UNIVERSIDAD DE CARABOBO

FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

“Análisis de las fracciones de los compuestos atrapados (C.A.) en los Asfaltenos Furrial”

Autor: Br Ángel Molina.

Tutor: Dr. Labrador, Henry.

Bárbula, Mayo 2012

ÍNDICE GENERAL

Pág.

LISTA DE FIGURAS……..…..……5

LISTA DE TABLAS…….……..……7

RESUMEN……..8

DEDICTORIA……9

AGRADECIMIENTO……..11

INTRDUCCION……12

Capítulo I.....14

Planteamiento del problema.....14

Justificación del problema…….....16

Objetivos 17

Objetivo General……..…17

Objetivo especifico……..…….……17

Capítulo II: Marco Teórico…….……18

2.1 Antecedentes…….…..18

2.2 Generalidades……...21

2.3 Crudo Furrial…….…….……..21

2.4 Asfaltenos……...……...……....22

2.4.1 Composición Química…….....23

2.4.2 Características de los Asfaltenos…….……..25

2.4.3 Estructura de los Asfaltenos……..29

2.5 Fraccionamiento de los Asfaltenos…….……..……30

2.6.Compuestos Atrapados.……..…….……32

2.7 Umbral de floculación (Método de Oliensis)……..……42

Capítulo III: Metodología Experimental……..……..44

Materiales, reactivos y equipo usados…….....…44

3.1. Materiales y reactivos usados……..……44

3.2. Reactivos usados…….……..……..44

3.3. Muestra de Petróleo……..…44

3.4. Equipos y Montajes…….44
3.4.1. Extractor Soxhlet……..……..…..44
3.4.2. Sistema de Reflujos……...……..……...……...44
3.4.3. Sistema Schlenk……..……..45
3.4.4. Rotaevaporador…….……..…..……..…….45
3.4.5. Ultrasonido……...45
3.4.6. Espectrofotómetro Uv-Visible…….……..……..……....45
3.4.7. Espectrómetro Infrarrojo por transformado de Fourier (FTIR)……..….46
3.4.8. Cromatografía de Columna……...……...46
3.4.9. Cromatografía de Gas-Masa….....46
3.5. Descripción de las actividades realizadas……....47
3.5.1. Precipitación y purificación de los Asfaltenos Furrial……..…47
3.6. Obtención de los Compuestos Atrapados Furrial (CAF)……49
3.6.1. Preparación de una solución saturada de p-nitrofenol (PNF) en Cumeno……..49
3.6.2. Preparación de una solución de Asfaltenos con PNF en Cumeno……...49
3.6.3. Extracción liquido-liquido de p-fenolato de sodio...……..…...…….…...……49
3.6.4. Preparacion de una curva de calibración para determinación de la concentración de Fenolato de sodio……....50
3.6.5. Metodología para el fraccionamiento de los compuestos atrapados con PNF…….……51
3.6.6 Análisis de petroporfirinas en los CAF……....52
3.6.7Analisis de la fracción de los CAF por cromatografía de columna……52
Capítulo IV: DISCUSION DE LOS RESULTADOS…….....54
4.1. Obtención de los Asfaltenos…….…….....55
4.2 Fraccionamiento de los Asfaltenos…….....55
4.3 Obtención de los CAF mediante el Fraccionamiento con PNF……..…..57
4.4 Presencia de Petroporfirinas……...….57
4.5 Fraccionamiento de los CAF por la técnica SAR…….58
4.6 Espectroscopia Infrarrojo por transformado de Fourier (FTIR)……...…61
4.7 Cromatografía de Gas y Masa……..……64
CONCLUSIONES…….……....68
RECOMEDACIONES……...69
REFERENCIA BIBLIOGRAFICA……..….70
APENDICE A (Espectos de Masa)…….……..76

APENDICE B (Calculos Tipicos)……..……..……...79
APENDICE C (Tablas)…….…….……....84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación del Campo Furrial en Venezuela…….…....22

Figura 2. Molécula hipotética de Asfalteno……..…...24

Figura 3. Resinas solventando a agregados de Asfaltenos…….……..26

Figura 4. Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles…….…….....30

Figura 5 LDI-MS para un intervalo de Asfaltenos de 10-10000 uma,…….....35

Figura 6 LDI-MS para la fracción A_1 de asfaltenos en un intervalos de masa molecular de 10 a 10000 uma…….36

Figura 7 LDI-MS para la fracción A_2 de asfaltenos en unos intervalos de masa molecular de 10 a 10000 uma……36

Figura 8 LDI-TOF de los CA mostrados en un intervalo de 10 a 1000 uma…….....37

Figura 9 LDI-TOF MS,correspondiente a CH_2 característica de compuestos paraficos (CA)…….....38

Figura 10 LDI-TOF MS correspondiente a las resinas……....39

Figura 11 Comparación de la distribución de parafinas cortados de la figura 9, con la distribución bimional de la figura A_1.....40

Figura 12 Modelo M1, representa la fracción A_1 , note que hay dos anillos alifáticos como puente, entre los sectores policíclicos de la molécula……...41

Figura 13 Dos conformeros de moléculas M2, representados como ejemplo de la fracción A_2, ……41

Figura 14 Modelos moleculares que representa la captura de Heptadecano por las moléculas de M1 y M2. ……42

Figura 15. Método de la mancha para determinación de puntos de floculación de Asfaltenos……..43

Figura16.Esquema general seguido para el estudio de los compuestos atrapados Furrial (CAF)……47

Figura 17 Esquema seguido para la precipitación y obtención de los Asfaltenos del crudo Furrial……...48

Figura 18. Curva de calibración para la determinación de la concentración de p-nitrofenolato de Sodio en la disolución acuosa de las extracciones……..…50

Figura 19 Esquema seguido para el fraccionamiento de los Asfaltenos Furrial empleando el método de PNF. ……..……...…51

Figura 20 La Absorbancia vs longitud de onda, para la determinación de la presencia de petroporfirinas……..58

Figura 21 corte transversal de un coloide de Asfaltenos…….....60

Figura. 22 Espectro de FTIR de la fracción de resinas de los CAF……63

Figura. 23 Espectro de FTIR de la fracción de Aromático de los CAF……63

Figura. 24 Cromatograma de los compuestos saturados……...64

Figura 25 Fragmentograma del tiempo de retención 7.35 min……65

Figura 1-A Fragmentograma del tiempo de retención 13.61 min……76

Figura 2-A Fragmentograma del tiempo de retención 5.23 min……77

Figura 3-A Fragmentograma del tiempo de retención 16.08 min……..78

TABLAS

Tabla 1 porcentajes y masas moleculares promedio de las muestras estudiadas en trabajo realizado por Acevedo y Col 2009……33

Tabla 2 análisis elemental y otro parámetros evaluados en trabajo realizado por Acevedo y Col 2009……34

Tabla 3. Leyenda general para la presentación de los resultados……54

Tabla 4. Porcentaje experimental de Asfaltenos proveniente del crudo Furrial……...55

Tabla 5 Porcentaje en masa de los CAF……..57

Tabla 6. Porcentaje de las fracciones en los CAF……...59

Tabla 7. Bandas de absorción y los grupos funcionales asignado a cada banda para las resinas y compuestos aromáticos presentes en CAF. ……..61

Tabla 8 Posibles Fragmentos de los compuestos saturados presentes en los CAF…….66

Tabla 9 tr (min) y m/z de los iones moleculares…….…66

Tabla C.1. Cantidad de Asfaltenos obtenida en la precipitación del crudo Furrial con n-hexano……..84

Tabla C.2. Valores de absorbancia obtenidos para la elaboración de la curva de calibración de p-nitrofenolato de Sodio……..…84

Tabla C.3. Valores de absorbancia obtenidos a partir de las extracciones de p-nitrofenolato de sodio en el fraccionamiento…….…85

Tabla C.4. Valores de concentración obtenidos luego de las extracciones de p-nitrofenolato de sodio…….85

Tabla C.5. Cantidad de compuestos atrapados (CA) obtenidas por el método de PNF…85

Tabla C.6. Cantidad de Asfaltenos empleados y obtenidos en el proceso de extracción…86

Analisis de las fracciones de compuestos atrapados en los asfaltenos Furrial

Autor: Br Ángel Molina

Tutor académico: Dr Henry Labrador

RESUMEN

En este trabajo se estudió el fraccionamiento de los compuestos atrapado en los asfaltenos provenientes del crudo Furrial, obtenidos mediante el método del fraccionamiento con p-nitrofenol (PNF). Principalmente se obtuvieron los porcentajes de los asfaltenos, donde el crudo por precipitación los cuales se fraccionó con PNF (p.-nitrofenol), a la parte liquida del fraccionamiento se obtuvieron os CA por pecipitacion. Estos compuestos atrapados se le evidencio la presencia de petroporfirina y se le determino que estaban compuestos por 3 fracciones específicas: Saturados, Aromáticos, Resinas mediante la técnica de cromatografía de Columna donde se encontró que la mayor parte estaba representada por los compuestos saturados aproximadamente por un 45%posteriormente se le realizo un FTIR a los saturados y resinas encontrándose una gran cantidad de grupos funcionales aromáticos y la presencia de hetreoatomos oxigeno en nuestro caso, a los saturados se les realizo cromatografía de gas y masa donde a través del cromatograma se evidenciaron la presencia de 15 picos aproximadamente, y atreves del fragmentograma se evidencio que estos compuestos la relación carga masa (m/z) era mayor a 300 en todos los casos.

DEDICATORIA

Mi Tesis se la dedico al responsable del que hoy este aquí con ganas de seguir adelante, con amor y cariño a ti DIOS, que me diste una familia tan especial y un hogar maravilloso.

Con mucho cariño principalmente a los seres que me vieron crecer y nunca me abandonaron, mis padres, por brindarme la oportunidad de estudiar esta carrera dándome apoyo en todo momento y por supuesto por darme la vida, por ni en mis peores momentos abandonadarme. A ti papa gracias por transmitirme tu sabiduría, por enseñarme que en la vida siempre hay que estudiar y tener conocimiento de las cosas, por tanta confianza ayer, hoy y siempre. A ti tan especial madre por tantas cosas que no sé ni por dónde empezar, por ser la mujer más especial del mundo y darme tú buen ejemplo de lucha constante, por ser tan atenta y especial conmigo, por todo tu sacrificio y por tu inmenso amor decir gracias creo que es poco. Este trabajo que he hecho en toda mi carrera es dedicado principalmente a ustedes, solo les estoy devolviendo lo que ustedes me han dado. Gracias los quiero muchísimo.

Gracias a mi hermana Marielys por estar conmigo, haberme apoyado siempre, por ser parte de mi hermosa familia me siento orgulloso de ser tu hermano. Te quiero.

A mis sobrinos Andrés Felipe, Anderson Jesús, Ronald Josué, gracias por pertenecer iluminar a mi familia y por estar con nosotros, que les sirva de buen ejemplo el que yo allá estudiado, los quiero.

A mi abuela Francisca, por su infinita ayuda y por apoyarme en todo momento, gracias!

A mis tíos William por tanto apoyo, Alejandro, Angel, a mi tías: Mercedes por en mis inicios ayudarme, Elba, Beatriz, Martha, Carmen, Yuviri, Cilexys, Nalvi.

A mis Vecinos mi madrina Mery gracias un monton por estar apoyándome en cada momento, mi padrino Grimaldo, al Sr Alfredo Gudiño, Sr julio Acosta, Sra. Irsa, Sra Magaly.

A los profesores principalmente al Dr. Henrry Labrador por su infinita paciencia y por apoyarme en todo momento en este trabajo, al profesor Miguel Ángel, Juan Carlos Pereira,

a la Profesora Xiomara Cardozo, Janitis Arocha, María Carlota Villegas, Lesbia Martínez, Beatriz Moy, por todos los años de convivencia en la facultad y su gran ayuda.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a DIOS por ponerme en el camino correcto, por darme todas las experiencias de mi vida las buenas y las malas todas me han servido para estar aquí hoy más presente que nunca, realizando unas de mis metas gracias te doy por todo.

A mi familia toda entera les agradezco tanto apoyo, tanta confianza, tanto amor de su parte cada vez estoy más agradecido que nunca de ser parte de ustedes fueron, son y seguirán siendo mi pie de lucha.

A mi tutor Doctor Henry Labrador por pensar en mí para realizar este trabajo, y depositar su confianza en mí, gracias le doy por tanto apoyo en este trabajo.

A la universidad de Carabobo le agradezco por abrirme las puertas y darme la oportunidad de pertenecer a esta casa de estudios, orgulloso voy a estar siempre de ser egresado de esta universidad.

A la gente del departamento de Química de FACyT, por tanto apoyo a lo largo de estos años, en especial a la gente del laboratorio de PHD por apoyarme y darme todos los recursos para realizar este trabajo.

A la profesora Margarita y por Marquina del Centro de Investigaciones Químicas de la facultad de ingeniería de la universidad de Carabobo, por darme el apoyo con los equipos de dicho centro, para los análisis requeridos.

INTRODUCCIÓN

El petróleo, es una mezcla oleosa de color muy oscuro compuesto mayormente de hidrógeno (H) y carbono(C). Puede hallarse en estado líquido, solido o gaseoso. Su origen es de tipo orgánico y sedimentario, se formó como resultado de un complejo proceso físico-químico en el interior de la tierra, que debido a las altas presiones y a las altas temperaturas, se fueron descomponiendo las materias orgánicas que estaban formadas especialmente por fitoplancton y el zooplancton marinos, así como por materia vegetal y animal, que se fueron depositando en el pasado en lechos de los grandes lagos, mares y océanos. A esto se unieron rocas y mantos de sedimentos. A través del tiempo se transformó esta sedimentación en petróleo y gas natural. El petróleo es un recurso natural no renovable que desempeña importantes funciones para la vida del hombre, del petróleo se obtienen gasolina y diesel para nuestros autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. Lo usamos para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas y diversos lubricantes para maquinaria y vehículos. http://www.imp.mx/petroleo/.

El petróleo en su estado natural, es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de masas moleculares muy variadas, de lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desea obtener. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos grandes orgánicos bien definidos: a) saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos. Conocido como SARA (Speight, 1984). Estos últimos, los asfaltenos consiste en un grupo de compuestos aromático poli cíclicos muy complejos, que existen en el crudo en forma de monómeros, de agregados formando un equilibrio (Nellensteyn y Roodenburg 1931). Debido al significado e impacto negativo que han tenido los asfaltenos en la industria petrolera, se han realizado estudios de sus coloides (Sheu y Storm, 1995), (Acevedo y col ,1995) y moléculas (Speight y Moschopedis 1981), (Strausz y Mojelsky, 1999). Estas propiedades han sido de gran tema de interés a lo largo de la Historia, debido a la extrema complejidad de las mezclas de los asfaltenos, se han intentado una serie de métodos para sus fraccionamientos como la adsorción y cromatografía de intercambio iónico, cromatografía de exclusión molecular, diferencia de solubilidad, PNF (p-nitro fenol), entre otros. Con el fraccionamiento en los asfaltenos, en su fracción insoluble en

tolueno A_1 y fracción soluble en tolueno A_2, se puede realizar múltiples análisis desde determinación de masa molecular, estructura, composición y la determinación de los compuestos atrapados (CA) en los asfaltenos.

La captura de varios compuestos atrapados en los asfaltenos, es un interesante e importante fenómeno, se han propuestos varios compuestos que quedan ocluidos en los asfaltenos entre ellos los radicales libres, los compuestos órgano metálicos, las petroporfirinas y las parafinas, (Acevedo y col, 2007).

Entre los problemas de mayor relevancia se encuentran la precipitación de los asfaltenos ocasionados por cambios termodinámicos. Venezuela es uno de los principales países productores de petróleo, ya que cuenta con grandes reservas de crudo, especialmente pesadas y extra pesadas. De allí que todo lo concerniente a la explotación, monitoreo, producción, refinación y transporte de crudo es de vital importancia para el país.

En la presente investigación se analizaron las fracciones de CA provenientes de los asfaltenos Furrial, con la finalidad de determinar la composición, origen, calidad del crudo a fin de establecer resultados, que indiquen a los investigadores de esta área y a los entes gubernamentales información de interés, que sirva como punto de apoyo a futuras investigaciones para determinar el nuevo uso que se le podrán dar a estos compuestos.

CAPITULO I

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El Petróleo es una de las fuentes de energía más importante en la historia de la humanidad; un recurso natural no renovable, que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo, es esencial para la vida en el planeta. Del petróleo se obtienen determinados compuestos, que son la base de diversas cadenas productivas que determinan en una amplia gama de productos denominados petroquímicos y se utilizan en las industrias de fertilizantes, plásticos, alimenticia, farmacéutica, química y textil, entre otras. El crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos, con pequeñas cantidades de azufre (S), oxígeno(O) y nitrógeno (N), así como diversos componentes metálicos, especialmente vanadio (V), níquel (Ni), hierro (Fe) y cobre (Cu). (Speight, 1999). Principalmente, se conoce que el petróleo está compuesto por saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

El fuerte interés en el desarrollo de una mejor comprensión del comportamiento de disoluciones de asfaltenos, ha sido motivado por su impacto negativo sobre la producción, el transporte, la refinación y la utilización de derivados del petróleo. El contenido de los asfaltenos del petróleo, es un aspecto importante de la capacidad de procesamiento del líquido. (Auflem, 2002). La fracción más pesada y de mayor polaridad promedio del crudo, se denomina asfaltenos y da lugar a una variedad de sustancias nocivas durante la producción de petróleo. Es ampliamente reconocido que la floculación y la depositación de esta fracción, pueden ocurrir cuando el equilibrio termodinámico se altera. Esto puede venir como resultado de cambios en la presión y la temperatura (Hirschberg y col, 1984); (De Boer y col, 1992) como consecuencia de las alteraciones de composición, cuando el líquido se mezcla corrientes se adiciona (Wiehe y col, 2001) o debido a la inyección de gas durante la recuperación mejorada de petróleo para las operaciones. El problema de la precipitación más grave, es la creación de un daño de la formación (Ali y col, 1997), es decir, la pérdida de la obstrucción parcial o completa de la zona de entrada de alrededor de un pozo y por lo tanto de la productividad. De ahí su gran interés para su estudio a lo largo de la historia.

Venezuela es uno de los países, donde se encuentra las mayores reservas de petróleo de mundo, por eso es de gran interés el estudio de los asfaltenos, sus propiedades, su

estructura, su composición, entre otras. Unos de los intereses más particulares es la determinación de los compuestos atrapados (CA) en los asfaltenos. La captura de CA en los asfaltenos, es un interesante e importante fenómeno. Se han propuestos numerosos compuestos posibles, que quedan atrapados entre ellos podemos mencionar, radicales libres, compuesto órgano metálicos, petroporfirinas, parafinas, resinas entre otros (Acevedo y col, 2007). Estos estudios se hacen con la finalidad de tener un conocimiento más amplio de los asfaltenos y así del crudo, la composición, el origen, la calidad, las posibles modificaciones, para futuras investigaciones. Se plantea realizar una investigación para la determinación de los posibles compuestos saturados, aromáticos, y resinas que están atrapados en los asfaltenos, provenientes del crudo Furrial. Y la identificación de sus grupos funcionales presentes en ellos.

1.2. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Debido al impacto negativo que han tenido los asfaltenos en la industria petrolera, se han realizado un sin fin de investigaciones para conocer más afondo sobre estas moléculas complejas, así evitar y corregir los problemas que traen consigo la precipitación de los asfaltenos a la hora de transportar, producir, refinar y producir petróleo. La economía mundial depende en su mayoría de fuente de energía no renovable como el petróleo, que se usa como fuente de energía, en especial la economía venezolana donde el mayor ingreso económico, se basa en la explotación, refinación de crudo extra pesado con gran abundancia de asfaltenos. Por lo que es muy importante realizar investigaciones en esta área.

El siguiente trabajo esta direccionado a conocer las posibles fracciones presentes de los CA en los asfaltenos Furrial, mediante el fraccionamiento de estos, usando la técnica de cromatografía de columna, esto sabiendo que a la hora de que los asfaltenos se agregan entre ellos, los CA quedan ocluidos en los asfaltenos. Con el fin de aportar soluciones significativas a el estudio coloidal.

También se espera que con la presente investigación, se aporten nuevos conocimientos científicos en el área petrolera, partiendo que en Venezuela la mayor parte de la economía viene dada en la exportación del mismo. Estimulando así a las distintas investigaciones que se puedan realizar a futuro en esta área. El estudio de los CA, puede elucidar sobre compuestos que pueden servir como indicadores de origen.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Analizar las posibles fracciones presentes, en los compuestos atrapados.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Fraccionar el petróleo, para la obtención de los asfaltenos.
- Fraccionar los asfaltenos Furrial, usando el método de p-nitro fenol (PNF) para obtener los CAF
- Determinar la concentración de p-nitrofenoloato de sodio.
- Examinar la presencia de petroporfirina en los CA usando UV-VIS.
- Fraccionar los CA usando la técnica de Cromatografía de columna.
- Identificar los grupos funcionales presentes en las fracciones.

CAPITULO II

2.1 ANTECEDENTE.

Gutiérrez, L; Acevedo, S.; Ranaudo, M y Méndez, B. (2001).

Efectuaron un método para los estudios estructurales y la estabilidad de coloides de los asfaltenos, para ellos formaron un complejo entre p-nitrofenol (PNF) y los asfaltenos de diferentes fuentes, en donde obtuvieron una fracción insoluble y soluble las cuales llamaron A_1 y A_2 respectivamente. Los resultados demuestran que los asfaltenos son mezcla de compuesto con extensas diferencias en solubilidad y que disoluciones en disolventes aromáticos están constituidas por una fase de baja solubilidad dispersa en una fracción soluble, atribuyendo este hecho a que dentro de los asfaltenos se encuentran estructuras compactas, que traen como consecuencia la difícil penetración del disolvente, mientras existe otra fracción menos compacta que tiene mayor movilidad en disolución y por lo tanto se solubilizan con mayor facilidad. (Gutiérrez y col, 2001).

Acevedo, S.; Gutiérrez, L. Escobar, O.; Echevarria, L.; y Méndez, B. (2004).

En este trabajo, se desarrollo el fraccionamiento de los asfaltenos empleando un método de PNF, con la finalidad de conocer y comprender mejor su estructura química. Por medio de una dispersión en tolueno y posterior contacto con PNF, se obtuvieron dos fracciones A_1 insoluble en tolueno (70% m/m) y A_2 soluble en tolueno (30% m/m), ambas fracciones fueron caracterizadas por análisis elemental, masa molecular (VPO, SEC, y LDMS) y RMN (^{1}H y ^{13}C). Los resultados más prominentes de los análisis eran las diferencias en el hidrógeno aromático (*f*H); en las dos fracciones existía un alto contenido de hidrógeno enlazado a carbones alifáticos e hidrogeno aromáticos (*f*R), y diferencias en el carbono aromático (*f*C). Se pudo obtener que un bajo *f*H y alto *f*R era consistente para A_1 conformado por la fusión de poli cíclicos aromáticos y unidades naftenicas (PANU), mientras que para A_2, el alto *f*H y bajo *f*R, fueron consistente con una estructura más flexible donde PANU más

pequeños son unidos por cadenas alifáticas. Utilizando un programa computacional de Modelo Molecular (MM), se construyeron modelos para A_1 y A_2, el contenido de heterotermos encontrados para estos fragmentos sugiere que estos jueguen un papel menor insignificante en la solubilidad. (Acevedo y col ,2004).

Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F. y Marroquin G. (2003).

En Realizaron un estudio cuyo objetivo principal fue analizar la composición de los asfaltenos del crudo Maya después del proceso de Hidrotratamiento, haciendo variaciones en la temperatura y utilizando el catalizador comercial $NiMo/Al_2O_3$. Ellos evaluaron los cambios en los asfaltenos Maya, en un intervalo de Temperatura de 380 a 440 ºC en un reactor de lecho fijo, y emplearon diversas técnicas, como Análisis Elemental, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{1}H, masa molecular Aparente (Mw). Este estudio permite concluir que el HDT es efectivo, a medida que se varia la temperatura se generan modificaciones en la estructura asfaltenica, dado que hay variaciones en la relación atómica de H/C, y además existe una disminución de los heteratomos contenidos en los asfáltenos. (Ancheyta y col, 2003).

Acevedo, S.; Castro, A.; Negrin, j.; Fernandez, A. ; Escobar,G. y Piscitelli , V. (2007).

Esta investigación consistió en establecer la relación existente entre las propiedades de los asfaltenos y su estructura, propuesta en otras investigaciones (tipo rosario), utilizando para ello resultados anterior, así como también nueva información experimental y teórica. Las fracciones A_1 y A_2, fueron caracterizadas mediante las técnicas espectroscopia de masas, adsorción y SEC. Uno de los resultados obtenidos, como se esperaba, fue la consistencia de la estructura tipo rosario con las propiedades estudiadas de los asfaltenos (distribución de masa molecular, solubilidad, adsorción, entre otras). Utilizando un programa de MM+, se construyendo modelos para A_1y A_2, los cuales fueron consistente con los modelos anteriores, El resultado más novedoso e importante fue la proposición de un modelo que ilustra la forma como la fracción A_2, por ser flexible, puede tomar distintas conformaciones y así

atrapar moléculas, como radicales libres presente en el crudo e incluso moléculas de disolventes.

Acevedo, S.; Cordero, J.; Carrier, H.; Bouyssiere, B. y Lobinski, R. (2009).

La investigación de baso en el atrapamiento de compuestos, formando los complejos albergue-huésped, los cuales son un fenómeno relevante a muchas características del sistema tales como estructura de asfaltenos, hinchazón y atrapamiento del disolvente, impacto geoquímico; atrapamiento de petroporfirianas metálicas, de radicales libres, de resinas y otros componentes del petróleo tales como parafina, entre otros. Encontraron que el huésped atrapado, no se puede liberar totalmente del albergue por medio de la extracción con disolvente, cromatografía, fraccionamiento con disolvente. En este caso los papeles de huésped en el atrapamiento fueron desempeñados por una parafina y una resina, las cuales recibieron el nombre de compuestos atrapados (CA). Este CA fue asilado de los asfaltenos después de realizar el método con PNF por el que la muestra del asfalteno fue dividida en las fracciones A_1, insolubles del tolueno y A_2,(soluble en tolueno. Una cantidad pequeña (Cerca de 8% m/m) de una fracción de CA soluble en n-heptano también fue aislada junto con la fracción A_2, la presencia del CA en los asfaltenos y la ausencia de ellos en las fracciones A_1 y A_2, fue detectada a través de espectroscopia de masa(MS LDI TOF) en un intervalo de 450 a 600 de masa molecular, ellos sugirieron que la muestra del TC está atrapada probablemente en una red formada por las fracciones A_1 y A_2, mayormente en el A_2 (Acevedo y col,2009).

2.2. GENERALIDADES.

A pesar de que los crudos son un continuo de decenas de miles de diferentes moléculas orgánicas, las proporciones de los elementos del petróleo varían en límites bastante estrechos. Sin embargo, una amplia variación en las propiedades se encuentra desde el petróleo ligero hasta los extra pesados. El contenido de carbono normalmente esta en el intervalo de 83 a 87% m/m, el contenido de hidrógeno entre el 10 a 14% y además de diversas y pequeñas cantidades de heterotermos N, O, S, metales como Ni, Fe, V, entre otros que se encuentran en el crudo. (Speight, 1999). Debido a la compleja composición del petróleo, la caracterización molécula por molécula no es posible por ejemplo un análisis elemental porque da información queda es limitada (Aske, 2002). En cambio el análisis de un grupo de tipo de hidrocarburo, se emplea comúnmente (Leontaritis, 1997), (Grizzle y Sablothy, 1986). El conocimiento de la distribución de las principales estructura de hidrocarburo, en el crudo, es necesario en varios campos de la industria petrolera. (Aske, 2002). Ejemplo de ellos, son los estudios relacionados con deposito de la evaluación, la migración y la madurez, los procesos de degradación, transformación y efectos ambientales (Rønningsen, 1990).

2.3. CRUDO FURRIAL.

El área de Furrial, se encuentra al este de Venezuela, en la zona norte del estado Monagas, vecina al campo jusepin, 35Km al suroeste de la ciudad de Maturín (Ver Figura 1).Esta se interpreta como una estructura anticlinal en una alineación de rumbo este-oeste, ligeramente asimétrica con buzamiento entre 10 y 20. Presenta fallas inversas longitudinales en sus flancos y se encuentra segmentada en bloques por fallas normales transversales. En el Área, se pueden identificar seis bloques independientes: El Furrial, Carito, Central, Mulata Norte, Mulata Oeste, Carito Sur y Santa Barbara-Pirital. (Almanja, 1998)

La gravedad del crudo en el norte de Monagas varía entre 23 a 26 API. Algunos yacimientos de Área presentan dificultades en el manejo del crudo debido a la deposición de los asfaltenos en el yacimiento y en las tuberías. El crudo Furrial muestra un 5% de asfaltenos en masa que llega a 15% en El Carito. (Almarza, 1998).

Figura 1. Ubicación del Campo Furrial en Venezuela (Almarza, 1998).

2.4. ASFALTENOS.

El análisis SARA es un ejemplo de cómo analizar los tipos de fracciones presentes en el petróleo, los separa en cuatro clases en base a su solubilidad y su polaridad. Las cuatros fracciones SARA son: saturados(S), aromáticos(A), resinas(R) y asfaltenos (A). En lugar de átomos o moléculas, se consideran ciertas estructura que se consideran como los componentes del crudo, para realizar el análisis SARA, se puede dar información alguna entre la obtenida por análisis elementales y análisis de las moléculas individuales (Speight, 1999). La composición química del petróleo se discutirán en base a su fracción.

2.4.1. Composición Química.

Saturados: Los compuestos saturados son hidrocarburos no polares, sin dobles enlace, de cadenas lineal con alcanos ramificados, también existen en forma de ciclos como los ciclo alcanos. Los ciclo alcanos pueden contener uno o más anillos, que pueden tener varias cadenas laterales alquílicas. La proporción de compuestos saturados en el crudo normalmente disminuye con el aumento de las fracciones en masa molecular. Por lo tanto los compuestos saturados generalmente son los compuestos más ligeros del crudo. La cera es un tipo de alcano entre 20 a 30 carbonos aproximadamente. (Aske, 2002) Las ceras precipitan como partículas sólidas a bajas temperaturas, se sabe que el efecto de la emulsión estabiliza las propiedades del crudo (Musser, 1998) (Lee, 1999).

Aromáticos: El término aromático se refiere a compuestos de benceno y sus derivados, los aromáticos son comunes en todo el crudo y su gran mayoría contienen alquilos, cadenas, anillos de ciclo alcanos con otros anillos aromáticos. Los compuestos aromáticos normalmente son clasificados como mono, di, tri en función de los anillos aromáticos que presenta la molécula. (Aske, 2002).

Resina: Esta molécula polar está compuesta a menudo de heterotermo tales como N, O y S. de la definición operacional de resina es la fracción soluble en alcanos ligeros como n-pentano y n-heptano pero insoluble en propano líquido. (Speight, 1999), (Sheu y Mullins, 1995) y (Andersen y Speight, 2001). Como son definidas de acuerdo a su solubilidad, es pertinente decir que solapan a los compuestos aromáticos y asfaltenos. A pesar del hecho de que la fracción de la resina es muy importante con respecto a las propiedades del petróleo, poco se ha informado sobre las características de las resinas, en comparación, por ejemplo, con los asfaltenos. Sin embargo, algunas características generales si se pueden identificar. Las resinas tienen una mayor relación H/C que los asfaltenos, están entre 1.2 a 1.7 mientras que los asfaltenos están entre 0.9 a 1.2. (Andersen y Speight, 2001). Las estructuras de las resinas son

similares a la de los asfaltenos, pero con una masa molecular promedio menor a 700 g/mol.

Asfaltenos: La fracción de asfaltenos, como las resinas, se define en la actualidad por su solubilidad, es decir la fracción de petróleo que es insoluble en alcanos ligeros como n-hexano, o n-heptano y precipita en el crudo al añadir 20 o más volúmenes de la parafina con un número de carbono entre cinco y ocho. Este precipitado es soluble en disolventes como benceno, tolueno (Acevedo y col, 1995). Los asfaltenos pueden ser descritos de acuerdo a dos criterios operacional (basándose en su solubilidad) como se explicó anteriormente y molecular (basado en su estructura química) En la actualidad los asfaltenos en función de su estructura, ha sido objeto de varias investigaciones, pero ahora se cree que consiste en grupos de compuestos aromáticos policíclicos, sustituidos con diferentes cadenas alquílicas secundarias (Sheu y Mullins, 1995). La fracción de asfaltenos contiene grandes cantidades de heteroatomos (O, N y S), y componentes organometalicos (Ni, V y Fe). La Figura 2, muestra una estructura hipotética de un monómero de asfalteno. La masa molecular de ellos también ha sido también muy difícil de medir debido a la tendencia de agregación que ellos presentan, pero los masa molecular más razonables se encuentra entre 500 a 1000 g/mol (Wang, 2000) (Sheu, 2002). El tamaño molecular de un monómero de asfaltenos está en un intervalo de 12 a 24 Å (Speight, 1999), (Groenzin y Mullins, 2000).

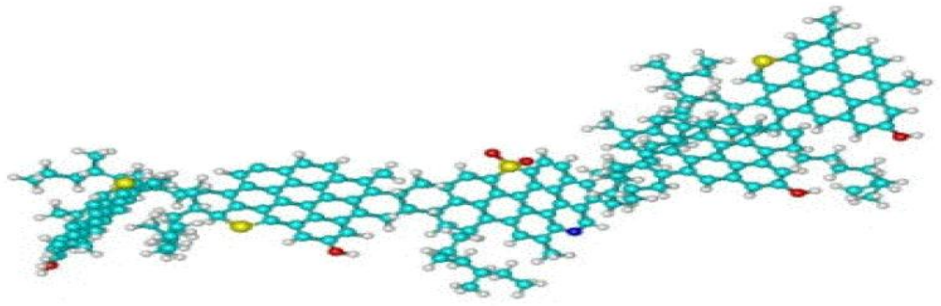


Figura 2. Molécula hipotética de asfaltenos (Aurdal y col, 1998)

Es importante tener en cuenta el conocimiento sobre la composición química del petróleo, adquirida en un análisis SARA, no se puede explicar todo con detalle sobre el comportamiento del crudo en lo que se refiere a la estabilidad por emulsión, deposición de asfaltenos etc. Igualmente importante es la información de la estructura del crudo, que es el resultado de las interacciones entre la continuidad de los componentes químicos presentes en este. Las fuertes interacciones entre las partes finales de las moléculas, los asfaltenos y las resinas, desempeñan un papel significativo. (Aske, 2002). Por el método del PNF (Gutiérrez y col 2001), se encontró la presencia de dos fracciones, que llamaron A_1 (insoluble en tolueno) que representa el 60% de la masa y A_2 (solubles en tolueno) que representa el 40% en masa de los asfaltenos se puede decir entonces que dentro de los asfaltenos hay fracciones de distinta masa y solubilidad.

2.4.2. Características generales de los Asfaltenos:

Sólido marrón-negruzco
Constituyen, aproximadamente el 0 a 20 % de la masa total del crudo.
Relación hidrógeno/carbono (H/C) en promedio es 1.15.
Poli dispersos.
Naturaleza coloidal
Solubles en disolventes aromáticos como tolueno o benceno.
Tamaño de micro estructura 5 a 40nm
Tamaño de macro estructura: 40 a 100nm.
Masa Molecular: 500 a 6000 Dalton.
Grado de asociación molecular depende del disolvente, temperatura, presión y grado de concentración de los asfaltenos.
Estas características han sido señaladas por varios investigadores entre ellos Yen y Dickie (Dickie y Yen, 1967), (Michael y Speight ,1973).

2.4.3. Estructura

Los asfaltenos se creen que son micro coloides suspendidos en los maltenos, que tienen un tamaño aproximadamente de 3 nm (Sheu, 1995). Cada partícula de monómera de asfaltenos se compone de una o más hojas aromáticas, con resinas adsorbidas como surfactantes para estabilizar la suspensión coloidal. Las moléculas se cree que se mantienen junto con enlaces π- π, los enlaces de hidrógeno y los enlaces del aceptor-donador de electrones (Kilpatrick y Spiecker, 2001). Bajo condiciones desfavorables de disolventes la deserción de las resinas de los asfaltenos es inevitable, lo que conducen a un aumento del tamaño de los asfaltenos y finalmente la precipitación de grandes agregados de estos. Esta agregación de asfaltenos y los modelos de estabilización estérica fueron desarrollados por Leontaritis and Mansoori (Leontaritis y col, 1987), (Mansoori, 1997), basado en el trabajo anterior de Nellensteyn y otros investigadores (Nellensteyn, 1939), (Pfeiffer y Saal, 1940), donde se habla sobre como las resinas son necesarias para evitar la agregación de los asfaltenos y por los tanto los agregados son un complejo asfaltenos-resinas. La Figura 3, ilustra el modelo de la estabilización de moléculas de resinas sobre asfaltenos.

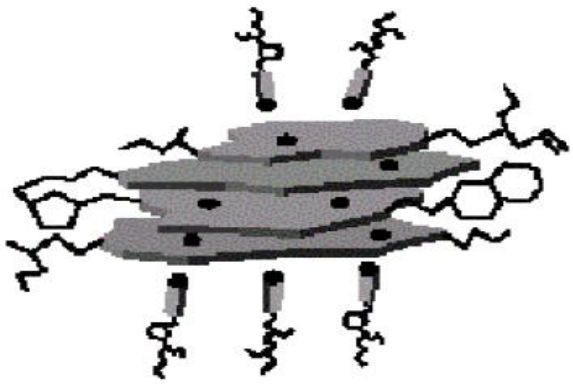


Figura 3. Resinas solvatando a agregados de asfaltenos (Spiecker, 2001).

Un modelo alternativo de estabilización de los asfaltenos existe y es el modelo termodinámico, y es dado por primera vez por Hirscberg y sus investigadores (Hirscberg y col, 1984). En este enfoque, las resinas no se consideran explícitamente, pero se tratan como una parte integrada del medio disolvente. Este punto de vista implica que los monómeros de los asfaltenos y agregados se encuentran en equilibrio termodinámico, solvatados por el medio circundante. Por lo tanto la distinción fundamental entre los modelos termodinámicos y estabilización estérica, consiste en si los coloides de asfaltenos son solvatados o suspendidos por una disolución de hidrocarburos. (Sheu y Mullins, 1995). La principal ventaja de utilizar el enfoque termodinámico cuando ocurre la agregación de asfaltenos, es que utiliza los métodos convencionales de termodinámica para equilibrar fases, como las ecuaciones de estado.

La pronunciada tendencia de los asfaltenos para auto agregarse, es una de las características principales y responsable de gran parte de los problemas encontrados durante el procesamiento y refinación del crudo. La agregación y precipitación de los asfaltenos, pueden causar una gran variedad de problema, de daños en los equipos, desactivar catalizadores entre otros. Además, la agregación de los asfaltenos tiene una gran influencia sobre la estabilidad de las emulsiones del sistema petróleo-agua. Los parámetros que rigen la agregación y la precipitación de los asfaltenos son las condiciones de disolvente, temperatura y presión; estos efectos han sido estudiados por una gran cantidad de investigadores (Rogel y col, 2000), (Escobedo y Mansoori, 1995).

La solubilidad de la fracción más pesada del petróleo, los asfaltenos, depende de un delicado equilibrio entre esta fracción y la fracción más ligera. Cualquier perturbación desfavorable en este equilibrio puede inducir la agregación de ellos, por ejemplo, la adición de la luz, componéntes parafinicos contenidos en una disolución de asfaltenos bajarán su poder de solubilidad, con respecto a las de las moléculas de asfaltenos, como ya se ha dicho, aùmentando asi la probabilidad de su agregación. (Hammami y col, 2000).

La mezcla de crudo que proviene de diferentes fuentes durante la producción o refinación, pueden causar efectos en la agregación y las consecuencias pueden ser graves, cuando los asfaltenos se depositan en cualquier parte de las instalaciones del procesamiento (Leontaritis y col, 1989).

Los asfaltenos también se sabe que se agregan por el agotamiento total de la presión (Hirschberg y col, 1984), (Hammami y col, 2000), (de Boer y col, 1992). Por disminución de la presión, el volumen relativo de la fracción de componentes ligeros parafinicos aumenta dentro del crudo. Esto causa un aumento en la diferencia entre el parámetro de solubilidad del petróleo y los asfaltenos, alcanzando un máximo a la presión de punto de ebullición. Por debajo del punto de ebullición de los asfaltenos son más solubles de nuevo debido a la evaporación de los componentes ligero presentes en el petróleo. El cambio relativo en la solubilidad de los asfaltenos se ha demostrado, que son más altos para los crudos livianos que se insaturan con gas y que por lo general sólo contienen una pequeña cantidad de los asfaltenos. Esto significa, hasta cierto punto sorprendente, ya que los crudos pesados que generalmente presentan menos problemas en la agregación y en la precipitación de los asfaltenos, a pesar de su alto contenido. Por supuesto, los crudos pesados en general, poseen mayores cantidades de resinas, que puede explicar algunos de estos comportamientos.

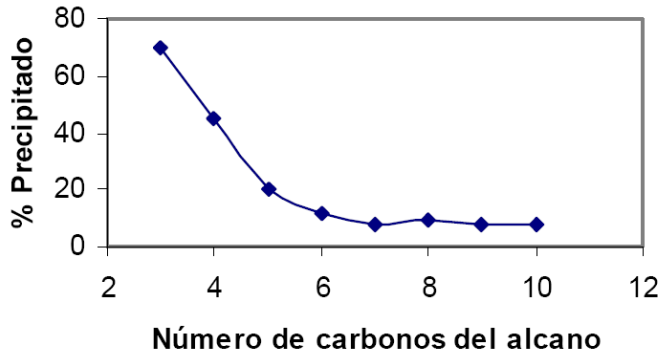
La temperatura tiene un efecto menos pronunciado en la agregación de composición del petróleo y en la presión, pero un aumento en la temperatura por lo general afecta a la agregación de los asfaltenos al disminuir el poder de solubilidad del crudo (Nielsen y col, 1994). Algunos autores afirman, que el tamaño de la agregación disminuye al aumentar la temperatura (Thiyagarajan y col, 1995), (Acevedo y col 2004), mientras que otros afirman que la precipitación de los asfaltenos aumenta con la temperatura (Speight, 1999).

La reversibilidad de la agregación de los asfaltenos es también un tema de controversia (Hirscberg y col, 1984). Algunos autores indican que supone que la

agregación es reversible, pero probablemente muy lenta. (Joshi y col, 2001). Encontramos la precipitación en un crudo vivo reversible en cuestión de minutos, a excepción de una sutil irreversibilidad observada, para la despresurización de la primera parte del petróleo todo lo contrario. También han discutidos los diferente comportamiento de los asfaltenos precipitados, a partir del crudos con un exceso de n-alcanos y asfaltenos contenidos en el crudo de petróleo original. (Hammami y col, 2000). También encontraron que la agregación fue generalmente reversible, pero que la cinética de la redisolución varió significativamente en función del estado físico del sistema. (Peramanu y col, 2001). Este investigador en su trabajo reporta la diferencia en la reversibilidad de disolvente y la temperatura inducida por la agregación.

2.4.4. Precipitación de los asfaltenos.

Debido a la naturaleza aromática, los asfaltenos son insolubles en parafinas de cadena lineal. Mitchell y Speigh mostraron el efecto del numero de carbono del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles del crudo (% de precipitación), tal como se ilustra en la Figura 4 ,en esta se puede observar como la cantidad de precipitado se incrementa cuando disminuye el número de carbonos del agente precipitante, y también a partir de n-heptano, precipitada presenta muy poca diferencia con respecto a aquellas producidas por los alcanos pesados, lo cual indica que los componentes más polares, por tanto , los mas insolubles, precipitan con n-heptano. Por tal razón los asfaltenos se definen generalmente como la fracción de crudo que precipita con n-heptano. (Speigh y Mitchell, 1973).



.

Figura 4. Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles (Mitchell and Speight, 1973)

2.5. FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS.

Debido a que los asfaltenos, son una estructura significativamente complejas, que originan grandes dificultades en la comprensión de las propiedades de los crudos, el tema más activo e importante para muchos investigadores y científicos, es el estudio sobre la naturaleza coloidal y propiedades moleculares de los mismos. En particular, la estructura molecular de los asfaltenos es una de las áreas más interesantes, pero ha sido sumamente difícil su estudio, sin embargo esto ha aportado contribuciones trascendentales para nuestro presente conocimiento sobre la estructura de ellos (Gutiérrez y col, 2001). El fraccionamiento de los asfaltenos por cromatografía y otros métodos se ha implementado muchas veces. Sin embargo, debido a los factores como quimisorcion y precipitación, se ha hecho difícil su uso. La cromatografía típica de adsorción de superficies de mineral como sílice gel o alumina, hace inestable a los asfaltenos. El caso más conocido es aquel en donde se emplea sílice gel y otros sólidos activos de adsorción, los cuales promueven la precipitación de los asfaltenos. Por tanto es de esperarse que el fraccionamiento de los asfaltenos sea

pobre en la técnica cromatografía de adsorción (Castillo, y col ,2001). Sin embargo, otros métodos como la Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC), han sido empleados ampliamente. Por otro lado debido a la complejidad extrema de la mezcla de los asfaltenos, el fraccionamiento con disolvente genera una serie de fragmentos en donde las propiedades cambian paulatinamente de una manera continua, complicando el análisis y a la interpretación bibliográfica (Acevedo y col, 1998).

En el trabajo de investigación (Gutiérrez y col, 2001), se ha propuesto un método de fraccionamiento de los asfaltenos (precipitados del crudo Furrial) llamado "el método del p-nitro fenol (PNF)"; el cual consiste en fraccionar los mismos es dos fracciones muy diferentes compuesta por la fracción A_1 (aproximadamente 70% m/m) y otra que es la fracción A_2 (aproximadamente 30% m/m) El estudio más importante aportado por este trabajo, fue la gran diferencia de solubilidad encontrada entre A_1 y A_2 en un disolvente aromático en particular (tolueno). La solubilidad evaluada para el asfaltenos del crudo Furrial y las fracciones A1 y A2 eran, respectivamente, 56; 0.09 y 57 g/L a temperatura ambiente. Así, el uso del método de PNF podría aportar información importante con relación a los fragmentos que componen a los asfaltenos. Cabe destacar que a pesar que la solubilidad de la mezcla completa de los asfaltenos en tolueno es grande, esta contiene un componente en mayor proporción que es prácticamente insoluble. Este resultado es consistente con la naturaleza coloidal de los asfaltenos, donde A_1 ocupa el centro insoluble coloidal, y A_2 la perifeneria soluble. Aunque la dispersión de A_1 por A_2 es consistente con la formación y dispersión coloidal de los asfaltenos en tolueno, el mecanismo para este proceso y los rasgos estructurales responsables de la diferencia de solubilidad de estas dos fracciones es desconocido. (Gutiérrez y col ,2001), (Acevedo, y col 2004), (Labrador, 2004).

2.6. COMPUESTOS ATRAPADOS.

La captura de varias fracciones de compuestos atrapados en los asfaltenos, es un importante y relevante fenómeno al cual sirve para estudiar muchas propiedades del sistema, como estructura de los asfaltenos, capacidad del disolvente, impacto geoquímico del crudo, por tal motivo es de suma importancia el seguimiento que se le ha venido haciendo en los últimos años a este fenómeno. Se han propuesto la presencia de una gran cantidad de componentes capturados a la hora de fraccionar los asfaltenos como los radicales libres, los compuestos organometálicos, las petroporfirinas, que son difíciles de remover a la hora del fraccionamiento. (Acevedo y col, 2007). Los mecanismos de captura de estas fracciones en los asfaltenos, se relaciona en gran parte con la capacidad del disolvente, la adsorción y oclusión de los CA, durante la separación de los asfaltenos del crudo. (Ghosh y Bagchi, 2008).

Se propusó, que los coloides de los asfaltenos en los crudos, tienen una estructura formada por un grupo de moléculas, la fracciones A_1 y A_2. El núcleo coloidal estaría formada por una fracción insoluble en tolueno llamada A_1 que constituyen un aproximado de 70% de la masa de los asfaltenos y la periferia sería ocupado por moléculas solubles en tolueno A_2 y otros componentes del petróleo(Acevedo y col, 2007), (Gutiérrez y col, 2001). Lo que permite suponer que otros componentes del petróleo podrían quedar atrapado en el coloide entre la fracción A_1 y A_2 a la hora de fraccionar los asfaltenos y estos serían muy difícil de quitar de ellos, a la hora del fraccionamiento los cuales llamamos CA

Para entender mejor este fenómeno citaremos el trabajo realizado por Acevedo y col 2009, donde usaron crudo Carabobo y el método de fraccionamiento del PNF

Tabla 1 porcentajes y masas moleculares promedio de las muestras estudiadas

Muestra	Porcentaje (% m/m)	Masa molecular por (VPO)	Masa molecular medida por LDI-TOF MS	Masa molecular promedio medida por LDI-TOF MS
Asfalteno	-	1800	1500	2600
A_1	57	2700	1800	3000
A_2	35	1700	1800	3000
CA	8	900	1500	-

En la Tabla 1, se muestran las masas moleculares y los porcentajes en masa de las muestras estudiadas, se observó que la masa de CA era de 8%. Con respecto a los asfaltenos y fue medida en nitrobenceno a 100 ºC .En este caso también se observò un % alto de la fracción A_1, usando nitrobenceno como disolvente y donde se encontró una gran diferencia de masa entre la fracción A_1 y A_2 donde esto podría deberse principalmente a la agregación de A_2 en nitrobenceno, siendo la solubilidad muy importante y determinante para explicar esta diferencia, si se compara con A_1 con los asfaltenos. Esto se terminó de corroborar con análisis hecho en el crudo Furrial en donde se encontraron resultados similares. Aquí también se muestran las masa moleculares por VPO (osmetría presión de vapor) y LDI-TOF MS (ionización por desorcion láser con tiempo de vuelo y espectrometría de masas) Entre los análisis realizados en la investigación están radios atómicos, dobles enlaces (DBE) por sus siglas en ingles, mostradas en la Tabla 2, se evaluó también la relación H/C, para las resinas, para los CA, las fracciones A_{1-} A_2 y para el petróleo, el cual fue para este ultimo de 1.4 esto puede deberse a la alta aromaticidad que presenta la muestra. La diferencia de H/C entre las fracciones A_1 y A_2 es alta, esto puede deberse a la cantidad de dobles enlaces presentes en la fracción A_1 la cual consiste en una estructura rígida, donde esta fracción A_1 muestra una estructura de anillos alifáticos unidos a los sectores aromáticos concentrados en el núcleo y presentes en la molécula. En la Figura 13 se muestran un modelo de molécula de la fracción A_1 y en la Figura 14 el modelo de la fracción A_2

Tabla 2 análisis elemental y otro parámetros evaluados

Átomo/muestra	asfaltenos	A_1	A_2	CA
C	81.23	80.74	80.6	80.44
H	7.72	6.88	7.4	8.1
N	2.13	2.12	2.07	1.28
S	5.5	5.19	4.96	4.56
H/C	1.140	1.023	1.102	1.208
N/C	0.022	0.023	0.022	0.014
S/C	0.025	0.024	0.023	0.021
Dobles enlaces	45.3	51.2	47.2	41.4

En la Figura 5-8, se muestran los LDI-MMD de los asfaltenos, A_1, A_2,CA, note la naturaleza bimodal de MMD correspondiente para los asfaltenos se muestra en la Figura 5, esta no está presente en los espectro de la fracción A_1, Figura 6 y A_2 Figura 7 esto puede deberse a la eliminación de moléculas de bajo peso molecular o CA de asfaltenos, es importante acotar que después de la eliminación de los CA, los espectros de ambas fracciones (A_1 y A_2) son descrito solo por bandas con una muy pequeña contaminación residual de CA.

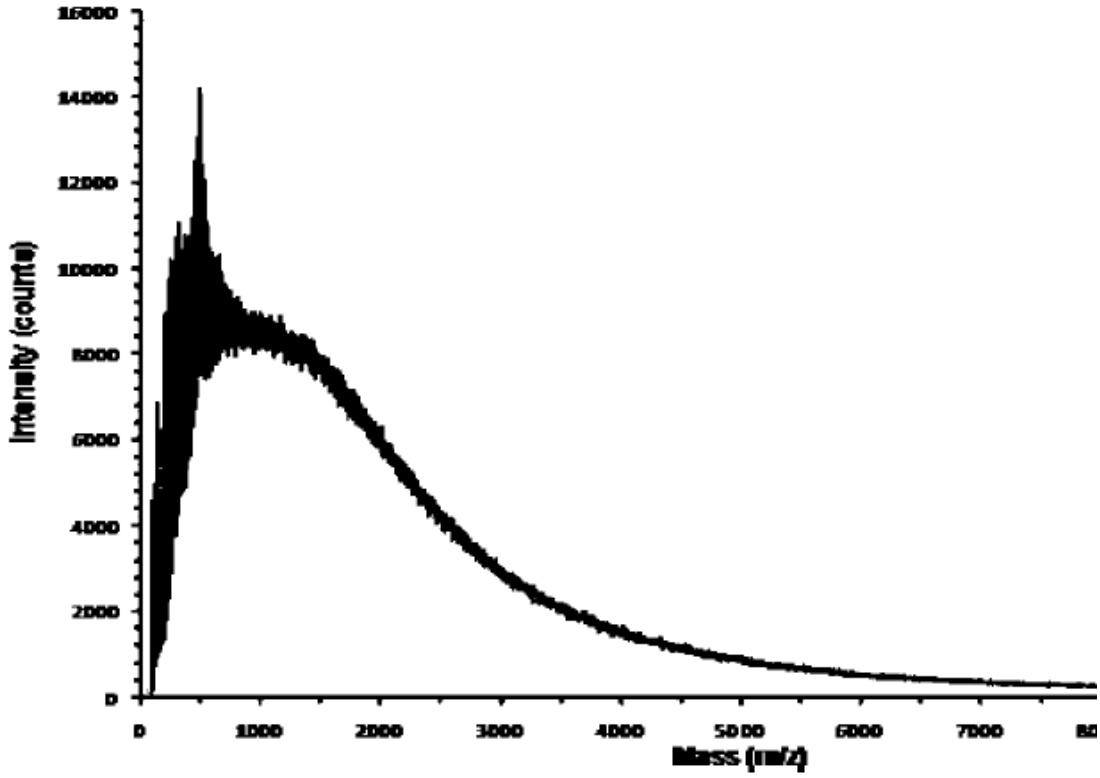


Figura 5 LDI-MS para un intervalo de asfaltenos de 100-10000 uma, observar que la distribución bimodal MMD en esta muestra, está en la primera banda de 100-1000.

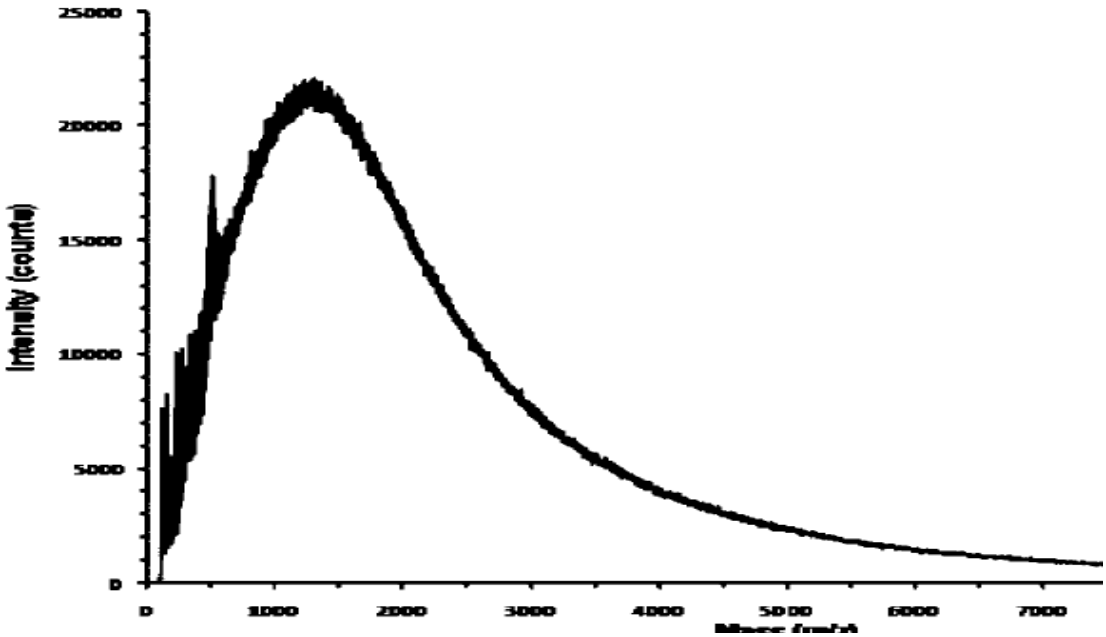


Figura 6 LDI-MS para la fracción A_1 de asfaltenos en un intervalos de masa molecular de 10 -10000 uma, note que la distribución bimonal no es igual al de la Figura 5

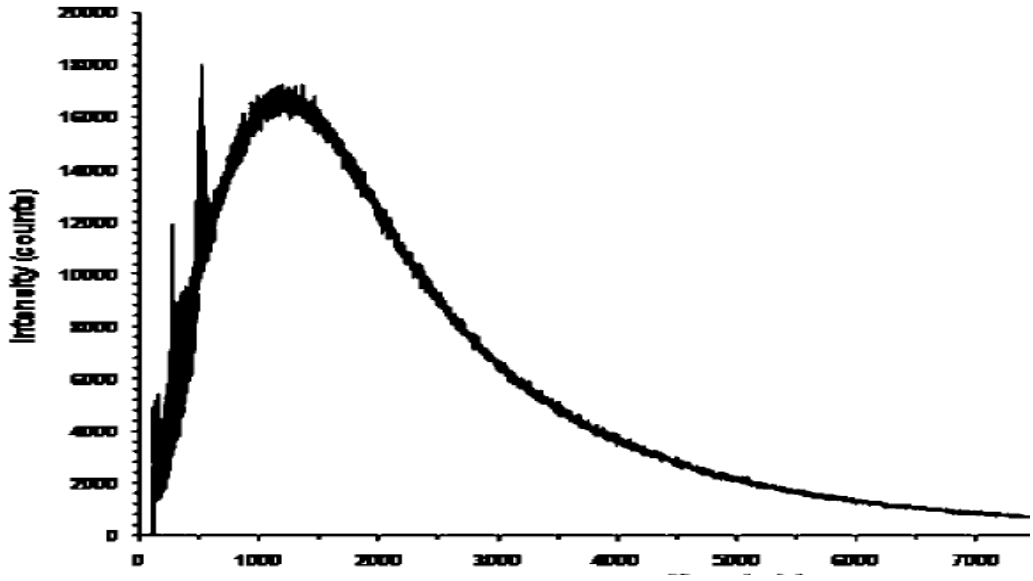


Figura 7 LDI-MS para la fracción A_2 de asfaltenos en unos intervalos de masa molecular de 10 -10000 uma, notar que la distribución bimonal no es igual al de la Figura 5

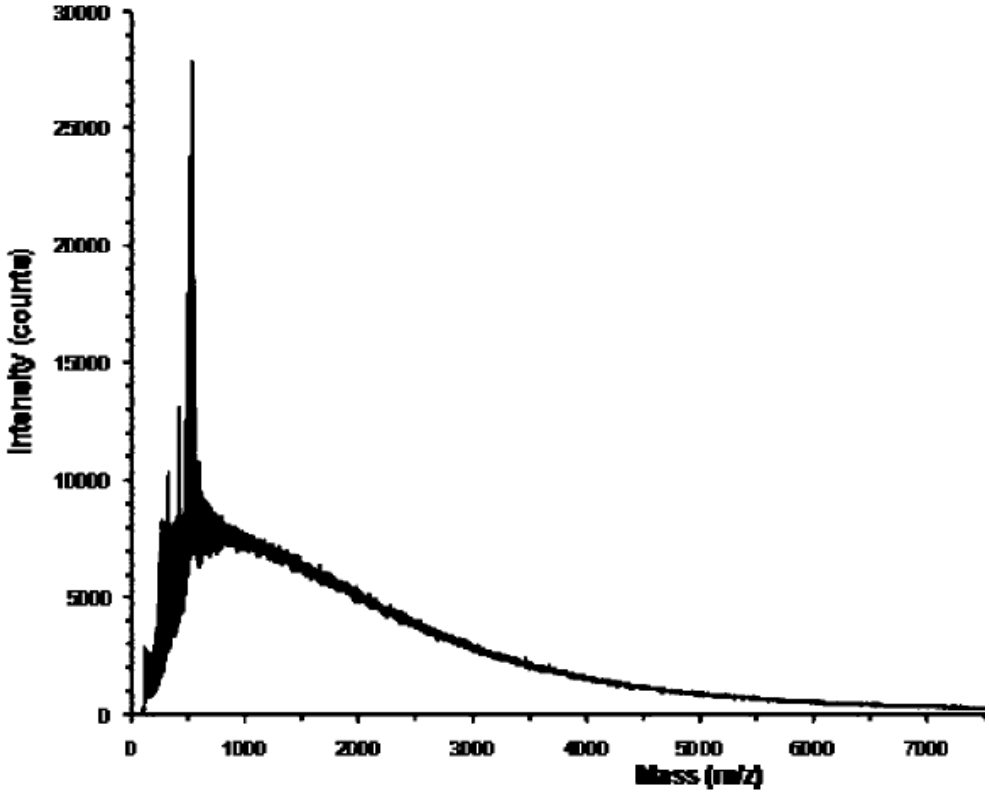


Figura 8 LDI-TOF de los CA mostrados en un intervalo de 10 a 1000 uma

En la Figura 8 se muestra un LDI-TOF mass spectrum correspondiente para los CA en los asfaltenos, el espectro es caracterizado por un conjunto de picos bien definidos por debajo de 600 amu (ver Figura 8) y un ligero aumento que se extiende a una mayor masa molecular. La diferencia de masa molecular promedio entre los grupos de picos de 450 a 650, es de 14 aum, indicando la presencia de las parafinas en ese intervalo y que pertenecen al grupo de compuestos atrapados en los asfaltenos. En la Figura 9, se observa una expansión de los sectores parafinicos mostrando series homologas similares, medida por MALDI-TOF mass spectrum, para las resinas (ver Figura 10) muestran una expansión entre el intervalo de masa de 450 a 650 aum en comparación con las Figuras 8 y 9 donde muestran ambas importante semejanzas entre si, en particular, en términos de la presencia de parafinas atrapadas. En la Figura 11, la distribución bimodal de las parafinas es un acercamiento del espectro mostrado en la Figura 10, al comparar ambas se pudo decir que el

atrapamiento pudo haber sido eficaz para evitar la pérdida de miembros de la serie de compuestos parafinicos.

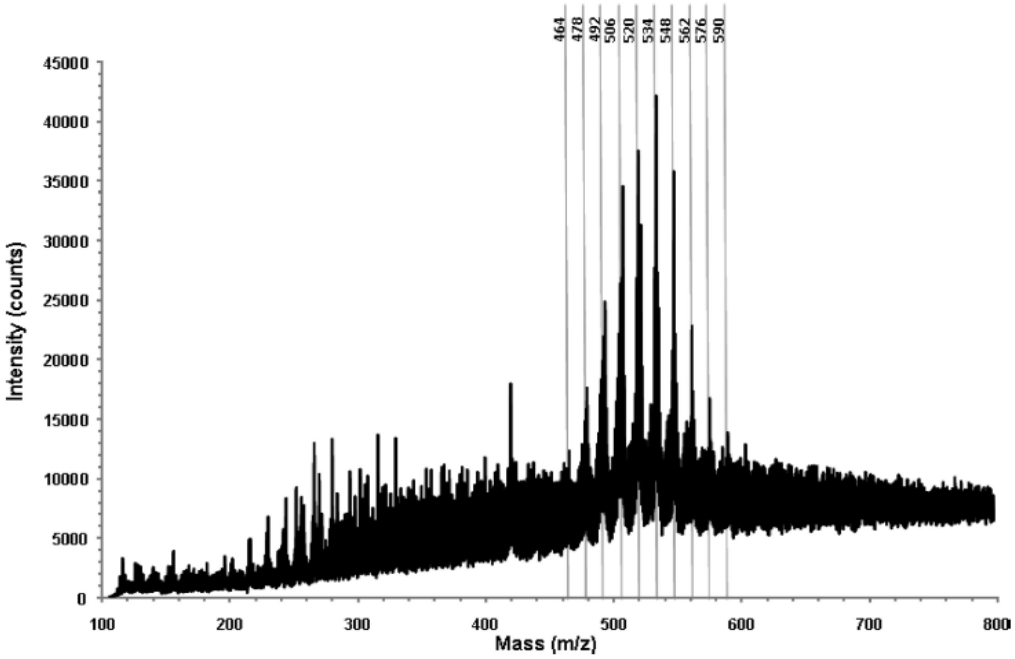


Figura 9 LDI-TOF MS, la perdida de fracción másica es de 14 amu, correspondiente a CH_2 característica de compuestos parafinicos (CA), estas fueron evaluadas en intervalo de masas desde a 464 a 590 uma.

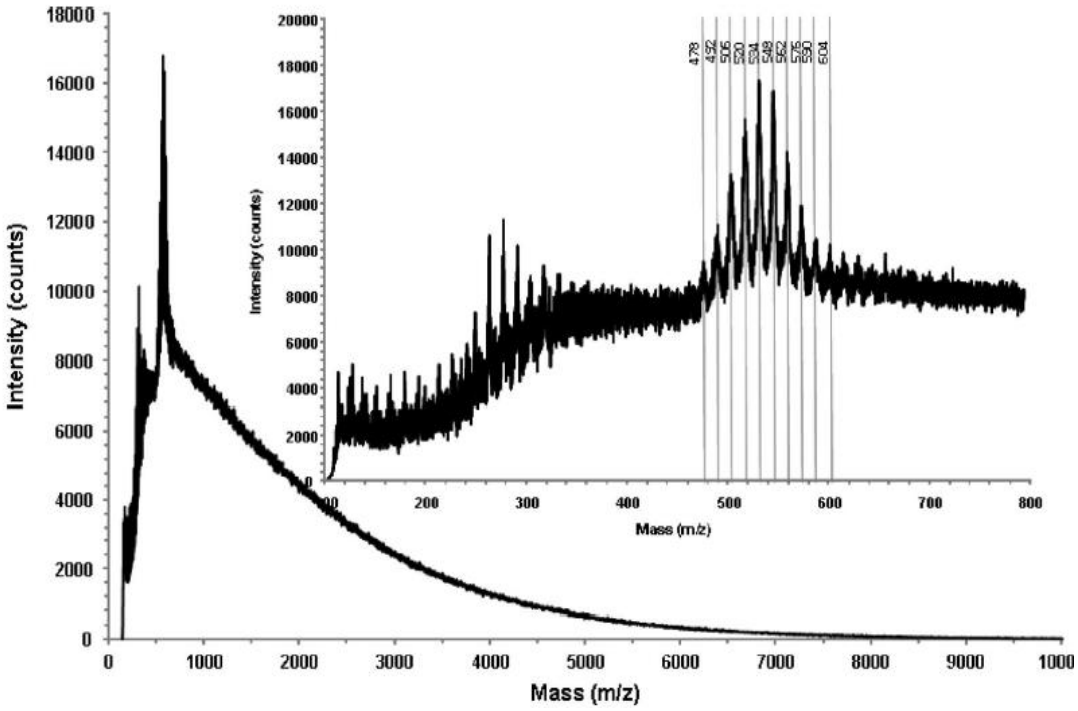


Figura 10 LDI-TOF MS correspondiente a las resinas, los espectros mostrados al lado derecho están entre un intervalo de masa 450 a 650 mostrando la presencia de parafinas, los grupos de parafinas están desde 478 a 604 uma.

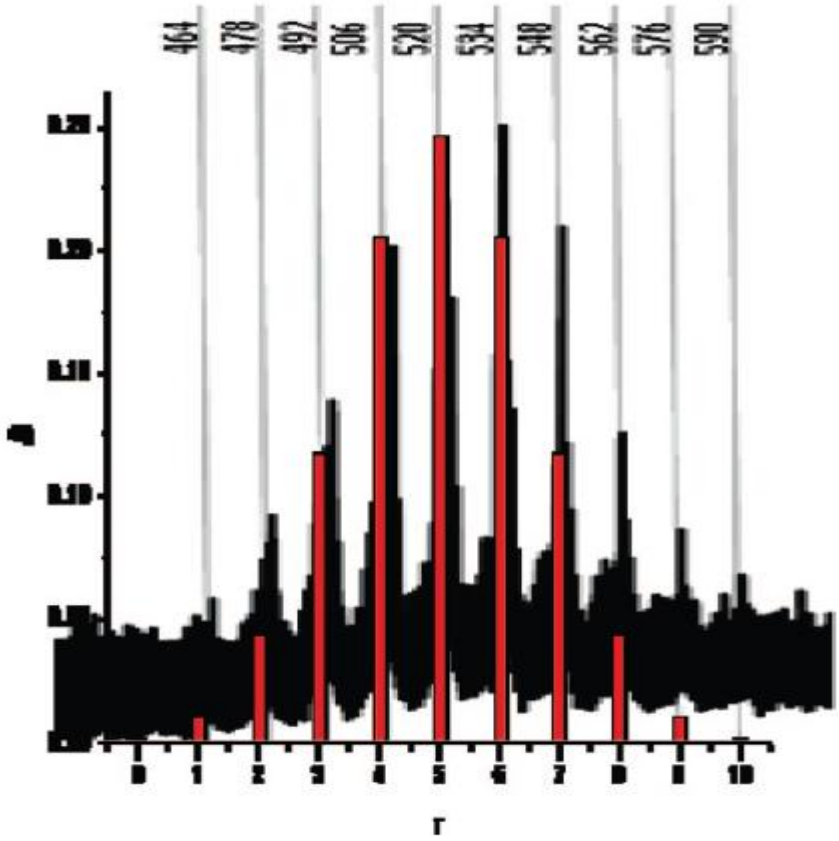


Figura 11 Comparación de la distribución de parafinas cortados de la figura 10, con la distribución bimodal de la figura A_1.

En los modelos de A_1(M1) y A_2 (M2), se ilustran las estructuras de estas fracciones (ver Figuras 12 y 13). La idea con estos modelos, es ilustrar aspectos relevantes de la molécula. Por ejemplo en este trabajo realizado, se explica que cuando se aproxima entre sí, todas las moléculas en M1, A_1-(modelo molecular típico) pueden interaccionar simultáneamente, dando lugar a fuerzas de interacción de tipo van der waals por lo tanto se espera una agregación entre estas moléculas.

En el otro modelo (M2) de la fracción A_2, se muestra que es una molécula flexible que se puede doblar para dar formaciones de moléculas plegadas (observe que M2 se obtiene de M1 después de la apertura del anillo alifático e hidrogenación con dos moléculas de hidrogeno). Con cálculos simples de mecánica molecular, se han

corroborado que este doblamiento es más estable y es la conformación que más prevalece, por lo tanto cuando estos conformeros plegados se aproximan entre sí , el numero de átomos que interactúan simultáneamente es limitado y esto conduce a la debilidad de las interacciones van der waals. Así por esta razón en los mismos disolventes la agregación de A_2 no sucede.

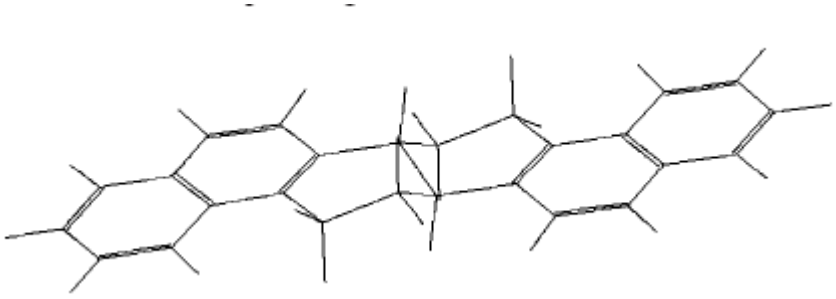


Figura 12 Modelo M1, representa la fracción A_1 , note que hay dos anillos alifáticos como puente, entre los sectores policíclicos de la molécula

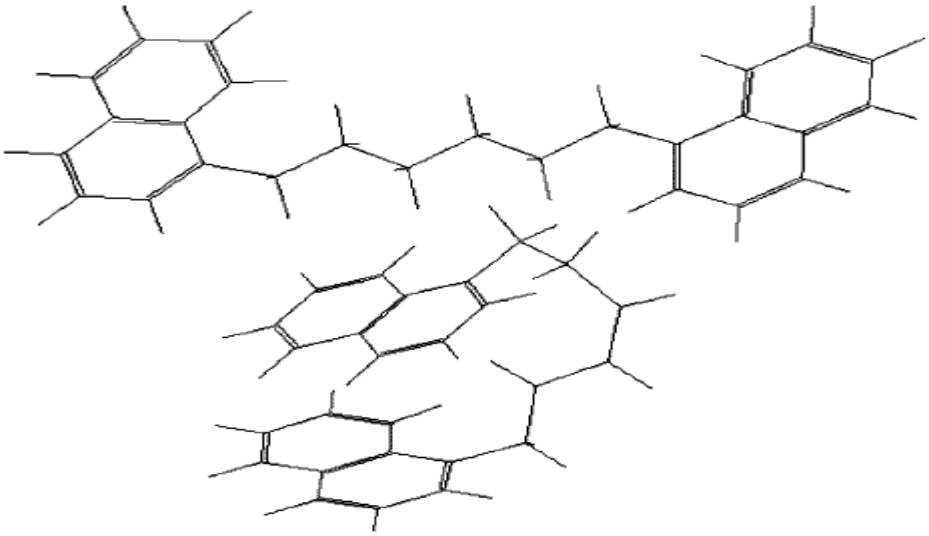


Figura 13 Dos comformeros de moléculas M2, representados como ejemplo de la fracción $A_{2,}$ note que la imagen superior es flexible con cadena alifática intermedia entre los dos grupos anillos aromáticos, y en la imagen de abajo se unieron los sectores poli cíclicos mediante puente de hidrògeno de las cadenas alifáticas presentes.

En la Figura 14, se ilustra uno de las muchas estructura que conducen a él atrapamiento de moléculas de parafinas (heptadecano es este caso) por M1 Y M2. Esto es de esperarse ya que estas estructuras podrían interactuar con las fracciones A_1 o A_2, en donde las parafinas quedarían atrapadas entre sí en una especie de laberinto la cual estarían en una posición muy difícil de escapar.

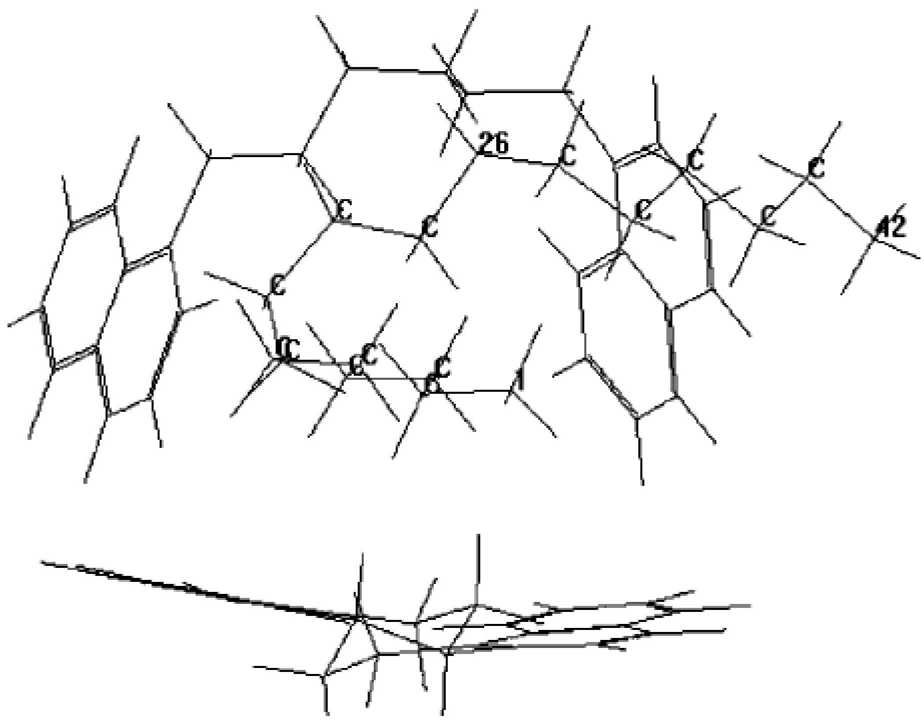


Figura 14 Modelos moleculares que representa la captura de heptadecano por las moléculas de M1 y M2. En la parte superior es M2, y en la parte inferior M1. Los átomos de carbonos del heptadecano están representados por la letra C

2.7. UMBRAL DE FLOCULACION. (Método de la mancha)

Esta propiedad de los asfaltenos, es determinada por el método dela mancha, cual consiste en cuantificar la cantidad de alcano necesario para provocar la floculación. La floculación no es otra cosa que la aglomeración de los coloides en agregados que tienen un tamaño mayor que el de los coloides individuales. Se supone que los

asfaltenos de un mismo tipo, tendrán las mismas características en cuanto a su composición, estructura y propiedades fisicoquímicas y por consiguiente, debido a la interacción de los coloides para formar agregados y su capacidad para disgregarse, siempre presentan el mismo punto de floculación

El punto de floculación depende de la temperatura, de la presión y de la naturaleza de los asfaltenos. También depende de la estabilidad de agregados. Cuando mas apolar es el medio (por medio, con mayor contenido de alifáticos) la resistencia a sustraerse del medio apolar es más fuerte y el grado de asociación aumenta a tal punto que puede tornarse infinito. Esto provoca la formación de floculos y por efecto de gravedad la precipitación

El principio del método de la mancha, consiste en la observación hecha por una gota de la mezcla depositada sobre un papel de filtro. Al caer, el líquido difusa a través del papel para formar una mancha redonda. Si los asfaltenos están bien dispersados, después de secarse la mancha es de color uniforme. Si los asfaltenos han formados floculos, los agregados difusan menos rápidamente en el papel y la mancha exhiben una aureola central más o menos nítida según los casos. En la Figura 15 se puede visualizar la forma de la mancha, cuando los asfaltenos se encuentran dispersados y floculados. (Oliensis, 1993**).**

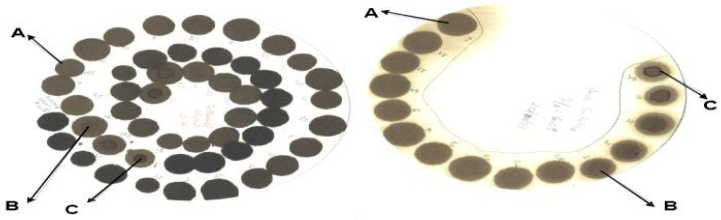


Figura 15. Método de la mancha para determinación de puntos de floculación de asfáltenos, (A) Asfáltenos dispersos, (B) Asfáltenos comenzando a flocular y (C) Asfáltenos floculados (Oliensis, 1993**).**

CAPITULO III

Materiales, reactivos y equipos empleados durante durante el desarrollo del Trabajo Experimental.

3.1. Materiales y Reactivos Empleados

Los materiales de vidrios, los disolventes y los compuestos orgánicos utilizados en este trabajo de investigación, fueron proporcionados por el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) del Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología (FACyT)

3.2Reactivos Empleados

Los reactivos fueron: n-hexano (C_6H_{14}), cumeno (C_9H_{12}), sílice-gel, p-nitrofenol (C_6H_4-$OHNO_2$), cloroformo ($CHCl_3$), hidróxido de Sodio (NaOH), tolueno ($C_6H_5CH_3$), metanol (CH_3OH) y n-heptano (C_7H_{12}), todos de grado analíticos.

3.3 Muestra de Petróleo

El crudo Furrial el de 22 API, donador por PDVSA-INTEVEP, muestra proveniente de los campos Furrial del estado Monagas.

3.4 Equipos y Montajes.

3.4.1. Extractor Soxhlet.

Equipo utilizado para el lavado de asfalteno, de marca Electrothermal con la ayuda de una manta de calentamiento, y está ubicado en el laboratorio de PHD.

3.4.2. Sistema de Reflujo.

Este sistema está compuesto de un condensador provisto de un balón de una boca, dispuesto sobre una manta de calentamiento. Se empleó para realizar la remoción

final de las resinas que coprecipitan con los asfaltenos, al colocarlos en contacto con n-heptano. El equipo está ubicado en el Laboratorio PHD del Departamento de Química de la FACyT-UC.

3.4.3. Sistema Schlenk.

Es un sistema de secado en un baño de aceite a una temperatura aproximada de 120 ºC, empleado para remover las trazas de otros disolventes empleados que pudiera contener los asfaltenos. Está conformado por un tubo de vidrio con toma para vacio en donde se coloca el sólido, para luego ser llevado a un baño de aceite, por espacio de 8 horas.

3.4.4. Rota evaporador.

Es utilizado para la recuperación de los disolvente para la purificación de las fracciones de los compuestos atrapados Furrial (CAF), es usado un rota evaporador marca Yamato modelo BM100, provisto de un baño de calentamiento con temperaturas programadas en intervalo de 30 a 100 ℃, este equipo se encuentra en el laboratorio de PHD del departamento de Química de la FACyT-UC

3.4.5. Ultrasonido.

Todas las disoluciones preparadas fueron colocadas en el ultrasonido, marca ULTRASONIC modelo LC3 para homogenizar, ubicado en el Laboratorio de PHD del Departamento de Química de la FACyT-UC

3.4.6. Espectrofotómetro de UV-Visible.

Los espectros de UV-Visible, fueron tomados en un equipo Diode Array Spectrophotometer, a un intervalo de longitud de onda entre 200 a 700 nm, marca Perkin Elmer modelo LAMBDA 25. La longitud de la celda utilizada es 1 cm, está ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental del Departamento de Química de la FACyT-UC.

3.4.7. Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR).

Los espectros de Infrarrojo fueron medidos utilizando un equipo de marca PERKIN ELMER modelo Spectrum 1000, se encuentra ubicado en el Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniera-UC.

3.4.8. Cromatografía de Columna

El método SARA consta de un montaje de una columna de adsorción de 0.6 cm x 9 cm, que se rellenò con sílice gel activado y por la adición de los diferentes disolventes se obtuvo las fracciones de los CAF y fueron realizados en el Laboratorio de PHD, de la FACyT-UC.

3.4.9. Cromatografía de Gas-masa

Para la obtención de los cromatograma se utilizó un cromatofrago de gases (CG) marca Agilent Technologics, modelo 7890 A, acoplado a un detector de masa marca Agilent Technologics modelo 5975C VL MSP Whit triple-Axis,el cual se usa para obtener los Fragmentogtramas, se encuentra ubicado en el centro de investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniera –UC.

Las condiciones del equipo fueron:

-Temperatura detector: 300 ℃

-Temperatura inicial de la columna: 100 ℃

-Temperatura final de la columna: 290 ℃

-Gradiente: 4 ℃, /min

-Temperatura del inyector: 270 ℃

-Tiempo de la corrida: 49 min

3.5 Descripción de las Actividades realizadas:

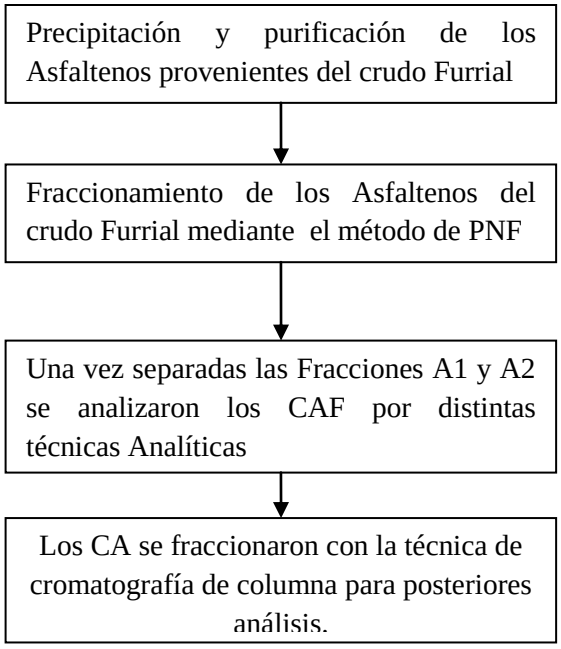


Figura16.Esquema general seguido para el estudio de los compuestos atrapados Furrial (CAF)

3.5.1 Precipitación y purificación de los Asfaltenos del crudo Furrial

Siguiendo la metodología planteada por Acevedo y col (1985) con ciertas modificaciones Acevedo, (1985), los asfaltenos Furrial se precipitaron por medio de la adición de 4 L de n-hexano a 125 mL de crudo. La mezcla permaneció en agitación mecánica durante 6 horas, se dejó en reposo por al menos 24 horas y se filtró por gravedad, obteniéndose los asfaltenos y los maltenos. El sólido fue llevado a un extractor soxhlet con 200 mL de n-hexano, hasta la transparencia del disolvente. Posteriormente el sólido fue retirado y llevado a un sistema de reflujo con 100 mL del mismo disolvente por 8 horas. Finalmente se filtró y se llevò al sistema de secado al vacio durante 6 horas en un baño de aceita a una temperatura de 120 ºC, terminado el

tiempo, el sólido fue pesado y almacenado en atmosfera de nitrógeno en un recipiente ámbar para realizar los posteriores análisis.

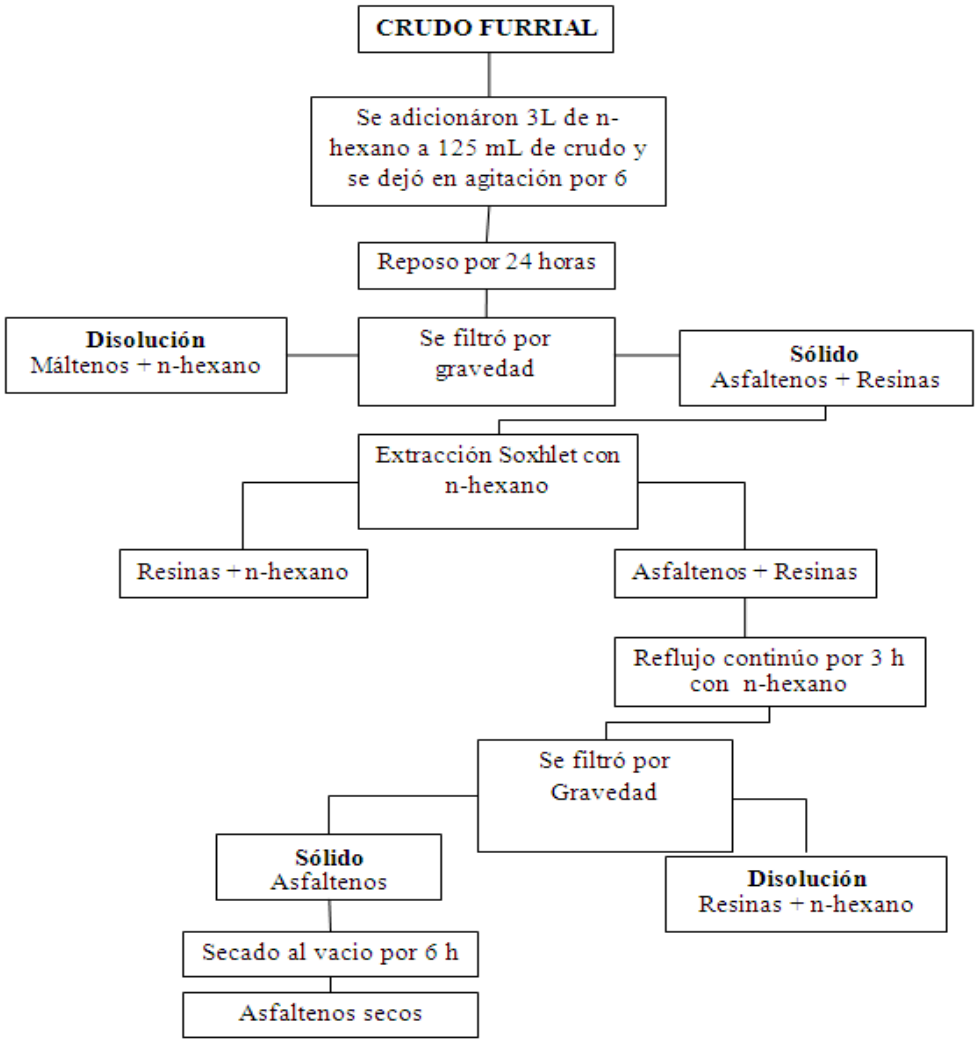


Figura 17 Esquema seguido para la precipitación y obtención de los asfaltenos del crudo Furrial

3.6 Obtención de los CAF.

3.6.1 Preparación de la disolución saturada de p-nitrofenol en cumeno a temperatura ambiente.

Se tomò 600 mL de cumeno, se le agregó el p-nitrofenol hasta que no se disolvió mas este compuesto, la disolución fue calentada a una temperatura de 90 ºC por 30 min se dejo enfriar y se observó el sólido en la disolución, indicando de que la disolución se encuentra saturada, luego se filtró y se preparó la disolución de asfaltenos.

3.6.2 Preparación de la disolución de los asfaltenos y p-nitrofenol saturada en cumeno, para la obtención de CA.

Una vez obtenida la disolución de p-nitrofenol saturada en cumeno, se preparó una disolución de 8g/L de asfaltenos en cumeno saturado con PNF, siguiendo la metodología sugerida por Gutiérrez y col (2001) con modificaciones, se dejó en reflujo hasta observar la formación de precipitados indicando la presencia de la fracción A_1, la cual se comprobó con el método de la mancha, el cual consistió en tomar con una pipeta pasteur una pequeña cantidad de la disolución y se colocó en un papel de filtro, observándose el precipitado. La disolución fue filtrada obteniéndose un sólido y un líquido. La disolución obtenida fue concentrada por destilación simple, a la cual se le agregó n-heptano en una relación 1:20, para precipitar la fracción A_2 y los CAF quedan en la disolución.

3.6.3 Extracción liquido-liquido con hidróxido de sodio (5%m/v) y cloroformo para remover el p-nitro fenol.

Al sobrenadante obtenido se colocó en un rota evaporador para concentrar y recuperar los disolventes donde estaban los CAF, se le agregó hidróxido de sodio al 5% y a la disolución obtenida en el paso anterior, se le agregó $CHCl_3$ y se comenzaron las extracciones del p-nitrofenolato de sodio. A medida que se realizaron

las extracciones se llevó a cabo el análisis de la fase acuosa, para determinar la cantidad del p-nitrofenolato en la coloración amarilla al principio, a medida que se iban realizando las extracciones se tornó incoloro, donde se verificó la extracción de PNF, usando el Uv-Vis, al cual se le determino la concentración de p-nitrofenolato de sodio por medio de una curva de calibración previamente realizada.

3.6.4 Preparación de la curva de calibración y determinación de la concentración de p-nitrofenolato de sodio.

Se preparó 1 litro de disolución madre de 100 mg/L de PNF en NaOH, de la cual se tomaron alícuotas de la disolución madre para la preparación de cinco disoluciones de 1 a 5 mg/L (ver APENDICE B sección 2.2) , se aforaron con agua destilada en un balón de 50 mL. Las cuales se les fueron midiendo las absorbancias a cada disolución para obtener la curva de calibración (ver Figura 18)

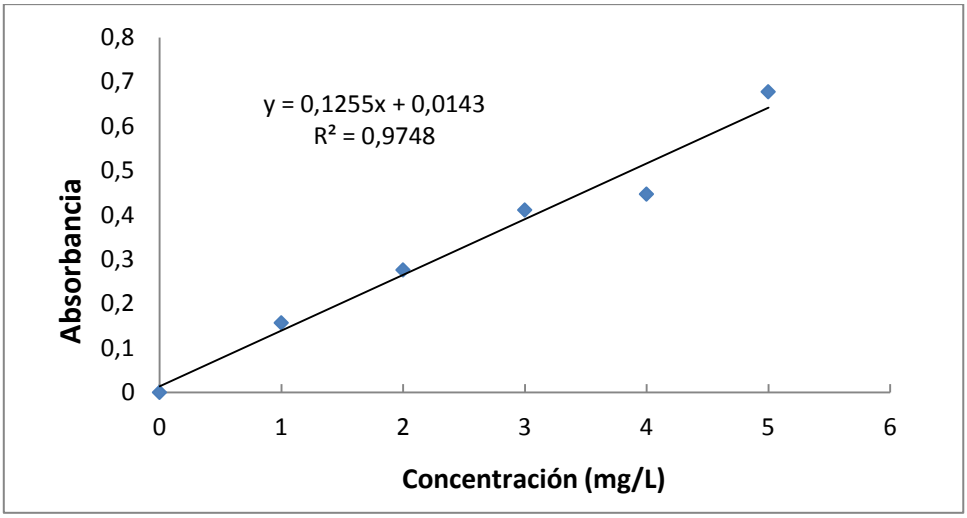


Figura 18. Curva de calibración para la determinación de la concentración de p-nitrofenolato de Sodio en la disolución acuosa de las extracciones

3.6.5. Metodología usada para la obtención de los CAF usando el método del PNF.

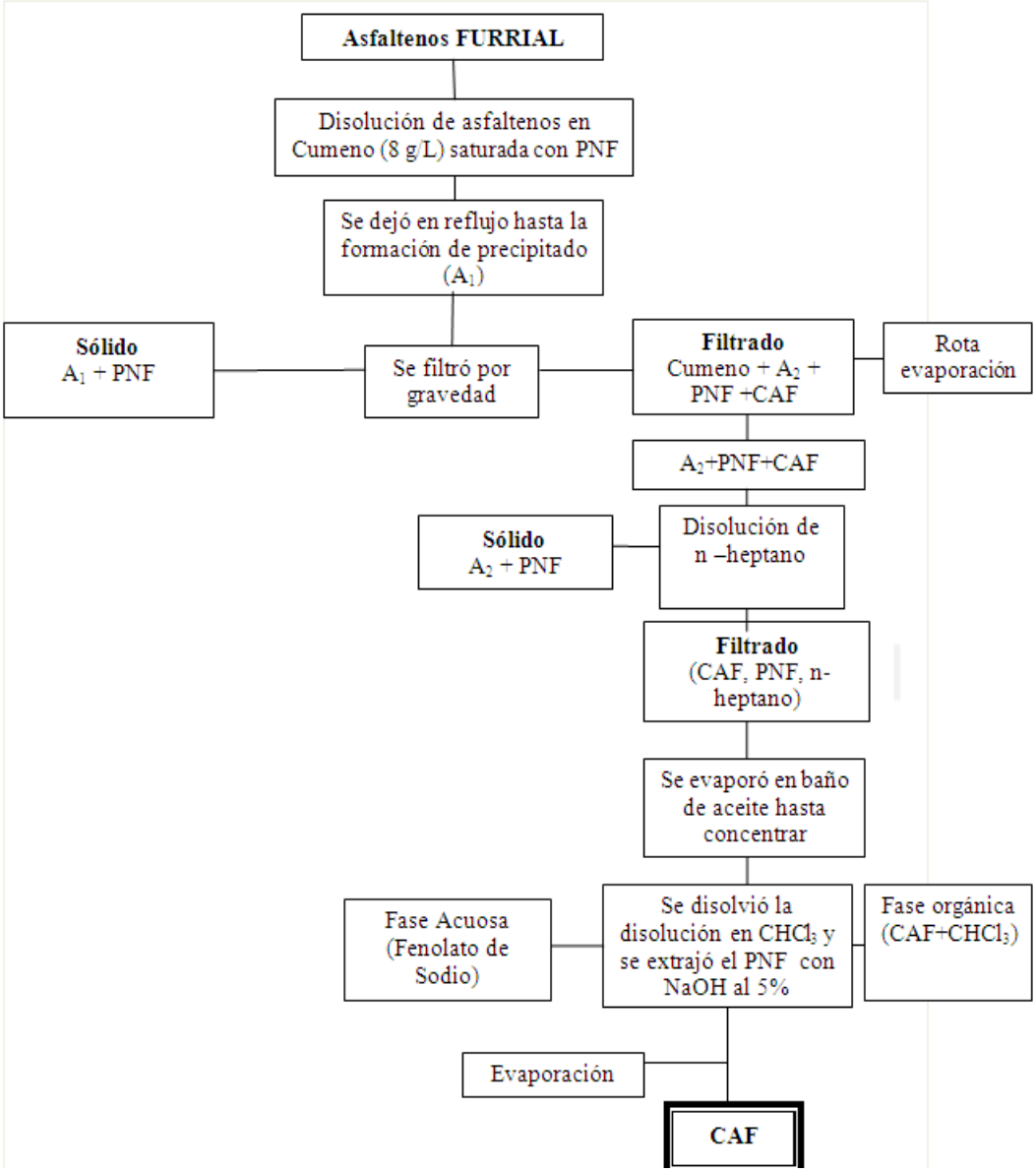


Figura 19. Esquema seguido para el fraccionamiento de los asfaltenos Furrial empleando el método de PNF.

3.6.6 Análisis de la presencia de petroporfirina en los CA usando UV-VIS.

Una vez que se aseguró la ausencia del PNF, se procedió a calentar los CAF en un baño de aceite a 160 ºC en atmosfera inerte, para eliminar todo el cumeno presente. Se tomó una pequeña cantidad de los CAF y se disolvió en n-heptano, la cual fue colocada en una celda de Uv-Vis, se realizó un barrido de longitud de onda entre 300 y 700 nm y la presencia de petroporfirina se determinó por la banda Soret, (Ver Figura 20), la cual se observa aproximadamente en 402 nm.

3.6.7 Análisis de las fracciones de los compuestos atrapados mediante una cromatografía de Columna.

Para el fraccionamiento, se usó el método SAR y para la preparación de las muestras, se tomaron los CAF. El método SAR, consta de un montaje de una columna de adsorción en una pipeta pasteur, que se rellenó con sílice gel activado y por la adición de los diferentes disolventes se obtuvo las fracciones del los CAF. La sílice gel se activó, sometiéndola a una temperatura mayor de 120 ºC por un período mínimo de 24 horas en la estufa, esto para eliminar la humedad que pueda contener. Se prepararó la pipeta pasteur colocándole en el fondo algodón, esto evitó que la sílice gel se salga de la misma. Para el empacado de la pipeta pasteur, se llenó en su totalidad con el disolvente menos polar, (n-hexano), se dejó drenar el disolvente y se adicionó poco a poco la sílice gel, mientras se golpeó la pipeta con una manguera de goma, esto para sacar las burbujas de aire para obtener un mejor empacado. A medida que el nivel de disolvente bajo se le fue reponiendo con el mismo disolvente recolectado. La relación que se uso fue de 1:30 es decir se uso, 0.1 g de CAF y 3 g de sílice gel.

Una vez empacada la columna, se colocaron los CAF disueltos en n-hexano se empezó a correr la muestra por la misma, empezando con el disolvente menos polar (n-hexano) obteniéndose los saturados, se agregó un mezcla de 1:1 (n-heptano-tolueno), posteriormente se agregó tolueno, los aromáticos empezaron a correr, para

diferenciar en la corrida de los saturados y de los aromáticos, se utilizó una lámpara de uv-vis, los aromáticos fluoresen con la luz UV-VIS y los saturados no, así se pudieron recolectar los aromáticos, por último se paso metanol para recolectar las resinas. Cada fracción obtenida fue rota evaporada y posteriormente pesada para obtener el % m/m, esto se realizó por triplicado.

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo, se presentan y se analizan, los resultados obtenidos, con la finalidad de determinar los compuestos atrapados de Furrial (CAF) de los asfalteno Furrial (AsF), obtenidos por el método de PNF (Gutierrez y col.2000),basándose en los porcentajes de asfaltenos y los CAF, la determinación de la concentración de fenolato de sodio, la presencia de petroporfirinas, el método SAR, la cromatografía de gas acoplado al masa (CG-MS), los espectros de FTIR y el espectros de RMN C^{13}.Para facilitar la compresión de los resultados, se realizó la clasificación que se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Leyenda general para la presentación de los resultados.

Nomenclatura	Descripción
AsfF	Asfaltenos Furrial
PNF	p-nitrofenol
CAF	Compuestos atrapados Furrial

4.1. OBTENCION DE LOS ASFALTENOS.

El AsfF, se obtuvo siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 3, mediante la cual, se pudo determinar la masa de asfaltenos presente en el crudo y así realizar la comparación con los valores reportados en la bibliografía. El valor experimental del porcentaje de AsfF, se encuentra reportado en la Tabla 4. Al comparar ese porcentaje con el de la bibliografía (7.6%), Gutiérrez y col (2001), se puede observar diferencia entre ellos, esto se debe a posiblemente muestras que fueron tomados en tiempos diferentes, pozos diferentes, debido que los crudos son procesos dinámicos que cambia con el tiempo su composición.

Tabla 4. Porcentaje experimental de asfaltenos proveniente del crudo Furrial.

V_{crudo}(±0,10mL)	$m_{asfalteno}$(±0,0001g)	%m/v (±Δ%m/v)
125	5.4144	4 ± 1

4.2. FRACCIONAMIENTO DEL ASFALTENOS FURRIAL POR EL METODO DEL PNF.

El fraccionamiento por el método de PNF, implicó una etapa de extracción con NaOH al 5% m/v, para disminuir la concentración de PNF ocluido en las fracciones: los CAF, Con el fin de determinar la concentración de PNF remanente en los compuestos atrapados, se realizó una curva de calibración (ver Figura 18) mediante espectroscopia UV-Visible en un intervalo de 300 a 700 nm, debido a que la especie p-nitrofenolato de sodio en medio acuoso presenta una coloración amarilla y tiene un máximo de absorción a una longitud de onda de 405nm.

Posteriormente, se realizó la determinación de la concentración remanente de p-nitofenolato de sodio en los CAF, dando como resultado concentraciones de 0,5298 y 0,2237 mg/L respectivamente, en ninguno de los casos se pudo eliminar por completo el PNF, a pesar que este proceso se llevó a cabo durante aproximadamente 1 mes para cada muestra, debido posiblemente a la estabilidad del complejo de transferencia de carga que se forma entre el PNF y los CAF. Sin embargo la concentración presente de PNF en los CAF debe ser muy pequeña, ya que los valores obtenidos en la disolución acuosa dieron valores menores del 1 mg/L, lo que puede decirse que prácticamente casi todo el PNF presente en los CAF pudieron ser extraídos.

4.3. OBTENCION DE LOS CAF MEDIANTE EL FRACCIONAMIENTO CON PNF.

El asfF, fue fraccionado mediante el método de PNF descrito en el capítulo 3 (Ver sección 3.6.5.), obteniéndose los CAF.

En la Tabla 5 Porcentaje en masa de los CAF.

m_{asf} (±0.0001g)	$m_{fracción}$ (±0.0001g	%m/$m_{fracción}$ (± Δ %)
5.4144	**CAF**	**CAF**
	0.2158	8 ± 1

m_{asf}: masa de asfalteno a fraccionar; **$m_{fracción}$:** masa obtenida de compuesto atrapado; **%m/m:** porcentaje en masa de compuesto atrapado

El valor del porcentaje en masa de los CAF esta reportado en la Tabla 5, es un valor bajo, indicando que la cantidad de muestra atrapada en los asfaltenos es pequeña, a pesar de que hubo presencia de pérdidas a la hora del fraccionamiento, si se compara con la bibliografía en donde solo se reporta los compuestos atrapados de Cerro Negro el cual es 8% (Acevedo y col 2009), el valor es igual al obtenido en esta investigación para los CAF, este resultado es bien interesante debido a que los asfaltenos son diferentes uno es muy aromático (Furrial) y otro es mas alifático (Carabobo, en ambos caso se obtuvo el mismo porcentaje , esto posiblemente se deba a la estructura de la molécula y no al factor de la aromaticidad.

4.4. Presencia de Petroporfirinas.

En la Figura 20, se observa que a una longitud de onda de 405 nm la absorbancia correspondiente a la banda Soret, característica de las petroporfirinas, es donde se observa un ligero aumento, lo que nos indica la presencia de estos compuestos en los CAF, sin embargo nos podemos dar cuenta que la intensidad de la señal es pequeña lo

que indica poca presencia de ellas y esto se justifica por el crudo Furrial en el cual no han reportado la presencia de petroporfirinas, mayormente los crudos venezolanos que tiene un alto porcentaje de petroporfirinas son los que se ubican en la Faja Petrolífera del Orinoco.

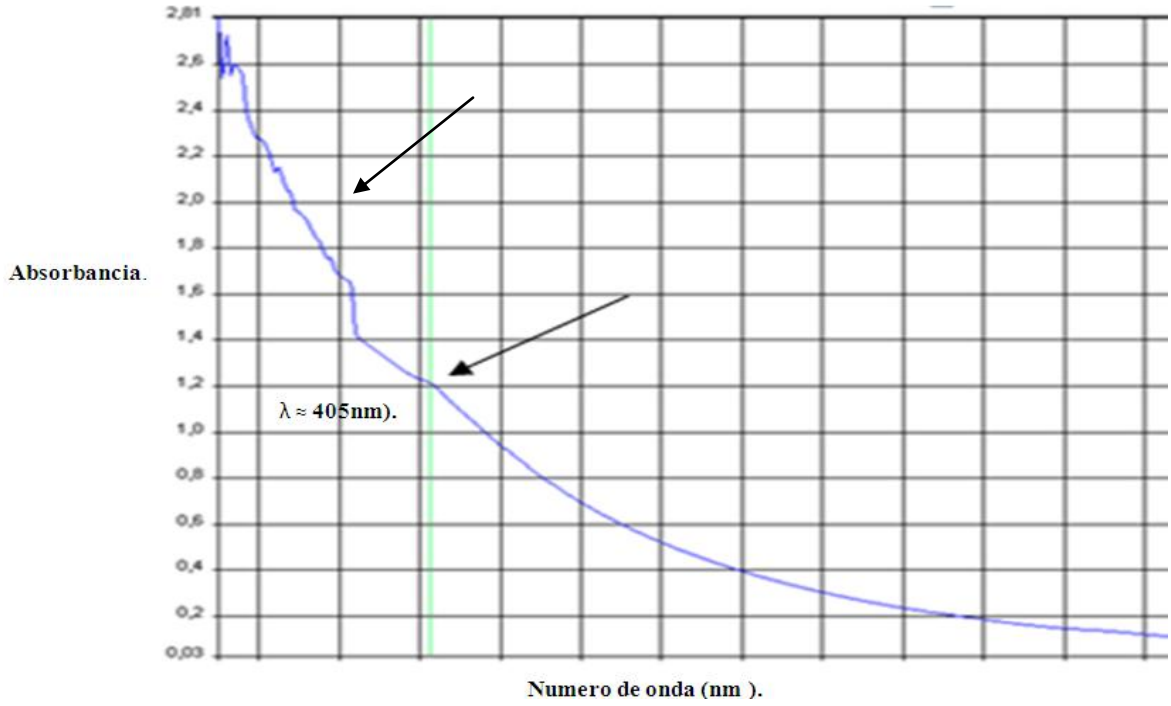


Figura 20 La Absorbancia vs longitud de onda, para la determinación de la presencia de petroporfirinas.

4.5. Fraccionamiento de los CAF por la técnica SAR

En la Tabla 6, se observa los porcentajes de las fracciones de los CAF, obtenidos mediante la técnica de SAR, donde observamos que se encuentra en mayor porcentaje los aromáticos, luego los saturados y por último las resinas. Posiblemente que el mayor porcentaje obtenido por los aromáticos dentro de los CAF, se debe al tipo de asfaltenos que estudiamos, el cual tiene una relación H/C de 0.97 (Gutiérrez y col.2001), indicando una alta aromaticidad en los asfaltenos, esta alta aromaticidad presente en los asfF, posiblemente favorece la captura de las fracciones aromáticas

dentro de estos, una vía posible es la interacción es la π-π, la cual puede ayudar a capturar los aromáticos, en una mayor proporción que las otras fracciones.

Tabla 6. Porcentaje de las fracciones en los CAF

Fracciones	% m/m ± 1
Saturados	35
Aromáticos	45
Resinas	16

En otras investigaciones realizadas en el crudo Cerro Negro, se han reportado la presencia de parafinas en los CA (Acevedo y col. 2009). Esto nos corrobora lo obtenido en esta investigación, donde también se obtuvó una fracción de saturados. Los CAF existen tres fracciones (ver Tabla 6), donde nos indica que es una mezcla compleja, donde hay una interacción huésped-albergue y donde el huésped son los CAF y el albergue serian los asfaltenos.

Los CAF posiblemente estén entre A_1 (fracción insoluble) y A_2 (fracción soluble) y una vez realizado el fraccionamiento con PNF, son liberados. Los CAF, pueden servir para obtener información de origen de crudo debido a que los CAF quedan atrapados durante mucho tiempo, protegidos de la degradación aportando información valiosa en la geoquímica orgánica como biomarcadores, porque mantienes sus propiedades originales. En la tabla 6, podemos apreciar que casi 50% de los CAF son aromáticos, y como se indico anteriormente a la alta aromaticidad de los asfaltenos estén favorecidos los aromáticos.

En la Figura 21 se presenta un corte transversal de un coloide de asfaltenos, donde los CAF son ubicados entre las dos fracciones y cuando se realiza el fracionamiento con PNF quedan libres pasando a la disolución de cumeno. Esa ubicación se presume que este favoreciendo la integración A_1 y A_2 debido a interacciones intermoleculares entre los CAF y las fracciones.

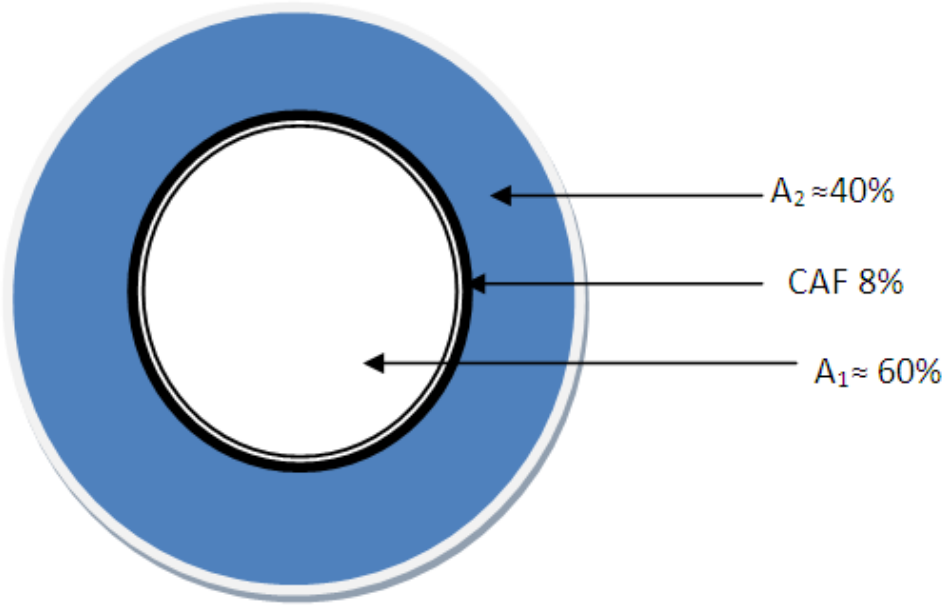


Figura 21 corte transversal de un coloide de Asfaltenos.

Este modelo nos está indicando la ubicación posible de los CAF, en los coloides de asfaltenos, los A_2 actúan como dispersante de A_1 y los CAF están favoreciendo esta integración de las fracciones en la formación del asfaltenos.

4.6. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Se realizaron los espectros de infrarrojo a los aromáticos y a las resinas provenientes de los CAF, donde los espectros reflejan la abundancia de importantes grupos funcionales presentes y se obtiene suficiente información mediante estas bandas obtenidas. Como se muestra en la Tabla 7

Tabla 7. Bandas de absorción y los grupos funcionales asignado a cada banda para las resinas y compuestos aromáticos presentes en CAF. (Silverstein y col 2005).

Numero de Onda (cm^{-1})	Estiramiento O Flexión	Grupo Funcional Correspondiente
3400-3200	estiramiento del enlace O-H y N-H	fenol,Aminas,Agua
2918 - 2854	estiramientos asimétrico y simétrico de los C_{sp^3}-H	Alcanos
1703	estiramiento del enlace C=O	Acido carboxílico
1654 y-1633	estiramiento de carbonos sp^2 C=C	Aromáticos
1457	Flexiones de grupos CH_2	Alcanos
1118	Estiramiento del enlace C-O.	Eter,fenol, PNF, acido carboxílico
1050-1030	Estiramiento del S-O R-S-R	Sulfoxido
900-700	Sobre tono de los H unidos a los Aromáticos.	Aromáticos

Como podemos ver en la Tabla 7 entre, 3400 y 3200 cm^{-1} ocurre un estiramiento de enlace O-H, indica la presencia de grupos ácidos carboxílicos, fenoles, o humedad.

Las bandas a 2918 y 2854cm^{-1}, corresponden a estiramientos asimétrico y simétrico de los C_{sp}^{3}-H, indicando la presencia de cadenas alquílicas. La banda a 1703cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C=O, indicando la presencia del grupo carbonilo (acido carboxílico). Las bandas a 1654 y 1633cm^{-1} indican el estiramiento C=C lo que indican la presencia de aromáticos. Una banda de absorción a 1457 cm^{-1} corresponde a la flexión de grupos CH_2. La banda a 1118 cm^{-1} indica el estiramiento del enlace C-O debido posiblemente al PNF, acido carboxílicos, Fenoles, etc. Una banda a 1033 cm^{-1} indica la presencia de S en forma de sulfóxido.Una banda de 900 a 700 indica los sobre tono de los hidrógenos unidos a compuestos aromáticos.

Los espectros FTIR de las fracciones de los CAF (ver Figuras 22 y 23) indican que aparte de ser una mezcla complejas de compuestos que están ocluidos entre las fracción A_1 y A_2, hay una alta probabilidad de que estos compuestos son muy aromáticos, lo que corrobora la alta aromaticidad de los asfaltenos provenientes del crudo estudiado ya realizada en otras investigaciones (Gutiérrez y col. 2000).En ambas figura, se puede observar las bandas anchas entre 1000 y 1300 cm^{-1}, indicándose la presencia del estiramiento C-0, es decir los CAF en el caso de los aromaticos y resinas deben tener la presencia de un heteroatomo y en este caso oxigeno, lo cual favorece la interacción con las fracciones atrapadas.

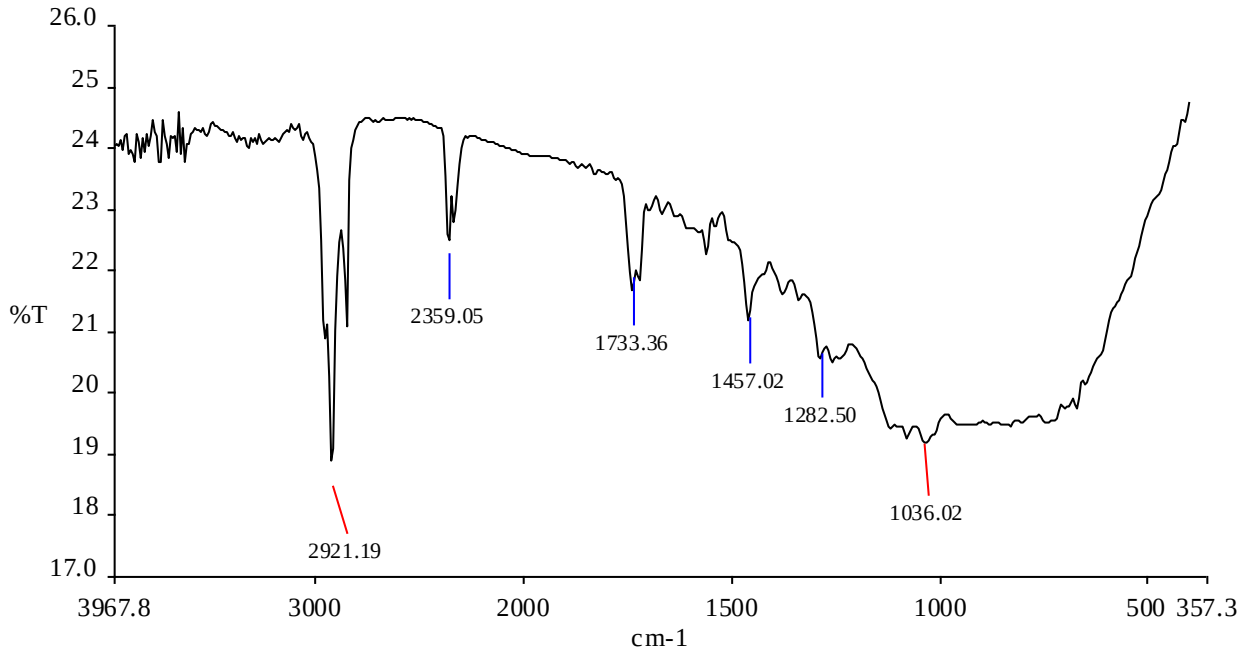


Figura. 22 Espectro de FTIR d% Transmitancia Vs numero de onda de la fracción de resinas de los CAF

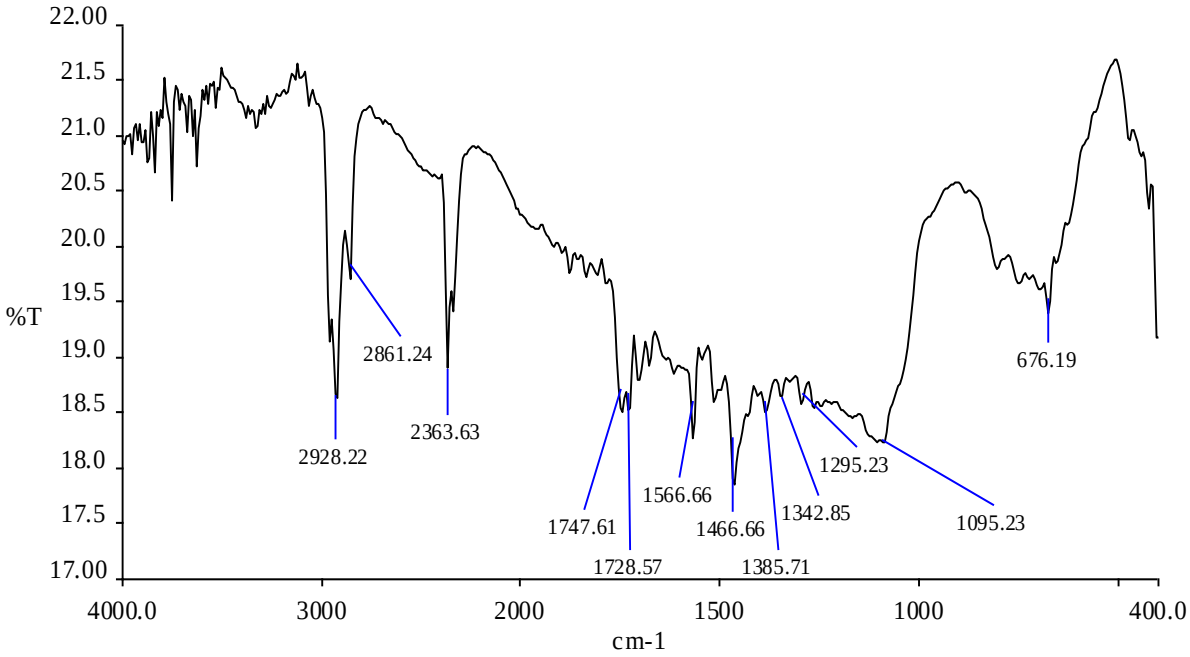


Figura. 23 Espectro de FTIR % Transmitancia Vs numero de onda de la fracción de Aromático de los CAF

4.7. Cromatografía de gas y masa (CG-MS)

En la Figura 25 se presenta el cromatograma de la fracción saturada, donde se observan los tiempos de retención (tr) de los compuestos presentes en los CAF.

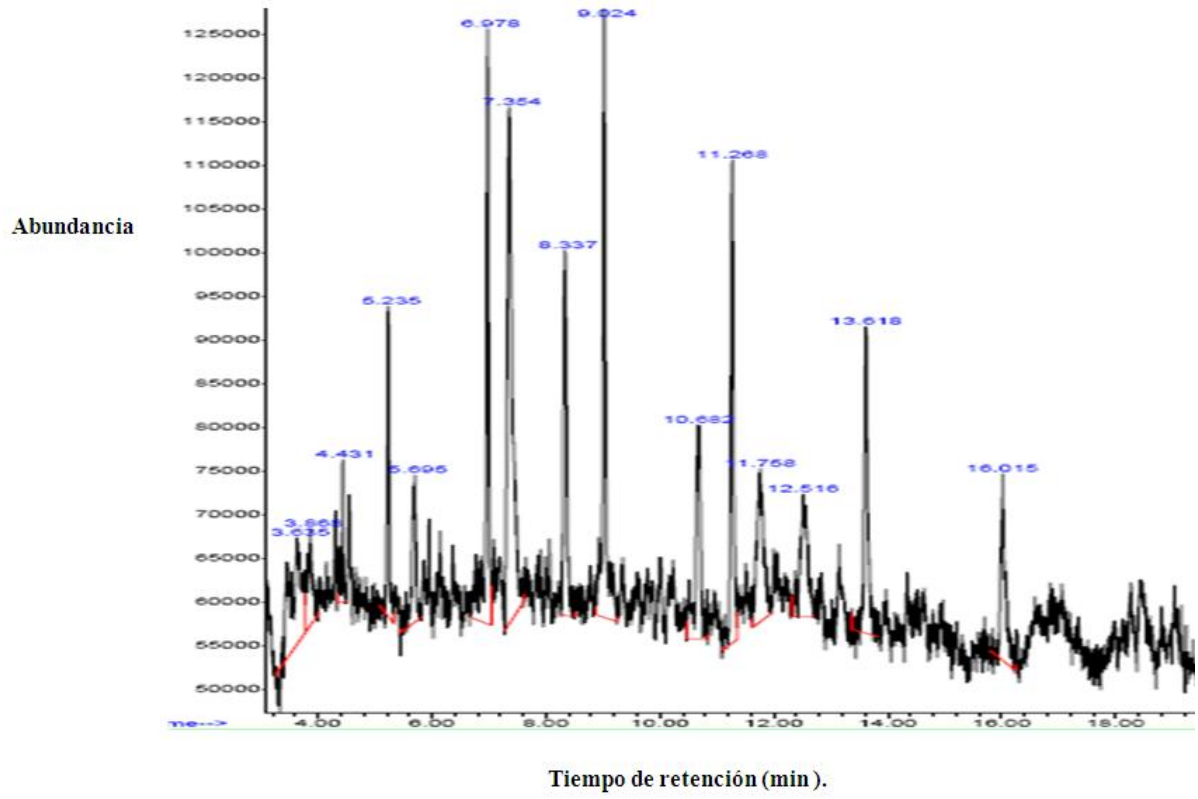


Figura. 24 Cromatograma Abundancia Vs tiempo de retención de los compuestos saturados.

En la Figura 25, se observan la presencia de 15 señales, indicándonos la presencia de diferentes compuestos en su masa molecular y/o polaridad, La técnica de CG está separando los saturados y en donde los tiempos de retención van desde 3.64 a 16.01 min siendo las señales más intensa o abundante los tr de 6.98 y 9.02 min.

Estos resultados nos está indicando que no todos los saturados presentes en el petróleo quedan atrapados, es decir, los Huésped deben tener ciertas características para ocluirse en los asfaltenos.

En la Figura 26 Se presentan el fragmentograma de tr ds 7.55 min, los otros fragmentograma obtenidos se colocaron en los anexos.

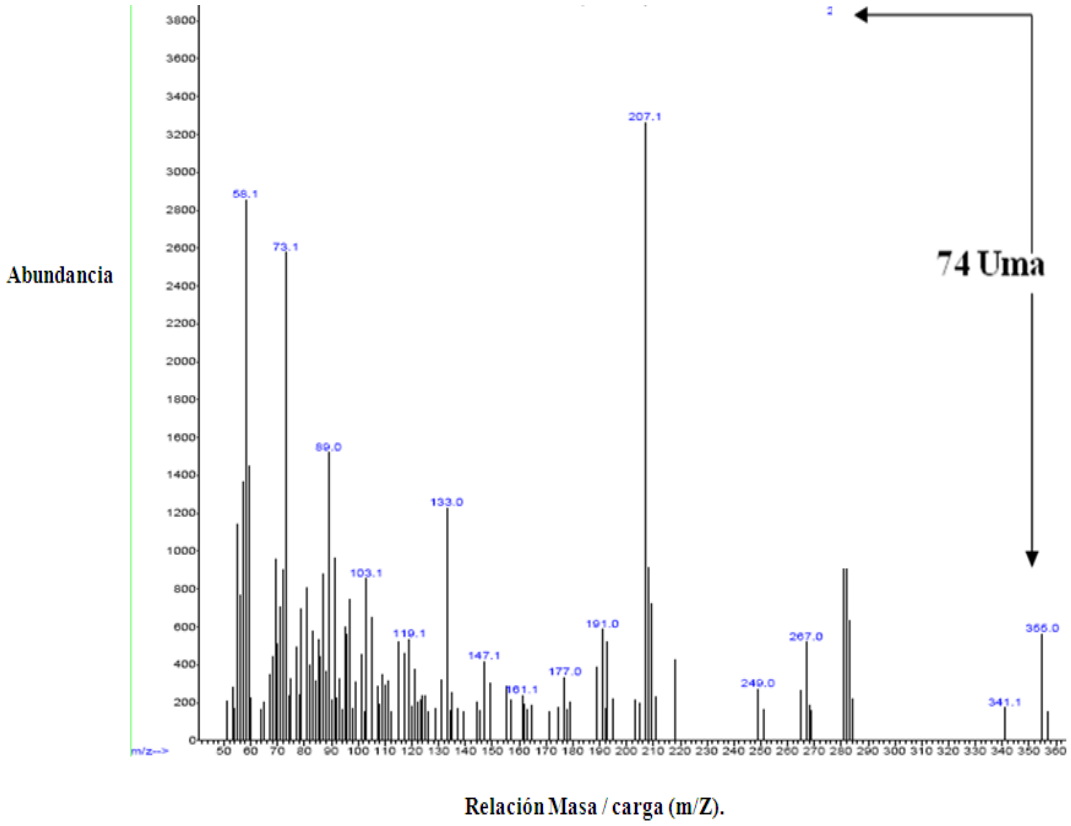


Figura 25 Fragmentograma Abundancia Vs m/z, del tiempo de retención 7.35 min

En el fragmentograma (Ver Figura 26), se encontró que el ion molecular está en la relación masa-carga m/z: 355, este valor nos da la masa molecular del compuesto, nos está indicando que debe tener como mínimo 25 átomo de carbono en su estructura, son compuesto de masa molecular muy grandes que están ocluidos dentro de los asfaltenos. La diferencia de masa que hay entre el pico base y el ion molecular es de 74, lo que indica un butanol o un isómero estructural ($C_4H_{10}0$), es decir existen la presencia de oxigeno de los saturados atrapados. La presencia de Oxigeno también se

evidencio en los FTIR reralizado a los aromáticos y resinas, Podemos presumir que deben tener estos compuestos ciertas características para quedar ocluidos en los asfaltenos.

En la Tabla 8 se presentan algunos fragmentogramas de los saturados y su posible fragmento

Tabla 8 Posibles Fragmentos de los compuestos saturados presentes en los CAF

(m/z)	Posibles fragmentos
57.1	C_4H_9
58.1	$CH_3C(=O)CH_2$,
71.1	C_5H_{11}
73.1	$-(CH_3)_3$
85.1	C_6H_{13}
89	$CO_2C_3H_7$
99	C_7H_{15}
119.1	$C_6H_5C(CH_3)_2$

En la Tabla 9 se presentan los tr y las relaciones de m/z de algunos los iones moleculares obtenidos

Tabla 9 tr (min) y m/z de los iones moleculares

tr (min)	m/z
5.23	429.1
7.27	355
13.61	356
16.01	341

Los m/z obtenidos están por encima de 300, lo que ratifica que los compuesto siendo de gran masa molecular, es decir deben tener una estructura determinada para queden atrapados en los asfaltenos.

CONCLUSIONES

- ✓ El asfalteno Furrial tiene poca presencia de compuestos atrapados.
- ✓ Se evidenciaron la presencia de petroporfirinas en los asfaltenos Furrial
- ✓ Los CAF están formando por tres fracciones, las cuales son: saturados, Aromáticos, Resinas.
- ✓ La fracción predominante en los CAF son los aromáticos y este posiblemente se debe a la alta aromaticidad que tiene los AsF.
- ✓ Las Fracciones de saturados presentes en los CAF son una pequeña parte representativa del crudo Furrial.
- ✓ Los saturados atrapados son de alta masa molecular, los que nos indican que tienen ciertas condiciones para quedar ocluidos en los asfaltenos.
- ✓ Los CAF posiblemente se ubiquen en la interface de las Fracciones.

RECOMENDACIONES

- Fraccionar los CA de otros tipos de crudo.

- Realizar CG-MS a la fracción de aromáticos

- Realizar una Resonancia Magnética Nuclear (RMN^{13}C).

- Medir la masa por de todos los CAF por distintas técnicas analíticas

- Moderar la temperatura a la hora de concentrar las soluciones.

BILIOGRAFIA

-http://www.imp.mx/petroleo/

-Acevedo, S.; Ranaudo, M. A.; Escobar, G.; Gutierrez, L. B.;Gutierrez, X. Asphaltenes*:* Fundamentals and Applications; Sheu, E.Y., Mullins, O. C., Eds.; Plenum Press: NewYork, 1995; Chapter 4, p131.

-Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M. y Rizzo, A. Fuel, 77:853. (1998).

-Acevedo, S. (2001). "Peso Molecular, Solubilidad y propiedades coloidales de los Asfaltenos". Revista de la Sociedad Venezolana de Quimica. Vol. 24 Nº3. Pag. 33-43.

-Acevedo, S.; Escobar, O.; Echeverria, L.; Gutiérrez, L y Méndez B. Energy Fuels, 18:305-311. (2004).

-Acevedo, S.; Labrador, H..; Echeverría, L y Rodríguez, P. Energy Fuels,18, 1757-1763.(2004).

-Acevedo, S.; Castro, A.; Negrin, J. G.; Ferna´ndez, A.; Escobar, G.;Piscitelli, V.; Delolme, F.; Dessalces, G. Relations between asphaltene structure and their physical and chemical properties. The rosary type structure. Energy Fuels **2007**, 21, 2165–2175.

-Alayon M. (2004) "asfáltenos ocurrencia y floculación "Cuaderno FIRP 5369- PP Universidad de los andes pág. 8-12.

-Ali, M.A. and M.R. Islam, The effect of asphaltene precipitation on carbonate rock permeability: An experimental and numerical approach. in SPE Annual Technical Meeting and Exhibition. 1997. San Antonio, Texas.

-Almarza, R. (1998). "El Furrial". Código Geologico de Venezuela. PDVSA consultado el 29/05/2011 en http://www.pdvsa.com/lexico/camposp/cp051.htm

-Andersen, S. I.; Speight, J. G. Journal of Petroleum Science and Engineering 1999, *22*, 53-66.

-Andersen, S. I.; Speight, J. G. Petroleum Science and Technology 2001, *19*, 1-34

-Andrews, A. B.; Guerra, R. E.; Mullins, O. C.; Sen, P. N. J. Phys. Chem. A 2006, 110 (26), 8093–8097.

-Aske, N.; Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis, Doctoral work rise, Norwegian University of Science and Technology,Trondheim, 2002.

-Aske, N.; Kallevik, H.; Sjöblom, J. Energy & Fuels 2001, *15*, 1304-1312.

-Aurdal, T.; Hjermstad, H. P.; Rønningsen, H. P.; Førdedal, H. Annual Report Saga Petroleum - Statoil. Research Co-operation on Asphaltenes , 1998, pp 100.

-Castillo, J. Fernández, A.; Ranaudo, M. y Acevedo, S. pet. Sci. Technol, 19:79-110 (2001).

-Davila A.,"Floulacion de Asfaltenos parte III" Tesis de pregrado, Universidad de los Andes, 1997.

-De Boer, R.B., K. Leerlooyer, M.R.P. Eigner, and A.R.D. Van Bergen, Screening of Crude Oils for Asphaltene Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors. Society of Petroleum Engineers, 1992: p. 259-270.

-Dickie J.y Yen T. (1967)."Macrostructures of the asphaltic fractions by various intrumental methodos" Chemistry Vol.39, N 14.Pag. 1847-1852.

-Durand, E; Clemancey, M.; Lancelin, J. M.; Verstraete, J.; Espinat, D.; Quoineaud, A. A. Energy Fuels 2008, 22 (4), 2604–2610.

- Escobedo, J.; Mansoori, G. A. *SPE* Production & Facilities 1995, *10*, 115-118.

-Eslava G., "Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfalténicos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos". Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, pp. 10– 20, México, 2000.

-Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Y.; Akhmetov, B. R. Fuel 2006, 85, 1465–1472.

-Ghosh, A. K.; Bagchi, S. Fluorimetric study of electron donoracceptor complex formation of asphaltene with *o*- and *p*-chloranil. Energy Fuels **2008**, *22*, 1845–1850.

-Grizzle, P. L.; Sablotny, D. M. Analytical Chemistry 1986, *58*, 2389-2396

-Groenzin, H.; Mullins, O. C. Energy & Fuels 2000, *14*, 677-684.

-Gutierrez, L.;Ranaudo, M.; Méndez. Y Acevedo, S. Energy Fuels, 15(3) : 624-628 (2001).

-Hammami, A.; Phelps, C. H.; Monger-McClure, T.; Little, T. M. Energy & Fuels 2000, *14*,14-18.

-Harald, I.; Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability. Trondheim, 2002.

-Harvey, W y Huessein, A. Eng Chem. Res 39. P.p. 2916-2924. (2000).

-Hirschberg, A., L.N.J. DeJong, B.A. Schipper, and J.G. Meijer, Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. Soc. Pet. Eng. J., 1984. **24**(3): p. 283-293.

-Joshi, N. B.; Mullins, O. C.; Jamaluddin, A.; Creek, J.; McFadden, J. Energy & Fuels 2001, *15*, 979-986.

-Kilpatrick, P. K.; Spiecker, P. M. In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology; Sjöblom, J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2001, pp 707-728.

-Labrador, H. Tesis Doctoral. UCV Facultad de Ciencias. (2004).

-Lee, R. F. Spill Science and Technology Bulletin 1999, *5*, 117-126

-Leon, O.; Rogel, E.; Espidel, J.; Torres, G. Energy Fuels 2000, 14, 6–10.

-Leontaritis, K. J.; Mansoori, G. A. , Richardson, Texas 1987; SPE International Symposium on Oilfield Chemistry.

-Leontaritis, K. J. , Oklahoma City, Oklahoma, March 13-14 1989; SPE Production Operations Symposium; 599-613.

-Leontaritis, K. J. , Houston, Texas, 18-21 February 1997; SPE International Symposium onOilfield Chemistry; 421-440.

-Mansoori, G. A. Journal of Petroleum Science and Engineering 1997, *17*, 101-111.

-Mansoori A., Journal of Petroleum Science and Engineering, 17 (2001), 101.

-Mitchell, D. y Speight J.Fuel (1973)." The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents". Vol. 52 Pág. 149-152.

-Musser, B. J.; Kilpatrick, P. K. Energy & Fuels 1998, *12*, 715-725

-Nellensteyn, F. J.; Roodenburg, N. M. *Chem.-Z.* **1930**, *545*, 819.Nellensteyn, F. J. Chem. Weekbl. **1931**, *28*, 31

-Nellensteyn, F. J. Chem Weekblad 1939, *36*, 362.

-Nielsen, B. B.; Svrcek, W. Y.; Mehrotra, A. K. Industrial & Engineering Chemistry Research1994, *33*, 1324-1330.

-Norinaga, K.; Wargardalam, V. J.; Takasugi, S.; Iino, M.;Matsukawa, S. Energy Fuels 2001, 15 (5), 1317–1318.

-Oliensis, G.L.: "A Qualitative Test for Determining the Degreee of Heterogeneity of Asphalts," ASTM, Proc. of the 36th Ann. Meeting, Chicago, 26-20 Jun. 1933, Vol. 33,

Part II, 715-728.

-Peramanu, S.; Singh, C.; Agrawala, M.; Yarranton, H. W. Energy & Fuels 2001, *15*, 910-917.

-Pfeiffer , J.P. y Saal, R.N.J. (1939). "Asphaltic Bitumen as coloid System" .Journal of Physical chemistry Vol. 44 Pag. 139 -149.

-Pfeiffer, J. P.; Saal, R. N. Physical Chemistry 1940, *44*, 139-149.

-Pineda, G. y Mesta, A.M. (2001)."Asfáltenos de petróleo. Problemas generada y mecanismo de biodegradación posibles" Rev. Latinoamérica de microbiología. Vol. 43, N3 pág. 143-150.

-Qin X., Wan P., Sepehrnoori K., Pope G., Ind. Eng. Chem.Res., 39 (2000), 2644.

Rogel, E.; Leon, O.; Torres, G.; Espidel, J. *Fuel* 2000, *79*, 1389-1394.

-Ronningsen, H. P.; Skjevrak, I. Energy & Fuels 1990, *4*, 608-626.

Sato, S.; Takanohashi, T.; Tanaka, R. Energy Fuels 2005, 19, 1991–1994.

-Schneider, M. H.; Andrews, A. B.; Mitra-Kirtley, S.; Mullins,
O. C. Energy Fuels 2007, 21 (5), 2875–2882.

-Sheu, E. Y.; Storm, D. A. Asphaltenes: Fundamentals andApplications; Sheu, E. Y., Mullins, O. C., Eds.; Plenum Press: NewYork, 1995; Chapter 1, p 1.

- Sheu, E. Y.; Mullins, O. C. Asphaltenes : Fundamentals and Applications; Plenum Press:New York, 1995.

-Sheu, E. Y. *Energy & Fuels* 2002, *16*, 74-82

-Strausz, O. P.; Peng, P.; Murgich, J. Energy Fuels 2002, 16, 809– 822.

-Speigh J. G.; Mitchell D. L.; Fuel, 52 (1973) ,165.

-Speight,J. y Moschopedis (1979). "Adveances in chemistry series 195; Chemistry of Asphaltenes". American Chemical Society. Pag. 3.

-Speight, J. G.; Moschopedis, S. Chemistry of Asphaltenes; Bunger,J. W., Li, N. C., Eds.; Advances in Chemistry Series, 195. AmericanChemical Society: Washngton, DC, 1981; Chapter 1, p 1.

-Speight J., "Caracterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues," Symposium International, pp. 32 – 41, Éditions Technip, Paris, 1984.

-Speight, J.G., The chemistry and technology of petroleum. 1999, New York.: Marcel Dekker.

-Spiecker, P. M. Ph. D. thesis, North Carolina State University, Raleigh, 2001

-Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Lown, E. Energy Fuels **1999**,13, 228-247

-Tanaka, R.; Sato, S.; Takanohashi, T.; Hunt, J. E.; Winans, R. E. Energy Fuels 2004, 18, 1405–1413

-Thiyagarajan, P.; Hunt, J. E.; Winans, R. E.; Anderson, K. B.; Miller, T. Energy & Fuels1995, *9*, 829.

-Wang, J. Ph. D. Thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, 2000.

-Wiehe, I.A., R.J. Kennedy, and G. Dickakian, Fouling of Nearly Incompatible Oils. in Symposium on Heavy Oil and Resid Compatibility and Stability. Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 221st National Meeting, American Chemical Society. 2001. San Diego, CA

APENDICE A

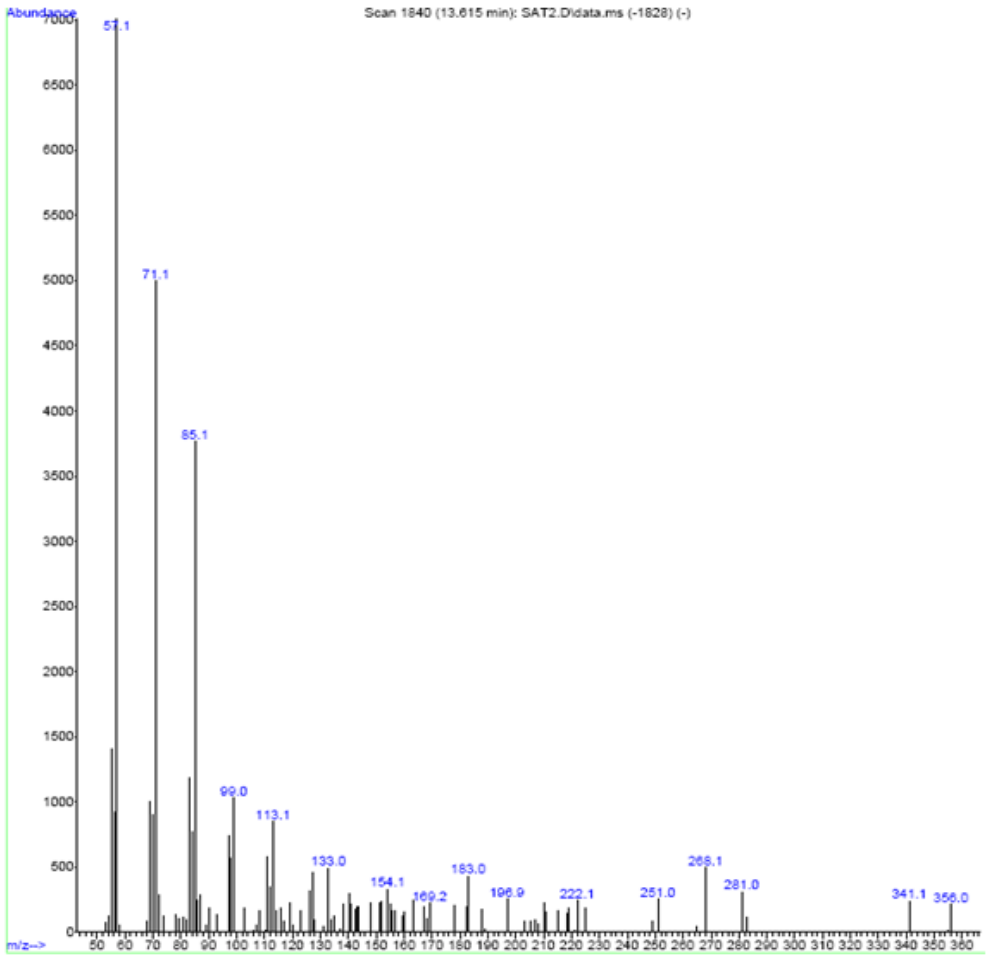


Figura 1-A Fragmentograma del tiempo de retención 13.61 min

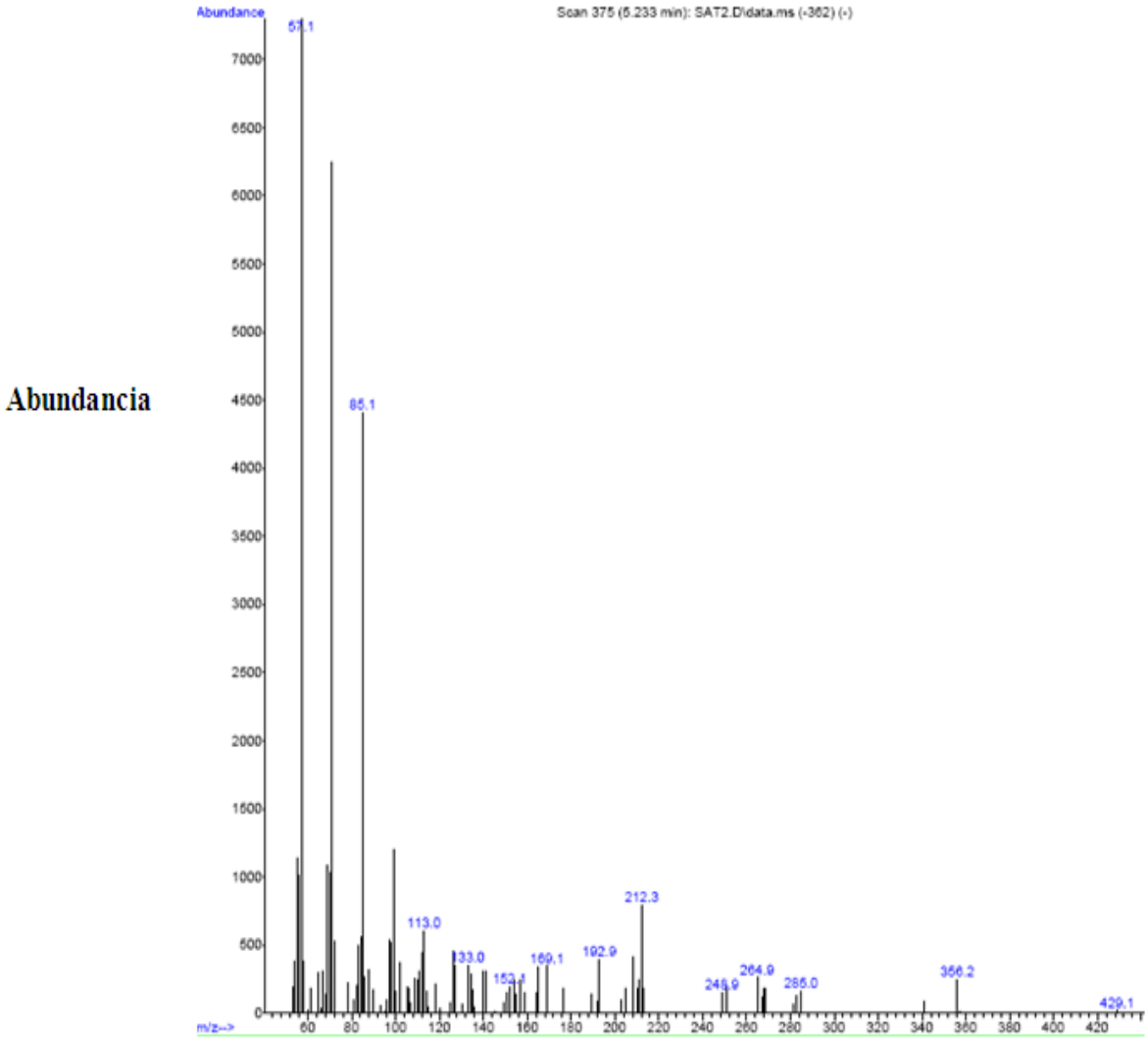
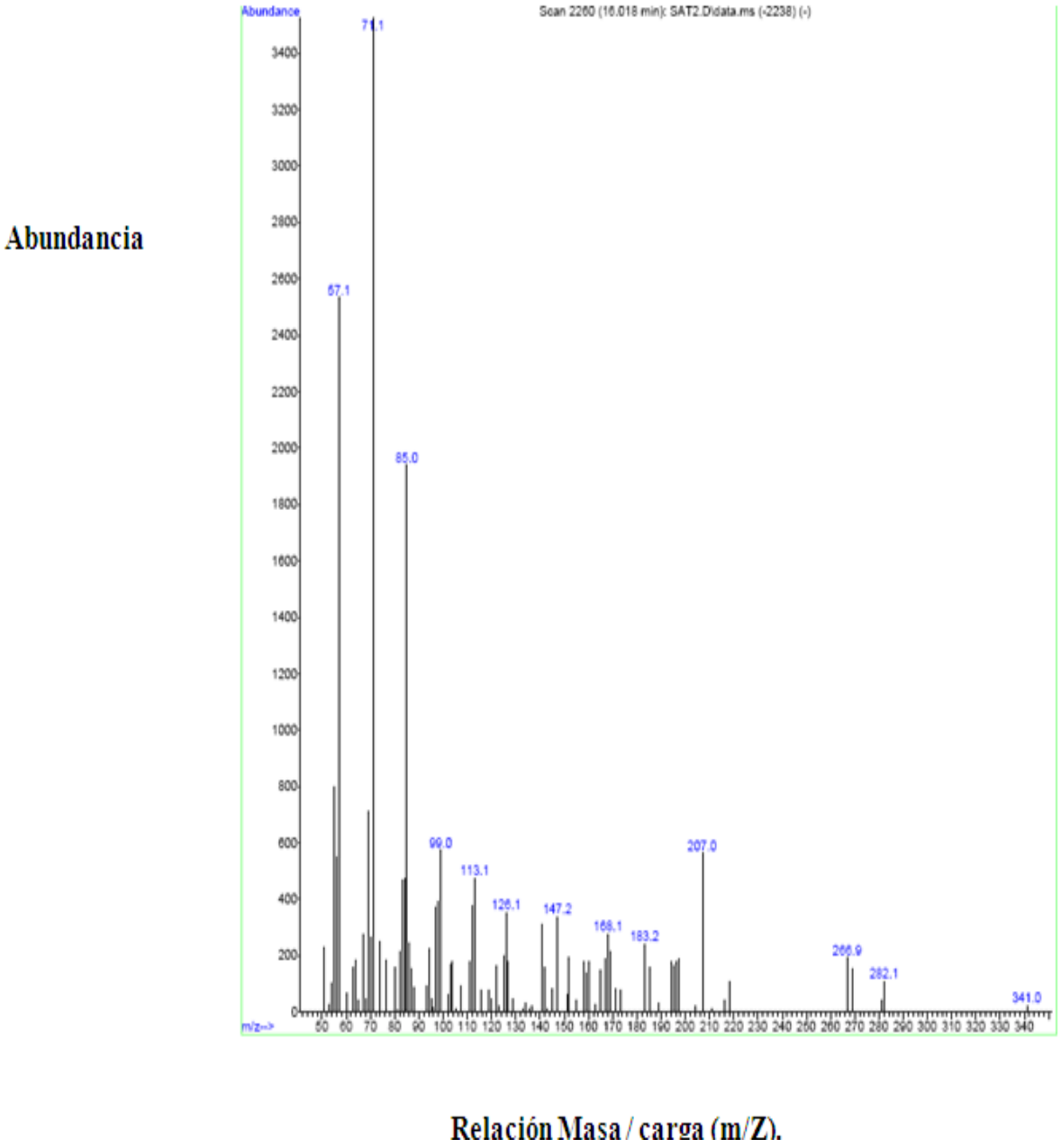


Figura 2-A Fragmentograma del tiempo de retención 5.23 min



Relación Masa / carga (m/Z).

Figura 3-A Fragmentograma del tiempo de retención 16.08 min

APENDICE B

CALCULOS TÍPICOS

1. Porcentaje (m/v) de los asfaltenos presentes en el crudo Furrial.

Ec. 1

Donde;

% *m*/*v* = Porcentaje masa-volumen de los asfaltenos Furrial.

$m_{asfaltenos}$ = Masa obtenida de los asfaltenos de crudo Furrial (g).

V_{Crudo} = Volumen de crudo empleado (mL).

De acuerdo con la (Ec. 1) y sustituyendo los valores de la (Tabla C.1), se tiene:

2. Preparación de las soluciones patrón de p-nitrofenolato de sodio para la elaboración de una curva de calibración.

2.1. Masa de PNF empleada para preparar 1L de solución madre de 100 mg/L de PNF en NaOH al 5%.

Ec. 2

Donde;

m_{sto} = Masa del soluto (g).

C = Concentración de la solución madre (mg/L)

V_{sol} = Volumen de disolvente (L).

Para una solución de 1L y dicha concentración, se tiene:

2.2. Volúmenes calculados para la preparación de las soluciones patrones de p-nitrofenolato a distinta concentración (1 a 5 mg/L).

Ec. 3

Donde;

$V_{Sol\text{-}madre}$ = Volumen de la solución madre (mL).

$C_{Sol\text{-}madre}$ = Concentración de la solución madre (mL).

$V_{Sol\text{-}patrón}$ = Volumen de la solución patrón (mL).

$C_{Sol\text{-}patrón}$ = Concentración de la solución patrón (mL).

Para una solución de 50 mL de volumen y 1 mg/L de concentración, se tiene:

Este cálculo se realizo para todas las soluciones patrones y las mismas se encuentran reportadas en la (Tabla C.2).

2.3. Concentración remanente de PNF en las fracciones de CAF.

Graficando los valores de absorbancia obtenidos vs concentración de PNF se obtuvo la (Figura 19), y aplicando mínimos cuadrados, se obtiene la ecuación de una recta;

Ec. 4

Despejando *x* se obtiene loa ecuación:

Ec. 5

Donde: *y* = absorbancia de la disolución problema de PNF en NaOH

x = la concentración de PNF remanente (mg/L)

Sustituyendo los valores de absorbancia de las muestras extraídas de PNF en los CAF, los cuales se encuentran presentes en la (Tabla C.3), se obtiene así la concentración remanente de PNF de cada muestra; por ejemplo, se tiene:

Las concentraciones remanentes de PNF obtenidas se muestran en la (Tabla C.4); se efectuó un promedio de la concentración para cada fracción CAF, obtenida con su respectiva desviación estándar, mostradas también en dicha Tabla;

Ec. 6

Ec. 7

Para la fracción A_1, se tiene;

3. Porcentaje (m/m) de los CAF obtenidas mediante el método de PNF.

El cálculo del porcentaje m/m de los CAF, se realizó por medio de la ecuación:

Ec. 8

Donde:

%*CAF* = Porcentaje masa/masa de la fracción CAF_1 o $cCAF_2$.

M_{CAF} = Masa en (g) obtenida de la fracción CAF

m_T = Masa total en (g) de las fracciones ($m_{A1} + m_{A2}$ + CAF).

De acuerdo con la (Ec. 8) y sustituyendo los valores de la (Tabla C.5), se tiene:

---

4. Porcentaje de pérdida de los asfaltenos Furrial y sus fracciones A_1 y A_2, consecuencia del proceso de extracción.

El cálculo del porcentaje (m/m) de perdida, se efectuó mediante la ecuación:

Ec. 9

Donde:

%*P* = porcentaje de perdida (m/m)

m_i = Masa inicial empleada en la extracción (g).

m_f = Masa final obtenida después del proceso de extracción (g).

De acuerdo con la (Ec. 9) y sustituyendo los valores de la (Tabla C.6), para la extracción del asfalteno Furrial, se tiene:

APENDICE C

TABLAS

Tabla C.1. Cantidad de asfaltenos obtenida en la precipitación del crudo Furrial con n-hexano.

V_{Crudo} (V ± 1) mL	$V_{n\text{-}hexano}$ (V ± 50) mL	$m_{asfaltenos}$ (m ± 0,0001)g
125	3800	5,4144

Tabla C.2. Valores de absorbancia obtenidos para la elaboración de la curva de calibración de p-nitrofenolato de Sodio.

$V_{sol\text{-}madre}$ (V ± 0,05) mL	$C_{sol\text{-}patrón}$ (C ± 0,5) mg/L	Absorbancia (402 nm) (A ± 0,00001) nm
0,00	0,0	0,00000
0,50	1,0	0,15681
1,00	2,0	0,27594
1,50	3,0	0,41100
2,00	4,0	0,44682
2,50	5,0	0,67743

Tabla C.3. Valores de absorbancia obtenidos a partir de las extracciones de p-nitrofenolato de sodio en el fraccionamiento.

Fracción	**Absorbancia a 402 nm (A ± 0,00001)**
CAF	0.0423

Tabla C.4. Valores de concentración obtenidos luego de las extracciones de p-nitrofenolato de sodio

Muestra	**Concentración (ppm)**
Fenolato de sodio	0.2237

Tabla C.5. Cantidad de compuestos atrapados (CA) obtenidas por el método de PNF.

$m_{asf\text{-}fraccionado}$ (m±0,0001) g	**m_{CA} (m ± 0,0001) g**
4,1482	0,2158

Tabla C.6. Cantidad de asfaltenos empleados y obtenidos en el proceso de extracción.

Muestra	**$m_{inicial}$ (m ± 0,0001) g**	**m_{final} (m ± 0,0001) g**
Asfalteno	0,5038	0,3613