con los detectores de azufre y níquel

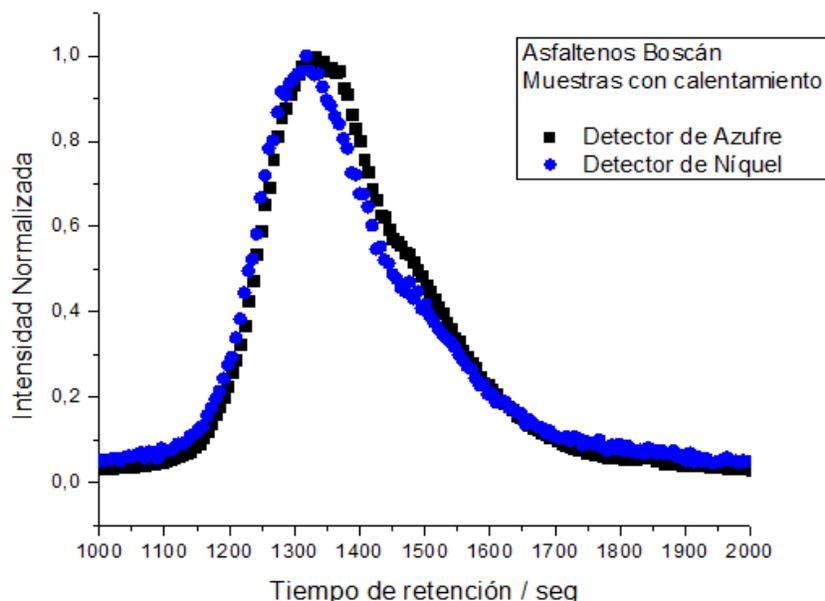


Figura 54. Perfiles normalizados de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán con CC medidos con los detectores de azufre y níquel

Los perfiles obtenidos con el detector de níquel CC y SC, por su casi total solapamiento con el perfil de los asfaltenos no permiten especular acerca del posible equilibrio libre-asociado de la PPM. Estos resultados son difíciles de comprender en los mismos términos descritos para la PPM de vanadilo.

Para el caso de la PPM de níquel, los perfiles mostrados hacen presumir que todo el níquel encontrado en las PPM, sin excepción, no logra salir del atrapamiento ejercido por el agregado del asfalteno, se sospecha que la energía suministrada no es lo suficientemente alta para promover la disociación y permitir su liberación. Por lo que no se observa ninguna banda a mayores tiempos de retención.

Es de notar que el ciclo de calentamiento utilizado en la experiencia origina una presunta histéresis, es decir, el ciclo: $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 200^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ no conduce el sistema a su estado original sino a otro diferente. Si tal estado es permanente o sí evolucionará hacia el estado inicial, es algo que solo el experimento podrá determinar. Ciclos de histéresis también fueron observados para las subfracciones A1 y A2, lo cual confirma el fenómeno (resultados que serán discutidos más adelante). El tiempo empleado entre enfriar las muestras y tomar el espectro fue cercano a una hora, es posible que este tiempo no fue lo suficiente para que

el sistema molecular regrese al equilibrio. Se presume en este caso que el calentamiento posee tiempos de relajación muy prolongados.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se presume que una vez calentado el agregado de asfaltenos a 200 °C, se promueve una pequeña disociación del agregado y solo algunas de las PPM de vanadilo que se encontraban atrapadas u ocluidas en ellos comenzaron a ser liberadas. Posteriormente, al enfriar el agregado a temperatura ambiente se comienza nuevamente la asociación del agregado tratando la oclusión de las PPM libres, esta oclusión ocurre ahora de otra manera y no necesariamente se atrapó la misma cantidad de porfirina de vanadilo liberada al comienzo.

En el caso de los perfiles normalizados medidos con el detector de níquel para los asfaltenos CC y SC, mostrados en la Figura 55, no se observaron cambios significativos al suministrar calor, la distribución de masa molar y los tiempos de retención son muy parecidos, resultado similar al obtenido para los perfiles medidos con el detector de azufre (Figura 48)

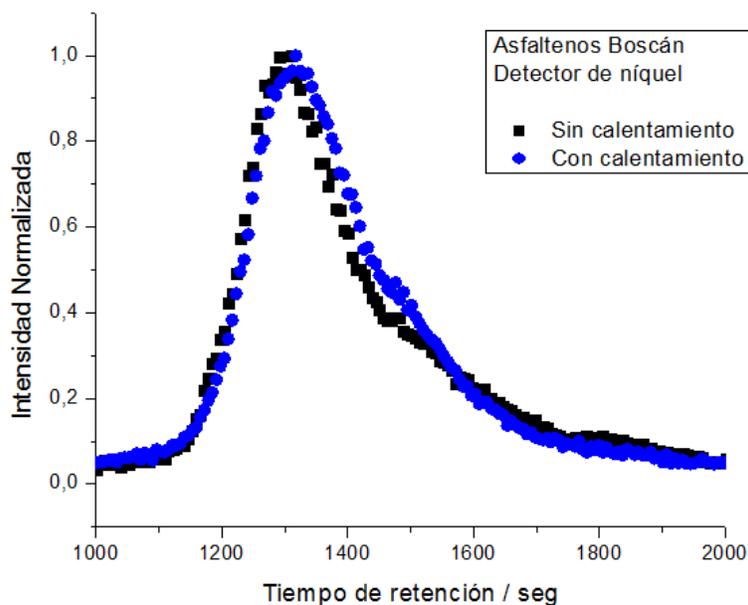


Figura 55. Perfiles normalizados SC y CC correspondientes a los asfaltenos provenientes del crudo Boscán medidos con el detector de níquel

Adicionalmente, se pueden observar en las Figuras 56 y 57 los perfiles obtenidos para los asfaltenos con porfirina sintética añadida (PMS). En las siguientes figuras se compararon los perfiles de los asfaltenos CC y SC tanto para el detector de vanadio (Figura 56) como de níquel (Figura 57). Se puede apreciar que si existen algunas diferencias significativas en las muestras calentadas y no calentadas. Los perfiles normalizados medidos con el detector de vanadio muestran una disminución del pico a 1700 segundos aproximadamente cuando la muestra es calentada, resultado que afirma que la porfirina metálica si interacciona con los asfaltenos, una vez calentado y promovida la disociación. Para el caso usando el detector de níquel se puede observar también una interacción significativa por parte de la porfirina sintética al ser calentada, es decir, que de igual forma la porfirina sintética de níquel si interacciona con los asfaltenos al ser sometidas a calentamiento.

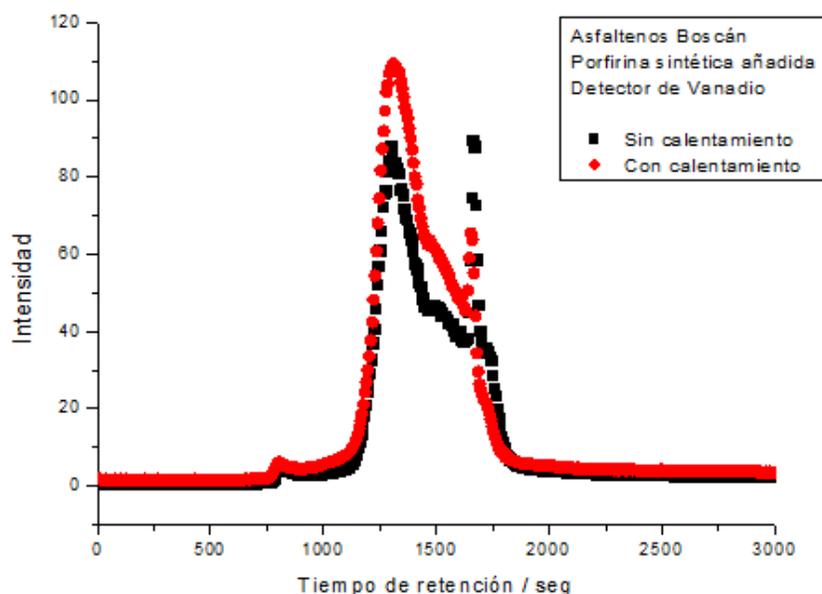


Figura 56. Perfiles normalizados de los asfaltenos con porfirina sintética añadida CC y SC medidos con el detector de vanadio

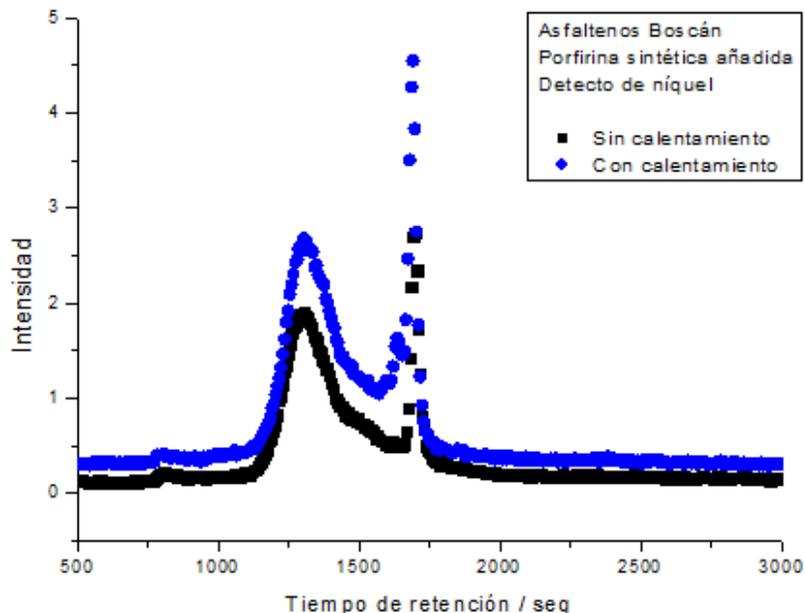


Figura 57. Perfiles normalizados de los asfaltenos con porfirina sintética añadida CC y SC medidos con el detector de níquel

De manera general, usando los datos de la literatura y resultados de partición de la PPM de vanadilo (mostrados anteriormente), se simuló el equilibrio de esta PPM entre el agregado y sus componentes en disolución. En esta ocasión la PPM de vanadilo se usó como testigo de ese equilibrio indicando que, a pesar de los altos valores de K_{agr} , una cantidad muy significativa de soluto queda en disolución (Cerca del 21%).

La Figura 58, muestra una ilustración que representa como las PPM se encuentran ocluidas en el entramado molecular del agregado de asfalto. Su liberación dependerá de la disociación parcial o total del agregado, la cual está obstaculizada por la alta constante de agregación (Tabla 24). La energía requerida para promover la disociación y permitir que las PPM sean liberadas del atrapamiento es muy alta, debido a que la interacción que presentan estos agregados es muy fuerte. En otras palabras, las PPM se encuentran dentro de las cavidades del agregado asfáltico y necesitan una energía muy alta para disociarlo, debido a la alta condensación de anillos aromáticos que poseen los asfaltenos. En el presente estudio, la temperatura utilizada para promover la disociación del agregado fue suficiente para disociar de manera parcial el agregado, razón por la cual se observó la liberación de una pequeña porción de las PPM de vanadilo (21%). Estos resultados son consistentes con los valores RED obtenidos en el capítulo I, en donde se

demuestra que las PPM son solubles en los asfaltenos y las subfracciones A1 y A2 (Tabla 18).

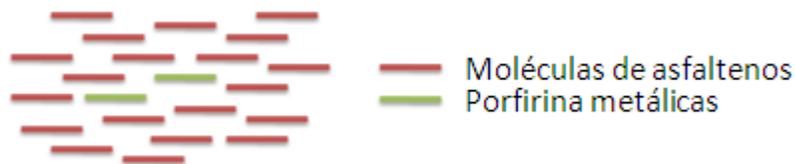


Figura 58. Modelo de las porfirinas metálicas ocluidas por el agregado de asfalto

Los valores RED obtenidos para PPM-A1, que se encuentra alrededor de 0,1 (Tabla 18) señalan que existe una fuerte afinidad entre ellos. Resultado que son consistente con los obtenidos por ciertos investigadores^{12, 37}, en donde, demuestran que la subfracción A1 tiene mayor concentración de metales Ni y V. Se presume que la gran interacción existente entre PPM-A1, es debido a la alta planaridad que posee A1 permitiéndole de esta manera interactuar a través de sus sectores aromáticos policíclicos de manera efectiva con los complejos tetrapirrólicos de las PPM. Las PPM de níquel por su forma molecular planar (Figura 59) permite que interaccione mucho mas fuerte con otra molécula plana, por ejemplo A1. Es coherente entonces, obtener como resultado que las PPM de níquel no sean liberadas cuando se promueve la disociación parcial del agregado, debido a la fuerte interacción entre PPM-A1. Por su parte, las PPM de vanadilo presentan una estructura tipo pirámide cuadrada, la cual tiene el oxígeno del ión VO^{+2} unido axialmente al átomo de vanadio (Figura 59), este enlace adiciona un impedimento estérico, lo que dificulta la interacción con otra moléculas. Se observa entonces, que algunas PPM de vandilo son liberadas cuando ocurre la disociación parcial del agregado.

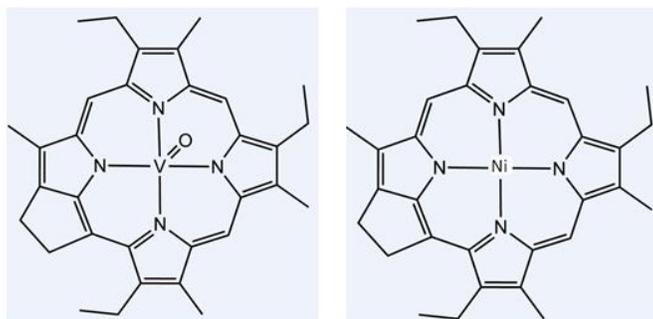


Figura 59. Estructura de PPM de vanadilo (Izquierda) y níquel (Derecha)

Se debe mencionar, que los asfaltenos al estar constituidos por numerosos centros absorbentes o cromóforos, muestran una amplia banda de absorción UV-visible y debido a la presencia de estructuras del tipo porfirinas los espectros en general presentan una banda de absorción entre 400 y 450nm, conocida como la banda Soret^{70,73,1}. En este trabajo se presume que debido a que estas PPM se encuentran fuertemente retenidas o atrapadas por los asfaltenos en su agregado no es posible que sean liberadas y no proporcionen en todos los caso la absorción en la región de la banda Soret. No es que el níquel y vanadio no estén en forma no-porfirínico, es que no es posible ser detectadas por el atrapamiento ejercido por los asfaltenos. Demostrando así, que los métodos utilizados hasta ahora para extraer las porfirinas metálicas se han visto limitados y han fracasado. Ningún método hasta ahora ha logrado dar la energía requerida para disociar al asfaltenos y liberarlas completamente.

II.4.2.-FORMACIÓN DE CONGLOMERADOS DE A1 Y A2 COMO CONSECUENCIA DE LA REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS ATRAPADOS (CA)

Como se ha mencionado a lo largo del trabajo, los asfaltenos son una mezcla de compuestos que fraccionados mediante el método PNF, conducen a tres subfracciones: A1, A2 y CA. Como se documenta en esta sección, la remoción de los CA promueve la formación de agregados de mayor tamaño, mediante la asociación de los agregados presentes en los asfaltenos originales. Para distinguirlo, los agregados promovidos por la citada remoción los llamaremos *conglomerados*.

Aparentemente, los CA que se encuentran entre los agregados asfálticos se enlazan mediante interacciones de puentes de hidrógenos a sitios ácidos y básicos encontrados en los asfaltenos, bloqueando de esta manera los puntos de agregación. Sin embargo, es probable que durante el calentamiento en el proceso de fraccionamiento de las muestras (A1 y A2), el PNF desplace los CA, luego con la posterior extracción del PNF los sitios ácidos y básicos se encontraran disponibles, teniendo la capacidad ahora de enlazarse y por consiguiente formar los conglomerados. Lo descrito anteriormente se puede observar en la Figura 60.

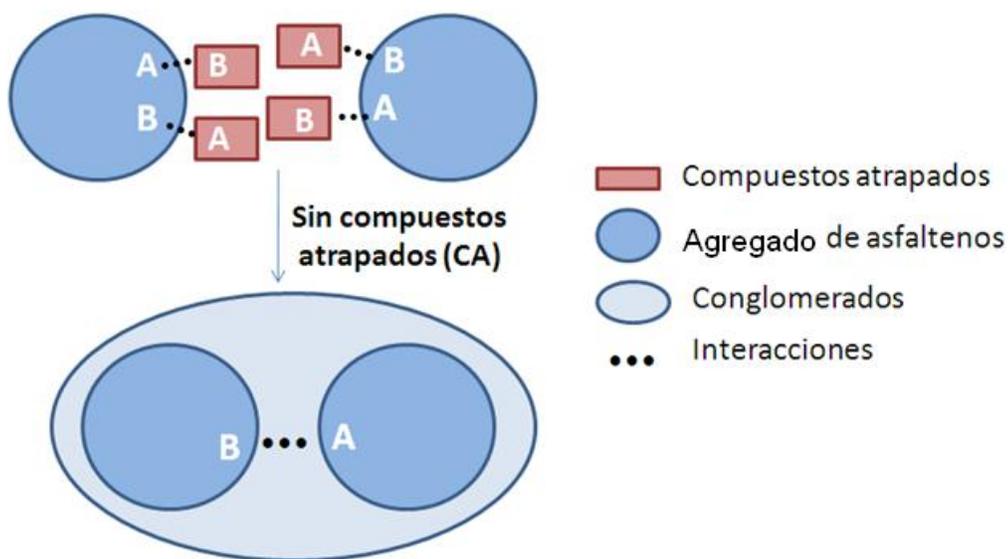


Figura 60. Formación de conglomerados a partir de la remoción de los compuestos atrapados

Se puede observar entonces, que el coloide asfalténico es un cuerpo sinérgico, en donde el comportamiento del conjunto difiere del comportamiento de sus partes por separado. De esta manera, la subfracción A1 es soluble en conjunto y aislada es insoluble. En la próxima sección se observa que la tendencia de A1 y A2 hacia la formación de agregados en THF es mayor en ausencia de los CA.

En las Figuras 61 y 62, se muestran las comparaciones de los perfiles medidos con detector de azufre para las subfracciones A1 y A2 con calentamiento (CC) y sin calentamiento (SC). La figura 61 corresponde a la subfracción A2, en ella se indican dos zonas: La zona II representa un perfil bimodal, en el intervalo de tiempo de retención de 600-1000 seg aproximadamente. Estas dos bandas es probable que pertenezcan a los conglomerados de agregados de asfaltenos formados inicialmente. Mientras que la zona I corresponde a un perfil unimodal, con un intervalo de tiempo de retención de 1100-1750 seg aproximadamente. Como lo muestran las áreas medidas, la concentración en la zona II disminuye con el aumento de la temperatura a expensas de los agregados de la zona I. En otras palabras, es probable que las dos bandas observadas en la zona II que forman el conglomerado disminuyan debido a la disociación de la subfracción por el aumento de la temperatura. Disociado el conglomerado, aumenta la banda en la zona I que corresponde a los agregados asfalténicos.

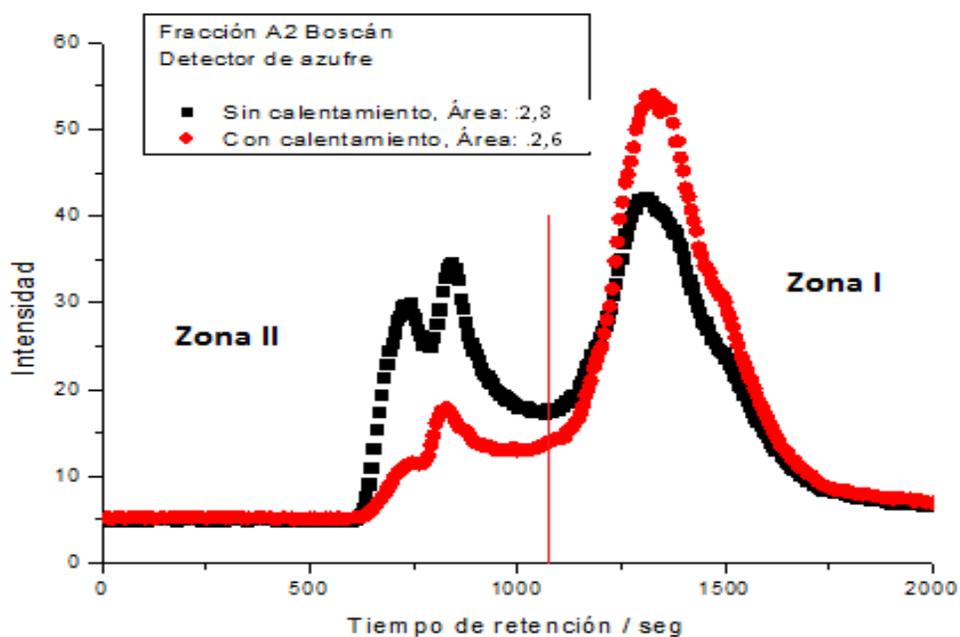


Figura 61. Perfiles de la subfracción A2 medidos con el detector de azufre que muestra dos zonas principales. La zona I posee un perfil de agregado similar al hallado para los asfaltenos. La zona II, de masas molares mucho más altas, que llamaremos conglomerados.

Resultados similares se hallaron para la subfracción A1. En la Figura 62, se puede observar que de igual forma existen dos zonas en los perfiles obtenidos. Las bandas en la zona II corresponde a los conglomerados de asfaltenos, a pesar de estar en menor proporción que A2, dichas bandas se pueden observar. La zona I presenta un perfil unimodal que corresponde a los agregados asfálticos. Los perfiles de A1 contienen los mismo elementos que los perfiles de A2, salvo por problemas de solubilidad que presenta la subfracción A1.

La gran diferencia observada cuando la muestra es calentada, se puede explicar mediante la baja solubilidad que presenta la subfracción A1. Al ser sometida a calentamiento (200°C) ocurre un aumento de su solubilidad, razón por la cual se muestra un aumento de área, la diferencia encontrada CC y SC es de 27%.

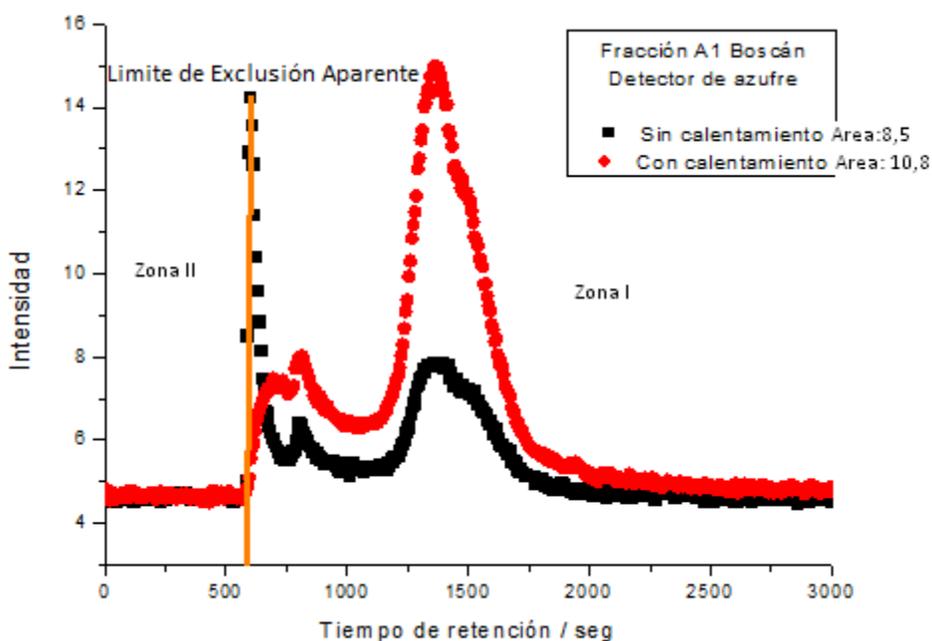


Figura 62. Perfiles correspondientes a la subfracción A1. La forma del perfil correspondiente al caso sin calor sugiere una porción excluida de las columnas, señalada mediante la recta vertical cercana a 600s

La abrupta aparición de la banda en la zona II, más clara para el caso de A1 (Figura 62), sugiere la exclusión de la columna de una parte de los conglomerados. Ello sería consistente con masas molares sumamente altas, tomando en cuenta el mayor diámetro del conjunto de columna empleadas mediante la técnica (cerca de 10000Å). Es interesante que la cantidad de conglomerados en el caso de A2 sea mayor que en el caso de A1, se presumen que tal comportamiento se debe a que parte de los conglomerados de A1 no se disuelven en THF.

Los resultados obtenidos demuestran que para ambas subfracciones A1 y A2, los conglomerados logran disociarse parcialmente, quedando así los agregados asfálticos, se sospecha que la energía térmica es suficientemente grande para romper los enlaces que mantenían unidos los conglomerados.

En la Figura 63 se muestra la comparación de los perfiles medidos con detector de vanadio para las muestras CC y SC. Se observa una similitud con los resultados obtenidos para las muestras medidas con el detector de azufre. Las muestras SC presentan dos bandas en la zona II, la concentración en esta zona disminuye considerablemente cuando las muestras

son sometidas a calentamiento, la zona I por su parte aumenta al disociar los conglomerados encontrados en la zona II.

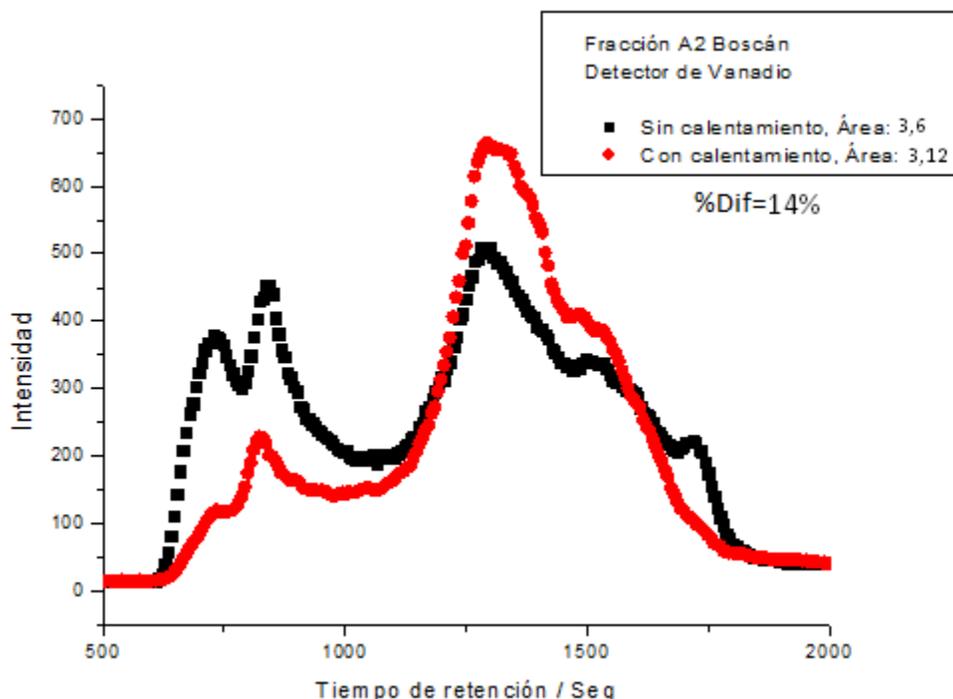


Figura 63. Perfiles de la subfracción A2 CC y SC medidos con detector de vanadio

Resultados similares se obtuvieron cuando se compararon los perfiles medidos con el detector de níquel para las muestras CC y SC. Los perfiles se representan en la Figura 64, se puede notar el mismo comportamiento que los perfiles medidos con el detector de vanadio. Los conglomerados de asfaltenos se disocian por el aumento de temperatura observando así un aumento en la zona I y una disminución de las bandas en la zona II.

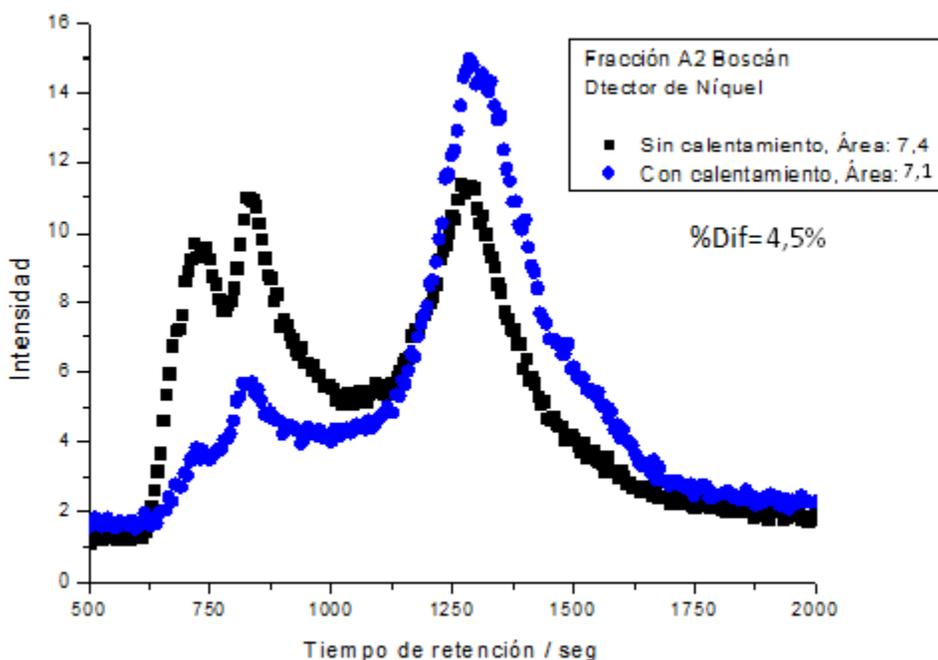


Figura 64. Perfiles de la subfracción A2 CC y SC medidos con detector de níquel

En la Tabla 26, se muestra el balance de áreas determinados para la subfracción A2 medidos con los diferentes detectores. Se observa en ella, que existen unas pequeñas diferencias (%Dif) cuando las muestras son sometidas a calentamiento (200°C), las diferencias son sistemáticas y se presume que se debe a pequeños incrementos de solubilidad.

Tabla 26. Balance de áreas para la subfracción A2 medidos con los diferentes detectores

Detector	SC	CC	Dif % ^a
Azufre	2.8	2.6	9
Vanadio	3.6	3.1	14
Níquel	7.4	7.1	4.5

a: $Dif \% = 100(A_{SC} - A_{CC}) / A_{CC}$

La comparación de los perfiles de vanadio y níquel para las muestras CC y SC (Figura 57 y 58) realizada con el método descrito en la sección anterior, en donde se sugiere que al calentar la muestra ocurre una pequeña, pero significativa disociación de la PPM de vanadilo, en el caso de níquel la diferencia es muy pequeña. Ambos casos corroboran las expectativas en cuanto a las dificultades encontradas para disociar el coloide. Como se

explico en la sección anterior, las PPM de níquel interaccionan con mayor fuerza por lo que la diferencia encontrada es muy pequeña (4,5%), mientras que algunas de las PPM de vanadilo son atrapadas u ocluidas débilmente y logran salir cuando al aumentar la temperatura. Se presume que algunas de estas PPM de vanadilo son atrapadas y ubicadas dentro de la cavidad de los agregados con dificultad debido a la estructura que posee (pirámide cuadrada).

Un aspecto interesante en los resultados obtenidos, ya descritos anteriormente para el caso de los asfaltenos, es que el ciclo de calentamiento $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 200^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ presente de igual manera histéresis, al menos en el tiempo empelado para realizar los experimentos (cerca de una hora). Estos resultados junto con los obtenidos para los asfaltenos, sugiere que la histéresis es más un asunto de tiempo que de irreversibilidad. Los agregados de asfaltenos están formados por un número grande de moléculas que necesitan un tiempo prolongado para reorganizarse y volver a su estado inicial.

Anteriormente se han realizado experimentos para la subfracción A2 provenientes del mismo crudo (Boscán) y utilizando el método de fraccionamiento PNF original⁷². En el trabajo se obtuvo un perfil monodisperso desplazado hacia la zona de MM, con respecto a los perfiles de asfaltenos y subfracción A1. De modo que la tendencia de A2 de Boscán para formar agregados tiene antecedentes.

Se debe mencionar que en los perfiles obtenidos para los asfaltenos medidos con los detectores de azufre, vanadio y níquel, se observó una pequeña banda en la zona II (800 seg aproximadamente), que sin lugar a duda corresponde a los conglomerados ya mencionados (Figura 65).

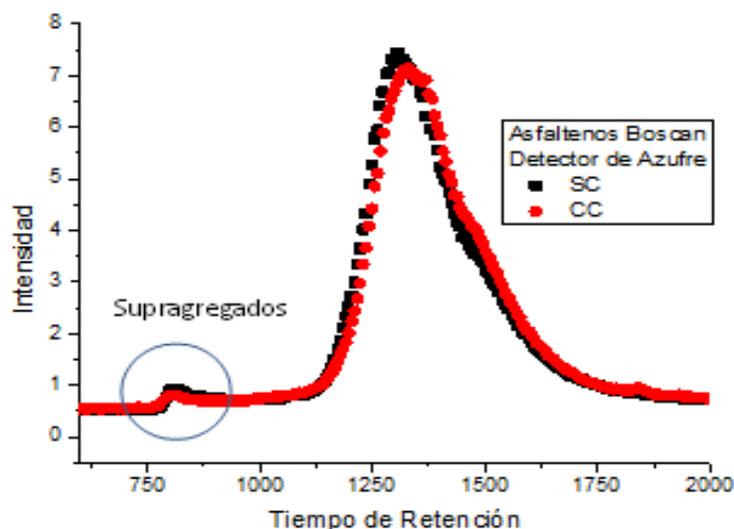


Figura 65. El círculo resalta la presencia de conglomerados en el perfil de los AsfB registrado con el detector de azufre

Quizás el resultado de mayor importancia es que la remoción de los CA conduce a cambios muy significativos en la capacidad de agregación de las subfracciones A1 y A2, al menos en el caso de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán, pues ese no fue el caso de otros asfaltenos examinados mediante la misma técnica⁷².

El bajo porcentaje de los CA en los asfaltenos, excluye un impacto negativo en el parámetro de solubilidad. Estos CA se presume que tendrán interacciones en la periferia coloidal del asfaltenos lo que contribuiría a la dispersión de sus agregados asfálticos, su remoción conducirá entonces a la formación de los conglomerados descrito en la presente sección.

Que sepamos, la presente es la primera evidencia experimental de formación de conglomerados a partir de los agregados asfálticos. Sin duda, estos resultados sientan las bases para estudios posteriores, en donde, abrirán nuevas líneas de investigación en el futuro.

II.4.3.-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO BOSCÁN, MEZCLA ASFALTENO-PORFIRINA METÁLICA Y PORFIRINA METÁLICA SINTÉTICA

El análisis termogravimético realizado para la mezcla asfaltenos-PMS, tuvo como objetivo, evaluar el comportamiento térmico de dicha mezcla, así como también, de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán y la PMS pura. Se pretendió observar si existía alguna interacción de las PMS cuando son colocadas en contacto con los asfaltenos y calentadas posteriormente.

En la Figura 66, se muestran los termogramas de los asfaltenos (AsfB), mezcla de asfaltenos-porfirina metálica sintética (AsfB-PMS) y porfirina metálica sintética (PMS), obtenidos mediante el método continuo, los cuales se encuentran representados como el porcentaje de la pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento.

De acuerdo a los termogramas, en los casos de los asfaltenos y mezcla (AsfB-PMS), no se apreciaron cambios significativos de peso hasta los 360°C aproximadamente, en donde se inician los procesos de ruptura de enlace, descomposición y posiblemente la combinación de fragmentos para originar otras estructuras. Para el caso de la PMS el cambio de peso se aprecia aproximadamente a 480°C.

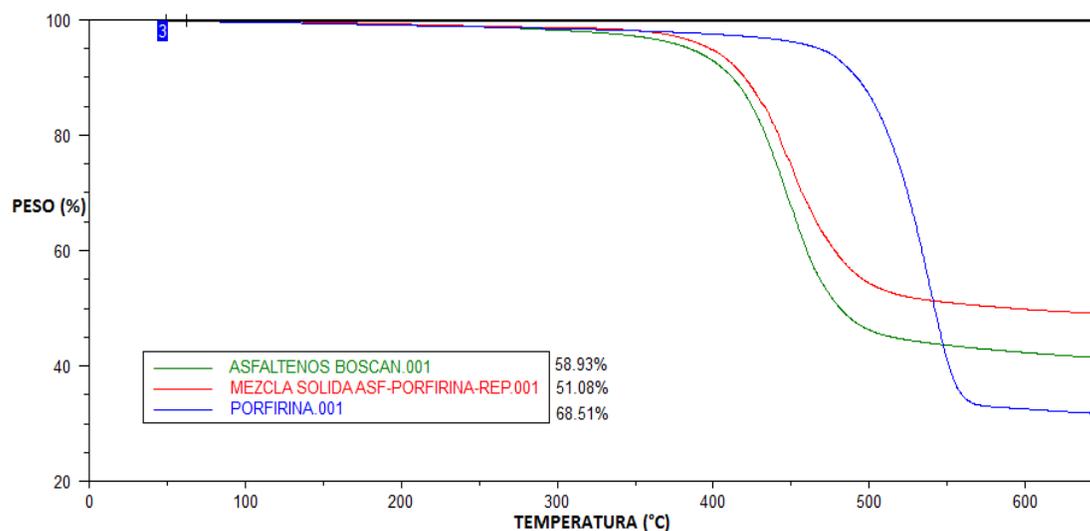


Figura 66. Termogramas del porcentaje de peso de los asfaltos provenientes del crudo Boscán, Mezcla AsfB-PMS y porfirina metálica sintética, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100mL/min

Las derivadas de los porcentajes de peso en función de la temperatura se muestran en la figura 67, se observa que la mayor pérdida para los asfaltos y la mezcla (AsfB-PMS) ocurrió a temperaturas muy similares, cercanas a los 450°C, mientras que para el caso de la PMS la mayor pérdida ocurrió a los 540°C.

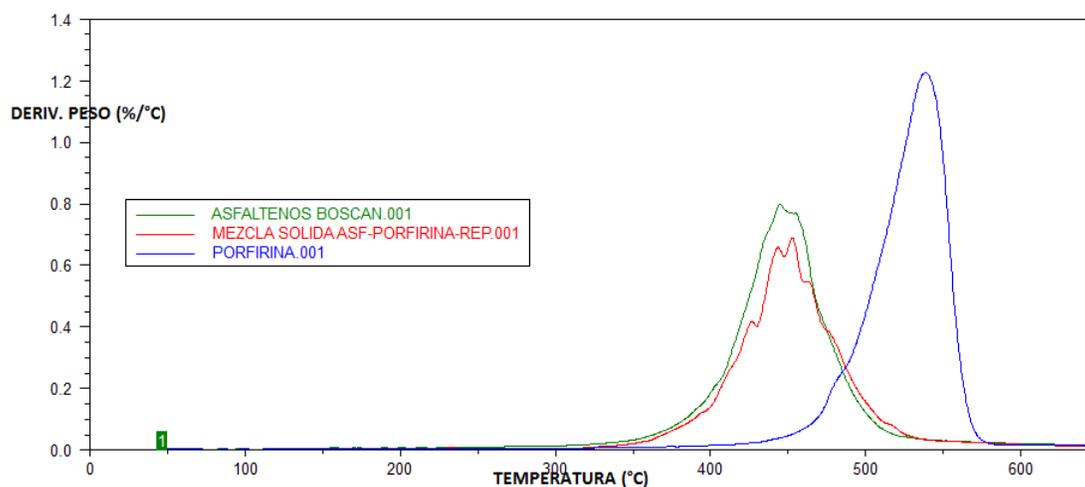


Figura 67. Termogramas del porcentaje de la derivada de peso en función de la temperatura de los asfaltos provenientes del crudo Boscán, Mezcla AsfB-PMS y porfirina metálica sintética, empleando una rampa de 10°C/min y un flujo de 100mL/min

De todo el proceso térmico, la mezcla AsfB-PMS generó el menor porcentaje de pérdida de peso (Tabla 27) con un 51,08% seguido por los asfaltenos (58,93%) y por último la PMS (68,51%). De acuerdo con estos resultados la mezcla AsfB-PMS y los asfaltenos tienen una diferencia en pérdida de peso de aproximadamente 8%, mientras que la diferencia encontrada para la mezcla y la porfirina metálica pura es de aproximadamente de 17%, lo cual permite establecer una diferencia significativa entre ambas muestras.

Tabla. 27. Pérdidas de peso de los asfaltenos, mezcla AsfB-PMS y PMS^a

<i>Muestra</i>	<i>Pérdida de peso (%)</i>
AsfB	58,93
Mezcla AsfB-PMS	51,08
PMS	68,51

a: Se empleó una rampa de 10°C/min, flujo de 100mL/min y gas de arrastre nitrógeno.

El objetivo de realizar la mezcla AsfB-PMS fue observar si la porfirina sintética utilizada de alguna manera interaccionaba con los asfaltenos en las condiciones a las cuales se realizaron las medidas. Todos los resultados obtenidos de análisis termogravimétrico demuestran que la PMS si interacciona con los asfaltenos, resultado que se atribuye a la capacidad que tienen los asfaltenos de atrapar compuestos en sus espacios libres. En este caso los asfaltenos atrapan a la PMS quedando así ocluida en sus agregados, siendo ahora mucho más difícil de fragmentar. Por esta razón, se observa que los asfaltenos y la mezcla no presentan diferencias significativas (aproximadamente 8%) el termograma de la mezcla es muy similar al del asfalteno puro, caso contrario sucede al comparar la mezcla con la PMS pura. De esta manera se reitera una vez más que los asfaltenos son capaces de atrapar o interaccionar con otras especies, en este caso con la PMS. Además, el resultado obtenido para la mezcla asfaltenos-PMS, en donde, la menor pérdida de peso lo tiene esta muestra, se presume que se deba también a que la PPM actúa como fuente de hidrógeno.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de análisis termogravimétrico, para los asfaltenos a los cuales se les agrego una cantidad de PMS, son consistentes con los obtenidos mediante la técnica analítica GPC-ICP-MS, en donde se presume que la porfirina metálica si interacciona con los asfaltenos, una vez calentado y promovida la disociación

II.5.-CONCLUSIONES

- ✓ La comparación de los perfiles determinados con detectores de azufre y níquel permitió establecer que toda o gran parte de las PM de níquel están unidas a los asfaltenos mediante fuertes interacciones que no permiten que sean removidas por simple calentamiento. Los correspondientes perfiles no mostraron trazas de disociación ni antes ni luego de calentar a 200°C.
- ✓ Las porfirinas metálicas de vanadilo, atrapadas u ocluidas en los agregados de asfaltenos se encuentran en equilibrio con una porción significativa de la misma disolución. Los cambios en los perfiles cromatograficos con la temperatura revelan la condición de equilibrio.
- ✓ La adición de porfirinas metálicas sintéticas condujo a cambios en los perfiles apuntando a s incorporación al agregado.
- ✓ Los resultados obtenidos demuestran que la remoción de los CA conduce a cambios muy significativos en la capacidad de agregación de las subfracciones A1 y A2, dando lugar a la formación de conglomerados o agregados. Se postula que los CA actúan como dispersante, mediante la conexión a sitios ácidos y básicos de los agregados asfálténicos.
- ✓ La fracción A2 muestra resultados muy similares a los obtenidos para los asfaltenos al comparar los perfiles normalizados medidos con los detectores de azufre, vanadio y níquel. No hay una interacción preferencial por parte de las porfirinas metálicas hacia la fracción A2.

- ✓ La comparaison des profils obtenus par analyse GPC avec les détecteurs de soufre et ICP a permis de confirmer que la totalité ou la majorité des PPM de nickel sont liées aux asphaltènes par de fortes interactions qui ne permettent pas leur libération par simple chauffage. Les profils correspondants n'ont pas présenté de traces de modifications après chauffage prolongé à 200°C.
- ✓ Les métallo-porphyrines de vanadium, piégées ou masquées dans les agrégats d'asphaltènes sont en équilibre avec une portion significative de porphyrines libres ou faiblement liées. Les changements dans les profils chromatographiques avant et après chauffage à 200°C confirment l'existence d'une fraction non négligeable de PPM de vanadium libres.
- ✓ L'ajout des porphyrines métalliques synthétiques aux asphaltènes a conduit à des changements dans les profils chromatographiques de ces dernières, suggérant leur incorporation dans les agrégats asphalténiques.
- ✓ L'enlèvement des Composés Piégés (CP) conduit à des changements très significatifs de la capacité d'agrégation des sous-fractions A1 et A2, ce qui donne lieu à la formation de congglomérats. Il est en effet admis que les CP agissent comme un dispersant en se fixant sur des sites acides ou basiques situés en périphérie des agrégats asphalténiques.
- ✓ La comparaison des profils GPC normalisés obtenus avec les détecteurs de soufre et ICP pour le vanadium et le nickel montre des résultats très similaires pour les asphaltènes et la fraction A2. On en conclue que les interactions des porphyrines ne sont pas établies préférentiellement avec la fraction A2.
- ✓ En utilisant des données de la littérature (masse molaire des asphaltènes, modèle d'association) et les résultats obtenus pour la constante de partage de la PPM de vanadium, nous avons simulé l'équilibre de la PPM entre l'agrégat asphalténique et sa fraction libre. Pour cela, la PPM de vanadium a été utilisée comme témoin de cet équilibre. Cette étude a confirmé que, malgré les valeurs élevées de la constante d'agrégation, une quantité très significative de soluté PPM de vanadium reste en solution (environ 21%).

CAPÍTULO III.

DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE MEZCLAS ASFALTENOS- RESINAS

CAPÍTULO III

III.1.-RESUMEN

En el presente capítulo III se determinaron los puntos de fusión aparentes de mezclas asfaltenos-resinas. Se realizó la determinación para 24 mezclas, de las cuales 12 corresponden a mezclas de asfaltenos Cerro Negro (actualmente llamado Carabobo) y resinas Cerro Negro y las otras 12 pertenecen a mezclas de asfaltenos provenientes del mismo crudo pero con resinas que provienen del crudo Hamaca (actual Ayacucho). Para las mezclas se logró establecer una dependencia lineal del punto de fusión y composición de asfaltenos, mientras menor era la cantidad de asfaltenos en las mezclas, menor era su punto de fusión. Resultados que son coherente para una mezcla en donde los dos componentes (asfaltenos-resinas) son solubles entre sí. De igual manera, no se observaron diferencias significativas con las resinas provenientes del crudo hamaca, las diferencias estuvieron dentro del error experimental. Se determinó que el punto de fusión para los asfaltenos puros (100%) corresponde a 246°C aproximadamente, valor obtenido del punto de corte al representar graficamente los valores de punto de fusión de las mezclas en función del porcentaje de resina. Estos resultados demuestran que el par resina-asfalteno forma soluciones sólidas a temperatura ambiente y confirman la expectativa de solubilidad anticipada por el valor $RED < 1$ descrita en el capítulo I.

Existen dos aspectos importantes que destacan en el presente capítulo. El primero de ellos es que los resultados obtenidos corresponden a la fusión de los conglomerados y no a los agregados de asfaltenos cuya estructura no es modificada significativamente, es decir, el asfalteno no funde, es su conglomerado el que lo hace. El segundo, al comportamiento de las resinas y los compuestos atrapados, ellos difunden al interior de estos conglomerados formando enlaces de carácter débil entre los agregados de asfaltenos, sin afectar de manera significativa la estructura de los agregados y reduciendo de esta así el punto de fusión del conglomerado. Los conglomerados son semejantes a los observados en los perfiles de GPC-ICP-MS correspondientes a las subfracciones A1 y A2 antes de ser calentados, zona II (Capítulo II).

Igualmente, en este capítulo se describen los análisis termogravimétricos (TGA) para todas las mezclas nombradas anteriormente, el objetivo fue establecer relaciones entre los TGA-DSC y los puntos de fusión obtenidos. No obstante, este objetivo no se logró, los cambios involucrados fueron muy pequeños (entre 60-260°C) y no fueron detectados por el equipo. Los TGA-DSC obtenidos se estudiaron de igual forma y se observó una

dependencia lineal del porcentaje de la pérdida de peso en función de la composición de la mezcla. Resultados que demuestran que la pérdida de peso de las fracciones (resinas y asfaltenos) es aditivo, lo que sugiere que cada fracción sigue su propia vía de reacción (destilación y craqueo) y no depende de la presencia de otras fracciones, es decir, los resultados indican un comportamiento independiente de sus componentes y sugiere la ausencia de reacciones cruzadas entre asfaltenos y resinas. Resultados consistentes con una muestra que se descompone y no funde.

Dans ce troisième chapitre, une détermination des points de fusion apparents des mélanges asphaltènes-résines est présentée. Cette étude a été effectuée pour 24 mélanges, dont 12 correspondent à des mélanges d'asphaltènes Cerro Negro (actuellement appelé Carabobo) et des résines Cerro Negro. Les autres 12 autres ont été préparés avec des asphaltènes provenant du même brut et des résines issues du pétrole brut Hamaca (actuellement Ayacucho). Pour tous ces mélanges, nous avons trouvé une dépendance linéaire du point de fusion en fonction de la teneur en asphaltènes : une quantité d'asphaltènes plus faible correspond à un point de fusion inférieur.

Ces résultats sont cohérents avec ceux d'un mélange où les deux constituants (asphaltènes et résines) sont totalement solubles à l'état solide et confirment le résultat attendu sur leur miscibilité suggéré par la valeur de $RED < 1$ décrite dans le chapitre I. Compte tenu de l'incertitude expérimentale due à la complexité des mélanges et à la difficulté des mesures des points de fusion, nous n'avons pas observé de différences significatives selon l'origine des résines du pétrole brut. Nous avons trouvé que le point de fusion des asphaltènes purs (100%) est d'environ 246°C. Cette valeur a été obtenue en extrapolant à une teneur nulle en résine la droite représentant le point de fusion des mélanges en fonction du pourcentage de résine.

Deux remarques importantes peuvent de plus être déduites des études précédentes. La première est que les résultats obtenus correspondent à la fusion des conglomérats et non pas à celle des agrégats d'asphaltènes dont sa structure n'est pas significativement modifiée lors de la fusion : l'asphaltène ne fond pas, la fusion a lieu dans le conglomérat. La seconde remarque concerne les résines et les composés piégés : ces espèces diffusent à l'intérieur des conglomérats en établissant des liaisons physiques entre les agrégats d'asphaltènes, sans affecter significativement leur structure réduisant ainsi le point de fusion du mélange. Cette configuration des conglomérats est similaire à celle déduite des études GPC-ICP-MS réalisées avec les sous-fractions A1 et A2 avant d'être chauffés (chapitre II).

Par ailleurs, des analyses thermogravimétriques (ATG) des 24 mélanges ont été réalisées. L'objectif de cette étude était d'établir une corrélation entre les ATG-DSC et les points de fusion obtenus. Toutefois, cet objectif n'a pas été atteint, car les signaux ont présenté une évolution très faible entre 60-260°C et les points de fusion n'ont pas été détectés par l'appareil. Les ATG-DSC obtenus ont été quand même analysés, mettant en évidence une dépendance linéaire du pourcentage de perte de poids en fonction de la composition du mélange exprimée en pourcentage d'asphaltène. Ces résultats montrent que la perte de

poids des mélanges asphaltènes + résines est additive, ce qui suggère que chaque constituant suit sa propre voie de réaction (distillation et craquage) et ne dépend pas de la présence d'autres constituants. Les résultats indiquent ainsi un comportement indépendant des constituants du mélange et suggère l'absence de réactions croisées entre asphaltènes et résines. Ces résultats sont compatibles avec un échantillon qui se décompose, mais qui ne fond pas.

III.2.-FUNDAMENTO TEÓRICO Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Una gran cantidad de trabajos se han dedicado al estudio de los asfaltenos, sin embargo, los mismos no prestan mucha atención a las resinas. Es importante estudiar el papel que ellas juegan en la estabilización de los asfaltenos, ya que de esta forma podrían ayudar a entender el mecanismo de agregación que presentan dichas especies.

En cuanto a la estructura de las resinas, como las moléculas de asfaltenos, contienen en su estructura anillos poliaromáticos y compuestos nafténicos^{1, 74}. Son moléculas más pequeñas que los asfaltenos y contienen cadenas alifáticas más largas. Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de menor masa molar que los asfaltenos y contienen en su estructura un grupo polar y una parte apolar. Algunos trabajos han demostrado que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del petróleo, por lo tanto, previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo⁷⁵.

El comportamiento de los asfaltenos en solución ha sido tema de discusión durante muchos años, por lo que ciertos investigadores han formulado hipótesis en las que los asfaltenos se mantienen en solución como partículas coloidales. Esta hipótesis refleja que las moléculas de asfaltenos tienden asociarse entre sí, para formar partículas coloidales o agregados de moléculas. Ellos, se encuentran dispersos en el crudo como partículas muy pequeñas y están rodeadas por las resinas, que actúan como agente dispersante, estabilizando al asfaltenos y manteniéndolo disperso en solución (Figura 68).

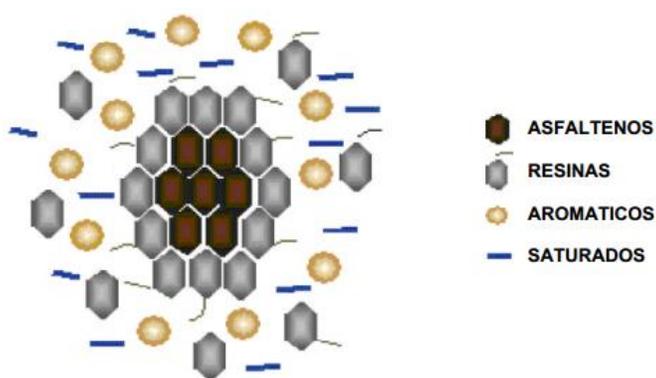


Figura 68. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos en el crudo, en donde se encuentran estabilizados por resinas.⁷⁶

Sin embargo, al ocurrir cualquier cambio, perturbación o modificación fisicoquímica (como las que suceden en la producción de pozo) las resinas comienzan abandonar a los coloides de asfaltenos, que al quedar libres de resinas comienzan asociarse y formar agregados hasta flocular, luego estos flóculos, pueden continuar la asociación, hasta alcanzar un tamaño lo suficientemente grande para precipitar, se observa así la separación de la fase sólida de la líquida. Este comportamiento permanece todavía en discusión por muchos investigadores.

En la literatura se encuentran estudios sobre la gran dependencia del material precipitado (resinas y asfaltenos), con las condiciones de precipitación. Algunos autores, sostienen la hipótesis de que los asfaltenos forman dispersiones coloidales en el crudo, las cuales son estabilizadas por resinas. De ser así, el agregado de disolventes tales como pentano o heptano, produciría la precipitación de los asfaltenos con resinas adsorbidas en la superficie u ocluidas en su interior.

En nuestra opinión, el mecanismo global que gobierna la precipitación de los asfaltenos está lejos de ser bien entendida, aunque múltiples y generalmente, incompatibles modelos se han propuesto. En muchos trabajos se ha establecido que la separación de las resinas del crudo originan la precipitación de los asfaltenos como se ha nombrado anteriormente, pero la manera como esto ocurre no se ha elucidado en su totalidad. Por esta razón, en la actualidad el rol que juegan las resinas en los asfaltenos permanece ambiguo.

Los asfaltenos, son capaces de ocluir o atrapar moléculas de menor peso molecular (resinas, parafinas, porfirinas) en sus cavidades, las cuales interaccionan con éstos a través de diversas fuerzas intermoleculares¹⁷ (ver Capítulo II); aunado con resultados obtenidos mediante el parámetro de solubilidad de Hansen que demuestra que las resinas son solubles en los asfaltenos, según su valor RED (ver Capítulo I). Sería interesante entonces preguntarse:

¿De estar las resinas solo adsorbidas en la superficie de los asfaltenos, como aparentemente lo sugieren ciertos investigadores, por qué estas son tan difíciles de extraer de los asfaltenos?

Se recuerda que para extraer las resinas que coprecipitan con los asfaltenos se deben someter a un proceso de extracción exhaustiva durante varios días con una parafina de bajo peso molecular (n-pentano, n-heptano). Si las resinas estuviesen sólo adsorbidas, su

desorción con n-heptano u otra parafina similar debería ocurrir en pocos minutos. El caso es que se requieren días de extracción, lo que justifica que las resinas deben difundir desde la matriz sólida hasta la disolución.

Una manera de tratar de explicar el papel que juegan las resinas, es estudiar su comportamiento de solubilidad con los asfaltenos. Con este objetivo, en el presente capítulo se planteó determinar una serie de medidas de punto de fusión de diversas muestras de asfaltenos-resinas en diferentes composiciones. De esta manera, se determinó el punto de fusión de mezclas para demostrar así, que las mezclas asfaltenos-resinas son capaces de formar soluciones solidas.

Así mismo, en el presente trabajo se determinó la entalpía de fusión para los asfaltenos. Este valor se obtiene relacionando el punto de fusión de los asfaltenos y las mezclas mediante parámetros fisicoquímicos. En el anexo H, se explica de manera detallada la obtención de la entalpia de fusión (ΔH_f).

III.2.1.-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En un análisis termogravimétrico se registra de manera continua, la pérdida de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de pérdida de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica^{77, 78}.

Kok y col.⁷⁹, estudiaron el comportamiento pirolítico de un crudo mediano y sus fracciones de hidrocarburos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, empleando análisis termogravimétrico. Los experimentos se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno. Los resultados mostraron que los asfaltenos son la fracción más resistente del crudo hacia los cambios térmicos. De acuerdo con el termograma no se observan cambios apreciables hasta alcanzar los 400°C, la pérdida de peso se inició a los 458°C y alcanzó aproximadamente un 50% y el residuo fue considerado como coque, en el caso de las resinas se obtuvo un 16,5% del mismo. Estos resultados indicaron que los asfaltenos presentan una mayor estabilidad térmica que el resto de los componentes del crudo, por lo que se consideró que consisten fundamentalmente en estructuras con núcleos aromáticos y nafténicos.

Lei y col.⁴¹, realizaron estudios de la cinética de la pirolisis de asfaltenos mediante análisis termogravimétricos, empleando velocidades de calentamiento de 10, 20 y 15 °C/min bajo

un flujo controlado de nitrógeno de 50 mL/min. A partir del termograma, los autores dividieron la pirolisis de los asfaltenos en tres etapas. Desde la temperatura inicial del experimento hasta los 350°C corresponde a la primera etapa, en la cual el peso no tiene un cambio apreciable, de 350 a 450°C es una segunda etapa del proceso y la primera etapa de producción de volátiles con una velocidad de pérdida de peso relativamente lenta. Por último, la tercera etapa es por encima de los 450°C, corresponde a la segunda etapa de producción de volátiles. El rendimiento final de volátiles en la pirolisis de los asfaltenos, para las tres velocidades de calentamiento, fue de 91,6% y ocurrió principalmente en un rango de temperaturas de 390 a 500°C (tercera etapa), en donde la temperatura correspondiente a la mayor velocidad de pérdida de peso para los tres casos fue de $481\pm 5^\circ\text{C}$.

Siendo las resinas las que aparentemente estabilizan a los asfaltenos, manteniéndolos en solución, su estudio mediante el análisis termogravimétrico de las mezclas asfalteno-resinas resulta interesante ya que podría ayudar al entendimiento del papel que ellas juegan. En el presente estudio se pretendió relacionar los puntos de fusión obtenidos para las mezclas con los termogramas TGA-DSC.

En los capítulos anteriores hemos incidido sobre los problemas causados por los asfaltenos en los diferentes procesos que componen la industria petrolera. La gran mayoría pueden ser reducidos a la inestabilidad del agregado de asfalto en el crudo y a las causas que la producen. Por esta razón, cualquier dato experimental obtenido que aporte y contribuya al entendimiento del comportamiento de agregación de los asfaltenos es sumamente interesante y reviste de gran importancia para la industria petrolera.

Nuestro trabajo de tesis constituye un aporte teórico-experimental para la caracterización de este sistema tan complejo conocido como asfaltenos.

III.3.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.3.1.-MUESTRAS

Para el desarrollo de los aspectos considerados en este capítulo, se emplearon asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro (actual Carobobo), las resinas provenientes del mismo crudo, así como también, otras provenientes del crudo Hamaca (Actual Ayacucho). Las características de los crudos se describen en la Tabla 28.

Tabla 28. Características de los crudos Cerro Negro y Hamaca ⁸⁰

<i>Fuente de asfalteno</i>	<i>°API</i>	<i>Porcentaje de asfaltenos (%)</i>	<i>Ubicación</i>
Crudo Cerro Negro	~8	~10	Faja petrolífera del Orinoco
Crudo Hamaca	~14	~14	Faja petrolífera del Orinoco

III.3.2.-REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los solventes utilizados para la obtención de los asfaltenos a partir de los crudo Cerro Negro y Hamaca fueron: n-pentano (99,3% pureza, MERCK) y tolueno (99,7% de pureza, Riedel-delHën). Todos los solventes fueron de grado analítico.

III.3.3.-EQUIPOS UTILIZADOS

1.Fusiometro

Para la determinación de los puntos de fusión de las mezclas asfaltenos-resinas se utilizó un fusiometro marca Barnstead, modelo 9100.

2. Análisis termogravimétrico

Para evaluar el comportamiento térmico de las asfaltenos, mezclas asfaltenos-resinas y resinas se utilizó el mismo analizador descrito en el capítulo I y II.

III.3.4.-OBTENCIÓN DE LOS ASFALTENOS Y LAS RESINAS PROVENIENTES DEL CRUDO CERRO NEGRO

Los asfaltenos se precipitaron del crudo empleando n-pentano como agente precipitante, en una relación 1:40, fueron sometidos a agitación mecánica por 6 horas, la mezcla se dejó reposar durante 24 horas. Los asfaltenos precipitados fueron filtrados y transferidos a un extractor soxhlet, en donde se sometieron a extracción continua con n-pentano, hasta que éste último emergió del extractor completamente transparente. Luego de ser secados al vacío por 6 horas, los asfaltenos se conservaron en un vial bajo atmósfera inerte. La solución resultante fue destilada a presión reducida para eliminar el disolvente, de esta manera las resinas fueron aisladas, secadas al vacío y almacenadas en atmósfera inerte.

Para obtener las resinas provenientes del crudo Hamaca, se realizó la misma metodología descrita anteriormente. En la Figura 69, se puede observar el esquema para la obtención de los asfaltenos y resinas. Se utilizó n-pentano para obtener una mayor cantidad de resinas.

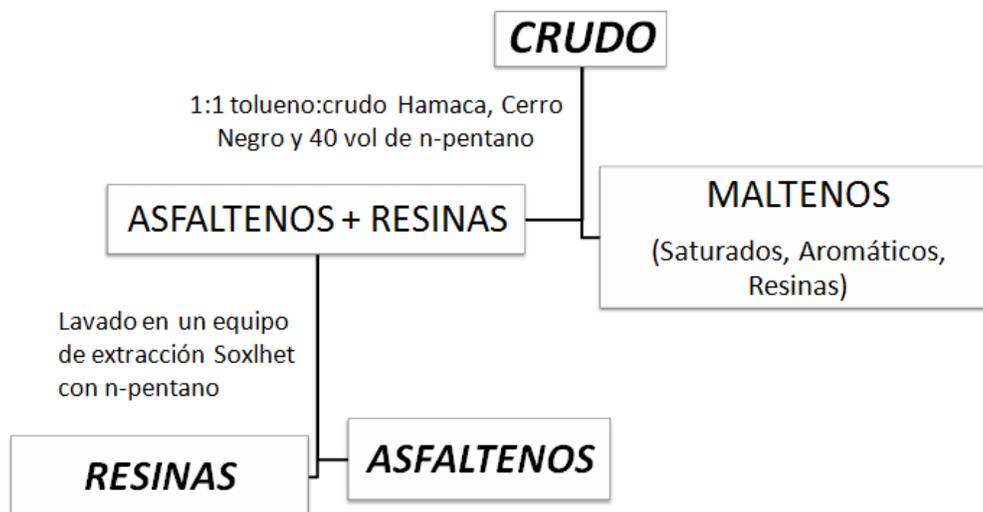


Figura 69. Esquema para la obtención de los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y Hamaca y sus resinas correspondientes

III.3.5-DETERMINACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE FUSIÓN DE MEZCLAS DE ASFALTENOS-RESINAS

III.3.5.1.-Preparación de las mezclas asfaltenos-resinas.

En diferentes recipientes se pesó una cantidad constante de asfaltenos Cerro Negro (CN, 100mg). Luego a cada recipiente, se añadió una cantidad variable de resina (de 10 a 200mg, aumentado de 10 en 10mg), es decir, se aumenta el porcentaje de las resinas. Seguidamente las muestras fueron disueltas en 40 mL de cloroformo, se sometieron a sonicación por 5 min y en reflujo por 4 horas con la finalidad de obtener una mezcla lo más homogénea posible. Por último, se realizó una destilación a presión reducida para eliminar el disolvente y las muestras se secaron posteriormente al vacío por un periodo de 4 horas. El procedimiento descrito se realizó utilizando primero asfaltenos y resinas provenientes del crudo Cerro Negro (12 mezclas) y para asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y resinas Hamacas (12 mezclas), en total se determinó el punto de fusión para 24 mezclas. En la Figura 70 se observa de forma esquematizada el procedimiento realizado.

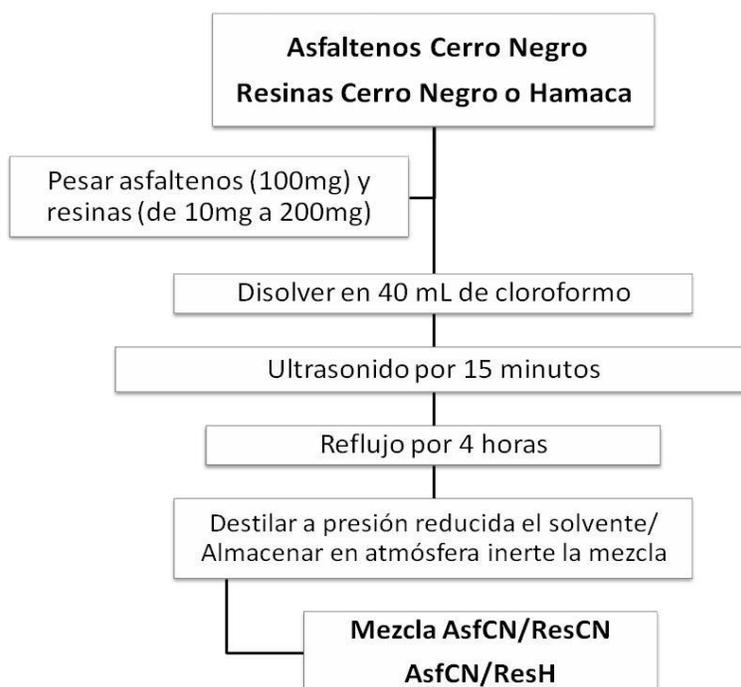


Figura 70. Esquema del procedimiento realizado para preparar las mezclas asfaltenos-resinas

✓ Asfaltenos Cerro Negro-Resinas Cerro Negro

Tabla 29. Mezclas realizadas para determinar el punto de fusión y ser analizadas por análisis termogravimétrico de asfaltenos Cerro Negro y resinas Cerro Negro

<i>Muestra</i>	<i>%Asfaltenos Cerro Negro</i>	<i>% Resinas Cerro Negro</i>
0	100	0
1	92	8
2	89	11
3	82	18
4	71	29
5	61	39
6	53	47
7	50	50
8	44	56
9	46	54
10	41	58
11	39	61
12	35	65

✓ Asfaltenos Cerro Negro-Resinas Hamaca

Tabla 30. Mezclas realizadas para determinar el punto de fusión y ser analizadas por análisis termogravimétrico de asfaltenos Cerro Negro y resinas Hamaca

<i>Muestra</i>	<i>%Asfaltenos Cerro Negro</i>	<i>% Resinas Hamaca</i>
0	100	0
1	93	7
2	89	11
3	84	16
4	74	26
5	61	39
6	57	43
7	51	49
8	48	52
9	41	59
10	38	62
11	35	65
12	34	66

III.3.5.2.-Determinación de los puntos de fusión de las mezclas asfaltenos-resinas:

Para una mezcla específica de asfaltenos-resinas, se colocó aproximadamente la misma cantidad de muestra en tres tubos capilares en atmosfera inerte (nitrógeno) y fueron sellados con el objetivo de mantener la atmósfera y así evitar la descomposición y oxidación de la mezcla cuando se determinaba el punto de fusión.

Para determinar la temperatura de fusión se trabajó de la siguiente manera: se calentó el fusiómetro hasta 200°C sin introducir el tubo capilar con la muestra, al alcanzar esta temperatura se colocaba la muestra en el fusiómetro y se observaba si fundía, si no era así, se continuaba el calentamiento, aumentando la temperatura (cada dos grados en ascenso) hasta que ocurriera la fusión. Luego de tener un aproximado de la temperatura de fusión de la mezcla se calentaba el equipo 5 grados por debajo de la temperatura de fusión sin introducir la muestra en el capilar y se determinó nuevamente el punto de fusión. La razón de este procedimiento, es que al tratar de medir la temperatura de fusión de los asfaltenos por el método convencional, al ser calentados de manera gradual en presencia del aire van sufriendo craqueo hasta llegar a formar algún compuesto que no funde. El procedimiento se realizó por triplicado para cada mezcla asfaltenos-resinas provenientes del crudo Cerro Negro y para la mezcla asfaltenos Cerro Negro-resinas Hamaca, mostrando el promedio.

III.3.6-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico se llevo a cabo para evaluar el comportamiento térmico de las mezclas de los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y las resinas Cerro Negro y/o Hamaca. Para cada análisis, se emplearon entre 4 y 5 mg de muestra, un flujo de 100mL/min de nitrógeno como gas de arrastre y una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de 50 a 700°C.

III.4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.4.1.-DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN DE MEZCLAS ASFALTENOS-RESINAS

La determinación de los puntos de fusión fue realizada con la finalidad de demostrar que las resinas son capaces de romper las interacciones del conglomerado asfáltico, para formar soluciones sólidas que pueden fundir a temperaturas manejables en el laboratorio. El uso del disolvente cloroformo facilitó la difusión de las resinas en los conglomerados asfálticos, rompiendo sus interacciones y produciendo una mezcla homogénea.

En la Tabla 31 se presentan los punto de fusión obtenidos para las mezclas asfaltenos CN-resina CN a diferentes composición de asfaltenos.

Tabla 31. Punto de fusión de las mezclas de asfaltenos-resinas provenientes del crudo Cerro Negro a diferentes composiciones.

<i>Contenido de Asfaltenos (% en peso)</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>
100	237
92	227
89	216
82	208
71	187
61	159
53	123
50	117
44	111
46	107
41	99
39	93
35	87

De las medidas de punto de fusión de las mezclas de asfaltenos-resinas, sólo podemos decir que estas mezclas forman soluciones en el intervalo de composición estudiado. Al representar gráficamente las temperaturas de fusión obtenidas, en función de la composición de asfaltenos, como se muestra en la Figura 71, se observa una dependencia lineal con el aumento del punto de fusión respecto al aumento de la cantidad de asfaltenos en la mezcla o lo que es lo mismo, el punto de fusión de las mezclas observado

es directamente proporcional a la composición en asfaltenos. Además se debe mencionar que todas las muestras al fundir tenían una apariencia de una fase, lo que indica que las resinas y los asfaltenos forman una solución, en donde las resinas no solamente se adsorben en la superficie de los asfaltenos sino que también tienen la capacidad de penetrar y quedarse ocluidas en las cavidades del conglomerado asfáltico.

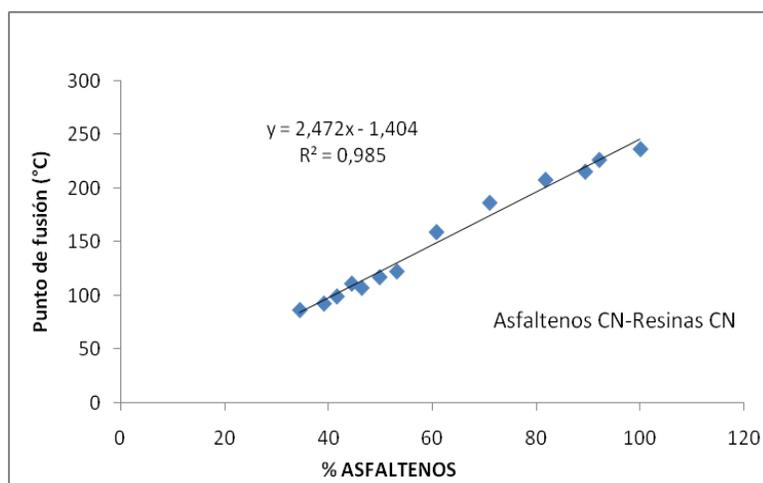


Figura 71. Variación del punto de fusión de mezclas de asfaltenos Cerro Negro-resinas Cerro Negro en función del porcentaje de asfaltenos

En la Figura 72, se representa la dependencia del punto de fusión de las mezclas en función de porcentaje de resinas, se puede observar en la gráfica como varía el punto de fusión a medida que el porcentaje de resina va aumentando, es evidente que el aumento del punto de fusión es inversamente proporcional a la composición en resinas de la mezcla.

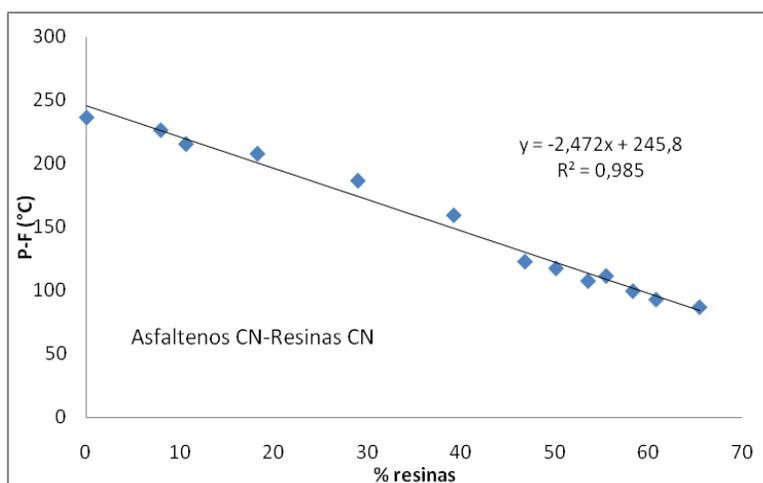


Figura 72. Variación del punto de fusión de mezclas de asfaltos Cerro Negro-resinas Cerro Negro en función del porcentaje de resinas

La dependencia lineal de la temperatura de fusión con el porcentaje de asfaltos y resinas (Figuras 71 y 72), podrían representar una estimación de la temperatura de fusión de estos componentes “puros”, que corresponden a los conglomerados de asfaltos (100% asfalto). El punto de corte de la ecuación de la recta obtenida, representa el punto de fusión del conglomerado asfáltico, se obtuvo un valor de 246°C aproximadamente.

Un experimento adicional realizado en el presente capítulo, fue determinar el punto de fusión de mezclas de asfaltos y resinas que provienen de crudos diferentes. La finalidad del experimento, fue observar si existía algún cambio o alguna variación cuando las mezclas se preparaban con asfaltos provenientes del crudo Cerro Negro y las resinas provenientes de crudo Hamaca. En la Tabla 32 se muestran los valores obtenidos del punto de fusión de dichas mezclas.

Tabla 32. Punto de fusión de las mezclas de asfaltenos Cerro Negro y-resinas provenientes del crudo Hamaca a diferentes composiciones de asfaltenos.

<i>Contenido de asfaltenos (% en peso)</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>
100	237
93	227
89	211
84	194
74	162
61	154
57	136
51	127
48	105
41	95
38	87
35	73
34	68

Los resultados en la tabla anterior muestran que los puntos de fusión varían entre 5 y 20 grados respecto a los medidos con las mezclas asfaltenos y resinas Cerro Negro (Tabla 31). Sin embargo, debido a la complejidad de la muestra y a la dificultad de realizar las medidas los valores obtenidos podrían encontrarse dentro del error experimental. No se encontraron diferencias significativas.

El comportamiento observado al representar gráficamente los puntos de fusión obtenidos en función de la composición de asfaltenos (Figura 73) y resinas (Figura 74), fue muy similar al observado para las primeras mezclas, en donde el punto de fusión medido asciende al aumentar el porcentaje de asfaltenos, o lo que es lo mismo, disminuye al aumentar el porcentaje de resinas. En este caso, la temperatura de fusión del conglomerado de asfalto fue de 239°C aproximadamente, existe una diferencia de 7°C con respecto al obtenido para las mezclas asfaltenos CN-resinas CN.

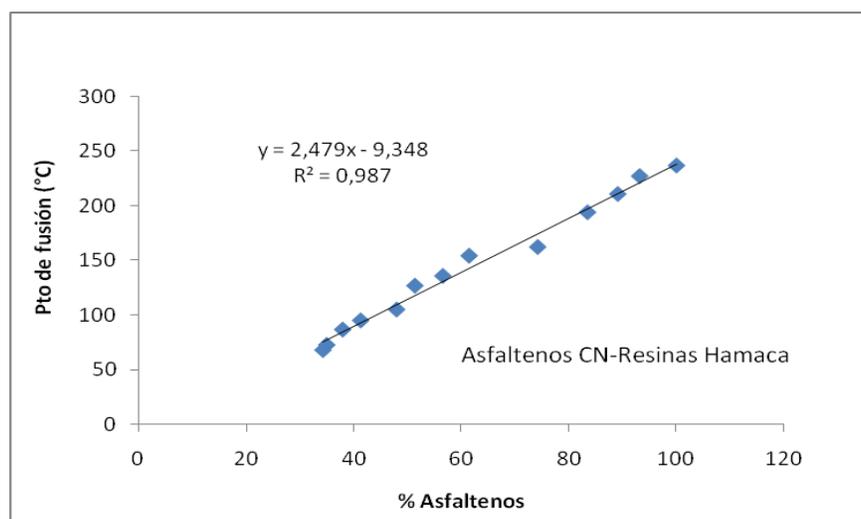


Figura 73. Variación de la temperatura de fusión de mezclas de asfaltenos Cerro Negro-resinas Hamaca en función del porcentaje de asfaltenos

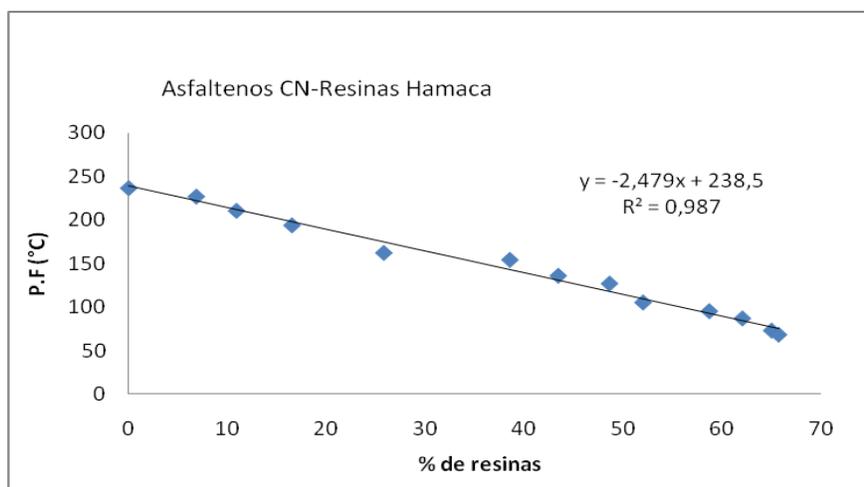


Figura 74. Variación de la temperatura de fusión de mezclas de asfaltenos Cerro Negro-resinas Hamaca en función del porcentaje de resinas

Los resultados se pueden explicar mediante la solubilidad de las mezclas, los componentes que las conforman presentaron solubilidad total en estado sólido, la temperatura de fusión de cada mezcla está comprendida entre las correspondientes a cada uno de los componentes en estado puro. Así, al aumentar la concentración del componente con menor temperatura de fusión (resinas) disminuyó la temperatura de fusión de la mezcla. Por esta razón, los resultados son los esperados ya que a medida que aumentamos el porcentaje de resinas, el punto de fusión disminuyó. De esta manera, se demostró que los

agregados de asfaltenos y las resinas forman soluciones sólidas que funden a temperaturas razonables. Más adelante será explicado en detalle como las resinas son capaces de penetrar por las cavidades del conglomerado asfáltico y formar estas soluciones. En este punto lo que se quiere demostrar es que a pesar de ser dos componentes muy complejos se comportan como mezcla eutéctica.

Posteriormente, con el objetivo de tener una idea de los valores de entalpías de fusión ΔH_f de los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro utilizamos la siguiente ecuación termodinámica (Ec. 17) para realizar el cálculo de ΔH_f :

$$\ln X_1 = - \frac{\Delta H_f}{RT_0} \frac{\Delta T}{T} \quad \text{Ec. [17]}$$

En donde X , ΔH_f y T_0 son la fracción molar de asfalteno, entalpía de fusión y temperatura de fusión del asfalteno respectivamente y T es la temperatura de fusión de la mezcla y $\Delta T = T_0 - T$. En el anexo H, se muestra en detalle la obtención de la ecuación 17.

La ecuación anterior es válida solo para soluciones ideales de dos componentes. Por lo tanto, los resultados que se presentan en el presente trabajo son aparentes, ya que ni los asfaltenos ni las resinas son soluciones ideales y menos un sistema termodinámico de dos componentes.

De los resultados de las Tablas 31 y 32 se obtienen los siguientes valores que fueron calculados para las diferentes mezclas de asfaltenos y resinas, a las que se les determinó su punto de fusión (Tabla 33 y 34).

Tabla 33. Valores de punto de fusión y otros parámetros requeridos para el cálculo de ΔH_f de asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y resinas Cerro Negro

Mezcla	% Asfaltenos CN	% Resinas CN	Fracción molar X	$\ln(X)^a$	P.F (°K)	1/T
0	100	0	1,00	0,00	509,67	0,0020
1	92,1	7,9	0,92	0,08	499,67	0,0020
2	89,4	10,6	0,89	0,11	488,67	0,0020
3	81,8	18,2	0,82	0,20	481,00	0,0021
4	71,0	29,0	0,71	0,34	459,67	0,0022
5	60,8	39,2	0,61	0,50	432,33	0,0023
6	53,2	46,8	0,53	0,63	395,67	0,0025
7	49,9	50,1	0,50	0,70	390,33	0,0026
8	44,5	55,5	0,44	0,81	384,33	0,0026
9	46,4	58,4	0,46	0,77	380,33	0,0026
10	41,6	58,4	0,42	0,88	372,33	0,0027
11	39,2	60,8	0,39	0,94	365,67	0,0027
12	34,5	65,5	0,35	1,06	359,67	0,0028

a: Se asumió una masa molar igual para ambos componentes y así la fracción molar es igual a la de la masa

Tabla 34. Valores de punto de fusión y otros parámetros requeridos para el cálculo de ΔH_f de asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y resinas Hamaca.

Mezcla	% Asfaltenos CN	% Resinas Hamaca	Fracción molar X	$\ln(X)^a$	P.F (°K)	1/T
0	100,0	0,0	1,00	0,00	509,7	0,0020
1	93,2	6,8	0,93	0,07	500,0	0,0020
2	89,1	10,9	0,89	0,12	483,7	0,0021
3	83,5	16,5	0,83	0,18	467,0	0,0021
4	74,2	25,8	0,74	0,30	435,3	0,0023
5	61,5	38,5	0,61	0,49	427,3	0,0023
6	56,6	43,4	0,57	0,57	409,0	0,0024
7	51,4	48,6	0,51	0,67	400,0	0,0025
8	48,0	52,0	0,48	0,73	378,3	0,0026
9	41,3	58,7	0,41	0,88	368,3	0,0027
10	38,0	62,0	0,38	0,97	360,0	0,0028
11	35,0	65,0	0,35	1,05	346,0	0,0029
12	34,3	65,7	0,34	1,07	341,3	0,0029

a: Se asumió una masa molar igual para ambos componentes y así la fracción molar es igual a la de la masa

Los valores de ΔH_f fueron obtenidos de las pendientes al graficar los valores $\ln X_1$ contra $1/T$ (Figura 75). Se obtiene una línea recta cuya ecuación se muestra en la gráfica respectiva. Resultados semejantes se obtuvieron para las mezclas de asfaltos Cerro Negro-Resinas Hamaca (Figura 76).

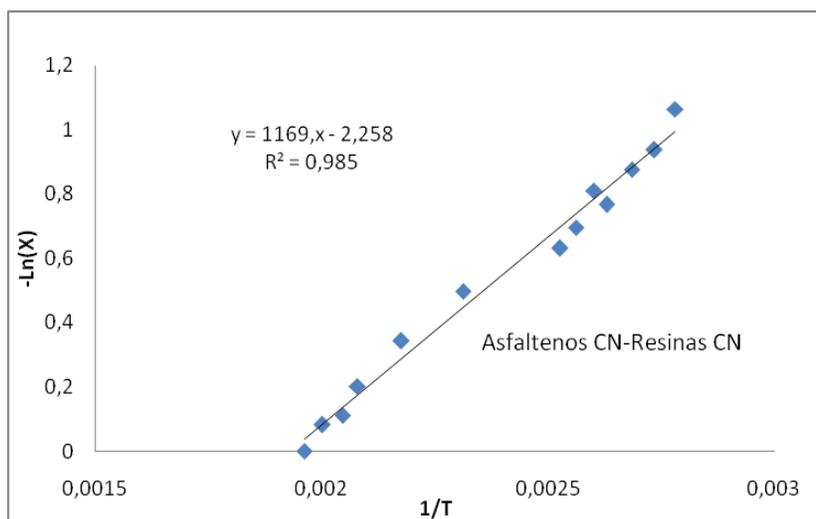


Figura 75. Gráfica de $-\ln X$ en función de $1/T$ empleada para la obtención de la entalpía de fusión ΔH_f de los asfaltos Cerro Negro

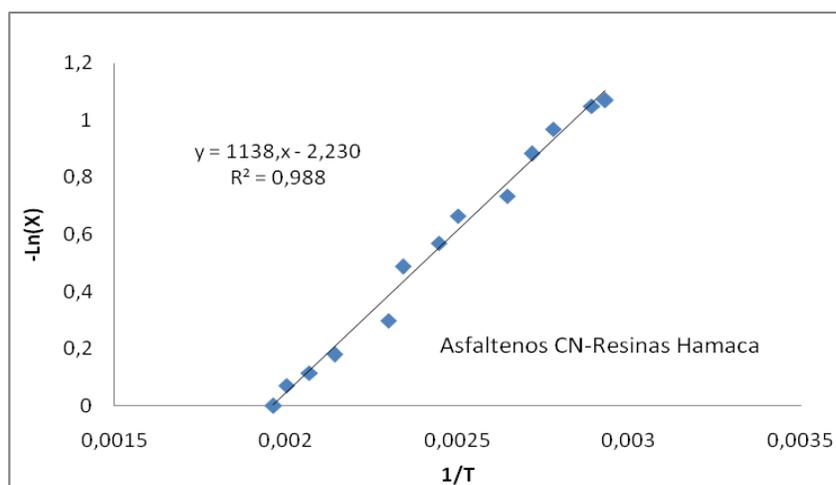


Figura 76. Gráfica de $-\ln X$ en función de $1/T$ empleada para la obtención de la entalpía de fusión ΔH_f de los asfaltos Cerro Negro

Como se mencionó anteriormente, a través de consideraciones teóricas se obtiene la ecuación (Ec.18), la cual relaciona la composición de una solución con la entalpía de fusión.

$$-\ln X_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \quad \text{Ec. [18]}$$

Utilizando la ecuación mostrada (Ec.18) y los valores de la ecuación de la recta obtenida de la gráfica, en la Tabla 35 se agrupan los valores de entalpías de fusión obtenido para los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro.

Tabla 35. Valores de entalpías de fusión para los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro

<i>Muestra</i>	<i>ΔH_f cal/mol</i>
Asfaltenos Cerro Negro (resinas Cerro Negro)	2313
Asfaltenos Cerro Negro (resinas Hamaca)	2253

Usando la ecuación 18, se obtuvieron los puntos de fusión, mostrados en la Tabla 36.

Tabla 36. Valores de los puntos de fusión para los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro

<i>Muestra</i>	<i>°K</i>	<i>°C</i>
Asfaltenos Cerro Negro (resinas Cerro Negro)	520	247
Asfaltenos Cerro Negro (resinas Hamaca)	510	237

La ecuación 18, que permite relacionar la composición de una solución con la entalpía de fusión, se cumple solo para mezclas ideales de dos componentes puros y a dilución infinita. Es sorprendente que su aplicación sea satisfactoria para las mezclas que estudiamos en el presente estudio. Entre otros factores que podrían justificar los resultados se encuentran los siguientes:

1. Una consideración razonable, es que ambos miembros que conforman la mezcla (asfalteno-resina) pueden representarse como “promedios” y así considerarlos como componentes individuales.

2. Los componentes que forman la disolución tienen volúmenes similares. Si se trata del volumen eficaz del agregado (ver más adelante) es razonable y así lo asumimos en el cálculo.
3. Se presume que la resina se disuelve en el conglomerado de asfaltenos y los funde. De no ser así, no se habría observado la reducción del punto de fusión experimentalmente.
4. Se podría establecer que las interacciones entre los asfaltenos son semejantes a aquellas existentes entre las resinas, esta consideración no es del todo razonable, los asfaltenos se agregan en cualquier disolvente^{9,10,11}, no las resinas.

La inferencia del punto cuatro, no es cierta en la forma como está escrita. Sin embargo, en el presente estudio las interacciones que interesan son las existentes entre los agregados de asfaltenos presentes en la disolución y las resinas. El resultado sugiere que estas interacciones son semejantes. La Figura 68 muestra una ilustración de la situación descrita anteriormente, de modo que uno de los componentes es el agregado de asfaltenos (no molécula) y el otro componente es un promedio de las resinas.

Las interacciones o enlaces de interés son resina-resina (molecular), agregado-agregado y resinas-agregado, de acuerdo con los resultados obtenidos esas interacciones son semejantes y por ellos ocurre la difusión hacia el interior del conglomerado (Figura 77).

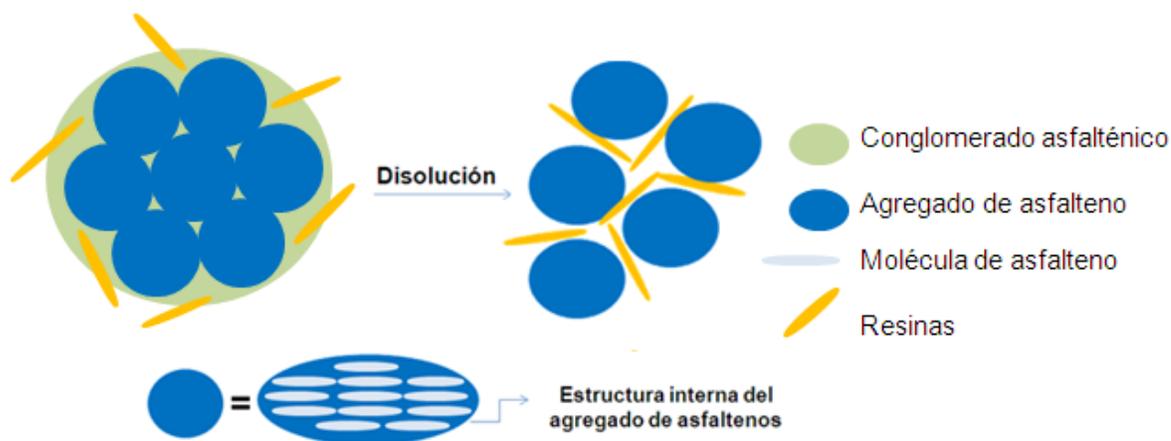


Figura 77. Ilustración para representar la penetración de las resinas en una agrupación de agregados de asfaltos. La estructura interna del agregado no es modificada por las resinas

Con relación al volumen, la mayor parte de las moléculas de asfaltos se encuentran en el interior de los agregados y solo una fracción (volumen más eficaz) es capaz de interactuar. De acuerdo con los resultados obtenidos, el volumen eficaz es comparable al volumen de las resinas. Por supuesto la difusión descrita, disminuye el parámetro de solubilidad del conglomerado, lo que se traduce en un aumento de solubilidad. Se puede esperar un proceso similar para cualquier otro componente del crudo, como los compuestos atrapados, compuestos que difunden hacia el interior del conglomerado y luego podrían quedar retenidos en su interior.

Como se mencionó anteriormente (Ver figura 77) la estructura de los agregados no se modifica pues es mantenida fundamentalmente por la subfracción insoluble A1.

Se debe destacar, que los enlaces de los conglomerados son relativamente débiles y comparables con RT, en tal sentido el valor de entalpía de fusión, aunque luce un poco alto, es razonable pues el conglomerado funde a una temperatura equivalente cercana a una Kcal mol (1,987 (273-237)=1 Kcal mol⁻¹).

Los valores obtenidos de entalpía de fusión son consistentes con los resultados similares a los obtenidos por Escobar y col y trabajos realizados anteriormente^{81, 82}. Además, hay que tener presente como es señalado al comienzo de esta sección que el tratamiento realizado es válido solo para soluciones ideales de dos componentes, pero lo más importante en todo esto es la demostración de que las resinas son capaces de romper las interacciones del conglomerado a las condiciones trabajadas, permitiendo así entrar

dentro de dichos agregados y formar una mezcla sólidas. Resultado que se relaciona directamente con el capítulo I, en donde los asfaltenos mediante el valor RED demuestra que las resinas y los asfaltenos son solubles entre sí (Tabla 18).

La Tabla 37 muestra algunos valores de las entalpías de fusión por gramos para algunos polímeros cristalinos. Los valores son mucho mayores que los correspondientes a los obtenidos para los asfaltenos, este resultado puede anticiparse en vista a la naturaleza amorfa.

Tabla 37. Calor y entropía de fusión de polímeros cristalinos

Polímero	ΔH cal/g	Referencia	ΔS cal/g K	ΔS cal/g K	Referencia
Poliestileno			0,162	0,126	<i>d</i>
Por calor específico	66,2	<i>a</i>			
Por diluyentes	67,0	<i>b</i>			
Por extrapolación	65,9	<i>c</i>			
Polioximetileno	59,6	<i>d</i>	0,131	0,079	<i>d</i>
Politetrafluoretileno	13,7	<i>d</i>	0,023	0,015	<i>d</i>
Caucho natural	15,3	<i>e</i>	0,051	0,025	<i>f</i>
Gutta-percha	45,3	<i>f</i>	0,130	0,075	<i>f</i>

a: Wunderlich 1957, *b:* Quinn 1958, *c:* Billmeyer 1957, *d:* Starkweather 1960, *e:* Roberts 1955, *f:* Mandelkern 1956

De esta manera, la formación de soluciones entre los asfaltenos y las resinas permite explicar una serie de fenómenos que se observan corrientemente con estas muestras. Por ejemplo, la gran cantidad de resinas que coprecipitan con los asfaltenos es difícil de justificar sobre la base de una simple adsorción sobre la superficie de las partículas coloidales de asfaltenos.

Si las resinas estuviesen sólo adsorbidas, su desorción con n-heptano u otra parafina similar debería ocurrir en pocos minutos. El caso es que se requieren días de extracción, lo que justifica que las resinas deben difundir desde la matriz sólida hasta la disolución. Se propone que las resinas están disueltas en los agregados de asfaltenos.

Con respecto a las resinas y los asfaltenos, los resultados obtenidos se encuentran en concordancia con muchos de los reportados en la literatura, los cuales conducen a una controversia sobre si esta fracción peptiza o no a los asfaltenos en el crudo como lo propone el modelo hipotético de Pfeiffer y Saal⁷⁵. Entre las razones argumentadas en la

literatura se encuentra el hecho que los asfaltenos se encuentren en el crudo como nanoagregados y no como coloides solvatados por resinas⁸³.

III.4.2.-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE MEZCLAS ASFALTENOS-RESINAS

Los métodos termogravimétricos están limitados en su mayor parte a las reacciones de descomposición, oxidación y a procesos tales como la vaporización, sublimación y desorción⁸⁴. En el presente capítulo se realizó el análisis termogravimétrico a las mezclas asfaltenos-resinas, con el objetivo de relacionar los TGA-DSC y los puntos de fusión obtenidos de las mezclas. No obstante, este objetivo no se logró cumplir debido a que los cambios involucrados fueron muy pequeños (entre 60-260°C) y no se detectaron por el equipo.

Los termogramas obtenidos (Anexo I) fueron analizados. En la Figura 78 se presentan los termogramas de las mezclas asfaltenos CN-resinas CN, obtenidos mediante el método continuo, los cuales se encuentran representados como el porcentaje de la pérdida de peso en función de la temperatura.

De acuerdo con los termogramas las primeras cuatro curvas, representan las mezclas con mayor contenido de asfaltenos, no se observan cambios de peso significativos hasta los 400°C aproximadamente, mientras que en las curvas restantes los cambios significativos de peso se comienzan a observar a los 200°C, resultados coherentes ya que estas curvas corresponden a las de mayor porcentaje de resinas. Como era de esperarse por los resultados obtenidos anteriormente para los asfaltenos (capítulo I y II), el menor porcentaje de peso corresponde a los asfaltenos puros (alrededor de 53%), mientras que el mayor porcentaje de pérdida fueron obtenidos para las resinas puras (aproximadamente 82%). Las pérdidas de peso de las mezclas siempre estuvieron dentro de estos dos rangos.

Los termogramas obtenidos de los asfaltenos, resinas y mezclas se pueden dividir en tres etapas (Figura 78). La primera etapa corresponde desde la temperatura inicial hasta 350°C, en donde no se observan cambios apreciables para las mezclas con mayor porcentaje de asfaltenos, mientras que para las mezclas con mayor porcentaje de resinas a los 200 °C se comienza a ver la producción de volátiles con una velocidad de pérdida de peso relativamente lenta. La segunda etapa corresponde a un intervalo de temperatura de 350-450°C, en ambos casos se inician los procesos de ruptura de enlace, descomposición y posible combinación de fragmentos para originar otras moléculas. En esta etapa se sitúa la

energía de activación necesaria para la ruptura de enlaces C-S, mientras que la ruptura de enlaces C-C comienza a ser dominante a partir de los 400°C, además se rompen algunas disociaciones intermoleculares. La última etapa corresponde a un intervalo de temperatura de 450-700°C, en donde los enlaces químicos más fuertes se rompen, tanto para los asfaltenos como para las resinas.

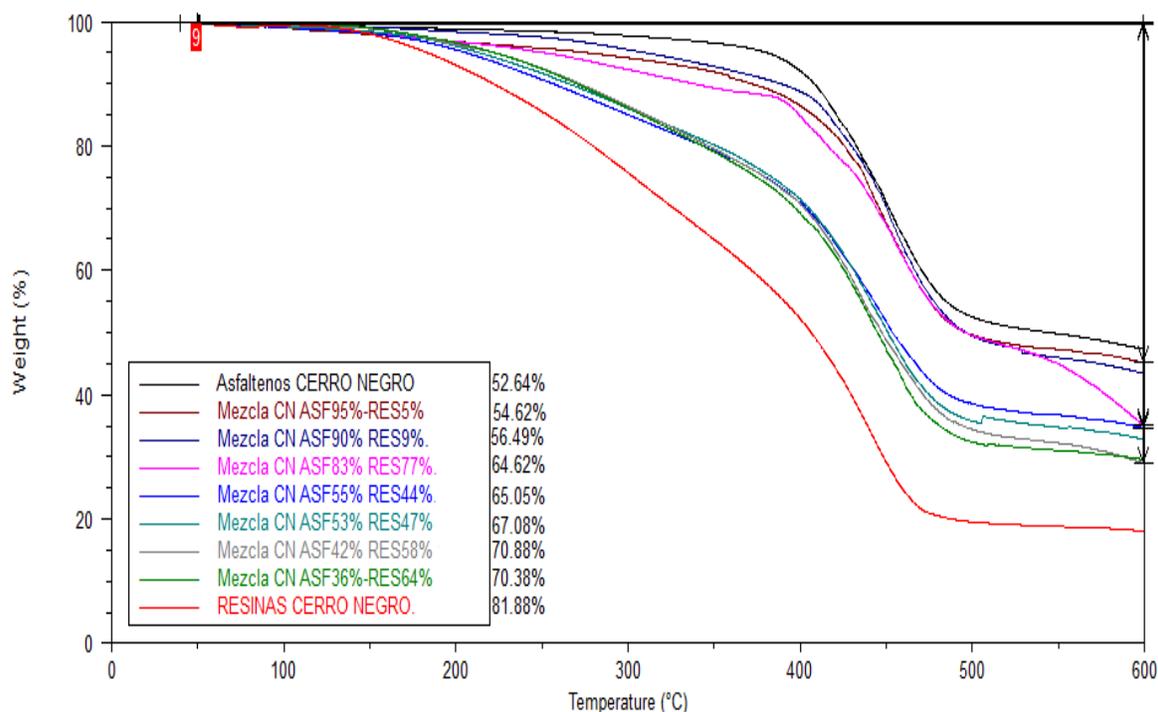


Figura 78. Termogramas correspondientes a los asfaltenos, mezclas Asfaltenos-Resinas y resinas, todas las muestras provenientes del crudo Cerro Negro

En la figura 79 se puede apreciar la gráfica del porcentaje de la pérdida de peso en función del porcentaje de asfaltenos. Como se muestra en la gráfica, existe una dependencia lineal del porcentaje de pérdida y la cantidad de asfaltenos, mientras mayor es la cantidad de asfaltenos presente en la mezcla menor es el porcentaje de pérdida. Resultado que se atribuye a la complejidad de los asfaltenos respecto a las resinas. Los hidrocarburos experimentan un cambio molecular permanente cuando son sometidos a calentamiento extremo, la extensión de este cambio depende de la complejidad de la estructura molecular a la cual se le está sometiendo el calentamiento. En el caso de los asfaltenos son estructuras mucho más compactas con núcleos aromáticos y nafténicos que necesitan mayor energía para romper los enlaces químicos, sin incluir los enlaces correspondientes a la estructura molecular aromática, la cual debido a su estabilización no sufre craqueo. Se

ha considerado que estas estructuras participan en la abstracción de hidrógeno de anillos nafténicos y sufre rearrreglos intermoleculares generando, finalmente, un residuo carbonoso o coque. Mientras que las resinas tienen una menor estabilidad térmica comparada con los asfaltenos debido a la menor complejidad de la muestra, las resinas cuentan con cadenas alifáticas a su alrededor que son fácilmente craqueadas, por lo que su porcentaje de pérdida de peso es mayor.

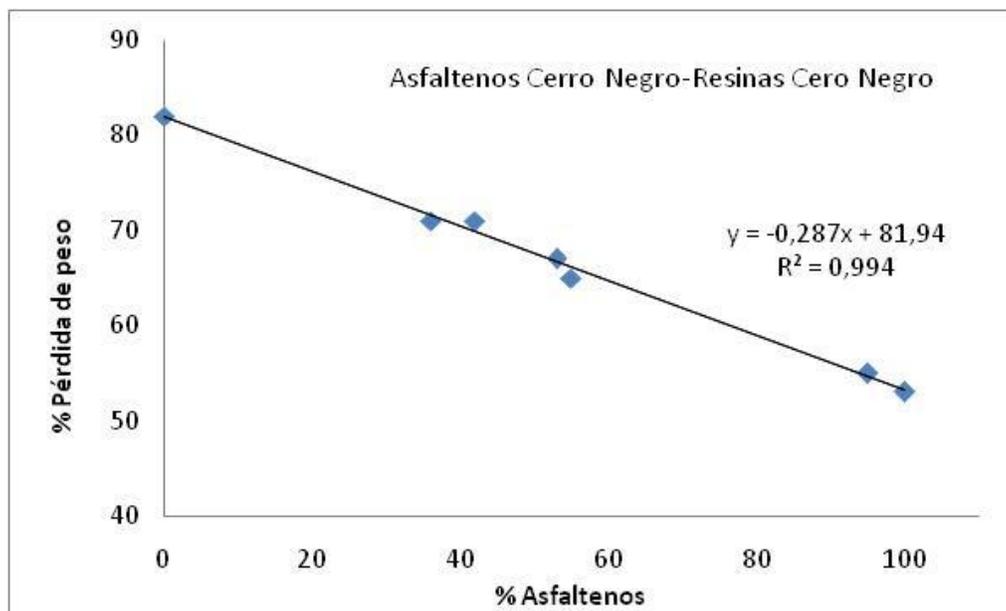


Figura 79. Gráfica del porcentaje de pérdida de peso en función del porcentaje de asfaltenos

Los resultados obtenidos en relación a los análisis termogravimétricos demuestran que la pérdida de peso de las fracciones (asfaltenos y resinas) es aditivo, lo que sugiere que cada fracción en el crudo sigue vías de reacción diferente (destilación y craqueo) no dependientes de la presencia de otras fracciones. Los resultados indican un comportamiento independiente de sus componentes y sugiere la ausencia de reacciones cruzadas entre asfaltenos y resinas. Resultados consistentes con una muestra que se descompone y no funde. Resultado que concuerda con los obtenidos por Kok y col.⁷⁹.

Se requiere de investigación adicional para dar explicación al mecanismo mediante el cual los asfaltenos se mantienen dispersos en solución. Así como también del rol que juegan las resinas. El presente trabajo constituye un aporte teórico-experimental que establece bases para estudios posteriores para ayudar a la caracterización de este sistema tan complejo conocido como asfaltenos.

III.5 CONCLUSIONES

- ✓ Se demostró mediante la determinación de los puntos de fusión de mezclas que los agregados de asfaltenos y resinas son capaces de formar soluciones solidas que tienen un punto de fusión de temperaturas manejables en el laboratorio (60-260°C).
- ✓ Se puede concluir que no existen cambios significativos en la determinación del punto de fusión de las mezclas cuando se trabaja con asfaltenos Cerro Negro y resinas provenientes del crudo Hamaca.
- ✓ Las mezclas se comportaron como una mezcla eutéctica, donde la temperatura de fusión de cada mezcla estuvo comprendida entre las correspondientes a cada uno de los componentes en estado puro (agregados de asfaltenos, promedio de resinas)
- ✓ Se puede inferir que las interacciones resina-resina (molecular), agregado-agregado y resinas-agregado, de acuerdo con los resultados obtenidos son semejantes y por ellos ocurre la difusión hacia el interior del conglomerado
- ✓ Se demuestra mediante el análisis termogravimétrico una dependencia lineal del porcentaje de pérdida de peso en función al porcentaje de asfaltenos contenido en las mezclas.
- ✓ Los resultados obtenidos en relación a la pérdida de peso (TGA) demuestran que la pérdida de peso de las fracciones (asfaltenos y resinas) es aditivo, es decir, cada fracción tiene su propia vía de reacción y sugiere la ausencia de reacciones cruzadas entre asfaltenos y resinas. Resultados consistentes con una muestra que se descompone y no funde.

- ✓ A partir de la détermination des points de fusion des mélanges asphaltènes+résines, nous avons montré que les agrégats d'asphaltènes et de résines forment des solutions solides qui ont un point de fusion compris entre 60°C et 260°C.
- ✓ Nous n'avons pas observé des changements significatifs dans la détermination du point de fusion entre les mélanges asphaltènes Cerro Negro + résines Cerro et asphaltènes Cerro Negro + résines Hamaca.
- ✓ Les mélanges asphaltènes+résines sont miscibles à l'état solide (pas d'eutectique). La température de fusion des différents mélanges est comprise entre celle des constituants.
- ✓ Les interactions moléculaire résine-résine, agrégat-agrégat et résine-agrégat, sont similaires, il en résulte une diffusion des résines dans le conglomerat.
- ✓ La corrélation du point de fusion des mélanges asphaltènes+résines avec les thermogrammes n'a pas pu être établie.
- ✓ L'analyse thermogravimétrique a montré une dépendance linéaire du pourcentage de perte de poids en fonction du pourcentage d'asphaltènes contenu dans les mélanges asphaltènes+résines.
- ✓ Les résultats obtenus pour la perte de masse (ATG) montrent que celle-ci est additive dans les mélanges d'asphaltènes et de résines. Chaque fraction a sa propre voie de réaction et l'absence de réactions croisées entre les asphaltènes et les résines est suggérée. Ces résultats sont compatibles avec un échantillon qui se décompose, mais qui ne fond pas.

CONCLUSIONES GENERALES

- ✓ De acuerdo con los resultados obtenidos mediante análisis elementales, los valores de las componentes del PS, resultados previos y cálculos moleculares semiempíricos, así como también, con datos experimentales obtenidos por otros investigadores, se propuso un mecanismo de agregación, se refiere a la existencia de formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de asfaltenos que conduce a valores relativamente altos de momento dipolar que operando conjuntamente con las fuerzas de dispersión llevan a la formación de agregados.

De esta manera, la afinidad o solubilidad mutua medidas en términos del parámetro RED existente entre A1 y A2 ($RED=0,73$), mayor o comparable con aquella entre A2 y el medio, permite que A2 se incorpore al agregado y lo mantenga en disolución. En el crudo el agregado incorpora otros componentes con valores consistentes de RED, tales como resinas y porfirinas metálicas. El coloide formado es así de carácter liofílico y será estable mientras se mantengan las condiciones bajo las cuales se formó.

- ✓ La remoción de los CA conduce a cambios muy significativos en la capacidad de agregación de las subfracciones A1 y A2, al menos en el caso de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán.

Las PPM, que forman parte de los compuestos atrapados se encuentran ocluidas en el entramado molecular del agregado de asfaltenos. Su liberación, dependerá de la disociación parcial o total del agregado asfáltico, la cual esta obstaculizada por la alta constante de agregación (*Tabla 24*)

- ✓ Los resultados obtenidos en la determinación del punto de fusión corresponden a la fusión de los conglomerados y no a los agregados de asfaltenos cuya estructura no es modificada significativamente, es decir, el asfalteno no funde, es su conglomerado el que lo hace.

Demostrando de esta manera que las resinas y los compuestos atrapados difunden al interior de estos conglomerados formando enlaces físicos entre los agregados de asfaltenos sin afectar de manera significativa la estructura de los agregados y reduciendo de esta manera el punto de fusión del conglomerado.

- ✓ Les résultats relatifs aux asphaltènes et à leur sous fractions concernant l'analyse élémentaire et les tests de solubilité dans différents dispersants (détermination des composantes du paramètre de solubilité), combinés à des données bibliographiques nous ont permis d'effectuer des calculs moléculaires semi-empiriques. Nous avons ainsi proposé un mécanisme d'agrégation basé sur l'existence de la formation de ponts hydrogène entre molécules d'asphaltènes. Ce fait conduit à des valeurs relativement élevées pour le moment dipolaire, lequel, en présence des forces de dispersion, provoque la formation d'agrégats.

L'affinité ou la solubilité mutuelle existant entre les sous fractions A1 et A2 mesurée en termes du paramètre RED (RED = 0,73), supérieure ou similaire à celle entre A2 et le milieu, permet que la fraction A2 soit incorporée dans l'agrégat et le maintienne en solution. Dans le brut, l'agrégat incorpore d'autres composés avec des valeurs constantes de RED, tels que les résines ou les porphyrines métalliques. Le colloïde formé a ainsi, un caractère lipophile et sera stable tant que les conditions de sa formation sont maintenues.

- ✓ L'enlèvement des CP conduit à des changements très significatifs de la capacité d'agrégation des sous-fractions A1 et A2, au moins dans le cas des asphaltènes du brut Boscán.

Les PPM, qui font partie des composés piégés, sont masquées dans la matrice moléculaire de l'agrégat asphalténique. Leur libération dépend de la dissociation partielle ou totale de l'agrégat, laquelle est limitée par la constante d'agrégation élevée ($K_{agr.} = 10^{17}$)

- ✓ Les résultats obtenus concernant la détermination du point de fusion des mélanges asphaltènes+résines correspondent à la fusion des conglomérats et non pas celle des agrégats d'asphaltène dont sa structure n'est pas significativement modifiée. Ce n'est pas l'asphaltène, mais le conglomérat qui fond.

Ce fait montre que les résines et les composés piégés diffusent à l'intérieur de ces conglomérats et forment des liaisons physiques entre les agrégats d'asphaltènes sans affecter de manière significative la structure de ces agrégats et en abaissant le point de fusion du conglomérat.

RECOMENDACIONES

1. Evaluar el comportamiento de solubilidades de asfaltenos provenientes de crudos inestables (Furrial) y crudo estables (Cerro Negro), mediante la estimación del los HSP para establecer la importancia de las interacciones de puentes de hidrógenos entre estas muestras. Corroborando así, el comportamiento del crudo Boscán y Hamaca.
2. Realizar el fraccionamiento de los asfaltenos con la mayor cantidad de muestras (crudos inestables y estables), utilizando el nuevo método optimizado (método PNF), calcular sus rendimientos y de esta forma asegurar que siempre se obtiene un alto porcentaje de recuperación.
3. Estudiar las interacciones existentes entre las PPM y los asfaltenos (A1 y A2) mediante la técnica analítica GPC-ICP-MS prolongando el tiempo de calentamiento. Así, se podrá definir si la muestra vuelve a su estado inicial o es un proceso irreversible.
4. Determinar mediante espectroscopia Ultravioleta (UV-Vis) los espectros de absorbancia de asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las subfracciones (A1 y A2), observar si existe la banda de absorción de 400 a 450nm conocida como la banda Soret, la cual es atribuida a una absorción específica de las porfirinas.
5. Realizar la determinación de punto de fusión de mezclas de subfracciones A1 y A2 con resinas, el objetivo, observar si existe el mismo comportamiento encontrado con los asfaltenos. Es decir, si estas son capaces de romper las interacciones presentes en el conglomerado de las subfracciones y penetrar hacia los agregados asfálticos.

PRODUCTIVIDAD CIENTÍFICA

Publicaciones científicas:

- ✓ Acevedo S, Guzmán K and Ocanto O. "Determination of the number mass of asphaltenes (Mn) using their soluble A2 fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) technique". *Energy & Fuels*, 2010, 24, 1809-1812.
- ✓ Acevedo S, Guzmán K, Labrador H, Carries H, Bouyssiére B and Lobinski R. "Trapping of metallic porphyrins by asphaltene aggregates: A size Exclusion Microchromatography whit High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study". *Energy & Fuels*, 2012, 26, 4968-4977.

Asistencia a congresos:

- ✓ 2012. Jornadas de Investigación y Extensión Facultad de Ciencias 2012. Universidad Central de Venezuela. Calidad de participante, mediante poster.
- ✓ 2013-Octubre. II Congreso Suramericano de Petróleo y Gas. Hotel Venetur. Margarita-Edo. Nueva Esparta. Ponente en el concurso estudiantil de artículos técnicos. Ganadora del 3er lugar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alayon, M. Cuaderno Firp S369-pp. ULA. Mérida-Venezuela.
2. Barton Allan, F. M. "Solubility Parameters". *Chemical Reviews*, 1975,75,N°6.
3. Murgich J; Rodriguez J; Aray Y. *Energy & Fuels*, 1996, 10, 68-76.
4. Murgich J; Abanero J; Strausz O. *Energy & Fuels*, 1999, 13, 278-286.
5. Acevedo S; Escobar G; Ranaudo M; Piñate J; Amorín A; Díaz M; Silva P. *Energy & Fuels*. 1997, 11, 774-778.
6. Gutiérrez L.B; Ranaudo M.A; Méndez B; Acevedo S. *Energy & Fuels*, 2001, 15, 624-628.
7. Acevedo S; Escobar O; Echevarría L; Gutiérrez L.B; Méndez B. *Energy & Fuels*, 2004, 18, 305-311.
8. Acevedo S; Castro A; Negrín J; Fernández A; Escobar G; Piscitelli V; Delolme F; Dessalces G. *Energy & Fuels*, 2007 ASAP Section.
9. Acevedo S, Guzmán K, Ocanto O. *Energy & Fuels*, 2010, 24, 1809-1812.
10. Acevedo, S.; Layrisse, I.; Méndez, B.; Rivas, H.; Rojas, A. *Fuel*, 1985, 64, 1741-1743.
11. Acevedo, S.; Escobar, G.; Gutiérrez, L. B.; D'Aquino, J. A. *Fuel*, 1991, 71, 1077-1079.
12. Castro, A. "Contribución al estudio de las propiedades físico químicas y estructurales de los asfaltenos". *Tesis doctoral*, 2011. UCV.
13. Pomeranz, A.E., Hammond, M.R., Morrow, A.L., Mullins, O.C., Zare, R.N. *Am. Chem. Soc*, 2008, 130, 7216-7217.
14. Yen, T.F., Erdman, G., Sarraceno, A. *J. Anal. Chem*, 1962, 34, 694.
15. Nizuma, S., Steele. C.T., Gunning, H. E. y Strausz, O.P.J. *Org. Chem.*, 1977, 42, 312.

16. Liao, Z.; Zhou, H.; Graciaa, A.; Chrostowska, A.; Creux, P.; Geng, A. *Organic geochemistry*, 2006, 37, 291-303.
17. Acevedo, S.; Cordero, J.; Carrier, H.; Bouyssiére, B.; Lobinski, R. *Energy & Fuels*, 2009 23, 842-848.
18. Acevedo, S.; Castro, A.; Negrin, J.; Fernández, A.; Escobar, G.; Piscitelli, V. *Energy & Fuels*, 2007, 21, 2165-2175.
19. Castro, A. "Contribución al estudio de las propiedades fisicoquímicas y estructurales de asfaltenos". *Seminario de investigación II*, 2010. UCV- Caracas.
20. Caumette, G; Lienemann, C; Merdrignac, I; Bouyssiére, B; Lobinski, R. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24, 263-276.
21. T.F. Yen. *Ann Harbor Science Publishers Inc.* 1975, Michigan.
22. J.G. Speight, in: John Wiley (Ed.), "Handbook of Petroleum Product Analysis (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications)", Wiley-Interscience, 2001, pp. 245–259.
23. Acevedo S.; Castro A.; Vasquez E.; Marcano F.; Ranaudo M. A. *Energy & Fuels*, 2010, 24, 5921-5933.
24. Redelius, P.G. "Solubility parameters and bitumen". *Fuel*, 2000, 79, 27-35.
25. Hildebrand, J. H. and Wood, J. J. *Chem. Phys.*, 1933, 1, 817.
26. Redelius, P. *Energy & Fuels*, 2004, 18, 1087-1092.
27. Verdier, S. y Andersen, S. *Fluid Phase Equilib*, 2005, 231 (2), 125-137.
28. Hansen, C.H. "Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook". 2nd ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
29. Hildebrand, J. and Scott, R. L., *The solubility of nonelectrolytes*, 3rd Ed., Reinhold, New York, 1950.
30. Hildebrand, J. and Scott, R. L., *Regular Solutions*, *Prentice-Hall Inc.*, Englewood Cliffs, NJ, 1962.

31. Parthasarathi, R., Subramanian, V., Sathyamurthy, N. *The journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110, 3349.
32. Redelius, P. and Levin, M. *Energy & Fuels*, 2008, 22, 3395.
33. Laux, H.; Rahimian, I.; Butz, T. *Fuel Processing Technology*, 2000, 67, 79-89.
34. Acevedo. S; García. A and Rodríguez. P. *Energy & Fuels*, 2012, 26, 1814-1819.
35. Rogel.E. *Energy & Fuels*. 2000, 14, 566-574.
36. Takashi.S; Sadao.A; Masato.M; Ryuzo.T and Hideki. Y. *Energy & Fuels*, 2014, 28, 891-897.
37. Marcano. F , Ranaudo. M.A, Flores. R and Chirinos. J. *Energy & Fuels*, 2011, 25, 2137-2141.
38. Ghosh, A. K. *Fuel*, 2005, 84, 153.
39. Marcano. F. “Evaluación de parámetros estructurales de asfaltenos y sus efectos sobre propiedades físicas y químicas de crudos”. *Tesis doctoral*, 2012. UCV-Caracas.
40. Negrín. G. “Estudios sistemático de la estructura coloidal de los asfaltenos en solución”. *Tesis doctoral*. 2006. UCV-Caracas.
41. Lei, Qun-Fang; Dong, Xi-Gui; Yu, Qing-Sen. *Therm Acta*, 2005, 427, 149.
42. MOPAC 2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Version 9.243W web: [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).
43. Sócrates Acevedo, Manuel Caetano, María Antonieta Ranaudo, Blanca Jaimes. *Energy & Fuels* ,2011, 25 (8), 3544–3551).
44. Goual, L., Firoozabadi, A. *AIChE Journal*, 2002, 48, 2642-2662.
45. Dunning. H.N and Rabon. N.A. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1956. 48, 5, 951-955.

46. Duyck.C, Miekeley.N, Porto da Silveira.C.L, Aucélio.R.Q, Campos.R.C, Grinberg.P, Brandão.G.P. *Spectrochimica Acta Part B* 62 ,2007, 939–951.
47. Mohammad Farhat Ali, Saeed Abbas. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87, 573–584.
48. C. Hardaway, J. Sneddon and J. N. Beck, *Anal. Lett*, 2004, 37(14), 2881–2889.
49. S. Dreyfus, C. Pecheyran, C. Magnier, A. Prinzhofer, C. P. Lienemann and O. F. X. Donard, *J. ASTM Int.*, 2005, 2(9), 51–58.
50. R. H. Filby, *The role of trace metals in petroleum*, chapter 2, 1974.
51. M. D. Lewan and J. B. Maynard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46(12), 2547–2560.
52. A. J. G. Barwise. *Energy & Fuels*, 1990, 4, 647-652 647.
53. D. Selby and R. A. Creaser, *Science*, 2005, 308(5726), 1293–1295.
54. Treibs. A. *Ind. Eng. Chem.,Anal Ed*, 1934, 509, 103-114.
55. Huseby. R; Ocampo. R; Bander. C; Callot. H.J; Ris. K and Barth. T. *Org. Geochem*, 1996, 24 (6-7), 691-703.
56. Huseby. R; Ocampo. *Geochim, Cosmochim. Acta*, 1997, 61 (18), 3951-3955.
57. Lewan, M.D. *Geochimica et Cosmochimica*, 1984, 48, 2231-2238.
58. Dechaine, G. P. "Solubility and Diffusion of Vanadium Compounds and Asphaltene aggregates" Thesis Doctoral. University of Alberta. 2010.
59. McKenna. T, Purcell. J, Rodgers. R and Marshall. G. *Energy & Fuels*, 2009, 23, 2122-2128.
60. Goulon, J.; Retournard, A.; Friant, P.; Goulonginet, C.; Berthe, C.; Muller, J. F.; Poncet, J. L.; Guillard, R.; Escalier, J. C.; Neff, B. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1984, 1095–1103.
61. Yin. C, Tan. X, Mu'llen. K, Stryker. J and Gray. M. *Energy & Fuels*, 2008, 22,2465-2469.

62. Pomerantz, A. E.; Hammond, M. R.; Morrow, A. L.; Mullins, O. C.; Zare, R.N.; J. *Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 7216–7217.
63. Thomas Robert. “Spectroscopy Tutorial. A Beginner guide to ICP-MS. Part II. The Sample Introduction System” *Spectroscopy* 16 (5) May 2001 56-60.
64. Thomas Robert. “Spectroscopy Tutorial. A Beginner guide to ICP-M. Part IV. The Interfase Region” *Spectroscopy* 16 (7) July 2001 26-28.
65. Thomas Robert. “Spectroscopy Tutorial. A Beginner guide to ICP-MS. Part VI. The Mass Analyzer” *Spectroscopy* 16 (10) October 2001. 44-48.
66. Thomas Robert. “Spectroscopy Tutorial. A Beginner guide to ICP-MS. Part XII A Review of Interferences” *Spectroscopy* 17 (10) October 2002. 24-31.
67. Caumette. G, Lienemann.C.P, Merdrignac. I, Bouyssiere. B; and Lobinski. R. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25, 1123-1129.
68. Pawel. P, Dural. J, Vorapalawut. N, Merdrignac. I, Lienemann. C.P, Carrier.H, Grassl. B, Bouyssiere and Lobinski. R. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 1-5.
69. Acevedo, S.; Escobar, G.; Gutiérrez, L. B.; D’Aquino. *Fuel*, 1992, 71, 1077-1079.
70. Evdokimov, I. N, Eliseev. N. Yu, Akhmetov, B.R. *Journal of petroleum Science and Engineering*, 2003, 37, 135.
71. Eric.B. Sirota and Min Y. Lin. *Energy & Fuels*, 2007, 21, 2809-2815.
72. Acevedo. S, Guzmán.K, Labrador.H, Carrier.H, Bouyssiere.B, and Lobinski.R||. *Energy & Fuels*, 2012, 26, 4968–4977.
73. M Yen T.F. Understanding metals in fossil fuels: a perspective of contributions. “Asphaltenes and Asphalts”, Yen T.F y G.V. Chillingarian (Editores), Elsevier, 2000.
74. Speight, J. *Oil & Gas Science and Techonogy*, 2006, 61, N°3, 319-343
75. Pfeiffer, J. Ph., Saal, R.N. *J. Phys. Chem.*, 1940, 44, 139-149.
76. Mullins, O; Sheu, E; “Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics”, Springer Science + Business Media LLC. 2007, 626.

77. Hines, P.J. Thermal methods analysis principles, applications and problems. Chapman & Hall. 2001.
78. Kospsch, H. Thermal Methods in petroleum Analysis. VCH Publishers, Inc, New York, 1995.
79. Kok, V.M.; Karacan, O. *Energy & Fuels*, 1997, 11, 385.
80. Acevedo S; Escobar G; Ranaudo M; Piñate J; Amorín A; Díaz M; Silva P. *Energy & Fuels*. 1997, 11, 774-778
81. Escobar, O. "Degradación oxidativa mediante ozonólisis de asfaltenos provenientes de diferentes crudos y contribución al estudio de la cinética de floculación de asfaltenos". Tesis doctoral, 2004.
82. Ranaudo, M.A. "Empleo de la adsorción de asfaltenos como herramienta en el estudio de la formación y dispersión de sus agregados". Tesis de Maestría, 1994.
83. Rogel, E., León, O., Contreras, E., Carbognani, L., Torres, G., Espidel, J. y Zambrano, A. *Energy & Fuels*, 2003, 17, 1583-1590.
84. .Skoog D, Holler J, Nieman T, Principios de análisis instrumental, Editorial Mc Graw Hill, España.

ANEXOS

ANEXO-.A

Ubicación del crudo Boscán

El campo Boscán está situado 40 km al suroeste de la ciudad de Maracaibo. Fue descubierto por la Richmond Exploration Company en 1945, con el pozo 7-F-1 (9598', 700 B/D). Se han perforado cerca de 600 pozos que han determinado un área probada de 600 km

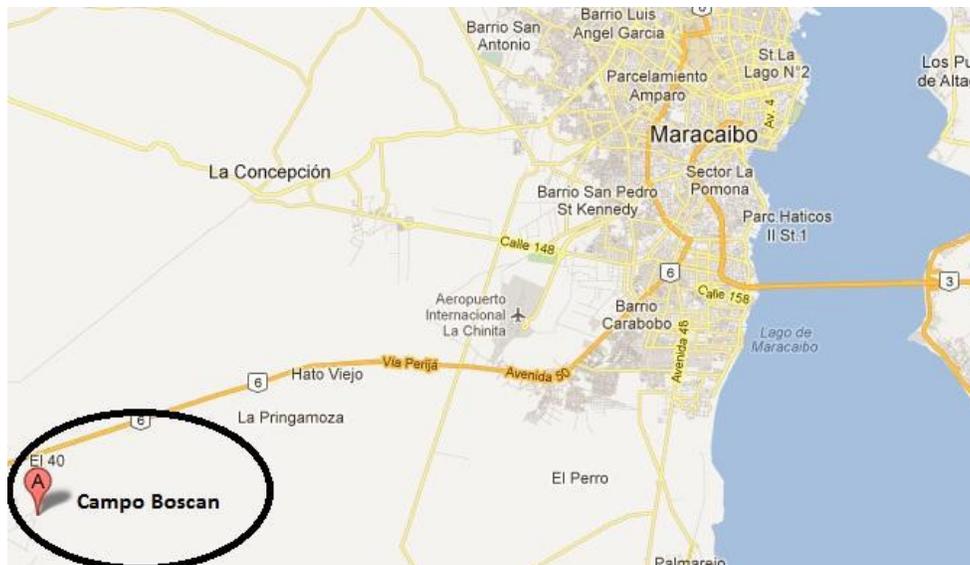


Figura 80. Ubicación del campo Boscán

Ubicación del crudo Cerro Negro (Carabobo) y Hamaca (Ayacucho)



Figura 81. Ubicación de la faja petrolífera del Orinoco, lugar de ubicación del campo Cerro Negro, llamado actualmente Carabobo

ANEXO-.B

Solubilidad, Energía cohesiva y Parámetro de solubilidad, descrito por el Prof. Sócrates Acevedo.

La solubilidad, definida a presión y temperatura constante (P y T constantes) y para un sistema de dos componentes es invariante y por ello es una propiedad de ese sistema. Desde el punto de vista práctico, corresponde a la masa de soluto con la cual se satura el disolvente. En esa situación, el número de grados de libertad L es cero, según la regla de fases:

$$L = C - f + 2; L_{(P,T)} = C - f = 2 - 2 = 0 \quad \text{Ec.[19]}$$

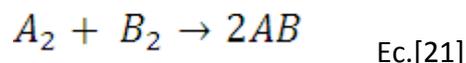
La segunda igualdad proviene de la constancia de P, T, la segunda de la condición saturada que exige que la fase líquida o disolución esté en equilibrio con la fase pura del soluto sea esta sólida o líquida.

A pesar de su sencilla definición práctica y termodinámica, la solubilidad depende de factores estructurales complicados y por ello es muy difícil de predecir, aun en sistemas simples. En teoría uno puede determinar la entalpía de vaporización por mol ΔH_V de ambos componentes y asumiendo que el comportamiento de vapor en ambos casos es ideal se llega a que parte de la solubilidad se debe a la diferencia entre las entalpías de vaporización o $\Delta E_V = \Delta H_V - RT$, por mol y asumiendo un comportamiento ideal para el vapor. Un factor que forma una parte muy importante del ΔH_V es el tamaño molecular. Por ejemplo, los tipos de interacción entre dos moléculas de benceno por una parte y dos de coroneno por la otra son iguales. No obstante, la entalpía de vaporización del coroneno es mucho más alta debido en gran parte a que el número de átomos que interactúan es mayor. Por tal razón, la cantidad que interesa no es solo el ΔH_V sino este “normalizado” por el volumen molar, es decir:

$$Ec = \frac{\Delta E_V}{V} = \frac{\Delta H_V - RT}{V} \quad \text{Ec.[20]}$$

En esa ecuación, Ec es la energía cohesiva. Puesto que tanto la energía de vaporización como el volumen son propiedades del material, su cociente es también una propiedad que se denomina energía cohesiva, la cual, a P y T constante es una constante característica del material, con unidades de MPa. Su dimensión, en energía por unidad de volumen o densidad de energía ilustra su concepto pues su valor indica la tendencia que tiene el material hacia sí mismo. Si esta tendencia del soluto es cercana a la del disolvente, pues habrá disolución, de lo contrario ambos componentes tendrán una mayor afinidad por sí mismos y habrá separación de fases. Las energías cohesivas son cantidades negativas, indicando atracción.

Aunque la ecuación X, mide la energía cohesiva de cada material por separado, aún no sabemos cómo estimar la cohesión mutua. Una idea de ello la podemos obtener de la siguiente representación de una disolución de A en B:



En donde se llama $E_{C,A}$, $E_{C,B}$, $E_{C,AB}$ a las respectivas energías cohesivas, reiterando su carácter negativo, su balance es:

$$\Delta E_C - 2E_{C,AB} - (-E_{C,A} - E_{C,B}) = E_{C,A} - 2E_{C,AB} + E_{C,B} \quad \text{Ec.[22]}$$

$$\Delta E_C = (\sqrt{E_{C,A}} - \sqrt{E_{C,B}})^2 = \left(\sqrt{\frac{E_A}{V_A}} - \sqrt{\frac{E_B}{V_B}} \right)^2 \quad \text{Ec.[23]}$$

$$\Delta E_C = (\delta_A - \delta_B)^2 \quad \text{Ec.[24]}$$

En la última ecuación, se introdujo el parámetro de solubilidad. El procedimiento descrito es rigurosamente válido solo cuando $E_{C,AB} = E_{C,A} E_{C,B}$. En casi todos los casos eso no se cumple y aún en el caso de interacciones de dispersión es necesario introducir factores empíricos para obtener buenos resultados.

El proceso resumido en las ecuaciones anteriores fracasa en el caso de moléculas polares, más aún en aquellas que pueden interaccionar mediante puente de hidrógenos.

No obstante, esas ecuaciones han servido como punto de partida para desarrollos posteriores, como el de Hansen, empleado en el presente trabajo.

ANEXO-.C

Tabla 38. Disolventes utilizados para la determinación del parámetro de solubilidad.

<i>Nº</i>	<i>Solventes</i>	<i>Pueraz (%)</i>	<i>Casa comercial</i>
1	Nitrobenceno	99	Riedel-De Haën
2	3-bromotolueno	99,9	Aldrich-Chemie
3	o-diclorobenceno	99	Riedel-De Haën
4	3-clorotolueno	99	Aldrich-Chemie
5	Quinolina	98	Sigma-aldrich
6	Piridina	99,8	Fisher Scientific
7	3-fluorotolueno	99,7	Aldrich-Chemie
8	1,2-diclorobutano	99	Riedel-De Haën
9	Diclorometano	99	Burdick & Jackson
10	1-bromonaftaleno	99	Riedel-De Haën
11	Ciclohexanona	99	Polysciences
12	Bezoato de etilo	99	Sigma-aldrich
13	4-metilciclohexanona	99	Sigma-aldrich
14	2-metilciclohexanona	95	Laboratory reagents
15	3-metilanisol	99	Aldrich-Chemie
16	Cloroformo	99,8	EM SCIENCE
17	Dibromoetano	99,9	Sigma-aldrich
18	1,2-dicloroetano	99	MERCK-Schuchardt
19	n-metil-2-pirrolidona	99	Sigma-aldrich
20	1-metilnaftaleno	95	Sigma-aldrich
21	1,1,2,2-tetrabromoetano	9,8	Fisher Scientific
22	Tolueno	99	Riedel-De Haën
23	Tetrahidrofurano	99,9	Sigma-aldrich
24	Cumeno	98	Sigma-aldrich
25	Xileno	98	Riedel-De Haën
26	1-clorobutano	99	Riedel-De Haën
27	Metiletilcetona	99	Riedel-De Haën
28	Benceno	99,7	Sigma-aldrich
29	Disulfuro de carbono	99,7	Riedel-De Haën
30	Ácido tricloroacético	99	Riedel-De Haën
31	1,4-dioxano	99	Riedel-De Haën

32	Acetato de etilo	99,5	Riedel-De Haën
33	Tetracloruro de carbono	99,8	EM SCIENCE
34	Decalina	99	Sigma-aldrich
35	Ácido oleico	99	Riedel-De Haën
36	n-butilacetato	99,5	Scharlau
37	Acetona	98	Riedel-De Haën
38	Ciclohexano	99,9	Sigma-aldrich
39	Anhidrido acético	99	Fisher Scientific
40	1-heptanol	99	Sigma-aldrich
41	n-tetradecano	99,9	Sigma-aldrich
42	Ciclopentanol	99	MERCK-Schuchardt
43	Ciclohexanol	99	MERCK-Schuchardt
44	Dimetilsulfoxido	99,9	Riedel-De Haën
45	Fenol	99	Riedel-De Haën
46	Dietil-éter	99,7	Sigma-aldrich
47	Decano	99	Sigma-aldrich
48	1-hexanol	99,8	Riedel-De Haën
49	1-hexeno	99	Riedel-De Haën
50	Octano	99,8	Riedel-De Haën
51	Heptano	99	Burdick & Jackson
52	Hexano	99	EM SCIENCE
53	Ácido propiónico	99,7	Scharlau
54	Pentano	99,8	EM SCIENCE
55	Acetonitrilo	99,8	Sigma-aldrich
56	Ácido acético	99,8	Sigma-aldrich
57	2-propanol	99,7	Riedel-De Haën
58	Etanol	99	Sigma-aldrich
59	Dietilenglicol	99	Riedel-De Haën
60	Acetato de metilo	99	Sigma-aldrich
61	Metanol	99	Sigma-aldrich

ANEXO-.D

Tabla.39 Parámetro de solubilidad δ , valores S usados para calcular los RED y los HSP de los asfaltenos provenientes del crudo Boscán.

<i>Nº</i>	<i>Solventes</i>	<i>RED asfB</i>	<i>RED A2</i>	<i>RED A1</i>
1	Nitrobenceno	0,16	0,09	0,74
2	3-bromotolueno	0,16	0,23	0,74
3	o-diclorobenceno	0,23	0,31	0,89
4	3-clorotolueno	0,29	0,36	1,00
5	Quinolina	0,29	0,35	0,54
6	Piridina	0,37	0,36	0,56
7	3-flourotolueno	0,41	0,47	1,14
8	1,2-diclorobutano	0,42	0,46	1,06
9	Diclorometano	0,50	0,55	0,69
10	1-bromonaftaleno	0,52	0,58	1,00
11	Ciclohexanona	0,54	0,60	0,89
12	Bezoato de etilo	0,56	0,61	0,79
13	4-metilciclohexanona	0,56	0,61	0,95
14	2-metilciclohexanona	0,58	0,64	0,98
15	3-metilanisol	0,72	0,78	0,91
16	Cloroformo	0,75	0,82	1,07
17	Dibromoetano	0,80	0,84	0,74
18	1,2-dicloroetano	0,84	0,88	1,41
19	n-metil-2-pirrolidona	0,86	0,82	1,02
20	1-metilnaftaleno	0,88	0,93	1,12
21	1,1,2,2-tetrabromoetano	0,88	0,85	0,95
22	Tolueno	0,89	0,97	1,55
23	Tetrahidrofurano	0,92	0,96	1,04
24	Cumeno	0,93	1,00	1,65
25	Xileno	0,96	1,03	1,54
26	1-clorobutano	0,96	1,02	1,62
27	Metiletilcetona	0,98	1,00	1,40
28	Benceno	0,99	1,07	1,66
29	Disulfuro de carbono	0,99	1,05	1,76
30	Ácido tricloroacetico	1,00	1,01	0,74

31	1,4-dioxano	1,08	1,13	1,19
32	Acetato de etilo	1,10	1,15	1,38
33	Tetracloruro de carbono	1,11	1,18	1,87
34	Decalina	1,12	1,19	1,92
35	Ácido oleico	1,13	1,19	1,51
36	n-butilacetato	1,13	1,18	1,49
37	Acetona	1,20	1,20	1,52
38	Ciclohexano	1,26	1,33	2,05
39	Anhidrido acético	1,33	1,31	1,46
40	1-heptanol	1,36	1,38	1,40
41	n-tetradecano	1,36	1,43	2,17
42	Ciclopentanol	1,37	1,38	1,26
43	Ciclohexanol	1,37	1,38	1,26
44	Dimetilsulfoxido	1,39	1,33	1,55
45	Fenol	1,42	1,42	1,22
46	Dietil-éter	1,43	1,48	1,97
47	Decano	1,44	1,51	2,17
48	1-hexanol	1,44	1,45	1,47
49	1-hexeno	1,48	1,54	2,15
50	Octano	1,48	1,54	2,31
51	Heptano	1,51	1,58	2,35
52	Hexano	1,59	1,65	2,43
53	Ácido propiónico	1,65	1,67	1,82
54	Pentano	1,66	1,72	2,52
55	Acetonitrilo	1,74	1,70	2,30
56	Ácido acético	1,76	1,76	1,92
57	2-propanol	1,89	1,89	1,91
58	Etanol	2,14	2,12	2,21
59	Dietilenglicol	2,26	2,23	2,36
60	Acetato de metilo	2,34	2,34	2,64
61	Metanol	2,59	2,56	2,82

ANEXO-.E

Tabla 40. Solubilidad obtenida para las muestras (AsfB, A1 y A2) usando valores S, en donde S=0, no es soluble y S=1, es soluble

Nº	Solvente	Solubilidad		
		AsfB	A1	A2
1	Nitrobenzeno	1	1	1
2	3-bromotolueno	1	1	1
3	o-diclorobenzeno	1	1	1
4	3-clorotolueno	1	2	1
5	Quinolina	1	1	1
6	Piridina	1	1	1
7	3-fluorotolueno	1	0	2
8	1,2-diclorobutano	1	2	1
9	Diclorometano	1	1	1
10	1-bromonaftaleno	1	3	1
11	Ciclohexanona	1	2	1
12	Bezoato de etilo	1	1	1
13	4-metilciclohexanona	1	2	1
14	2-metilciclohexanona	1	3	1
15	3-metilanol	1	2	2
16	Cloroformo	1	1	1
17	Dibromoetano	1	1	1
18	1,2-dicloroetano	1	1	1
19	n-metil-2-pirrolidona	1	1	1
20	1-metilnaftaleno	1	1	1
21	1,1,2,2-tetrabromoetano	1	3	1
22	Tolueno	1	0	1
23	Tetrahidrofurano	1	1	1
24	Cumeno	1	0	1
25	Xileno	1	0	2
26	1-clorobutano	1	0	2
27	Metiletilcetona	0	0	0
28	Benceno	1	0	1
29	Disulfuro de carbono	1	1	1
30	Ácido tricloroacético	1	1	1

31	1,4-dioxano	0	0	0
32	Acetato de etilo	0	0	0
33	Tetracloruro de carbono	1	1	1
34	Decalina	0	0	0
35	Ácido oleico	0	0	0
36	n-butilacetato	0	0	0
37	Acetona	0	0	0
38	Ciclohexano	0	0	0
39	Anhidrido acético	0	0	0
40	1-heptanol	0	0	0
41	n-tetradecano	0	0	0
42	Ciclopentanol	0	0	0
43	Ciclohexanol	0	0	0
44	Dimetil sulfóxido	0	0	0
45	Fenol	0	0	0
46	Dietil éter	0	0	0
47	Decano	0	0	0
48	1-hexanol	0	0	0
49	1-hexeno	0	0	0
50	Octano	0	0	0
51	Heptano	0	0	0
52	Hexano	0	0	0
53	Ácido propiónico	0	0	0
54	Pentano	0	0	0
55	Acetonitrilo	0	0	0
56	Ácido acético	0	0	0
57	2-propanol	0	0	0
58	Etanol	0	0	0
59	Dietilenglicol	0	0	0
60	Acetato de metilo	0	0	0
61	Metanol	0	0	0

ANEXO-.F

Tabla 41. Solubilidad obtenida para las PPM usando valores S, en donde S=0, no es soluble y S=1, es soluble

<i>Nº</i>	<i>Solvente</i>	<i>Solubilidad PPM</i>
1	Nitrobenceno	1
2	o-diclorobenceno	1
3	Piridina	1
4	Diclorometano	1
5	Cloroformo	1
6	1-metilnaftaleno	1
7	Tolueno	1
8	Tetrahidrofurano	1
9	Cumeno	1
10	Xileno	1
11	Metiletilcetona	0
12	Benceno	1
13	1,4-dioxano	3
14	Tetracloruro de carbono	1
15	Ácido tricloroacético	1
16	m-nitrotolueno	2
17	Decalina	0
18	Ácido oleico	0
19	Acetona	0
20	Ciclohexano	0
21	Ciclohexanol	0
22	Dimetil sulfóxido	3
23	Heptano	0
24	Hexano	0
25	Ácido propiónico	0
26	Pentano	0
27	Acetonitrilo	0
28	Ácido acético	0
29	2-propanol	0
30	Etanol	0
31	Metanol	0
32	Éter dietílico	0

ANEXO-.G

1. Primero se realizó un barrido en longitudes de ondas del fenolato en agua, para estimar la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción.
2. Luego a partir de una solución madre de 216 ± 1 ppm se prepararon 5 soluciones de fenolato en agua, se midieron sus absorbancias y se construyó la curva de calibración respectiva (ANEXO B).
3. Por último, fueron medidas las muestras de la solución acuosa y fueron diluidas a un volumen de $25 \text{ mL} \pm 0,01$. La absorbancia UV-Vis del fenolato fue medida y su concentración fue determinada a través de la curva de calibración en cada una de las soluciones. De esta manera, se obtuvo la concentración de cada alícuota y se observó como disminuía la concentración del fenolato de sodio, no solo de manera cualitativa (disminución del color) sino también de manera cuantitativa.

aaSoluciones preparadas para la curva de calibración PNF

Tabla 42. Soluciones preparadas para la curva de calibración de PNF

<i>Patrón</i>	<i>Alícuotas tomadas de la sol madre mL</i>	<i>Volumen final (mL)</i>	<i>Concentración final (ppm)</i>	<i>Absorbancia promedio</i>
1	$1\pm 0,01$	$25,00\pm 0,03$	$8,640\pm 0,26$	$2,0356\pm 0,001$
2	$2\pm 0,01$	$25,00\pm 0,03$	$17,28\pm 0,24$	$2,8762\pm 0,001$
3	$3,5\pm 0,01$	$25,00\pm 0,03$	$30,24\pm 0,15$	
4	$5\pm 0,01$	$25,00\pm 0,03$	$43,20\pm 0,18$	
5	$6\pm 0,01$	$25,00\pm 0,03$	$51,84\pm 0,14$	

ANEXO-.H

El cambio en potencial químico del solvente, en una disolución, con la temperatura y composición a presión constante es:

$$\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{n_1} dT + \left(\frac{\partial\mu}{\partial X_1}\right)_T dX_1 \quad \text{Ec.}[25]$$

Bajo condiciones de equilibrio, $d\mu = 0$ y el sistema posee un grado de libertad ya que está constituido por dos fases y dos componentes.

Asumiendo un comportamiento ideal de disolución:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 \quad \text{Ec.}[26]$$

ó

$$\left(\frac{\partial \ln \mu_1}{\partial X_1}\right)_T = \frac{RT}{X_1} \quad \text{Ec.}[27]$$

Además,

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{n,p} = -S_1 = -\frac{\Delta H_f}{T} \quad \text{Ec.}[28]$$

Donde S_1 es la entropía molar del disolvente puro y ΔH_f es el cambio positivo de entalpía por mol para el proceso:



Donde $A_s(s)$ y $A_s(d)$ representan al asfalto sólido y en disolución respectivamente. En este caso, hace las veces de disolvente por lo que su estado estándar corresponde a $X_1=1$.

Sustituyendo en (1) y reagrupando se obtiene:

$$-\frac{\Delta H_f}{RT^2} dT = \frac{dX_1}{X_1} \quad \text{Ec.[29]}$$

Integrando entre $X_1=X$ y $X_1=1$, obtenemos

$$-\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \text{Ln}X_1 \quad \text{Ec.[30]}$$

$$-\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T_0 T} \right) = \text{Ln}X_1 \quad \text{Ec.[31]}$$

ó

$$\text{Ln}X_1 = -\frac{\Delta H_f}{RT_0} \frac{\Delta T}{T} \quad \text{Ec.[32]}$$

El signo menos se explica pues al aumentar X_1 , ΔT disminuye. La interpretación de la ecuación 32 (Ec.32) es simple: en el punto de fusión ($X_1=1$, $T=T_0$), el sólido puro está en equilibrio con su líquido. Si un soluto es agregado de modo que se disuelva en el líquido, X_1 disminuye, reduciendo el potencial químico del disolvente (ecuación 26) en relación al del sólido, lo cual eventualmente produciría su fusión total a T_0 . A fin de alcanzar un nuevo equilibrio es necesario variar la temperatura a un valor T inferior a T_0 .

Según la ecuación 32 (Ec.32), la gráfica de $\text{Ln}X_1$ contra $\Delta T/T$ ofrece una línea recta de pendiente igual a $-\Delta H_f/RT_0$.

ANEXO-.I

Termogramas obtenidos para todas las especies estudiadas.

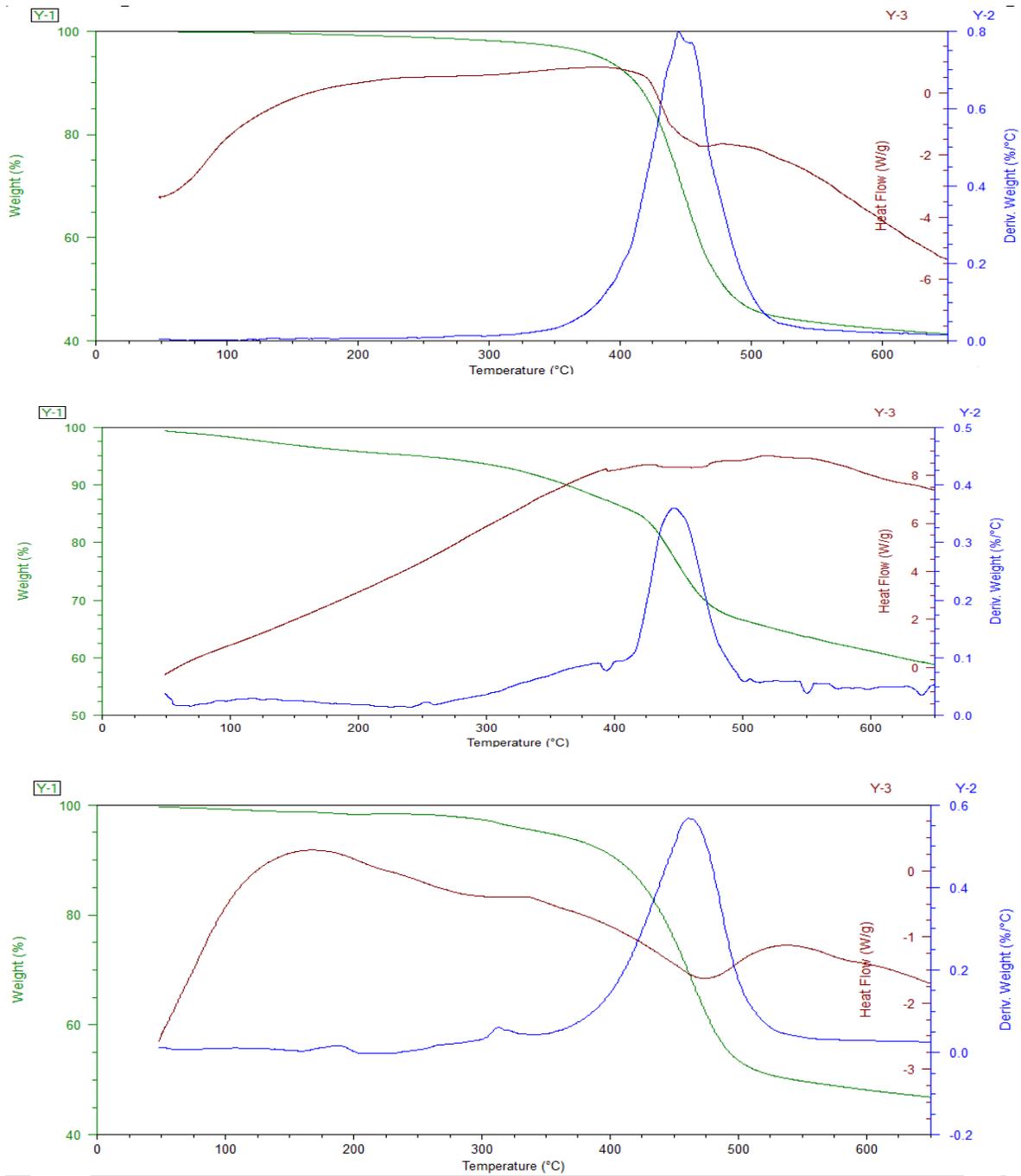


Figura 82. Termogramas a) asfaltenos Boscán b) A1 y c) A2

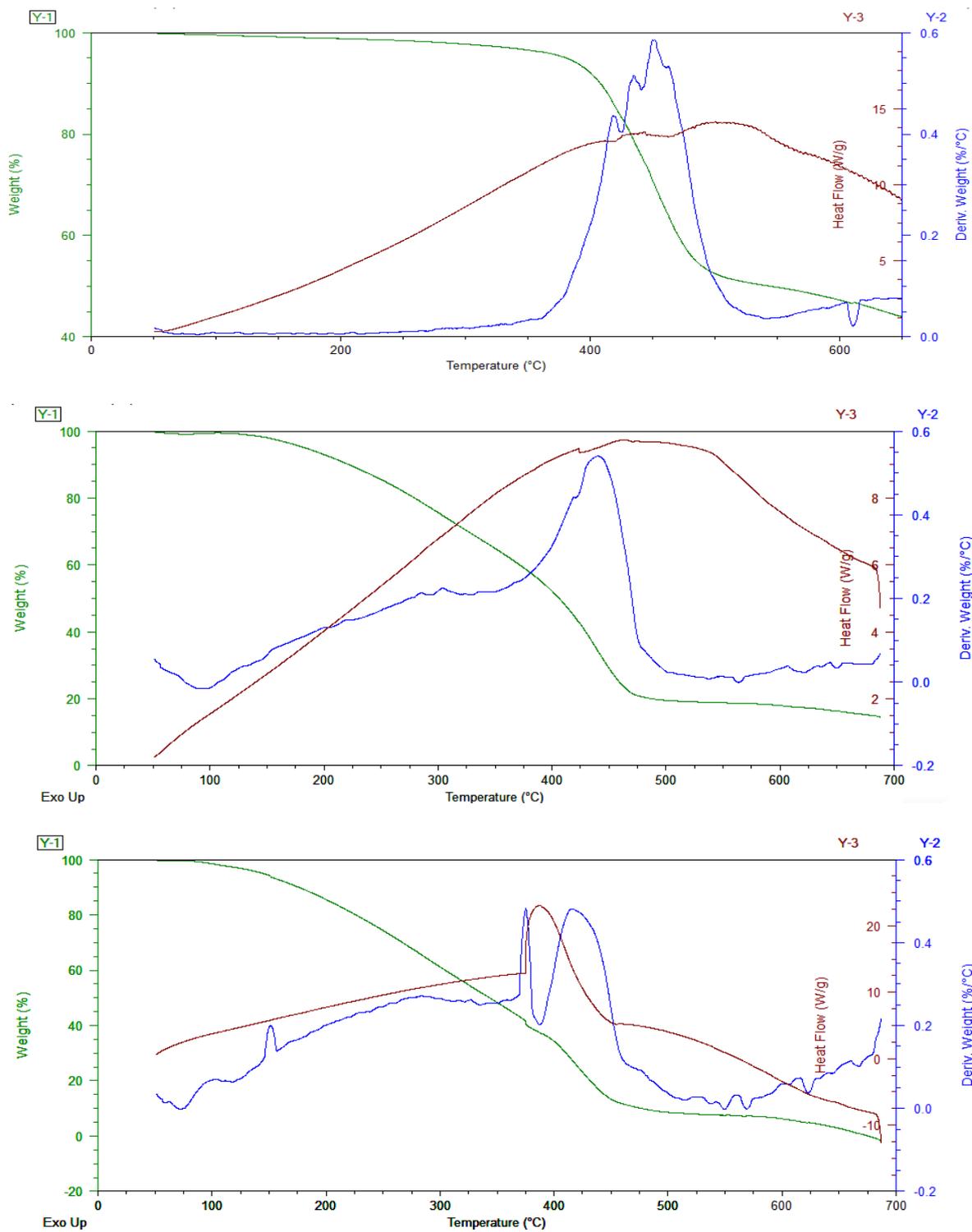


Figura 83. Termogramas correspondientes a a)Asfaltos Cerro Negro, b)Resinas Cerro Negro y c) Resinas Hamaca

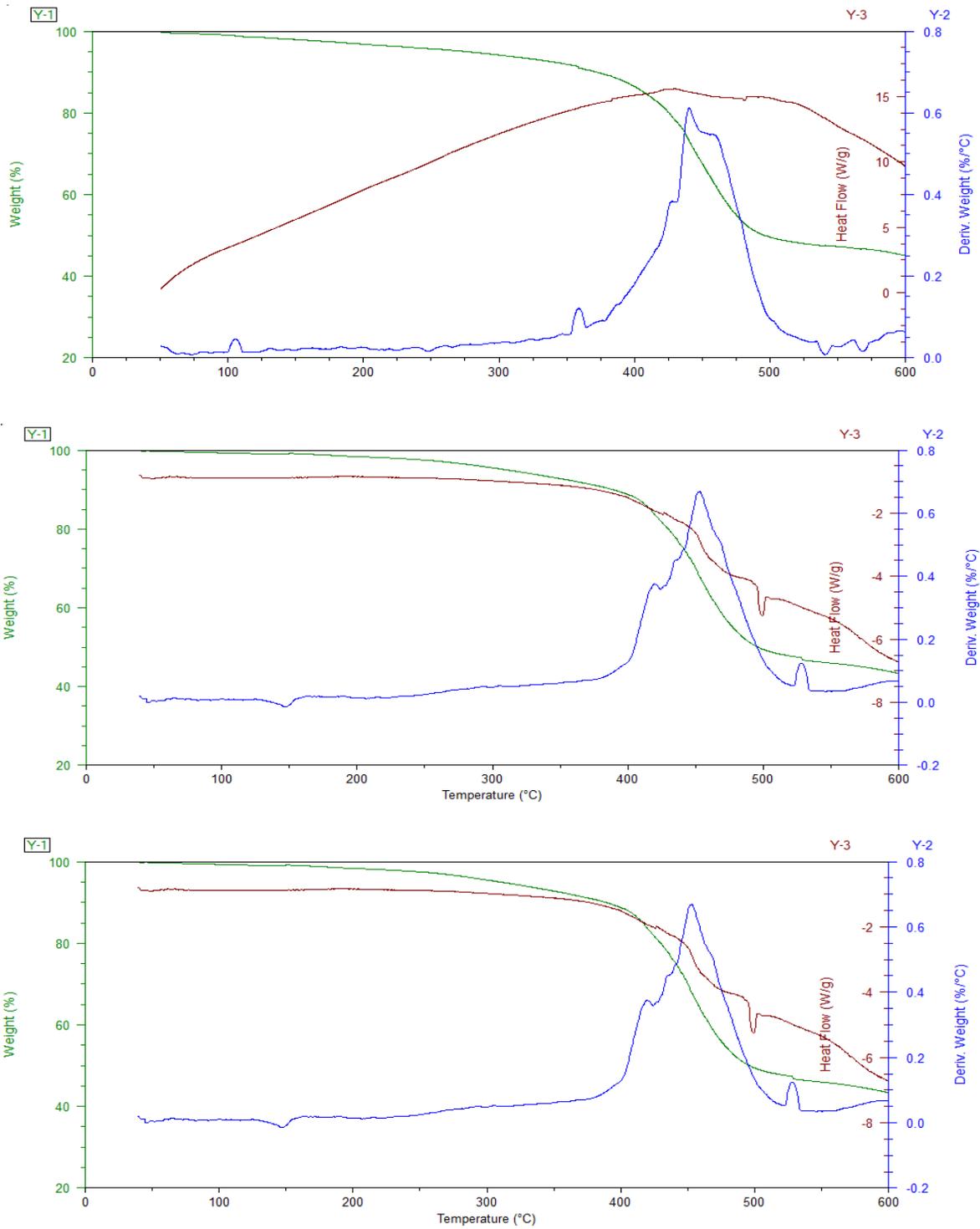


Figura 84. Termogramas correspondientes a las mezclas asfaltenos Cerro Negro-Resinas Cerro Negro a) 95%ASF-5%RES, b)90%ASF-9%RES y c) 83%ASF-17%RES

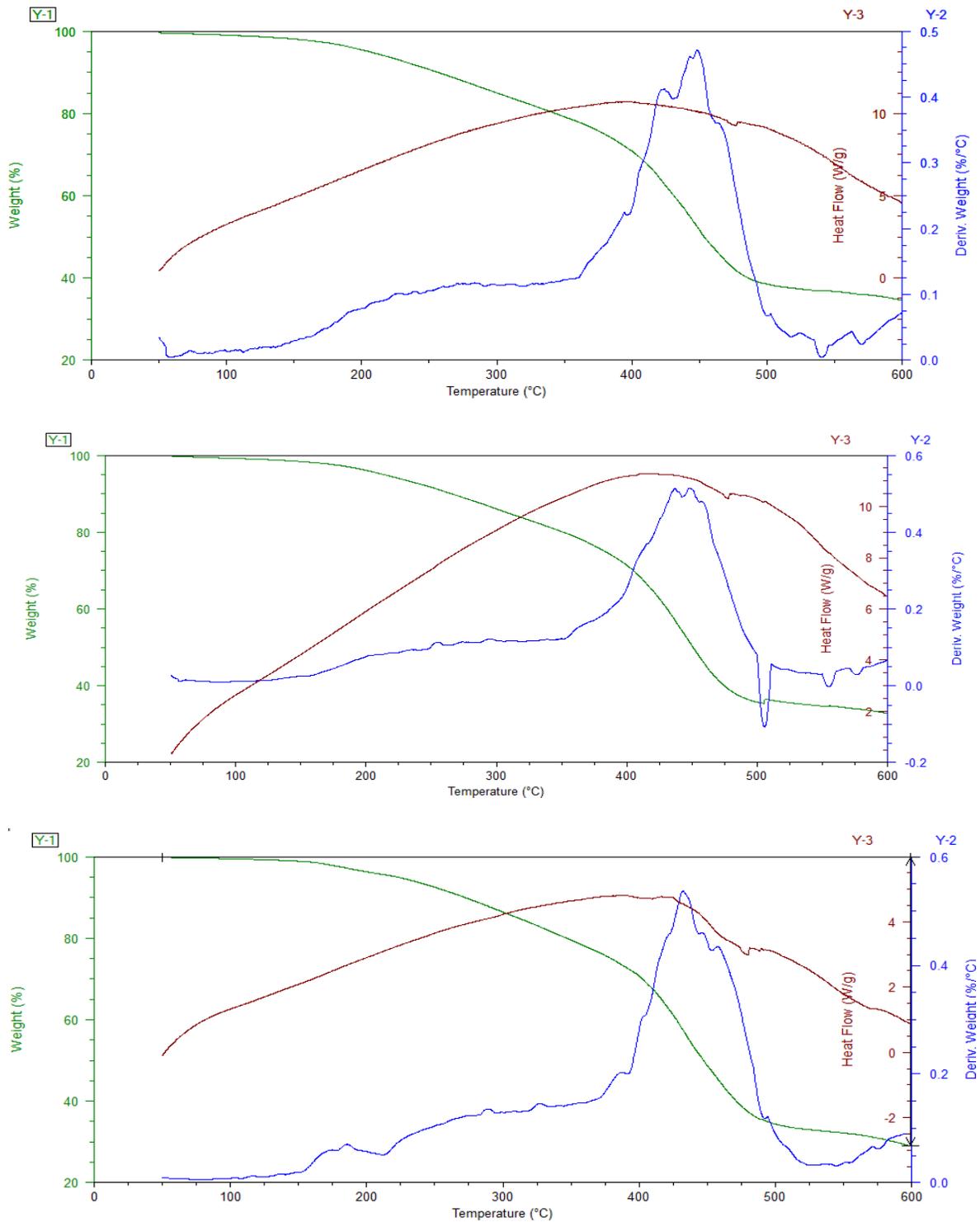


Figura 85. Termogramas correspondientes a las mezclas asfaltenas Cerro Negro-Resinas Cerro Negro a) 55%ASF-44%RES, b)53%AS-F47%RES y c) 42%ASF-58%RES

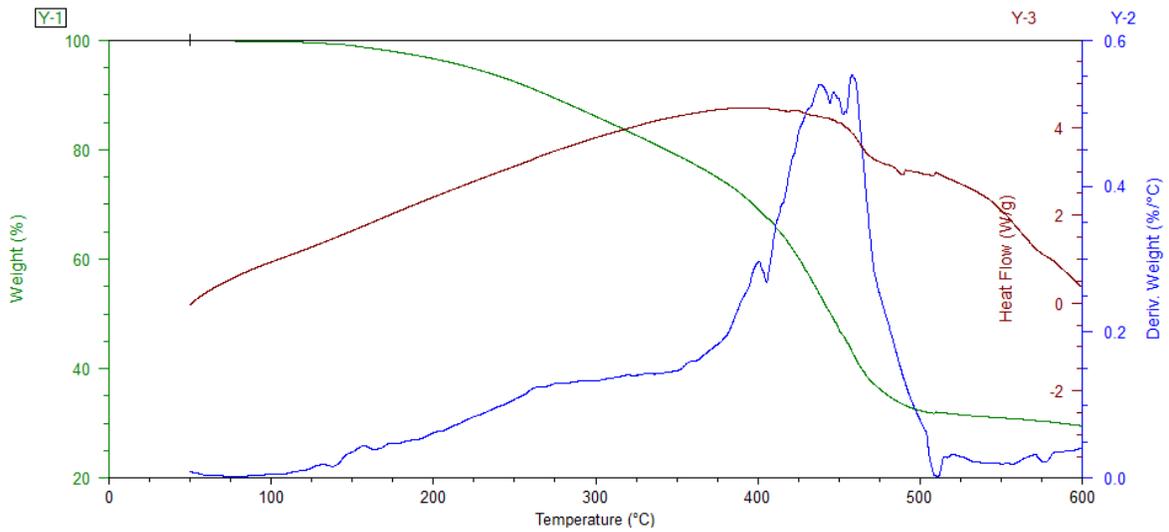


Figura 86. Termogramas correspondientes a las mezclas asfaltenos Cerro Negro-Resinas Cerro Negro 36%ASF-64%RES

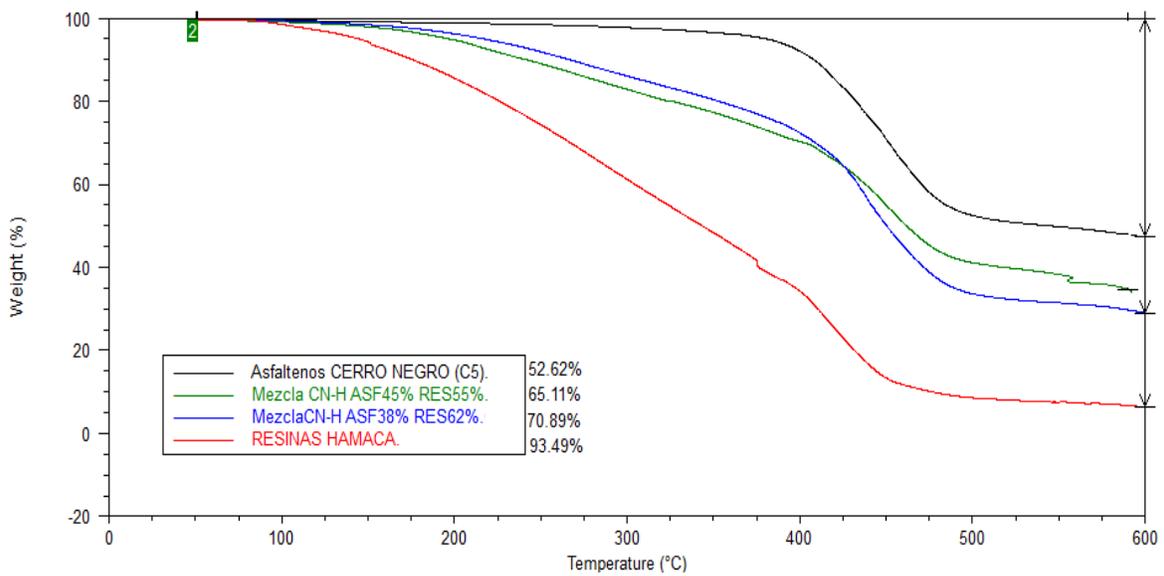


Figura 87. Termogramas correspondientes a los asfaltenos, mezclas Asfaltenos-Resinas y resinas, todas las muestras de asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro y las resinas provenientes del crudo Hamaca

ANEXO.-J

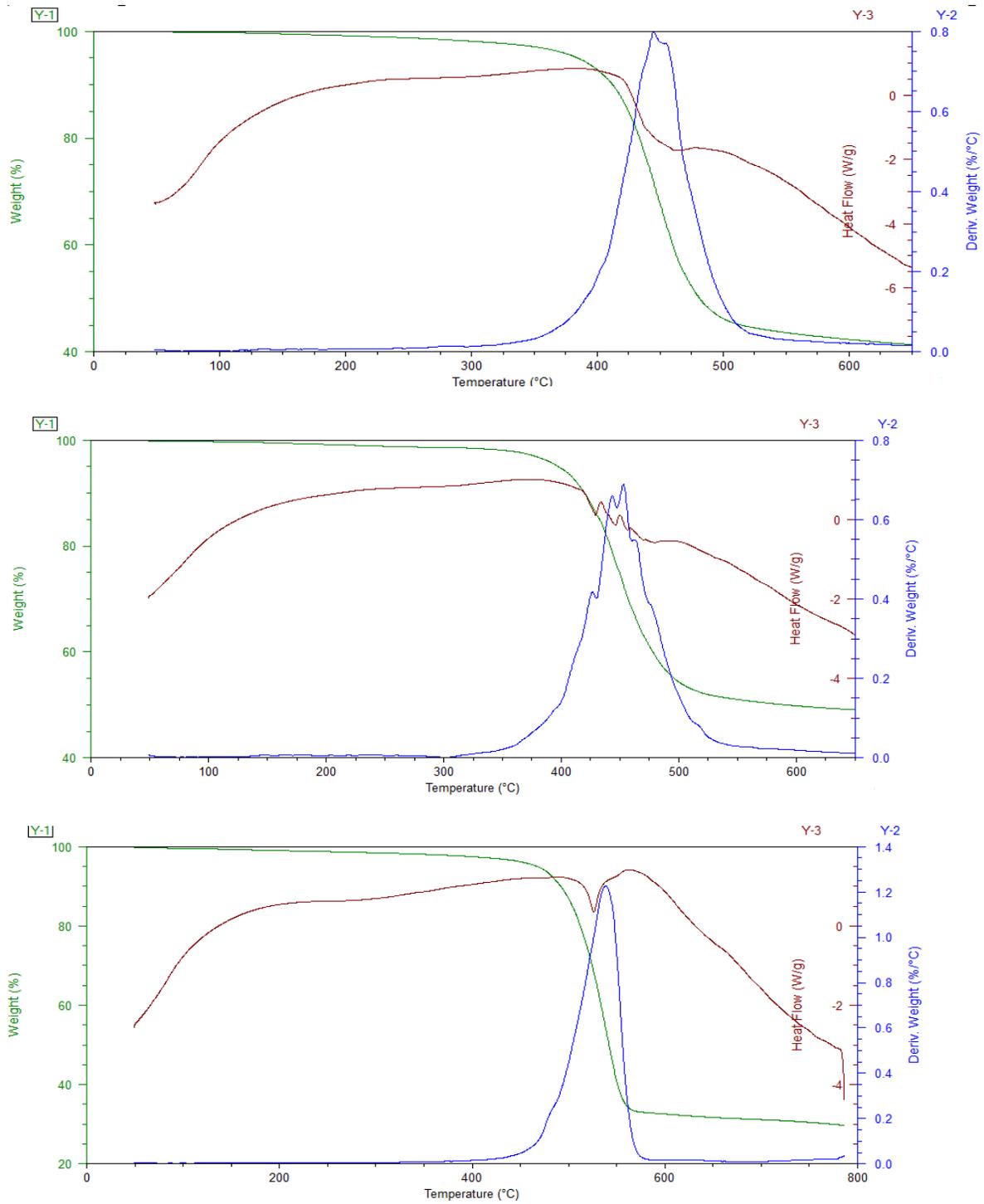


Figura 88. Termogramas correspondientes a a)AsfB, b) Mezcla AsfB-PMS y c) PMS