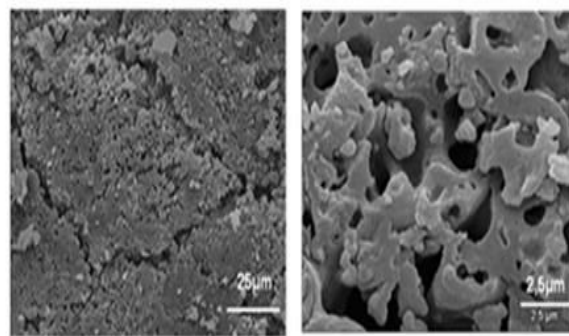


CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESPECTROSCÓPICA DE ASFALTENOS PROVENIENTES DE DIFERENTES CRUDOS

Belsay Borges^{1}, Edgar Del Carpio¹, Caribay Urbina de Navarro², Natalia Ortega^{1,2}*

1: Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas-1080A, Venezuela.

2: Centro de Microscopía Electrónica “Dr. Mitsuo Ogura”, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas – 47140, Venezuela.

*e-mail: bborges@usb.ve

RESUMEN

Se estudió la morfología de los asfaltenos Zuata, Boscán y Morichal provenientes de diferentes crudos venezolanos y de los asfaltenos San Jacinto proveniente de un crudo peruano, a través de microscopía electrónica de barrido. Se realizó la caracterización espectroscópica mediante absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear de protones y de carbono 13 para los asfaltenos y las resinas Boscán. Con la finalidad de estudiar el efecto del tipo de agente precipitante, los asfaltenos Zuata y Morichal fueron precipitados empleando n-pentano y n-heptano como solventes alifáticos; encontrándose que al disminuir la masa molecular del agente precipitante se incrementa el grado de porosidad de los asfaltenos una vez realizadas las respectivas extracciones Soxhlet para eliminar las resinas adsorbidas y ocluidas en el asfalto; mientras que los asfaltenos Boscán y San Jacinto precipitados con n-heptano, presentaron estructuras morfológicas similares, en donde su diferencia solamente puede ser atribuible a la composición del crudo, así como el origen y procesos geoquímicos involucrados en la formación de petróleo. Por otra parte la caracterización espectroscópica realizada para los asfaltenos y las resinas Boscán precipitadas con n-heptano demostraron el elevado contenido de anillos aromáticos, de cadenas alifáticas lineales y ramificadas presentes en su estructura.

Palabras Claves: Asfaltenos, Resinas, Morfología, Microscopía Electrónica de Barrido

MORPHOLOGICAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF ASPHALTENES FROM DIFFERENT HEAVY OILS

ABSTRACT

It was studied the morphology of asphaltenes Zuata, Boscan and Morichal from different heavy and extra heavy Venezuelan oils, and San Jacinto asphaltenes from an extra heavy Peruvian oil through scanning electron microscopy. The spectroscopy characterization was performed by infrared absorption, proton nuclear magnetic resonance and carbon 13 nuclear magnetic resonance to the resins and asphaltenes Boscan. In order to study the effect of the precipitating agent, the asphaltenes Zuata and Morichal were precipitated using n-pentane and n-heptane as aliphatic solvents, it found that according decreases the molecular mass of precipitating agent increases the porosity of the asphaltenes after completing the respective Soxhlet extraction to remove resins adsorbed and occluded. Asphaltenes Boscan and San Jacinto were precipitated with n-heptane, showed similar morphological structures, where the only difference may be attributable to the composition of oil as well as the origin and geochemical processes involved in the formation of oil. Moreover spectroscopic characterization performed for asphaltene and resin Boscan precipitated with n-heptane showed the high content of aromatic rings, linear and branched aliphatic chains present in its structure.

Keywords: Asphaltenes, Resins, Morphology, Scanning Electron Microscopy

1. INTRODUCCIÓN

El Petróleo como es bien conocido es el principal producto de exportación de Venezuela y el mismo genera los mayores ingresos económicos a la Nación, de aquí la gran importancia que tienen las investigaciones científicas orientadas a resolver inconvenientes relacionados con la industria petrolera. El petróleo a su vez se puede definir como una mezcla de hidrocarburos de color y olor característicos, de densidad variable principalmente conformada por dos fracciones, una líquida denominada crudo y una gaseosa denominada gas natural [1]. El crudo a su vez se encuentra conformado por cuatro fracciones: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, constituyéndose de esta manera la composición SARA del crudo [1]. Los asfaltenos y las resinas son las fracciones más pesadas y polares del crudo y las que mayores inconvenientes originan en la industria petrolera. En especial los asfaltenos debido a su compleja estructura molecular promedio y a su elevada tendencia a agregarse y posteriormente a flocular tienden a precipitar a nivel de yacimiento provocando el taponamiento de pozos, en la etapa de transporte los asfaltenos tienden a adherirse en torno a la superficie interna de los oleoductos disminuyendo de esta manera el caudal volumétrico transportado, a nivel de refinería los asfaltenos tienden a contaminar y envenenar catalizadores disminuyendo de esta manera su actividad catalítica y acortando su tiempo de vida, además por ser surfactantes lipofílicos por excelencia tienden a estabilizar emulsiones de agua en crudo (W/O), las cuales son indeseables en la industria petrolera, debido a que la presencia de sales, lodos y arenas contenidas en el interior de la fase acuosa puede ocasionar la corrosión de equipos, de manera que los asfaltenos anualmente generan pérdidas multimillonarias a la industria petrolera [2,3]. Venezuela es el País a nivel mundial con mayores reservas comprobadas y certificadas de Petróleo, sin embargo; la mayoría del crudo existente en Venezuela se encuentra conformado por crudo Pesado y Extrapesado, los cuales tienen un elevado contenido de asfaltenos y resinas.

Los asfaltenos se pueden definir de acuerdo a su solubilidad como la fracción del crudo que es insoluble en n-solventes parafínicos de baja masa molecular como n-pentano, n-hexano y n-heptano, y solubles en solventes como tolueno, benceno y

tetrahidrofurano [4], esta definición es plenamente del tipo operacional pero a nivel de campo resulta ser bastante eficiente; mientras que desde el punto de vista estructural, los asfaltenos se pueden definir como hidrocarburos aromáticos policíclicos con estructuras alifáticas y alicíclicas y con masas moleculares cercanas a los 2000 g/mol [5,6]. Por su parte las resinas se pueden definir como la fracción del crudo que constituye la transición entre la parte más pesada y polar (asfaltenos) y las fracciones relativamente no polares (maltenos); las resinas permiten dispersar y solubilizar a los asfaltenos manteniéndolos en solución. Las resinas también se pueden definir como la fracción no coloidal del crudo, la cual es soluble en solventes como: Tolueno, n-pentano, n-hexano y n-heptano, e insolubles en ésteres como etil-acetato [7,8]. A continuación en las Figuras 1 y 2 se muestra estructuras moleculares aproximadas tipo continental y archipiélago de algunos asfaltenos respectivamente; mientras que en la Figura 3 se muestra la estructura molecular promedio aproximadas de las resinas. Es importante destacar que las Figuras 1-3 han sido ligeramente modificadas para respetar los Derechos de Autoría establecidos en las Leyes de Propiedad Intelectual, sin embargo son aproximaciones cercanas a las propuestas en la Literatura con la finalidad de no alterar la esencia de las mismas.

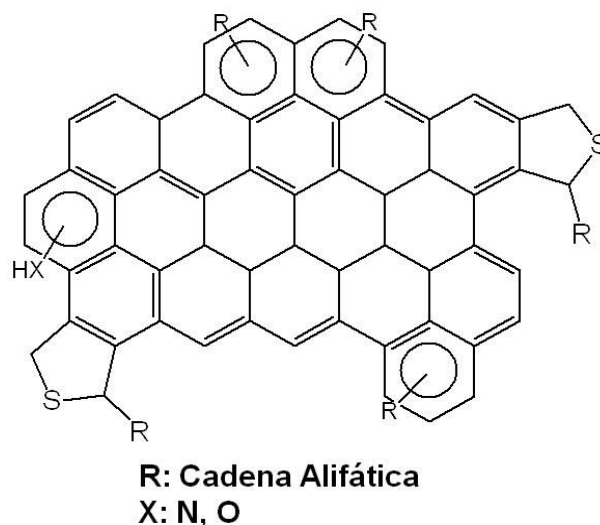


Figura 1. Estructura Continental promedio de los asfaltenos.

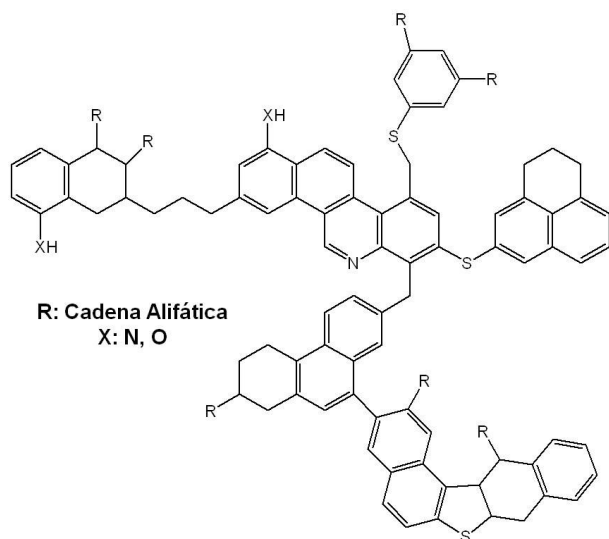


Figura 2. Estructura tipo “Archipelago” promedio de los asfalteno.

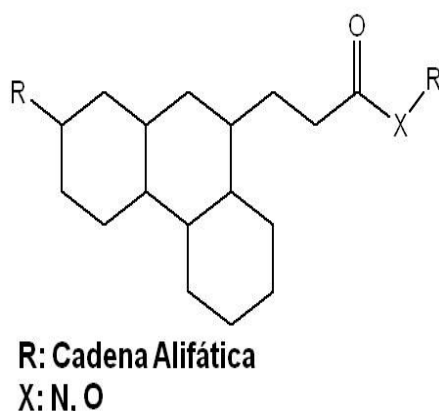


Figura 3. Estructura molecular promedio de las resinas.

A lo largo de los años los científicos que han dedicado su vida a estudiar la química del petróleo se han abocado en gran medida a estudiar la relación estructura-reactividad, para ello es necesario realizar la caracterización espectroscópica de las respectivas fracciones del crudo. La elucidación estructural puede realizarse basándose en diferentes técnicas espectroscópicas, las cuales permiten la interacción radiación materia, como la espectroscopia de absorción infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR), la cual ayuda a determinar grupos funcionales gracias a la frecuencia de vibración característica de ciertos grupos, una vez que la molécula es irradiada con radiación infrarroja; mientras que la resonancia magnética de protones (^1H -RMN) y de carbono 13 (^{13}C -RMN), permite ver el entorno magnético a los cuales son sometidos los

protones y los carbonos de una molécula una vez que la muestra es sometida a un campo magnético, esto permite determinar la conectividad de los átomos en una molécula [9]. Además de la caracterización espectroscópica, la caracterización morfológica o superficial mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) permite ver detalles en la superficie de los asfaltenos. La MEB es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de electrones entorno a una muestra previamente cubierta con oro, de manera de hacerla conductora, el haz de electrones incidente al colisionar con la muestra provoca el desprendimiento de electrones secundarios los cuales son recogidos en torno a un detector generalmente tubos fotomultiplicadores los cuales permiten formar imagen en una pantalla [10,11].

En la literatura diversos autores han estudiado la separación y caracterización de diversas fracciones del crudo, así como de los asfaltenos y resinas empleando diversas técnicas de caracterización y diferentes métodos de separación [12-14], sin embargo; en este trabajo se pretende realizar la caracterización morfológica y espectroscópica de los asfaltenos Zuata, Morichal, Boscán y San Jacinto, en presencia y en ausencia de resinas luego de la extracción y purificación de los asfaltenos con n-pentano y n-heptano según sea el caso, observándose la variación en la superficie del asfaltenos una vez que las resinas han sido desorbidas. De modo que para los asfaltenos Zuata y Morichal se estudió el efecto del agente precipitante sobre la estructura morfológica de los asfaltenos; mientras que para los asfaltenos Boscán y San Jacinto se estudió la variación morfológica de los asfaltenos al variar el origen del crudo empleado. Además se realizó la caracterización espectroscópica mediante FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los asfaltenos y las resinas Boscán, tratando de cotejar la información obtenida de manera de comprender aún más el comportamiento coloidal de los asfaltenos en solución.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Métodos

Los agentes precipitantes n-pentano y n-heptano fueron suministrados por la casa comercial MERCK. Los asfaltenos Zuata, Morichal y Boscán fueron obtenidos de los crudos venezolanos Zuata, Morichal, Boscán; mientras que los asfaltenos San

Jacinto fueron obtenidos del crudo peruano San Jacinto. En la Tabla 1 se resumen las propiedades más importantes de los crudos empleados.

Tabla 1. Propiedades de los crudos empleados [15-17].

Crudo	Contenido de Asfaltenos ^a (%m/m)	°API	Procedencia
Boscán	19,0	10,2°	Campo Boscán. Estado Zulia-Venezuela
Morichal	10,2	8,1°	Región Oriental. Estado Monagas-Venezuela
Zuata	14,4	8,5°	Faja Petrolífera del Orinoco-Venezuela
San Jacinto	12,6	8,8°	Zona Norte de Perú

a: Porcentajes de asfaltenos obtenidos empleando n-heptano como agente precipitante.

2.2 Obtención de los Asfaltenos

Los asfaltenos fueron obtenidos al realizar una modificación del método estándar (ASTM D 2007), al precipitarse los asfaltenos directamente del crudo. Para los asfaltenos Zuata y Morichal se utilizó como agente precipitante n-pentano y n-heptano; mientras que los asfaltenos Boscán y San Jacinto fueron obtenidos del crudo al adicionar un exceso de n-heptano. En ambos procedimientos se tomó aproximadamente 100 mL de crudo y se adicionó 2L de agente precipitante a unos 50°C; la solución remanente se agitó por 4 horas y transcurrido este intervalo de tiempo se dejó reposar por 24 horas más para posteriormente filtrarse al vacío mediante succión.

2.3 Purificación de los Asfaltenos

Precipitados: Una vez obtenidos los asfaltenos, el precipitado obtenido fue dividido en dos porciones, la primera porción fue almacenada bajo atmósfera inerte de nitrógeno para evitar posibles procesos de oxidación de los asfaltenos, los cuales conllevarían a cambios en su estructura molecular y morfológica. La segunda porción fue sometida a extracción

Soxhlet por 96 horas empleando como solvente n-pentano o n-heptano según sea el caso. Este procedimiento se realizó para remover las resinas adsorbidas sobre la superficie de los asfaltenos, una vez culminado los lavados, los asfaltenos purificados (asfaltenos sin resinas) fueron almacenados bajo atmósfera inerte de nitrógeno para posteriores estudios.

2.4 Purificación de las Resinas Boscán

Las resinas provenientes del crudo Boscán obtenidas al realizar extracción Soxhlet con n-heptano, fueron recuperadas previo procesos de evaporación y secado al vacío, las mismas fueron almacenadas bajo atmósfera inerte de nitrógeno para futuras caracterizaciones espectroscópicas.

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los estudios de MEB fueron llevados a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM – 5910LV) ubicado en el Instituto de Ingeniería y Minas (INGEOMIN) de la Ciudad de Caracas-Venezuela. El voltaje acelerador del cañón de electrones empleado fue de 15 kV y la corriente empleada fue de 85μA. Para su observación por MEB las muestras de asfaltenos con y sin resinas se prepararon vía dispersión seca y se cubrieron con Oro, de manera de hacer a la muestra conductora, empleando para ello un cubridor iónico por 290 segundos proporcionando una capa de oro (Au) de aproximadamente 100Å.

2.6 Espectroscopía de Absorción Infrarroja con Transformadas de Fourier (FT-IR)

Los espectros IR para las resinas y los asfaltenos Boscán fueron realizados empleando un Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet, modelo Magna 750. Los espectros fueron tomados empleando 32 barridos a una resolución de 4 cm⁻¹ empleándose un Software, el cual permitió realizar una atenuación del fondo mediante efecto Zeeman, disminuyéndose de esta manera el ruido de las señales “parásitas” (señales no provenientes del analito); mientras que las muestras fueron preparadas mediante dispersión homogénea del asfalto o las resinas con bromuro de potasio y posterior compresión empleando una prensa para formar una pastilla delgada de KBr.

2.7 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (^1H -RMN) y de Carbono 13 (^{13}C -RMN).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y de carbono 13, para los asfaltenos y las resinas Boscán fueron realizados empleando un Resonador Magnético Bruker 400, ubicado en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del Edificio de Química y Procesos de la Universidad Simón Bolívar en los Valles de Sartenejas, Caracas, Venezuela. Las muestras de asfaltenos y resinas Boscán fueron disueltas en diclorometano deuterado (CD_2Cl_2), de manera que el solvente no diera señal en el espectro ^1H -RMN. Para los estudios de ^{13}C -RMN debido a la pequeña abundancia isotópica del carbono 13 respecto al carbono 12 (1,1% ^{13}C -98,9% ^{12}C) [18] que necesario dejar el resonador acumulando señal durante 18 horas para poder obtener el espectro. Las secuencias de pulso empleadas para obtener los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN fueron secuencias de pulso Espin-Eco preestablecidas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Efecto del Agente Precipitante en la Morfología de los Asfaltenos Zuata y Morichal

En esta sección se muestran las estructuras morfológicas más representativas obtenidas para los asfaltenos Zuata y Morichal, en presencia y en ausencia de resinas al emplear n-pentano y n-heptano como agentes precipitantes. En las Figuras 4, 5 y 6 se muestran las micrografías obtenidas para los asfaltenos extraídos del crudo Zuata.

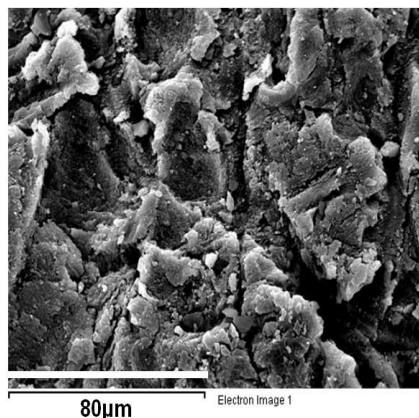


Figura 4. Morfología de los Asfaltenos Zuata con resinas precipitadas con n-heptano.

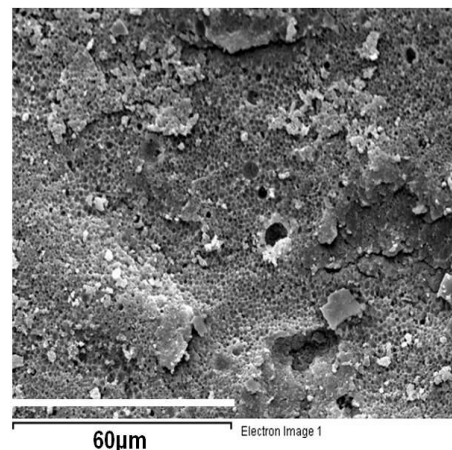


Figura 5. Morfología de los Asfaltenos Zuata con resinas precipitadas con n-pentano.

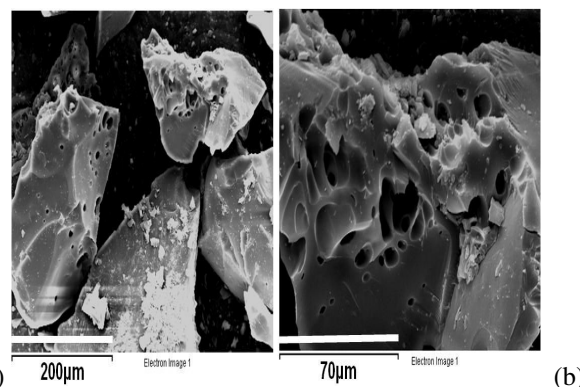


Figura 6. Morfologías de Asfaltenos Zuata sin resinas precipitadas con n-pentano.

Las Figuras 4 y 5 permiten comparar la morfología de los asfaltenos Zuata en presencia de resinas obtenidas al emplear diferentes agentes precipitantes. La Figura 4, corresponde a los asfaltenos Zuata con resinas precipitados con n-heptano, en donde se observa un sólido compacto de baja porosidad conformado por escamas superpuestas que forman aglomerados; mientras que en la Figuras 5 se muestran los asfaltenos Zuata con resinas precipitados con n-pentano; en donde se observa un sólido de mayor porosidad en comparación con el precipitado con n-heptano. Esta diferencia en cuanto a la porosidad de ambos asfaltenos Zuata, es atribuible al tipo de agente precipitante empleado, al utilizar hidrocarburos alifáticos de pequeña masa molecular como n-pentano, la precipitación de los asfaltenos ocurre de manera poco selectiva, producto de una variación drástica del parámetro de solubilidad del asfalto. Speight [19] corroboró este fenómeno, el cual es

presentado en la Figura 7, en donde se muestra la variación del porcentaje de precipitado (%m/m) en función del número de átomos de carbono del agente precipitante. La Figura 7 ha sido ligeramente modificada para respetar los Derechos de Autoría establecidos en las Leyes de Propiedad Intelectual, sin embargo es una aproximación bastante cercana a la propuesta en la Literatura con la finalidad de no alterar la esencia de la misma.

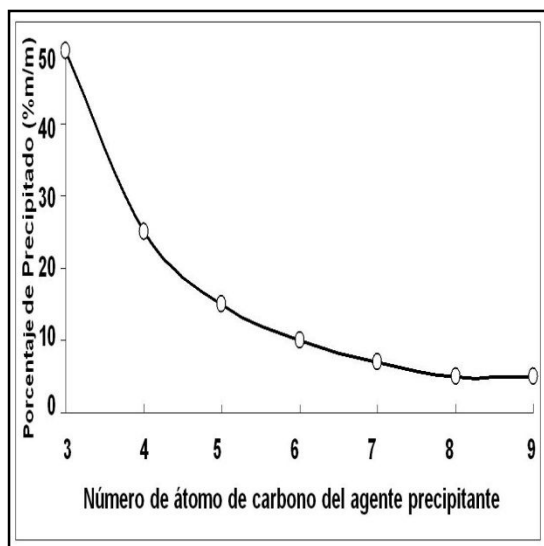


Figura 7. Variación del porcentaje de asfaltenos precipitados en función del número de átomos de carbono del agente precipitante.

De la Figura anterior puede verse como a medida que disminuye el número de átomos de carbono de los solventes alifáticos empleados como agente precipitante, se incrementa el porcentaje de asfalto obtenido, de manera que si desea realizar procesos drásticos de desasfaltación puede emplearse n-propano en “estado líquido” como agente precipitante, obtenido como un subproducto en la etapa de refinación del petróleo. Además puede observarse como no existe casi variación alguna del porcentaje de asfaltenos precipitados al emplear solventes con más de 7 átomos de carbono en su cadena lineal, por esta razón no es común utilizar solventes alifáticos como n-octano, n-nonano o n-decano como agentes precipitantes, además de que el valor comercial de estos hidrocarburos es mayor al de compuestos similares de menor masa molecular.

La Figura 6 muestra la estructura morfológica de los asfaltenos Zuata en ausencia de resinas una vez realizado un lavado exhaustivo de los asfaltenos

precipitados con n-pentano mediante extracción Soxhlet. En estas micrografías se observan cavidades de cierta profundidad, las cuales son claramente visibles en la Figura 6b al barrer a gran aumento una zona específica de la muestra. Los espacios generados después del proceso de purificación del asfalto son debido a la remoción de las resinas sobre la superficie del mismo por parte del solvente empleado en el proceso. En las Figuras 8 y 9 se muestran las micrografías de los asfaltenos extraídos del crudo Morichal en presencia de resinas. La Figura 8 corresponde a los asfaltenos precipitados con n-heptano en donde al igual que para los asfaltenos extraídos del crudo Zuata con n-heptano, se observan pequeñas partículas en forma de escamas; mientras que en la Figura 9 se observa la morfología de los asfaltenos Morichal precipitados con n-pentano, los cuales presentan una superficie porosa similar a la obtenida para los asfaltenos Zuata precipitados con n-pentano.

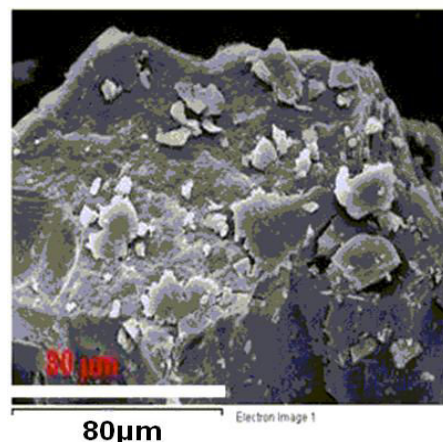


Figura 8. Estructura Morfológica de los Asfaltenos Morichal con resinas precipitados con n-heptano.

Al comparar las Figuras 4 y 5 correspondiente a los asfaltenos Zuata con resinas precipitados con n-heptano y n-pentano respectivamente; con las Figuras 8 y 9 correspondiente a los asfaltenos Morichal con resinas precipitados con n-heptano y n-pentano respectivamente; se evidencia que los poros existentes en los asfaltenos Zuata son de mayor tamaño que los correspondientes al de los asfaltenos Morichal, pudiéndose deber este resultado al tipo y la cantidad de resinas presentes en cada crudo.

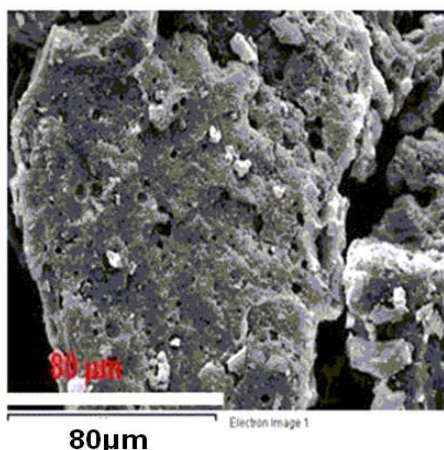


Figura 9. Estructura Morfológica de los Asfaltenos Morichal con resinas precipitados con n-pentano.

3.2 Morfología de los Asfaltenos Boscán y San Jacinto

En esta sección se estudia la morfología de dos asfaltenos provenientes de crudos de orígenes muy diferentes, como son los asfaltenos Boscán provenientes del crudo Boscán ubicado en el Estado Zulia (Venezuela) y los asfaltenos San Jacinto provenientes del crudo San Jacinto ubicado al norte de Perú. En todos los casos se empleó n-heptano como agente precipitante.

En las Figuras 10 y 11 se muestran la caracterización morfológica de los asfaltenos Boscán en presencia y en ausencia de resinas. Para los asfaltenos Boscán con resinas, se observaron dos tipos de morfologías diferentes; la primera conformada por una superficie lisa de poca porosidad (Figura 10a) y la segunda conformada por una superficie en forma rocosa cuya porosidad es debida a la topografía del asfalto (Figura 10b). La Figura 11 corresponde a los asfaltenos Boscán una vez extraídas las resinas del asfaltenos. La Figura 11a muestra un cambio en la morfología del asfaltenos evidenciándose una evolución en la porosidad del mismo producto de la remoción de las resinas entorno a la superficie; mientras que la Figura 11b se aprecia la porosidad desarrollada por el asfalto, observándose cavidades en forma circular, hexagonal y ovoidal.

La gran porosidad desarrollada por los asfaltenos Boscán una vez extraídas las resinas, se debe principalmente al elevado contenido de resinas presentes en el crudo Boscán, el cual es aproximadamente del 48% m/m [20]. Estas resinas

son removidas al realizar la extracción Soxhlet con n-heptano, debido a su mayor afinidad y compatibilidad química con la fase móvil, la cual solubiliza a las resinas presentes a medida que se abre paso en torno a la fase estacionaria conformada por el asfalto. La estructura molecular de las resinas Boscán y su elevado contenido en el crudo, le proporcionan al crudo Boscán propiedades mecánicas de interés, esto hace que el crudo Boscán sea una excelente materia prima para realizar el asfaltado de vías públicas, debido a su capacidad de soportar fuerzas mecánicas sin sufrir considerables procesos de deformación.

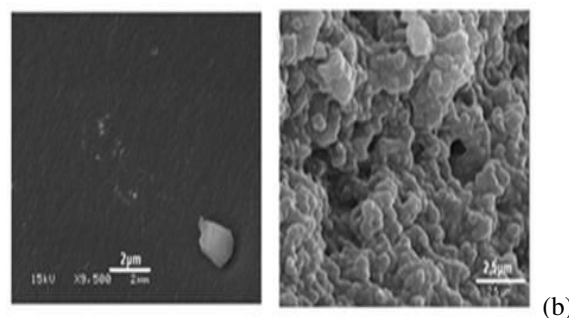


Figura 10. Estructura Morfológica de los Asfaltenos Boscán con resinas.

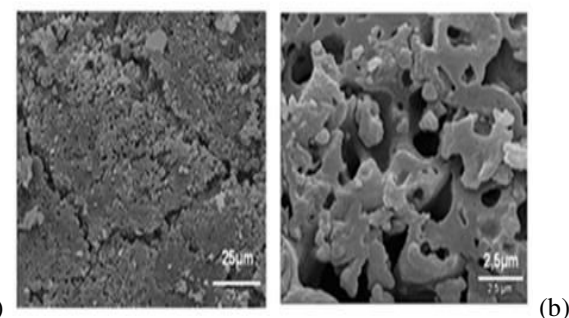


Figura 11. Estructura Morfológica de los Asfaltenos Boscán sin resinas.

A diferencia de los asfaltenos Boscán, los asfaltenos San Jacinto en presencia y en ausencia de resinas presentaron una superficie lisa de poca porosidad, con la presencia de un particulado sobre la superficie del asfalto y al extraerse las resinas, la evolución de la porosidad en su superficie fue menor a la presentada para los asfaltenos Boscán, dando indicio de que sobre la superficie del asfalto quedaron pocas resinas adheridas durante el proceso de precipitación. En la Figura 12a se muestra la estructura morfológica de los asfaltenos San Jacinto con resinas; mientras que en la Figura

12b se muestra la morfología de los asfaltenos San Jacinto sin resinas.

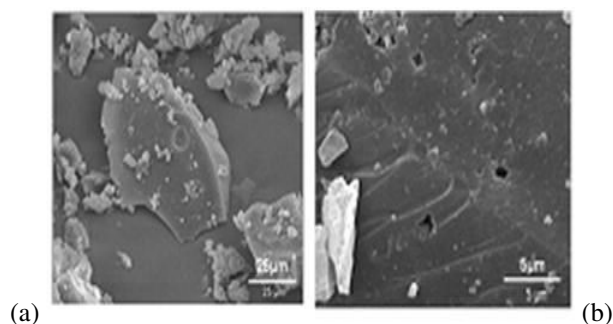


Figura 12. Estructura Morfológica de los Asfaltenos San Jacinto (a) con resinas y (b) sin resinas.

3.3 Caracterización Espectroscópica de los Asfaltenos y las Resinas Boscán

La caracterización espectroscópica mediante FTIR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, solamente se realizó para los asfaltenos y las resinas Boscán, debido a que los asfaltenos Boscán precipitados con n-heptano presentaron las estructuras morfológicas más interesantes observándose dos tipos de topografías dependiendo de la zona de la muestra barrida. Además los estudios de resonancia magnética nuclear son análisis bastante costosos, debido a que se necesitan solventes deuterados con elevado grado de pureza para disolver la muestra, el empleo de un equipo altamente sofisticado y en el caso de los análisis ^{13}C -RMN, se necesita largo tiempo de experimentación alrededor de 18 horas acumulando señal para obtener un espectro de calidad. Los análisis aquí presentados son para los asfaltenos y las resinas aislados, de manera de poder realizar la caracterización espectroscópica de una fracción específica del crudo y no de una mezcla de fracciones.

En las Figuras 13 y 14 se muestran los espectros FT-IR obtenidos para los asfaltenos y las resinas Boscán respectivamente, mientras que en la Tabla 2 se muestra una descripción detallada de las bandas características observadas en ambos espectros.

Tal y como puede evidenciarse en la Tabla 2 y en los espectros FT-IR presentados en las Figuras 13 y 14, tanto los asfaltenos como las resinas Boscán poseen los mismos grupos funcionales presentes en su estructura. Solamente puede notarse diferencias significativas en la zona de la huella dactilar o digital del espectro presente a números de onda menores a los 1000cm^{-1} , sin embargo; esta zona es

de poca utilidad práctica, debido a que en esta región se solapan varias señales y sobretonos de combinación que dificultan la identificación de alguna señal característica. La Figura 13 correspondiente al espectro FT-IR de los asfaltenos Boscán, también puede observarse la banda “A” a 3023cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de estiramiento $\text{Csp}^2\text{-H}$, esta banda no puede observarse en el espectro correspondiente a las resinas Boscán, posiblemente debido al solapamiento con otras bandas espectrales como la banda F. Las bandas C y G correspondiente a la frecuencia de estiramiento $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ de átomos de carbono unidos en anillos aromáticos presenta una mayor intensidad en el espectro de los asfaltenos que en el de las resinas, dando indicios de que los asfaltenos Boscán presentan una estructura policondensada. En ambos espectros también puede observarse la banda J a aproximadamente 3300cm^{-1} , sin embargo; esta banda no es incluida como una banda característica puesto que su pequeña intensidad en ambos espectros pudiese ser atribuida a humedad en la muestra, en el ambiente o en el bromuro de potasio empleado para preparar la pastilla de KBr.

Tabla 2. Bandas características presentes en los espectros FT-IR.

Banda	Número de Onda (cm^{-1})	Descripción
A	3023	Estiramiento $\text{Csp}^2\text{-H}$
B	2930 y 2816	Estiramiento $\text{Csp}^3\text{-H}$
F	2924 y 2853	
C	1595	Estiramiento $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ correspondiente a átomos de carbono pertenecientes a anillos aromáticos
G	1601	
D	1465	Deformaciones de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2$) unidos a cadenas alifáticas
H	1459	
E	1375	Deformaciones de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) terminales presentes en cadenas alifáticas
I	1377	

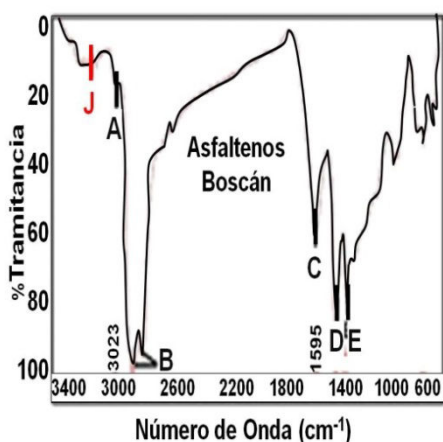


Figura 13. Espectro IR de los Asfaltenos Boscán.

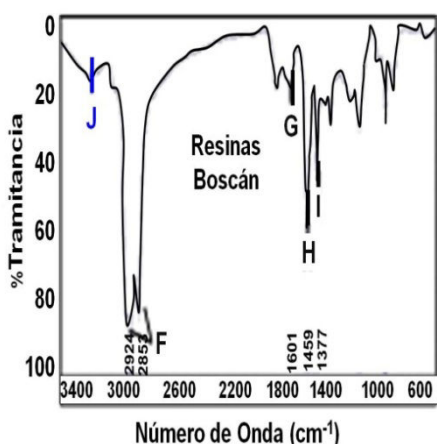


Figura 14. Espectro IR de las Resinas Boscán.

En la Figura 15 se muestra el espectro ^1H -RMN de los asfaltenos Boscán; mientras que en la Figura 16 se muestra el espectro ^1H -RMN de las resinas Boscán. El espectro ^1H -RMN de los asfaltenos Boscán muestra la presencia de una pequeña cantidad de protones aromáticos entre los 7.0 y 8.0 ppm de desplazamiento químico y una abundante presencia de protones alifáticos, los cuales por estar más apantallados aparecen a campos magnéticos más altos entre los 4.0 y los 0.0 ppm. Si se correlaciona la información espectroscópica obtenida para los asfaltenos Boscán en el espectro FT-IR (Figura 13) con la obtenida del espectro ^1H -RMN (Figura 15), puede verse que la banda C de intensidad media que aparece a los 1595 cm^{-1} en el espectro FT-IR, es característica de la frecuencia de estiramiento $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ de átomos de carbono unidos en anillos aromáticos, indicando una importante presencia de este tipo de anillos en la molécula de asfaltenos, sin embargo; los anillos

aromáticos deben estar muy sustituidos, puesto en el espectro ^1H -RMN la señal correspondiente a los protones aromáticos es pequeña arrojando un valor de la integral bajo la curva igual a la unidad, lo cual es consistente con la baja intensidad de la banda A a 3023 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración $\text{Csp}^2\text{-H}$, siendo estos protones principalmente aromáticos, puesto que no es de esperarse una presencia significativa de protones vinílicos en las distintas fracciones del crudo, puesto que las olefinas son compuestos muy reactivos que pueden sufrir reacciones de adición y condensación durante las etapas de diagenesis, catagenesis y metagenesis involucradas en la formación del petróleo. Uno de los datos espectroscópicos más importantes que pueden obtenerse de los espectros de resonancia magnética de protones para las distintas fracciones del crudo, es la relación protones alifáticos/protones aromáticos, la cual se calcula mediante la ecuación (1) y los resultados de dicho cálculo son presentados en la Tabla 3.

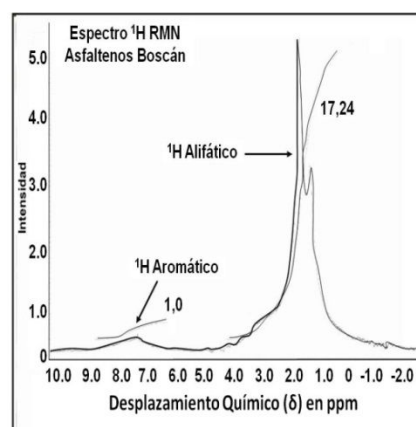


Figura 15. Espectros ^1H -RMN de los Asfaltenos Boscán.

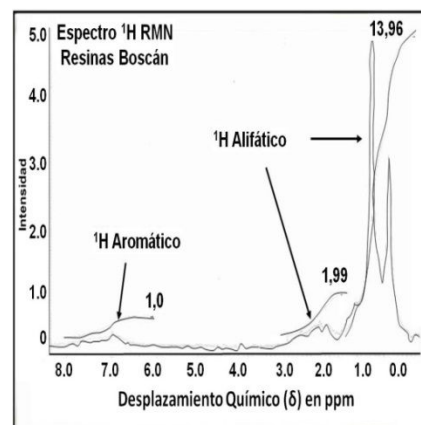


Figura 16. Espectros ^1H -RMN de las Resinas Boscán.

$$\frac{1H \text{ Alifático}}{1H \text{ Aromático}} = \frac{\text{Área bajo la curva } 1H \text{ Alifático}}{\text{Área bajo la curva } 1H \text{ Aromático}} \quad (1)$$

Tabla 3. Relación Protones Alifáticos/Protones Aromáticos para los asfaltenos y las resinas Boscán.

Fracción	Relación Protones Alifáticos/Protones Aromáticos
Asfaltenos	17,24
Resinas	15,95

La elevada relación protones alifáticos/protones aromáticos de aproximadamente (17:1) para los asfaltenos Boscán corroboran que los asfaltenos Boscán son unidades policíclicas con sustituciones alifáticas y alicíclicas tipo anillos nafténicos. Estudios mediante dinámica molecular han demostrado que energéticamente no es favorable estructuras aromáticas policondensadas con más de 5 anillos aromáticos fusionados [21], por esta razón los asfaltenos Boscán deben poseer una estructura molecular promedio “*tipo rosario*” o “*tipo archipiélago*” similar a la mostrada en la Figura 2. Una estructura “*tipo rosario*” o “*tipo archipiélago*” se encuentra conformada por secciones de pocos anillos aromáticos fusionados unidos mediante largas cadenas alifáticas de hasta 15 átomos de carbono, este ordenamiento de átomos le permitiría al asfalteno adoptar configuraciones plegadas, que aparte del elevado contenido de resinas presentes en el crudo Boscán, podrían explicar porque la estabilidad de los asfaltenos Boscán a la precipitación y por ende su tendencia a presentar elevados valores del umbral de floculación.

Con respecto a las resinas Boscán puede verse que las mismas poseen una elevada relación protones alifáticos/protones aromáticas de aproximadamente (16:1), la pequeña presencia de protones aromáticos mostrada en la Figura 16, así como la baja intensidad de la banda G a 1601 cm^{-1} de la Figura 14 sugiere que las resinas Boscán presentan pocos anillos aromáticos en su estructura molecular promedio, sin embargo esta información puede corroborarse en la Figura 17, en donde se presenta el espectro ^{13}C -RMN de las resinas Boscán.

De Figura 17, puede observarse como efectivamente las resinas Boscán poseen un pequeño contenido de carbonos aromáticos, debido a lo poco intensa de las señales alrededor de los 130 ppm correspondiente a

los carbonos con hibridación sp^2 que constituyen anillos aromáticos, en cambio se observa un elevado contenido de carbonos alifáticos, debido a las múltiples señales de intensidad variable presentadas entre los 40 y los 0 ppm correspondientes a los carbonos con hibridación sp^3 de cadenas alifáticas. El espectro ^{13}C -RMN de las resinas Boscán, también demuestran la presencia de enlaces $\text{Csp}^3\text{-O}$ alrededor de los 70 ppm, comprobándose la presencia de heteroátomos como oxígeno en la moléculas de resinas, sin embargo; no puede descartarse la presencia de otros heteroátomos como nitrógeno y azufre. Por último cabe mencionar que la señal presentada a 80 ppm, corresponde al átomo de carbono presente en la molécula de diclorometano deuterado empleado como solvente para disolver la muestra.

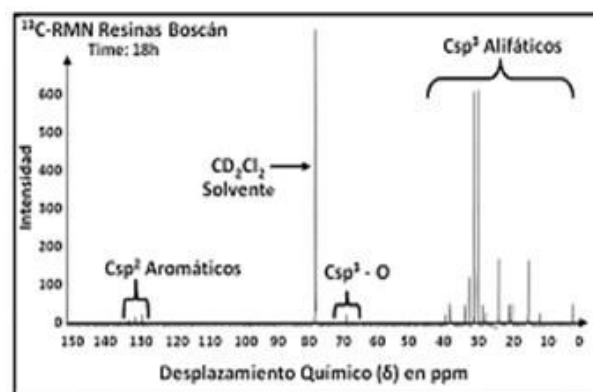


Figura 17. Espectro ^{13}C -RMN de las Resinas Boscán.

La información espectroscópica obtenida para las resinas Boscán hacen suponer que las mismas poseen una estructura molecular promedio conformada por cadenas alifáticas lineales y ramificadas con posibles estructuras nafténicas de tamaño variable, en donde es posible la presencia de heteroátomos y de unos pocos anillos aromáticos. De manera que la estructura molecular promedio de carácter alifático de las resinas Boscán y la posible estructura molecular promedio “*tipo archipiélago*” de los asfaltenos Boscán, pueden interaccionar molecularmente mediante fuerzas tipo van der Waals dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido, gracias a la presencia de heteroátomos con marcada electronegatividad como oxígeno y nitrógeno, los cuales pueden provocar un momento dipolar permanente en la molécula de asfalteno o de resina según sea el caso. Las fuerzas de dispersión de London tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido,

también juegan un importante papel en la capacidad de interacción entre los asfaltenos y las resinas, en especial con la nube π de la región policondensada de la molécula de asfaltenos. Todas estas interacciones moleculares ayudan a explicar cómo las resinas Boscán son capaces de adsorberse sobre la superficie del asfalteno peptizándolos y estabilizándolos generando un coloide con una menor tensión interfacial fácilmente dispersable en el seno de la solución, por consiguiente al remover las resinas sobre la superficie del asfalteno Boscán se aprecian cavidades de tamaño considerable.

Resulta importante mencionar que durante este trabajo en todo momento se ha mencionado la palabra estructura molecular promedio. Una estructura molecular promedio es aquella que es más consistente con la información espectroscópica suministrada por cada una de las diferentes técnicas de caracterización, sin embargo; esto no indica, que no puedan existir otras moléculas de asfaltenos y de resinas que simplemente varíen en cuanto a la conectividad de sus átomos o inclusive en la presencia de otros grupos funcionales; esto es debido a que se está trabajando con una muestra de matriz sumamente compleja, en donde la fracción de asfaltenos Boscán puede estar conformada por cientos o miles de moléculas de asfaltenos de estructura y propiedades diferentes, las cuales alcanzan un comportamiento y propiedades medias.

Por último resulta importante mencionar que mediante el presente trabajo no se pudo proponer estructuras moleculares promedio para los asfaltenos y las resinas Boscán como las mostradas en las Figuras 1-3, puesto que para proponer una estructura no solamente hace falta la información espectroscópica, sino también el análisis elemental para conocer la composición porcentual de la muestra (C,H,N,O y S); así como determinación de masas moleculares mediante técnicas que disminuyan la capacidad de agregación de los asfaltenos, determinándose de esta manera la masa molecular de una molécula monomérica de asfalteno y no de un conglomerado de moléculas.

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo representa una contribución para los estudios de la química de superficies de diferentes moléculas de asfaltenos proveniente de distintos crudos. Se demostró que a medida que se utilizan solventes alifáticos de pequeña masa

molecular, la precipitación del asfalteno se hace menos selectiva, debido a una variación drástica del parámetro de solubilidad del asfalteno, por consiguiente; existirá un mayor número de resinas desorbidas al realizar los lavados con n-pentano que con n-heptano, situación que es fácilmente observable en los estudios de microscopía electrónica de barrido. También pudo demostrarse que dos asfaltenos de diferente origen pueden presentar propiedades similares, pero las distintas morfologías obtenidas que van a depender del origen, de los procesos geoquímicos involucrados en la formación del petróleo y de su composición química. La caracterización espectroscópica resultó ser eficiente y permitió inferir que las resinas Boscán son cadenas alifáticas lineales; mientras que los asfaltenos Boscán son anillos aromáticos policíclicos probablemente con una estructura “*tipo archipiélago*”.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Decanato de Investigación y Desarrollo (DID) de la Universidad Simón Bolívar por su financiamiento económico (Proyecto S1N/2005DI-CB-013-05) y al Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis (Proyecto Lab 2001001442–Fonacit).

6. REFERENCIAS

- [1]. Lesueur, D. Advances in Colloid and Interface Science. 2008, 145: 42-82.
- [2]. Layrisse, I.; Rivas, H.; Acevedo, S.; Medina, R.; Sánchez, M.; Utrera, M. Revista Técnica Intevep. 1984, 4(1): 3-18.
- [3]. Marfisi, S.; Salager, J. L. Deshidratación de Crudos: Principios y Tecnologías. Mérida (Venezuela). Universidad de Los Andes, 2004, p. 1-37.
- [4]. Norma ASTM D4124. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1988.
- [5]. Strausz O.; Ignasiak T. Fuel. 1977, 56 (4): 359-365.
- [6]. Rogel, E.; Carbognani, L. Energy & Fuels. 2003, 17(2): 378-386
- [7]. Andersen, S.; Birdi, K. S. Journal of Colloid Interface Sci. 1990, 142(2): 497-502.
- [8]. Murgich, J.; Rodríguez, J.; Aray, Y. Energy & Fuels. 1996, 10(1): 68-76.
- [9]. Silvestein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7^{MA} Edición, Nueva Jersey (Estados

- Unidos), Editorial John Wiley & Sons., 2005, p. 127-244.
- [10]. Pérez Hernández R., Mendoza-Anaya D. Mondragón G., Espinosa M.E, Rodríguez Lugo V., Lozadad M. J.; Arenas A. *Fuel*. 2003, 82(8): 977 – 982.
- [11]. Trejo, F.; Ancheyta, J.; Rana, M.S. *Energy & Fuels*. 2009, 23(1): 429–439.
- [12]. Douda, J.; Álvarez, R.; Navarrete Bolaños, J. *Energy & Fuels*. 2008, 22: 2619–2628.
- [13]. Gang Zhang, Z.; Guo, S.; Zhao, S.; Yan G.; Song, L.; Chen, L. *Energy & Fuels*. 2009, 23: 374-385.
- [14]. Honse, S.; Ferreira, S.; Mansur, C.; Lucas, E. *Química Nova*. 2012, 35(10): 1991-1994.
- [15]. Borges, B.; Acevedo, S. *Revista Latinoamericana de Metalúrgica y Materiales*. 2007, 27(2): 83-94.
- [16]. Gutierrez, L.; Ranaudo, M. A.; Méndez, B.; Acevedo, S. *Energy & Fuels*. 2001, 15(3): 624-628.
- [17]. Carnahan, N. F.; Salager, J. L.; Antón, R.; Dávila, A. *Energy & Fuels*. 1999, 13(2): 309–314.
- [18]. Pavia, L. *Introduction to Spectroscopy*. 3^{ERA} Edición, Nueva York (Estados Unidos), Editorial Thomson Learning, 2001, p. 390-465.
- [19]. Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4^{TA} Edición, Nueva York (Estados Unidos), Editorial Taylor & Francis Group, 2006, p. 65-116.
- [20]. Ocanto, O.; Marcano, F.; Castillo, J.; Fernández, A.; Caetano, M.; Chirino, J.; Ranaudo, M.A. *Energy & Fuels*. 2009, 23(6), p. 3039-3044.
- [21]. Sócrates A.; Castro, A.; Negrín, J.C.; Fernández, A.; Gastón E.; Piscitelli, V. *Energy & Fuels*. 2007, 21(4): 2165-2175.