

10561



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
COORDINACIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

UNA APROXIMACIÓN A LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE ASFALTENOS SEPARADOS DE ACEITES CRUDOS MEXICANOS

LIBRO DE TESIS
AUTOR: J. A. GARCÍA MARTÍNEZ

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

M A E S T R O E N C I E N C I A S

(FISICOQUÍMICA, MÉTODOS Y METROLOGÍA)

P R E S E N T A

Q. JORGE ALBERTO GARCÍA MARTÍNEZ

DIRECTORES:

DR. EDUARDO BUENOSTRO GONZÁLEZ

DR. RENÉ MIRANDA RUVALCABA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES-Cuautitlán
Presente.**

Por medio de este conducto nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada **“UNA APROXIMACIÓN A LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE ASFALTENOS SEPARADOS DE ACEITES CRUDOS MEXICANOS”** que presenta el alumno **JORGE ALBERTO GARCÍA MARTÍNEZ** con número de cuenta **99813165** y número de expediente **100991042** para obtener el grado de **Maestro en Fisicoquímica (Métodos y Metrología)**. Consideramos que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

**Atentamente
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”**

_____ a _____ de _____ del _____.

NOMBRE DE LOS SINODALES

Presidente: **DR. ROBERTO SALCEDO PINTOS**

Vocal: **DR. CARLOS LIRA GALEANA**

Secretario: **DRA. EUGENIA CORVERA POIRÉ**

Eugenia Corvera Poiré

Primer Suplente: **DR. HÉCTOR DOMINGUEZ CASTRO**

Segundo Suplente: **DR. JOSÉ GUILLERMO PENIERES CARRILLO**

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo brindado para la realización de los estudios de maestría.

Al Q. Lino Conroy Paz por las facilidades que me concedió para la asistencia a los cursos de maestría y por permitirme combinar mis actividades laborales con el trabajo que culminó en esta tesis.

Al Dr. Carlos Lira Galeana por el soporte y la beca que me otorgó a través del proyecto FIES R.00077 durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Eduardo Buenrostro González por su valiosa dirección en la realización de esta tesis. Sobre todo, por su apoyo y confianza.

Al Dr. René Miranda Ruvalcaba por aceptar la codirección de esta tesis.

A la Dra. Yosadara Ruiz Morales por compartir su conocimiento y experiencia en el campo de las estructuras moleculares de asfaltenos, así como por los cálculos que realizó para determinar la emisión de fluorescencia teórica de los modelos moleculares de los asfaltenos estudiados en este trabajo.

A los miembros del Jurado que revisó la tesis, cuyos comentarios enriquecieron el contenido de la misma.

A mis compañeros del Laboratorio Central del Instituto Mexicano del Petróleo: Marcela Ruiz, Jorge Cedillo, Victoria Aguilar, María Teresa López y María Antonieta Pérez, quienes contribuyeron al desarrollo de este trabajo con algunos de los análisis que se emplearon en la caracterización de los asfaltenos estudiados. Asimismo, a Humberto Luna por su asesoría en algunas de las herramientas de cómputo empleadas en la escritura de la tesis.

A mis padres: Elda y Moisés

A la tenacidad

ÍNDICE

GLOSARIO	III
RESUMEN	VIII
ABSTRACT	IX
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Planteamiento del Problema	3
1.2. Hipótesis	3
1.3. Objetivos	4
1.3.1. Objetivo general	4
1.3.2. Objetivos particulares	4
Referencias	5
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	6
2.1. Petróleo	6
2.2. Asfaltenos	8
2.2.1. Molécula promedio de asfaltenos	11
2.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Bencenoides	17
2.4. Teoría del Sexteto Resonante de Clar	26
2.5. Metodologías para la Caracterización de Asfaltenos	34
Referencias	39
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	42
3.1. Resonancia Magnética Nuclear	42
3.1.1. Características de un espectro de RMN	42
3.1.2. Aspectos cuantitativos de la RMN	43
3.1.3. Transferencia de polarización	45
3.1.4. Experimento DEPT	45
3.2. Emisión de Fluorescencia	47
3.2.1. Banda 0-0	47
3.2.2. Brecha HOMO-LUMO	49
3.3. Espectroscopía Infrarroja	51

3.4. Osmometría de Presión de Vapor	53
3.5. Espectroscopía de Absorción Atómica	54
3.6. Gravedad API	54
3.7. Análisis SARA	55
3.8. Análisis Elemental	55
Referencias	56
CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL	57
4.1. Aislamiento de Asfaltenos	57
4.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	58
4.3. Espectroscopía de Emisión de Fluorescencia	58
4.4. Espectroscopía de Infrarrojo	59
4.5. Determinación de Peso Molecular	59
4.6. Espectroscopía de Absorción Atómica	59
4.7. Determinación de la Gravedad API	59
4.8. Análisis SARA	60
4.9. Análisis Elemental	60
4.10. Disolventes y Reactivos	60
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
5.1. Características de los Aceites Crudos Maya y Puerto Ceiba	61
5.2. Características de los Asfaltenos Maya y Puerto Ceiba	61
5.3. Molécula Promedio de los Asfaltenos Maya y Puerto Ceiba	73
5.3.1. Núcleo aromático	73
5.3.2. Sustituyentes alquilo	83
5.4. Unidad Estructural de los Asfaltenos Maya y Puerto Ceiba	86
5.4.1. Construcción de las unidades estructurales de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba	90
Referencias	110
CONCLUSIONES	113
APÉNDICE A	115
APÉNDICE B	117

GLOSARIO

A_A^a, A_A^b	Anillos aromáticos.
AAC	Acetilacetato de cromo
A_{AF}	Anillos aromáticos fusionados en HAPBs.
A_{NFA}^a, A_{NFA}^b	Anillos nafténicos fusionados a anillos aromáticos.
API	Instituto Americano del Petróleo.
$^{\circ}API$	Grados API.
c	Velocidad de la luz.
C_A^a, C_A^b, C_A^c	Carbono aromático.
C_{AAr}^a, C_{AAr}^b	Carbono aromático sustituido por carbono aromático.
C_{ABN}^a, C_{ABN}^b	Carbono aromático benzonafténico.
C_{ACAl}^a, C_{ACAl}^b	Carbono aromático enlazado a cadenas alquílicas.
C_{AFO}^a, C_{AFO}^b	Carbono aromático sustituido por funciones oxigenadas diferentes de OH.
C_{AH}^a, C_{AH}^b	Carbono aromático protonado.
$C_{AInt}^a, C_{AInt}^b, C_{AInt}^c$	Carbono aromático interno.
C_{AMe}^a, C_{AMe}^b	Carbono aromático sustituido por metilo.
C_{AN}^a, C_{AN}^b	Carbono aromático cuaternario unido a nitrógeno piridínico.
C_{AO}^a, C_{AO}^b	Carbono aromático unido a funciones oxigenadas.
C_{AOH}^a, C_{AOH}^b	Carbono aromático unido a hidroxilo.
CAP	Compuesto aromático policíclico.
$C_{AP3}^a, C_{AP3}^b, C_{AP3}^c$	Carbono aromático periférico con conectividad de tres.
C_{ASAl}^a, C_{ASAl}^b	Carbono aromático unido a sustituyente alquilo.
C_{AST}^a, C_{AST}^b	Carbono aromático cuaternario enlazado a azufre tiofénico.
$C_{Asust}^a, C_{Asust}^b, C_{Asust}^c$	Carbono aromático sustituible.
CET	Cromatografía de exclusión por tamaño.

^a en la molécula promedio de asfaltenos.

^b en la unidad estructural de asfaltenos.

^c en HAPBs.

$\text{CH}_{2,r}^a, \text{CH}_{2,r}^b$	Carbono metínico con un punto de ramificación situado, al menos, a tres enlaces a partir de un punto terminal.
$\text{CH}_{2,\alpha,ar}^a, \text{CH}_{2,\alpha,ar}^b$	Metileno en posición α a un anillo aromático.
$\text{CH}_{2,\alpha,ter}^a, \text{CH}_{2,\alpha,ter}^b$	Metileno en posición α al metilo en el extremo de una cadena alquílica.
$\text{CH}_{2,\beta,ar}^a, \text{CH}_{2,\beta,ar}^b$	Metileno en posición β a un anillo aromático.
$\text{CH}_{2,\beta,ter}^a, \text{CH}_{2,\beta,ter}^b$	Metileno en posición β al metilo en el extremo de una cadena alquílica.
$\text{CH}_{2,\gamma}^a, \text{CH}_{2,\gamma}^b$	Metileno interno en posición γ , y más lejano, a un anillo aromático y al extremo de una cadena alquílica con seis o más átomos de carbono.
$\text{CH}_3,CA^a, \text{CH}_3,CA^b$	Metilo unido a un anillo aromático.
$\text{CH}_3,r^a, \text{CH}_3,r^b$	Metilo ramificado en cadenas alquílicas.
$\text{CH}_3,ter^a, \text{CH}_3,ter^b$	Metilo terminal en cadenas alquílicas.
CIN	Conversión interna.
CIS	Cruzamiento intersistema.
C_N^a, C_N^b	Carbono nafténico.
C_P^a, C_P^b	Carbono parafínico.
CPG	Cromatografía de permeación en gel.
C_S^a, C_S^b	Carbono saturado.
C_t^a, C_t^b	Número total de átomos de carbono.
C_Y^a, C_Y^b, C_Y^c	Carbono aromático compartido por tres anillos aromáticos.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Espectro de ^{13}C desacoplado de protones.
^{13}C DII	Espectro de ^{13}C obtenido con desacoplamiento intermitente inverso.
Da	Dalton = 1.6606×10^{-24} g.
DEPT	Incremento en la sensibilidad sin distorsión por transferencia de polarización.
DII	Desacoplamiento intermitente inverso.
DRX	Difracción de rayos X.

d_s	Número neto de desconexiones y/o conexiones entre líneas internas en HAPBs.
EF	Emisión de fluorescencia.
EM	Espectrometría de masas.
eV	Electrón volt.
f_a	Factor de aromaticidad.
FIMS	Espectrometría de masas de ionización de campo.
G	Número de unidades estructurales por molécula promedio.
h	Constante de Planck.
H_A^a, H_A^b, H_A^c	Hidrógeno aromático.
H_{A+OH}^a	Hidrógeno aromático + hidrógeno fenólico.
HAP	Hidrocarburo aromático policíclico.
HAPB	Hidrocarburo aromático policíclico bencenoide.
H/C	Relación atómica hidrógeno/carbono.
H-L	HOMO-LUMO.
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía.
H_S^a, H_S^b	Hidrógeno saturado.
H_t^a, H_t^b	Número total de átomos de hidrógeno.
Hz	Hertz.
H_α^a, H_α^b	Hidrógeno unido a carbono saturado en posición α con respecto a un anillo aromático.
H_β^a, H_β^b	Hidrógeno unido a carbono metílico en posición, β y a carbonos metínicos y metilénicos saturados en posición β , o más lejanos, a un anillo aromático.
H_γ^a, H_γ^b	Hidrógeno unido a carbono metílico en posición γ , y más lejano, a un anillo aromático.
IC	Índice coloidal.
I_{CA}	Integración de la región aromática en el espectro de ^{13}C DII.
I_{CS}	Integración de la región saturada en el espectro de ^{13}C DII.
IR	Infrarrojo.
J	Constante de acoplamiento.
LDMS	Espectrometría de masas por desorción de láser.

LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía.
M	Peso molecular promedio.
M_{UE}	Peso de la unidad estructural.
N/C	Relación atómica nitrógeno/carbono.
n_{cal}	Longitud promedio de las cadenas alquílicas.
NICS	Desplazamiento químico independiente de núcleo.
nm	Nanómetro.
NOE	Efecto nuclear de Overhauser.
n_{sal}	Número promedio de átomos de carbono por sustituyente alquilo.
N_t^a, N_t^b	Número total de átomos de nitrógeno.
O/C	Relación atómica oxígeno/carbono.
OH^a, OH^b	Hidroxilo fenólico.
OPV	Osmometría de presión de vapor.
O_t^a, O_t^b	Número total de átomos de oxígeno.
PMP	Parámetros moleculares promedio.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.
PUE	Parámetros de la unidad estructural.
q	Número total de enlaces C-C σ , en HAPBs.
q_I	Número de enlaces C-C σ , internos, en HAPBs.
q_P	Número de enlaces C-C σ , periféricos, en HAPBs.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de ¹ H.
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C.
RV	Relajación vibracional.
S_{Al}^a, S_{Al}^b	Sustituyente alquilo.
SARA	Saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos.
SAXS	Dispersión de rayos X en ángulo pequeño.
S/C	Relación atómica azufre/carbono.
S_t^a, S_t^b	Número total de átomos de azufre.
S_{TIO}^a, S_{TIO}^b	Azufre de tipo tiofénico.

STM	Microscopía de barrido de tunelaje.
S_R	Sexteto resonante.
S_{UL}^a, S_{UL}^b	Azufre de tipo sulfuro.
$S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$	Estados de singulete.
TMS	Tetrametilsilano.
T_1	Tiempo de relajación espín-red.
$T_0, T_1, T_2, \dots, T_n$	Estados de triplete.
UE	Unidad estructural.
UV	Ultravioleta.
UV-VIS	Ultravioleta-visible.
XANES	Espectroscopía de absorción de rayos X de borde cercano.
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
δ	Delta; escala de desplazamiento químico.
ϕ	Índice de condensación.
γ	Relación magnetogírica.
λ	Longitud de onda.
λ_{0-0}	Longitud de onda de la radiación correspondiente a la banda 0-0 en el espectro de emisión de fluorescencia.
ν	Frecuencia.
σ	Grado de sustitución aromática.
ΔE	Diferencia de energía.
ΔE_{H-L}	Brecha o diferencia de energía HOMO-LUMO.
ΔV	Diferencia de voltaje.
%C	Por ciento en peso de carbono.
%H	Por ciento en peso de hidrógeno.
%N	Por ciento en peso de nitrógeno.
%O	Por ciento en peso de oxígeno.
%S	Por ciento en peso de azufre.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron los asfaltenos separados de dos aceites crudos mexicanos con el propósito de establecer su estructura molecular y determinar la relación que existe entre sus características estructurales y su tendencia a precipitar durante los procesos de producción y refinación de petróleo. Uno de los aceites es estable, sin problema de precipitación de material asfáltico, mientras que el otro es inestable y presenta el problema de la precipitación. La caracterización estructural de los asfaltenos se llevó a cabo mediante análisis elemental, osmometría de presión de vapor (OPV) así como por espectroscopía de infrarrojo (IR), de emisión de fluorescencia (EF) y de resonancia magnética nuclear (RMN). Los parámetros moleculares promedio (PMP) y los parámetros de la unidad estructural (PUE) de los asfaltenos fueron obtenidos mediante la combinación de datos espectrales de RMN de ^1H y ^{13}C , peso molecular promedio (M) y análisis elemental. La unidad estructural se consideró como la unidad aromática más simple que se encuentra libre de asociaciones moleculares en los asfaltenos. Con base en esta información, se propusieron y compararon los correspondientes modelos de la unidad estructural (UE) de cada uno de los asfaltenos. La estructura carbonada σ del núcleo aromático de las unidades estructurales se estableció considerando los elementos topológicos implícitos en las fórmulas moleculares de hidrocarburos aromáticos policíclicos bencenoides (HAPBs). La distribución de la densidad electrónica π en el núcleo aromático se efectuó de acuerdo a una regla empírica recientemente enunciada, llamada regla Y, la cual permite establecer la ubicación de los sextetos resonantes en HAPBs. Las estructuras se validaron por comparación de su EF teórica calculada con el espectro experimental de EF de los asfaltenos. El buen acuerdo encontrado entre ellos permite considerar a las estructuras propuestas como modelos confiables de los asfaltenos. Los modelos moleculares indican que los asfaltenos estudiados difieren en ciertas características estructurales que pueden relacionarse con su comportamiento en la depositación. Las diferencias principales de los asfaltenos obtenidos del aceite crudo inestable, en comparación con los separados del aceite estable, son: menor relación atómica H/C, mayor aromaticidad y condensación del núcleo aromático, así como un mayor número de anillos aromáticos fusionados.

ABSTRACT

Asphaltenes separated from two Mexican crude oils that have different behavior during recovery and processing operations were studied at the molecular level. This was done with the purpose of establishing their molecular structure as well as determining the relationship between structure and precipitation behavior. One of the oils is unstable and presents a problem related to the precipitation of asphaltenic material in the oil field, while the other is stable, free of the above mentioned trouble. The detailed characterization of both types of asphaltenes was performed with the aid of nuclear magnetic resonance (NMR), infrared and fluorescence emission (FE) spectroscopies as well as elemental analysis and vapor pressure osmometry (VPO). The average molecular parameters and those of the structural unit of the asphaltenes were obtained by using a combination of NMR techniques, average molecular weight and elemental analysis. The structural unit was considered as the most simple aromatic unit in asphaltenes, which is free of molecular associations. From this information the models of the structural unit of the asphaltenes were proposed and compared. The σ -carbon backbone of the aromatic core of the structural units was defined by taking into account the topological elements of the benzenoid polycyclic aromatic hydrocarbons (BPAHs). The distribution of the π electronic density in the aromatic core was obtained according to a recently proposed empirical rule, called *Y*-rule, which allows one to determine the localization of resonant sextets in HAPBs. The structures were validated by comparing their theoretical FE with the experimentally measured FE spectra of the asphaltenes. The good agreement between the FE spectra allows one to consider the proposed structures as reliable molecular models of the asphaltenes. The results indicate that the asphaltenes are different from certain structural characteristics and that these differences may have influence in their behavior related to deposition. The asphaltenes obtained from the unstable crude oil have lower H/C atomic ratio, higher aromaticity and higher condensation of the aromatic sheet, as well as a larger number of aromatic rings than the asphaltenes separated from the stable oil.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La tendencia de la fracción más pesada y más polar del petróleo crudo, conocida como asfaltenos, a flocular y precipitar constituye un problema severo en la industria del petróleo ya que, además de mermar la eficiencia de los procesos, la prevención y remoción de los depósitos incrementa considerablemente el costo operacional. En los procesos de producción llegan a ocasionar una notable disminución del flujo de crudo o el taponamiento del pozo, mientras que en el caso de los procesos de refinación tienen como inconveniente su tendencia a formar coque y, debido a su alto contenido de heteroátomos y trazas de metales, a desactivar y envenenar los catalizadores. En virtud de esta problemática y a la necesidad de una explotación más eficiente de aceites crudos pesados, la caracterización de los asfaltenos de petróleo es un tema de considerable interés puesto que un conocimiento profundo de su estructura molecular es fundamental para entender sus propiedades fisicoquímicas. El conocimiento así adquirido puede desembocar en el desarrollo de procesos de explotación y conversión más eficientes del crudo y de sus residuos pesados, así como en la planeación de estrategias conducentes a eliminar o minimizar problemas de operación durante la producción, almacenamiento, transportación y procesos de refinación.

La elucidación de las características estructurales de los asfaltenos ha sido un tema de investigación apasionante que ha sido abordado durante varias décadas, utilizando numerosas técnicas analíticas. Se han propuesto diferentes modelos moleculares hipotéticos para representar los asfaltenos sin que se haya alcanzado una descripción molecular precisa de ellos [1-5]. En particular, la RMN de ^1H (RMN ^1H) y la ^{13}C (RMN ^{13}C) permiten la determinación confiable de parámetros moleculares tales como la fracción de carbón aromático, la distribución de carbonos externos e internos del núcleo aromático, el número promedio de carbonos por sustituyente alquilo y el porcentaje de sustitución del núcleo aromático. La espectroscopía de IR permite la identificación de grupos funcionales y el análisis por difracción de rayos X (DRX) proporciona información relacionada con la macroestructura [6]. Uno de los obstáculos más severos que enfrenta la elucidación estructural de los asfaltenos es la determinación de su peso molecular promedio debido principalmente a su tendencia a asociarse y a su baja volatilidad, de tal manera que los valores obtenidos por las técnicas de OPV [7], cromatografía de exclusión de tamaño (CET) [8], también conocida como cromatografía de permeación en gel (CPG), y espectrometría

de masas (EM) [9] son dependientes de las condiciones experimentales empleadas. Con base en diversas técnicas de caracterización se ha establecido que los asfaltenos son una mezcla polidispersa de compuestos poliaromáticos condensados sustituidos por cadenas alquílicas y estructuras nafténicas, con heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre como parte del sistema aromático [10]. Algunos metales como el níquel y el vanadio forman parte de la composición química de los asfaltenos.

En este estudio se emprendió una investigación a nivel de estructura molecular de los asfaltenos de los crudos Maya y Puerto Ceiba, ambos provenientes del sureste de México, con el propósito de obtener estructuras moleculares que los representen y de relacionar las características estructurales con el comportamiento de los asfaltenos en lo referente al fenómeno de la depositación. El crudo Maya, de origen marino, fue colectado en el activo KU de la Sonda de Campeche y es estable, esto es, no presenta problemas de precipitación, mientras que el Puerto Ceiba, de origen terrestre, proveniente del estado de Tabasco, es inestable, esto es, tiene tendencia a precipitar. La estructura molecular promedio representativa de los asfaltenos estudiados se construyó sistemáticamente empleando un extenso conjunto de parámetros moleculares promedio, calculados mediante una combinación de los datos obtenidos por RMN de ^1H y ^{13}C , peso molecular promedio y análisis elemental. La definición de las estructuras de carbono σ de los HAPBs que constituyen la región de anillos fusionados de los asfaltenos se realizó considerando la relación que existe entre los elementos topológicos de HAPBs [11]. La distribución de los electrones π en las estructuras carbonadas de los HAPBs se llevó a cabo con el apoyo de la regla Y [12], con el fin de obtener las estructuras resonantes más estables. Las estructuras propuestas fueron validadas mediante la verificación de que la longitud de onda (λ) de EF, asociada con la diferencia de energía entre sus orbitales frontera, calculada teóricamente [13], se encuentra presente en el espectro de EF experimental de los asfaltenos. Dichas estructuras se consideran modelos confiables de moléculas representativas de los asfaltenos estudiados y permiten explicar la diferencia en comportamiento entre éstos en cuanto a su tendencia a la precipitación en los procesos petroleros. Estos modelos moleculares se emplearán en trabajos futuros para llevar a cabo estudios de simulación molecular dirigidos a determinar propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos. Se espera que esos estudios permitan entender los mecanismos de depositación de los asfaltenos y contribuyan al desarrollo de procesos que mitiguen o eliminen los problemas causados por dicho fenómeno.

1.1. Planteamiento del Problema.

Los asfaltenos constituyen la fracción más problemática del aceite crudo ya que su tendencia a precipitar, durante los procesos de producción y refinación, tiene un impacto negativo en la industria petrolera debido a la merma que ocasiona en la eficiencia de dichos procesos y al alto costo que tienen las tareas de remediación. Las implicaciones económicas de este problema son enormes si se considera que el costo en pérdidas de producción y el gasto por limpieza de instalaciones debidos a la obstrucción de un pozo de petróleo son del orden de veinticinco a treinta millones de dólares anuales [14,15]. En otro contexto, el alto contenido de asfaltenos en los aceites pesados hace que éstos sean más difíciles de manejar y procesar que los aceites ligeros. Los crudos pesados son más viscosos y tienen mayor dificultad para fluir; por otra parte, su procesamiento requiere el uso de condiciones más severas para obtener productos destilables de alto valor económico. Para vencer las dificultades causadas por la depositación de los asfaltenos en las instalaciones petroleras y para desarrollar procesos de conversión más eficientes, se requiere tener un conocimiento profundo de su estructura molecular. Aunque durante muchos años se ha realizado un gran esfuerzo para elucidar la estructura de los asfaltenos, no se tiene, hasta el momento, su descripción molecular precisa.

1.2. Hipótesis.

El conocimiento de la estructura molecular de los asfaltenos permitirá avanzar en el entendimiento de su comportamiento. Si se considera que los datos derivados de diversas técnicas analíticas han revelado que los asfaltenos son una mezcla polidispersa de compuestos poliaromáticos condensados, con heteroátomos y sustituyentes alquilo, entonces será posible llegar a proponer buenos candidatos estructurales para representar a la fracción asfáltica del petróleo tomando en cuenta, tanto la relación existente entre los elementos topológicos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos bencenoides, así como ciertas consideraciones con respecto a la distribución de electrones π en la estructura carbonada de dichos compuestos.

1.3. Objetivos.

1.3.1. Objetivo general. Establecer una estructura molecular promedio de dos asfaltenos mexicanos que presentan distinto comportamiento con relación al fenómeno de depositación en los procesos petroleros.

1.3.2. Objetivos particulares:

- Desarrollar una metodología, basada en un trabajo detallado de resonancia magnética nuclear, con auxilio de otras técnicas analíticas, para establecer las características estructurales de los asfaltenos de los aceites Maya y Puerto Ceiba, poniendo énfasis en la determinación de los diferentes tipos de carbono aromático que permiten definir con precisión la estructura de su región de anillos fusionados.
- Construir sistemáticamente modelos moleculares representativos de los asfaltenos estudiados con base en el conocimiento de los elementos estructurales de los HAPBs y en la adecuada distribución de los electrones π en las estructuras carbonadas de estos compuestos para establecer su forma resonante más estable.
- Validar la posibilidad de existencia de las estructuras propuestas.
- Relacionar los detalles estructurales de los asfaltenos con su comportamiento en los procesos petroleros.

Referencias.

1. Winniford, R. S.; Bersohn, M. *Preprints, Div. Petrol. Chem., ACS*. **1962**, *Sept*, 21-32.
2. Yen, T. F. *Energy Sources* **1974**, *1*, 447-463.
3. Schwager, I.; Farmanian, J. T.; Kwan, J. T.; Weinberg, V. A.; Yen, T. F. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 42-45.
4. Christopher, J.; Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Krishna, A.; Tyagi, B. R.; Jain, M. C.; Jain, S. K.; Bhatnagar, A. K. *Fuel* **1996**, *75*, 999-1008.
5. León, O.; Rogel, E.; Espidel, J.; Torres, G. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 6-10.
6. Shirokoff, J. W.; Siddiqui, M.N.; Ali, M. F. *Energy & Fuels* **1997**, *11*, 561-565.
7. Moschopedis, S. P.; Fryer, J. F.; Speight, J. G. *Fuel* **1976**, *55*, 227-232.
8. Speight, J. G.; Wernick, D. L.; Gould, K. A.; Overfield, R. E.; Rao, B. M. L.; Savage, D.W. *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1985**, *49*, 51-60.
9. Storm, D. A.; DeCanio, J. S.; DeTar, M.; Nero, V. P. *Fuel* **1990**, *69*, 735-738.
10. Rogel, E. *Langmuir* **2002**, *18*, 1928-1937.
11. Dias, J. R. *Polycycl. Arom. Comp.* **1994**, *4*, 87-106.
12. Ruiz-Morales, Y. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11283-11308.
13. Ruiz-Morales, Y. Comunicación Personal.
14. Shields, D. *Offshore* **2000**, *60*, 84-86.
15. Pacheco, S. J. H.; Mansoori, G. A. SPE 3896. *Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition*, Rio de Janeiro, Brazil, 30 August-3 September, 1997.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Petróleo.

La palabra petróleo, derivada del Latín: *petra* = piedra y *oleum* = aceite, significa, literalmente, aceite de piedra. El petróleo, también llamado aceite crudo, es una mezcla compleja constituida principalmente de hidrocarburos y pequeñas cantidades de otros compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno, así como trazas de constituyentes metálicos tales como vanadio, níquel, fierro y cobre. El níquel y el vanadio se han encontrado asociados a las porfirinas, las cuales son compuestos caracterizados por un núcleo tetrapirrólico. Los hidrocarburos, compuestos constituidos únicamente por carbono e hidrógeno, que se encuentran en el petróleo son clasificados como parafinas, naftenos y aromáticos. Las olefinas y los hidrocarburos acetilénicos usualmente no se encuentran en los aceites crudos. Las parafinas son hidrocarburos saturados de cadenas rectas o ramificadas, que no contienen estructuras cíclicas; los naftenos o cicloparafinas son hidrocarburos saturados con uno o más anillos, cada uno de los cuales puede tener una o más cadenas laterales parafínicas; los aromáticos son hidrocarburos que contienen uno o más núcleos aromáticos, tales como el benceno, naftaleno y fenantreno, entre otros, en los cuales puede haber sustituciones de anillos nafténicos (cicloparafínicos) y/o cadenas parafínicas. Entre los compuestos orgánicos con azufre que se han identificado en el aceite crudo están los tioles, sulfuros y derivados del tiofeno; entre los compuestos oxigenados se encuentran los ácidos carboxílicos, compuesto fenólicos, cetonas, ésteres y anhídridos, mientras que entre los compuestos nitrogenados están los derivados de la piridina, pirrol, indol y carbazol.

El petróleo es producto de la transformación, ocasionada por procesos geológicos, de la materia orgánica presente en plantas y animales que murieron hace cientos de millones de años; se halla distribuido prácticamente por todo el mundo, localizado en yacimientos terrestres y marinos. Puesto que el petróleo es el resultado de la metamorfosis de ciertos productos naturales, como resultado de cambios físicos y químicos impartidos por las condiciones prevalecientes en un sitio particular, su composición puede variar de un campo a otro y entre pozos del mismo campo. La edad geológica del yacimiento y su profundidad son otros factores que influyen en su composición [1].

Los aceites crudos se clasifican de acuerdo a diferentes criterios. Uno de ellos es el que se basa en el tipo de hidrocarburo predominante en su composición: el crudo es denominado parafínico, nafténico o aromático, dependiendo del tipo de hidrocarburo que se encuentra en una proporción mayor al 50 % [2]. Otra clasificación ampliamente usada para definir la calidad y precio del crudo en el mercado internacional es la escala de gravedad API, desarrollada por el Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute, API), la cual se expresa en grados API ($^{\circ}$ API) y depende de la gravedad específica (densidad relativa) del crudo. La gravedad API se relaciona con la gravedad específica mediante la ecuación 2.1 [3]:

$$^{\circ}\text{API} = (141.5 / \text{gravedad específica } 60^{\circ} / 60^{\circ}\text{F}) - 131.5 \quad (2.1)$$

donde gravedad específica $60^{\circ} / 60^{\circ}\text{F}$ es la proporción entre la masa de una unidad de volumen de petróleo determinada a 60°F y la masa de un volumen igual de agua determinada a 60°F [1].

En la Tabla 2.1 se encuentra la clasificación de los aceites crudos de acuerdo a este criterio [4].

Tabla 2.1. Clasificación del aceite crudo de acuerdo a la gravedad API.

Aceite Crudo	$^{\circ}$ API
Extrapesado	<10.0
Pesado	10.0-22.3
Mediano	22.3-31.1
Ligero	>31.1

Con el propósito de simplificar el estudio del crudo y contar con un esquema estándar que permita caracterizarlo, éste se considera compuesto por cuatro fracciones constituidas por diferentes clases de compuestos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Estos tipos de compuestos se encuentran presentes en el petróleo en una gran variedad de tipos estructurales con diferente polaridad y peso molecular, interaccionando de tal manera que forman un sistema coloidal, de acuerdo con el modelo propuesto por Pfeiffer y Saal [5]. En este modelo (Figura 2.1), los asfaltenos, compuestos de alto peso molecular, alta polaridad y carácter predominantemente aromático, se encuentran rodeados por resinas adsorbidas en su superficie, formando así micelas cuyo núcleo son los asfaltenos. Las resinas, sustancias menos aromáticas que los asfaltenos y de polaridad semejante a la de ellos, actúan como agentes peptizantes

permitiendo una transición gradual y continua entre el núcleo asfáltico y los constituyentes aromáticos y saturados, de tal manera que no existe una interfase bien definida. Así, el petróleo es un sistema complejo, en el cual cada fracción interactúa con las otras para mantener la estabilidad del petróleo.

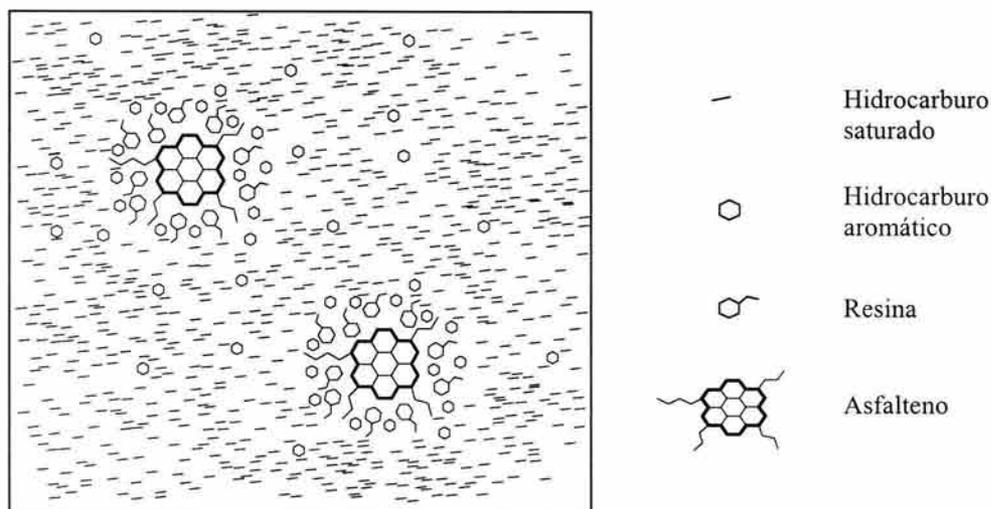


Figura 2.1. Modelo coloidal del petróleo [5].

2.2 Asfaltenos.

La palabra asfalteno fue propuesta por Boussingault, en 1837, para describir al sólido soluble en esencia de trementina e insoluble en alcohol, obtenido como residuo de la destilación de un asfalto.

Dado que es sumamente difícil clasificar las fracciones constituyentes del petróleo con base en sus características estructurales o químicas, éstas se definen operacionalmente. Los asfaltenos son definidos por sus características de solubilidad y conforman la fracción del petróleo que es insoluble en disolventes no polares como nafta, éter de petróleo, *n*-pentano, *iso*-pentano y *n*-heptano. Los asfaltenos son solubles en líquidos polares tales como benceno, piridina, tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono, entre otros [1]. La definición estándar de asfaltenos aislados en el laboratorio establece que ellos constituyen la fracción del petróleo que es insoluble en *n*-heptano, o algún otro alcano ligero, y soluble en tolueno [6]. El agente precipitante que suele utilizarse es el *n*-heptano, en una proporción de al menos 30 mL por

gramo de petróleo, para obtener un asfalteno estable en cuanto a composición química [7]. De acuerdo a su definición, en los asfaltenos se concentran los componentes aromáticos del aceite crudo. Físicamente, los asfaltenos son sólidos de color café oscuro a negro, sin punto de fusión definido, que se pueden romper o pulverizar; al calentarse se hinchan y se descomponen dejando un residuo carbonáceo. La composición elemental de los asfaltenos aislados de diferentes crudos alrededor del mundo varía en intervalos muy estrechos. La relación atómica H/C se encuentra, en general, en el intervalo de 1.10-1.20. En contraste, el contenido de heteroátomos presenta variaciones apreciables; la proporción de oxígeno varía de 0.3 a 4.9 %, la de azufre, de 0.3 a 10.3 %, mientras que la de nitrógeno se encuentra entre 0.6 y 3.3 % [1]. Los asfaltenos son una mezcla polidispersa y compleja de los componentes más pesados y más polares del petróleo, en la que se encuentran sustancias con una gran variedad de estructuras y funciones químicas que originan una distribución amplia de pesos moleculares. La fuente orgánica que origina un determinado aceite determina la identidad y la proporción de los compuestos que conforman la fracción asfáltica [8].

Los asfaltenos ocasionan un gran problema en la industria petrolera debido a su tendencia a flocular y precipitar durante los procesos de producción, almacenamiento, transportación y refinación. Durante la extracción del petróleo pueden ocasionar una notable reducción en el flujo de aceite e inclusive pueden llegar a tapan las líneas de producción. En los yacimientos, los asfaltenos llegan a obstruir los poros y canales a través de los cuales el aceite fluye durante las operaciones de recuperación. En los tanques de almacenamiento son responsables de la formación de lodos. Por otra parte, cuando los crudos son procesados, los asfaltenos tienden a formar coque, a desactivar a los catalizadores y a tapan los equipos de procesamiento. Este comportamiento tiene un impacto negativo en el aspecto económico de la industria petrolera ya que causa pérdidas en la producción de aceite y eleva los costos de mantenimiento generados por la remoción de los depósitos.

El petróleo es considerado un sistema coloidal cuya fase dispersa está compuesta de asfaltenos y resinas, y donde el medio dispersante es la matriz aceitosa constituida de los saturados y aromáticos. La estabilidad del petróleo puede ser alterada por factores tales como la abundancia natural de sus diferentes fracciones y los cambios físicos o químicos de sus constituyentes; estos cambios pueden ocurrir durante las diversas etapas de producción y refinación. Así, la precipitación de los asfaltenos depende de la estabilidad del petróleo, la cual está influenciada,

entre otros factores, por la presión, la temperatura, la naturaleza y contenido de los asfaltenos, así como por las propiedades del medio dispersante [1,9].

Desde el punto de vista tecnológico, la solubilidad de los asfaltenos es la propiedad física más importante debido a que su precipitación, espontánea e indeseable, causa severas dificultades operacionales en cada etapa de procesamiento y manipulación del petróleo. Los aceites pesados tienen un alto contenido de asfaltenos y se podría creer que por ello los asfaltenos presentes en este tipo de aceites tienen más tendencia a precipitar que los que se encuentran en los aceites ligeros, con bajo contenido de ellos. Sin embargo, esto no necesariamente sucede ya que los asfaltenos son termolábiles, esto es, se alteran por efecto del calor, y los aceites ligeros frecuentemente provienen de depósitos profundos donde han estado sometidos a altas temperaturas. Debido a estas condiciones geotérmicas, las moléculas presentes en la fracción asfáltica de los aceites ligeros son fragmentadas teniendo como resultado la pérdida de las cadenas laterales y otros apéndices estructurales, lo cual conduce a un incremento en la condensación aromática y en el contenido alifático de la fracción de maltenos o petrolenos (mezcla de resinas, aromáticos y saturados); estos cambios, en conjunto, disminuyen la solubilidad de los asfaltenos. Por otra parte, en general los aceites pesados solo experimentan una exposición ligera al calor geotérmico, de tal manera que los sustituyentes alquilo asociados con los núcleos aromáticos de los componentes de los asfaltenos se encuentran intactos y el contenido relativamente alto tanto de aromáticos como de resinas en la fracción aceitosa hacen de ésta un excelente disolvente capaz de peptizar cantidades apreciables de asfaltenos [10].

Con el propósito de planear estrategias que permitan eliminar o minimizar problemas de operación causados por los asfaltenos durante los procesos de producción, almacenamiento, transportación y refinación del petróleo, es esencial caracterizarlos a nivel de estructura molecular, ya que un conocimiento profundo de su estructura química es fundamental para la comprensión de su comportamiento en los procesos petroleros. Esto ha conducido a un renovado interés en la elucidación de la estructura molecular de los asfaltenos; sin embargo, debido a que éstos son una mezcla polidispersa y compleja de compuestos, y no una sustancia pura, su elucidación estructural ha sido difícil de alcanzar. A pesar de los numerosos estudios dirigidos a determinar su estructura no se ha logrado tener una descripción molecular precisa de ellos. Los primeros estudios de caracterización estructural de asfaltenos efectuados por RMN¹H [11-13] y DRX [14,15] condujeron a la conclusión, prevaleciente en la actualidad, de que los asfaltenos son una mezcla polidispersa formada por compuestos poliaromáticos condensados con cadenas

alquílicas y anillos nafténicos como sustituyentes, que contiene heteroátomos en su estructura. La caracterización detallada de los asfaltenos, mediante el aislamiento e identificación de cada componente individual, es prácticamente imposible; cualquier intento por lograrlo sería una tarea ardua y difícil que consumiría mucho tiempo debido al gran número y variedad estructural de sus componentes. A pesar de los numerosos estudios realizados durante cerca de diez lustros en el campo de la caracterización de asfaltenos aislados de crudos de diferente origen, no se ha reportado el aislamiento de un componente individual de entre la inmensa cantidad de sustancias que conforman esta fracción del petróleo. El conocimiento que se tiene de su composición es el de las propiedades promedio de las miles de diferentes moléculas con diferente polaridad y peso molecular que lo componen. Así, la caracterización estructural de los asfaltenos es un desafío y se ha abordado en términos de una estructura promedio [8,16-23].

2.2.1. Molécula promedio de asfaltenos. El concepto de la determinación de la estructura promedio se basa en la construcción de una molécula representativa de todos los compuestos presentes en la fracción de asfaltenos mediante el empleo de parámetros moleculares promedio obtenidos por diferentes técnicas analíticas, los cuales indican la distribución estadística de los elementos estructurales de la fracción. De acuerdo con esta idea, se asume que las técnicas analíticas empleadas para generar los datos tienen igual sensibilidad a la propiedad molecular en cualquier medio ambiente de la mezcla y que, por lo tanto, los datos analíticos contenidos en los parámetros moleculares promedio representan una propiedad estructural promedio de los asfaltenos [21]. Idealmente, los modelos moleculares propuestos para asfaltenos deben incorporar, en la proporción correcta, todos los constituyentes químicos y elementales que se encuentren presentes en la matriz asfáltica [1]. El concepto de molécula promedio también proporciona un modo adecuado de comparar mezclas complejas sin tener que identificar sus componentes individuales. Se han construido modelos de moléculas promedio hipotéticas representativas de asfaltenos de diferente origen, mediante el ajuste por ensayo y error de los valores de los PMP con la molécula propuesta, aunque ésta no sea químicamente posible y tenga escasa oportunidad de existir. Algunas moléculas promedio de asfaltenos de diferente origen, publicadas en un período de cincuenta años, se muestran en la Figura 2.2 [9,12,18,19,24]. En el intento de tener estructuras que ajusten con los valores de los PMP obtenidos experimentalmente, Delpuech [25] y Rafenomanantsoa [19] propusieron mezclas de moléculas promedio semejantes atribuyendo a cada una de ellas una proporción ponderada en la mezcla. La propuesta estructural de Rafenomanantsoa para los asfaltenos Bemolanga se encuentra en la Figura 2.2d.

La carencia de un criterio unificado, a nivel internacional, para construir modelos de moléculas promedio, se manifiesta al encontrar en la literatura diferentes estructuras para asfaltenos del mismo origen como es el caso de los asfaltenos Maya (Figura 2.3) [16,17,26,27] y Athabasca (Figura 2.4) [28]. En general, las moléculas o estructuras promedio de asfaltenos reportadas en la literatura solamente son representaciones moleculares de los datos analíticos promedio correspondientes, cuya posibilidad de estar presentes en la fracción asfáltica no ha sido investigada. Para Storm [21], una verdadera molécula promedio debe ser, al menos, una de las estructuras presentes en la fracción del petróleo estudiada para poder correlacionar su estructura con las propiedades físicas y químicas de dicha fracción.

Para la construcción de la molécula promedio generalmente se utilizan los datos de RMN, análisis elemental y peso molecular. En los primeros intentos para acercarse a la estructura molecular promedio se usó únicamente la RMN¹H, la cual tiene el inconveniente de que los detalles estructurales de la estructura carbonada de la molécula son obtenidos por inferencia de los datos extraídos de los protones que se encuentran en su periferia. La limitación de los datos estructurales así obtenidos se eliminó mediante el empleo de la RMN¹³C ya que ésta permite la observación directa de la estructura de carbono y por lo tanto una identificación más confiable de estos átomos en diferentes ambientes químicos. La RMN de ¹³C permite obtener información confiable de los carbonos cuaternarios, los cuales son abundantes en los compuestos poliaromáticos condensados. Actualmente, el uso combinado de la RMN de ¹H y ¹³C permite obtener datos más precisos de los parámetros estructurales promedio.

El principal obstáculo para obtener estructuras promedio que representen a los asfaltenos ha sido la incertidumbre en relación con su peso molecular y con el número de anillos aromáticos que constituyen su región aromática polinuclear condensada. La importancia de estas características moleculares radica en el hecho de que el valor del peso molecular se utiliza en la determinación de la fórmula molecular, mientras que la definición del número y del arreglo espacial de los anillos aromáticos fusionados se encuentra asociada con la estabilidad y reactividad de los asfaltenos.

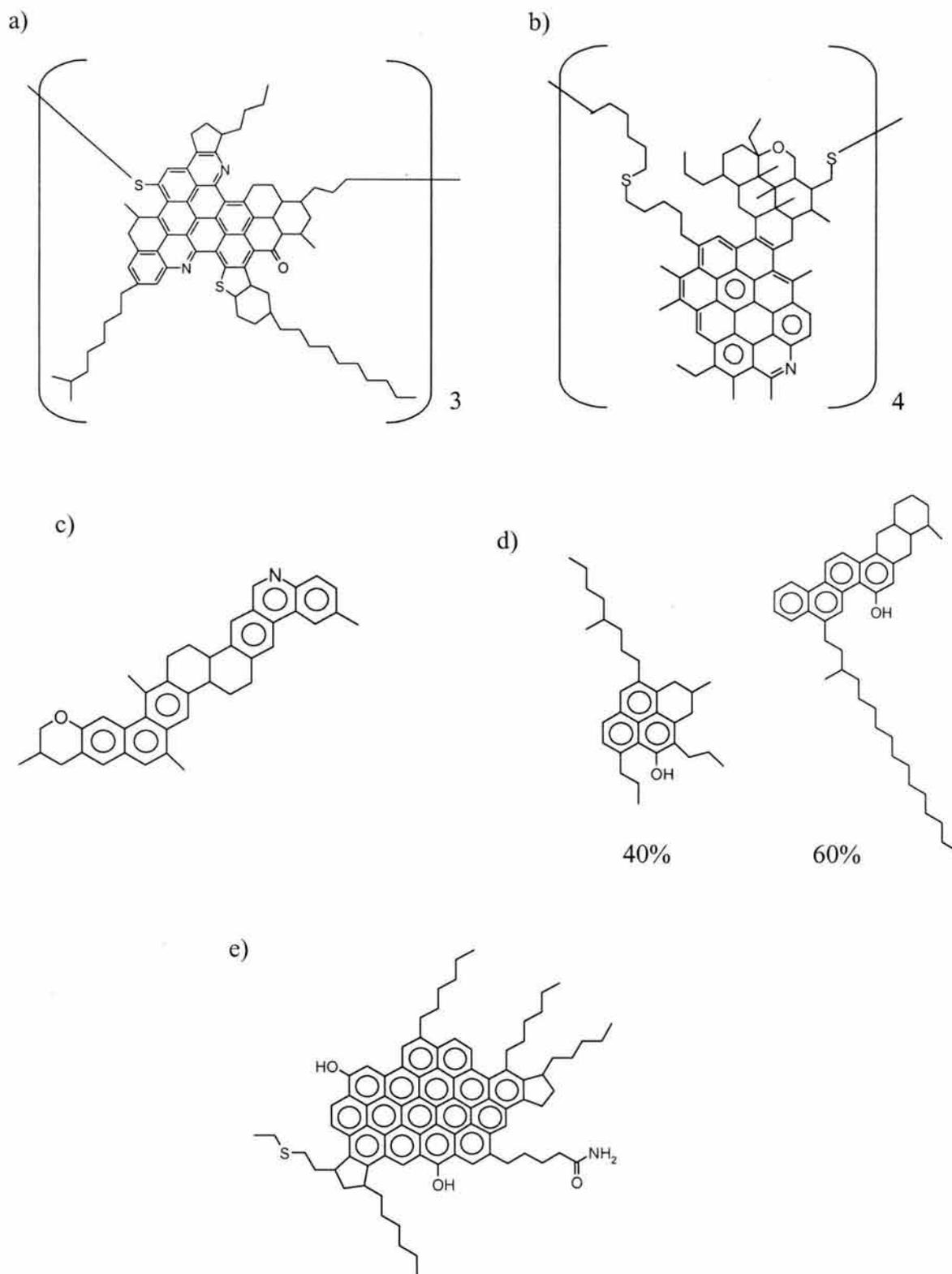


Figura 2.2. Algunos modelos de moléculas promedio de asfaltenos de diferente origen que han sido publicados en diferentes décadas por diferentes investigadores: a) Winniford, 1962, [12]; b) Yen, 1972 [24], c) Schwager, 1983 [18], d) Rafenomanantsoa, 1994 [19], e) León, 2000 [9].

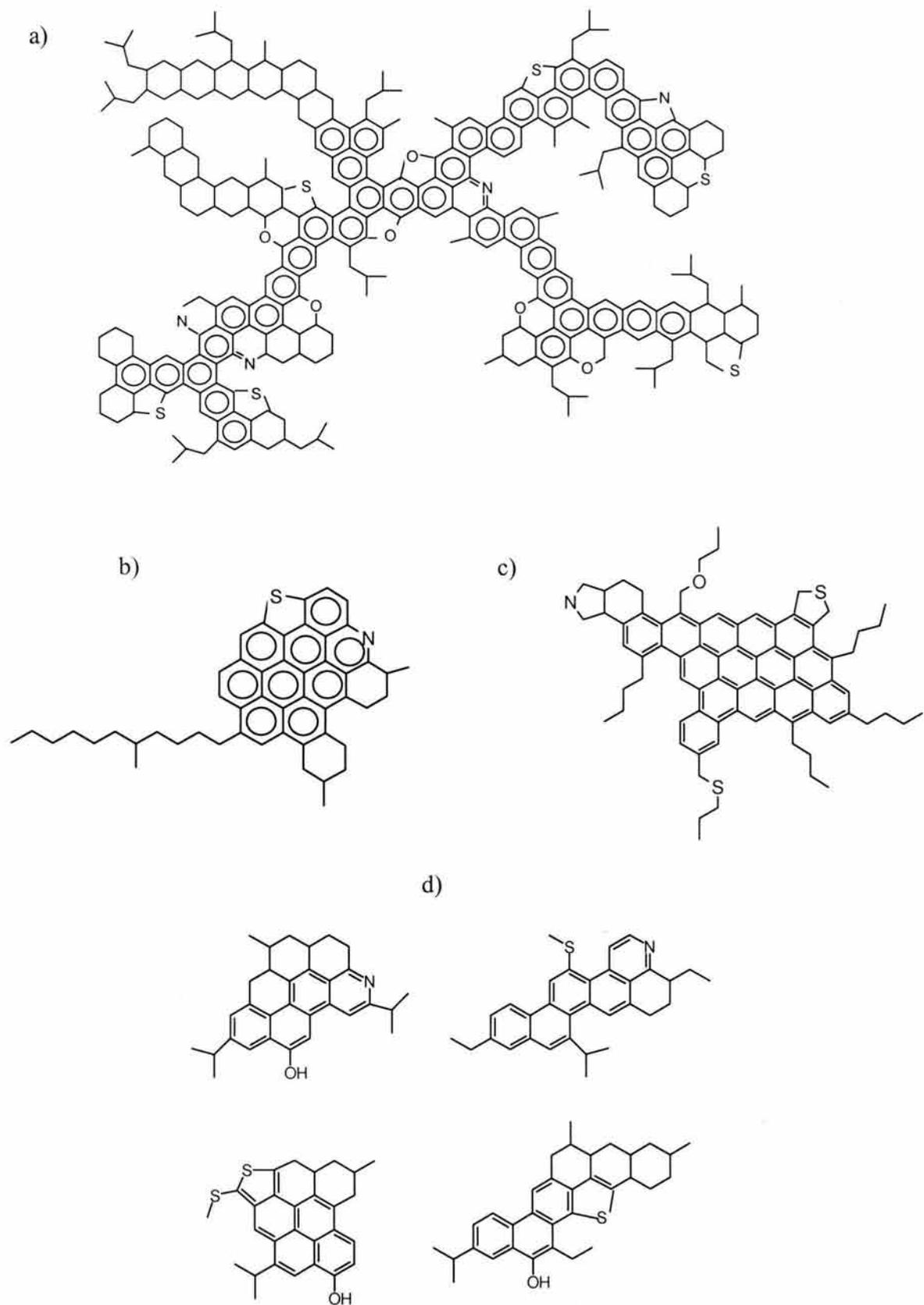


Figura 2.3. Estructuras promedio que se han propuesto para los asfaltenos Maya: a) por RMN¹H [16], b) por RMN de ¹H y ¹³C y microscopía de barrido de tunelaje (Scanning Tunneling Microscopy, STM) [17], c) por RMN de ¹H y ¹³C y DRX [26], d) por RMN ¹³C y EM [27].

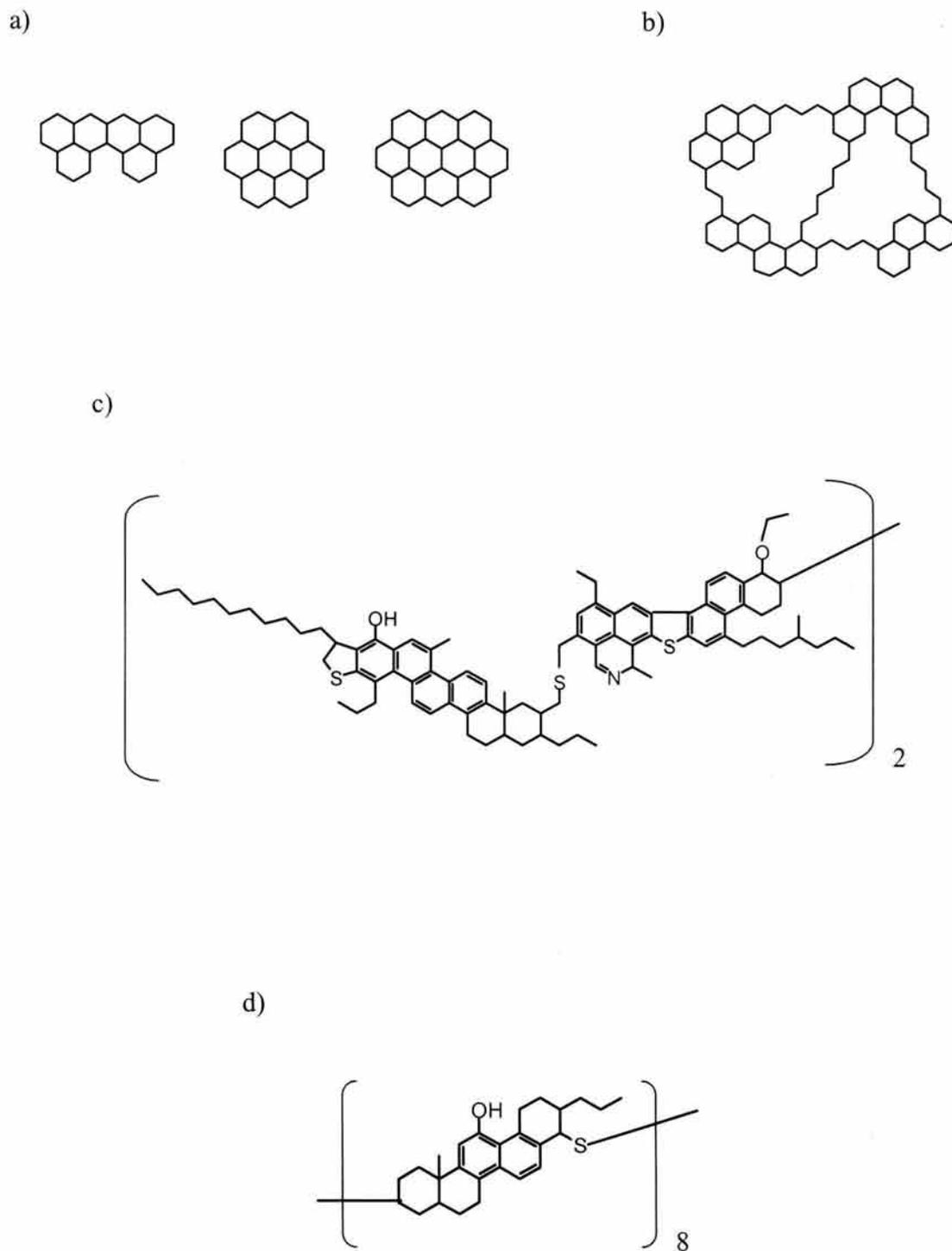


Figura 2.4. Modelos moleculares que se han propuesto para los asfaltenos Athabasca [28]: a) modelos que representan sistemas aromáticos polinucleares grandes en los que no se encuentra expresada la distribución de electrones π , b) sistemas aromáticos polinucleares pequeños y enlazados, c) sistema aromático polinuclear de tipo polímero lineal, d) sistema de tipo polímero enlazado por azufre.

La determinación del peso molecular de los asfaltenos ha sido problemática y controversial [29,30]. Los primeros experimentos efectuados con tal fin reportaron valores muy diversos, en el intervalo de 1000 a 50000 daltons (Da), dependiendo del método empleado en la determinación [15]. Las tres técnicas instrumentales que se emplean normalmente para efectuar esta determinación son: OPV, CET y EM. Los resultados obtenidos por los dos primeros métodos están influenciados por las condiciones de análisis, como son la temperatura, concentración de asfaltenos y polaridad del disolvente empleado, debido a que los asfaltenos tienden a formar agregados. El mecanismo de la agregación entre moléculas de asfaltenos no ha sido establecido de manera concluyente; sin embargo, se cree que las interacciones existentes entre los núcleos poliaromáticos de las moléculas presentes en la fracción asfáltica son la principal causa de la asociación molecular [31]. La determinación por CET se complica, además, debido a la carencia de estándares de peso molecular conocido, y con naturaleza química similar a la de los constituyentes de los asfaltenos, que puedan utilizarse como compuestos de calibración. En cuanto a la EM, los valores obtenidos son relativamente bajos, lo que hace pensar que la distribución de pesos moleculares determinada a través de esta técnica corresponde únicamente a los compuestos de bajo peso molecular que son volátiles en las condiciones de presión y temperatura en las que opera el espectrómetro de masas. Los resultados obtenidos por espectrometría de masas por ionización de campo (Field Ionization Mass Spectrometry, FIMS) y por espectrometría de masas por desorción láser (Laser Desorption Mass Spectrometry, LDMS) han sugerido que el peso molecular se encuentra alrededor de 1000 Da [32]. En general, la OPV, basada en propiedades coligativas, genera valores altos de peso molecular debido a la agregación de asfaltenos y la EM tiende a subestimarlos, en tanto que la CET produce valores intermedios. Por otra parte, el estudio de asfaltenos por depolarización de fluorescencia efectuado por Groenzin y Mullins [33] ubica el peso molecular de asfaltenos en el intervalo de 500-1000 Da.

En cuanto al número de anillos aromáticos que conforman la región aromática policondensada de los asfaltenos, existen reportes en la literatura que señalan que el número de ellos va desde cuatro hasta setenta y que pueden encontrarse distribuidos en dos o más sistemas aromáticos unidos por enlaces alquilo o sulfuro [8,13,20,21,23]. Strausz [34] publicó una estructura promedio, para los asfaltenos Alberta, con diecisiete sistemas aromáticos los cuales contienen desde uno hasta doce anillos aromáticos. Estudios por RMN [22], dispersión de rayos X en ángulo pequeño (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) [35], espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) y de fluorescencia [36,37] sugieren que el número promedio de anillos fusionados en la región aromática de los asfaltenos es menor de diez. Ralston [38] indicó, con base en estudios de

emisión de fluorescencia, que la región de anillos fusionados en los asfaltenos puede contener uno o dos sistemas aromáticos con un número de cuatro a diez anillos cada uno. Groenzin y Mullins [33] publicaron que el diámetro de una molécula promedio de asfaltenos, considerando su eje más largo, se encuentra entre 12 y 24 Å. Por otra parte, el empleo de STM, por Zajac [17], señaló que la dimensión más larga del núcleo poliaromático en asfaltenos se encuentra en el intervalo de 8.5-12.3 Å.

Ruiz-Morales [39] tomó en cuenta las consideraciones de tamaño, peso e intervalo de emisión de fluorescencia experimental de los asfaltenos que se han publicado recientemente, así como sus propios hallazgos que relacionan la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (highest occupied molecular orbital, HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) de HAPBs con la estructura y tamaño molecular de éstos, y determinó que la región de anillos fusionados en asfaltenos solo puede contener de cinco a diez anillos aromáticos. Adicionalmente, enunció la llamada regla *Y*, la cual es una regla cualitativa empírica, dirigida a determinar el número de sextetos resonantes y la localización más probable de éstos en HAPBs y en la región de anillos fusionados en asfaltenos.

Esta información, en conjunto con la determinación de ciertos parámetros moleculares estructuralmente significativos que se relacionan con los HAPBs, permite proponer candidatos de moléculas promedio confiables para los asfaltenos, es decir, moléculas que tengan una alta probabilidad de encontrarse en la fracción asfáltica del petróleo.

2.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Bencenoides.

Un hidrocarburo aromático policíclico bencenoide, también llamado areno, es un hidrocarburo aromático policíclico (HAP) constituido por anillos bencenoides [40]. El término bencenoide es usado exclusivamente para denotar anillos hexagonales fusionados [41]. Los sistemas policíclicos fusionados o condensados tienen dos átomos de carbono adyacentes comunes a dos anillos, como en el naftaleno. Una clasificación general de hidrocarburos aromáticos, dada por Balaban [42], de acuerdo al número y disposición de sus anillos se encuentra en la Figura 2.5.

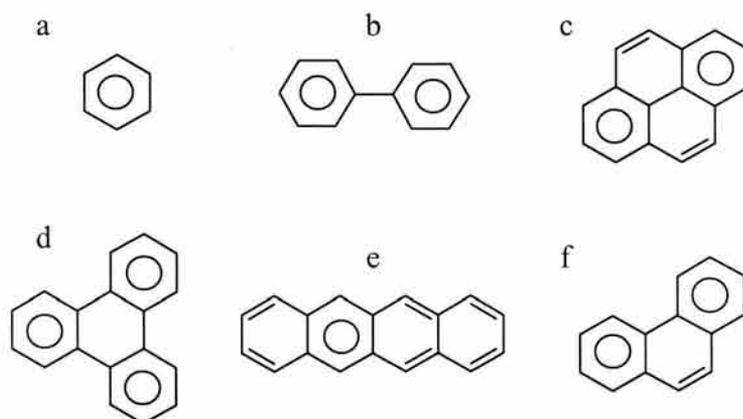
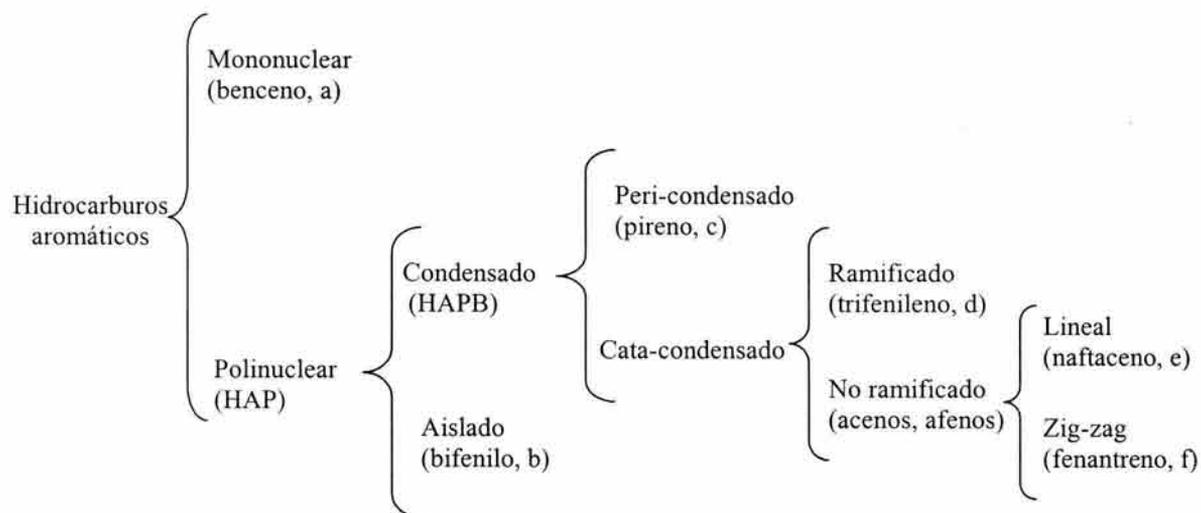


Figura 2.5. Clasificación de hidrocarburos aromáticos y algunos ejemplos de los diferentes tipos de ellos.

El arreglo que forman los enlaces entre los átomos que constituyen una estructura molecular es llamada topología molecular y describe la conectividad entre los átomos de las moléculas [43,44]. Las gráficas de la estructura carbonada de HAPBs son denominadas gráficas polihex, sistemas polihex [40] o gráficas moleculares [43]. Dias definió el término gráfica molecular para denotar a la estructura de carbono, unida exclusivamente por enlaces σ , correspondiente a un hidrocarburo con dobles enlaces múltiples completamente conjugado. En la gráfica molecular se omiten los átomos de carbono e hidrógeno, los enlaces C-H y los enlaces π . Cada vértice representa un átomo de carbono aromático (C_A) asociado con un orbital π y cada línea o arista está relacionada a un enlace C-C σ [43].

La gráfica molecular bencenoide que representa a una estructura de carbono σ tiene únicamente vértices de grado dos y de grado tres. Los vértices de grado dos o de segundo grado son aquellos en los que convergen dos líneas o enlaces y corresponden a los átomos de carbono sustituibles (C_{Asust}) en un HAPB e indican el número de átomos de hidrógeno aromático (H_A) en el mismo. Los vértices de grado tres o de tercer grado son los que se encuentran en la convergencia de tres líneas y representan a los carbonos aromáticos internos (C_{AInt}) del HAPB. Los vértices de tercer grado que son comunes a dos anillos corresponden a los carbonos periféricos con conectividad de tres (C_{AP3}). Los vértices de tercer grado limitados por tres anillos, esto es, los vértices compartidos por tres anillos corresponden a los carbonos internos con una conectividad de tres [43]; estos carbonos son llamados carbonos Y (C_Y) debido a que se encuentran en el centro de lo que parece una letra Y [39]. Una línea es interna (q_I) cuando es común a dos anillos, y es periférica (q_P) cuando pertenece a un solo hexágono.

Los elementos topológicos de los HAPBs [45] se ilustran con la gráfica molecular del benzo[*a*]pireno ($C_{20}H_{12}$), mostrada en la Figura 2.6a. Los vértices 1-12 son de segundo grado y representan el número de H_A . Los vértices 13-20 son de tercer grado; los que se encuentran denotados por los números 13, 15, 16 y 18-20 son de tipo C_{AP3} , mientras que los vértices 14 y 17 son C_Y . Los vértices 1-20 representan el número total de C_A . En la Figura 2.6b las líneas internas se muestran en líneas gruesas, mientras que las líneas periféricas son indicadas como líneas delgadas. El término d_s , acuñado por Dias [45], se encuentra relacionado con las líneas internas de HAPBs e indica el número neto de desconexiones (números enteros positivos 1, 2, 3, ...) y/o conexiones (números enteros negativos -1, -2, -3, ...) asociados con la separación o unión entre esas líneas (enlaces), respectivamente, mientras que el número de vértices (átomos de carbono) permanece constante. El número de conexiones puede interpretarse como el número de anillos formados por las líneas internas. La Figura 2.6b ilustra lo que se conoce como una red discontinua de líneas internas con una sola desconexión.

El concepto de conexiones y desconexiones entre líneas internas en los HAPBs puede aclararse si se considera a la estructura de carbono del isooctano, mostrado en la Figura 2.7a, como una red continua de líneas internas en un HAPB. La Figura 2.7b ilustra el caso en que dicha estructura experimenta una sola desconexión, en este caso entre los vértices 2 y 3, y $d_s = 1$. Cuando experimenta una conexión simple o ciclización (Figura 2.7c), como la mostrada entre los

vértices 5 y 7, $ds = -1$. En la Figura 2.8 se muestran ejemplos de HAPBs con diferentes valores de d_s [46].

Las definiciones de los elementos topológicos de HAPBs y sus relaciones matemáticas [45] se encuentran en la Tabla 2.2.

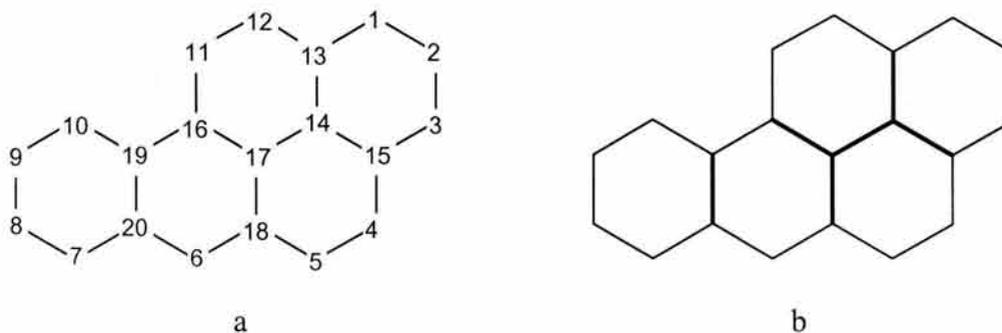


Figura 2.6. a) Gráfica molecular del benzo[*a*]pireno y b) sus líneas internas. C_{Asust} , 1-12; C_{AP3} , 13,15,16,18-20; C_Y , 14 y 17.

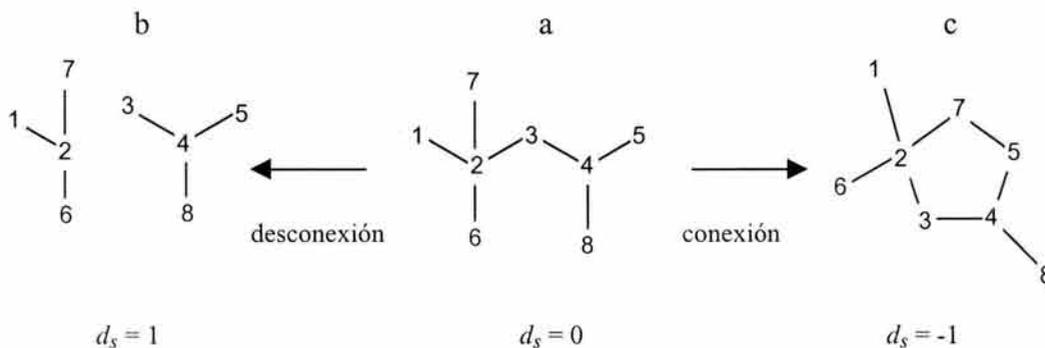


Figura 2.7. Estructura carbonada del isooctano y ejemplos de posibles conexiones y desconexiones entre sus enlaces.

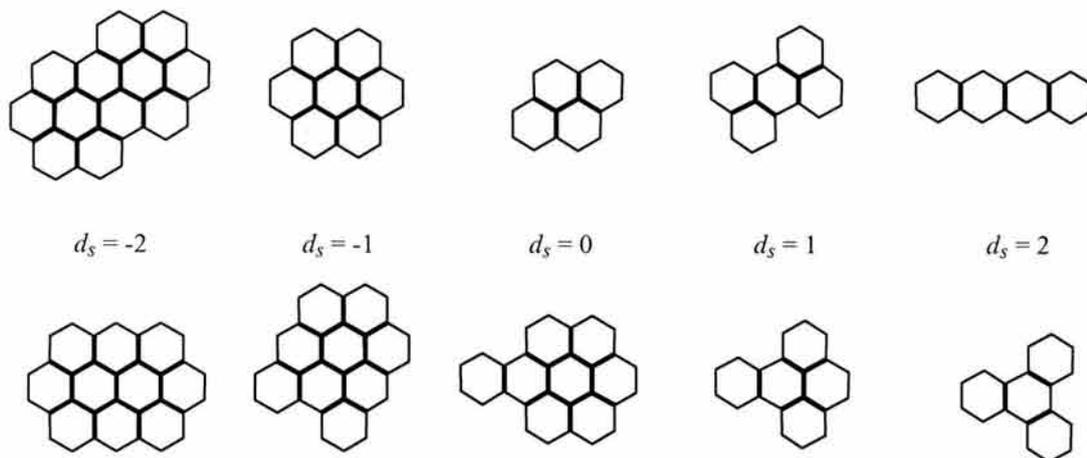


Figura 2.8. Gráficas moleculares de HAPBs en las que se indica el número neto de desconexiones y conexiones entre sus líneas internas, las cuales están representadas en líneas gruesas.

Tabla 2.2. Definición de términos, símbolos y ecuaciones relacionadas con los elementos topológicos de HAPBs.

Término	Símbolo	Ecuación
Número de anillos aromáticos fusionados	A_{AF}	$A_{AF} = (C_A + 2 - H_A) / 2$
Número de carbonos periféricos con conectividad de tres	C_{AP3}	$C_{AP3} = H_A - 6$
Número de carbonos internos	C_{AInt}	$C_{AInt} = C_A - H_A = q_I + 1 + d_s$
Número total de enlaces C-C σ	q	$q = (3C_A - H_A) / 2$
Número de enlaces C-C σ , periféricos	q_P	$q_P = 2H_A - 6$
Número de enlaces C-C σ , internos	q_I	$q_I = q - q_P$
Número neto de desconexiones y conexiones entre líneas internas	d_s	$d_s = C_{AP3} - A_{AF}$
Número de carbonos Y	C_Y	$C_Y = A_{AF} - 2 - d_s$
Número total de átomos de carbono	C_A	$C_A = C_{AP3} + C_Y + H_A$
Número total de átomos de hidrógeno	H_A	$H_A = C_A - C_{AInt}$

Existen cuatro tipos de unidades CH en el perímetro de los HAPBs [41,43], definidas como unidades solo (un CH aislado), η_1 ; unidades dúo (dos CHs adyacentes), η_2 ; unidades trío (tres CHs adyacentes), η_3 , y unidades cuarto (cuatro CHs adyacentes), η_4 . Los HAPBs poseen dos clases de curvatura de perímetro características: cóncava y convexa. Una región cóncava es una sección del perímetro de un HAPB con 0, 1 ó más unidades solo, enlazadas por regiones bahía; si

esta característica no se cumple se tiene una región convexa. Una sección del perímetro cóncavo que no tiene unidades CH se conoce como región bahía y es denotada por η_0 . Dos regiones bahía adyacentes forman una región cueva y tres bahías adyacentes definen una región fiordo. Estas características topológicas se muestran esquemáticamente en la Figura 2.9.

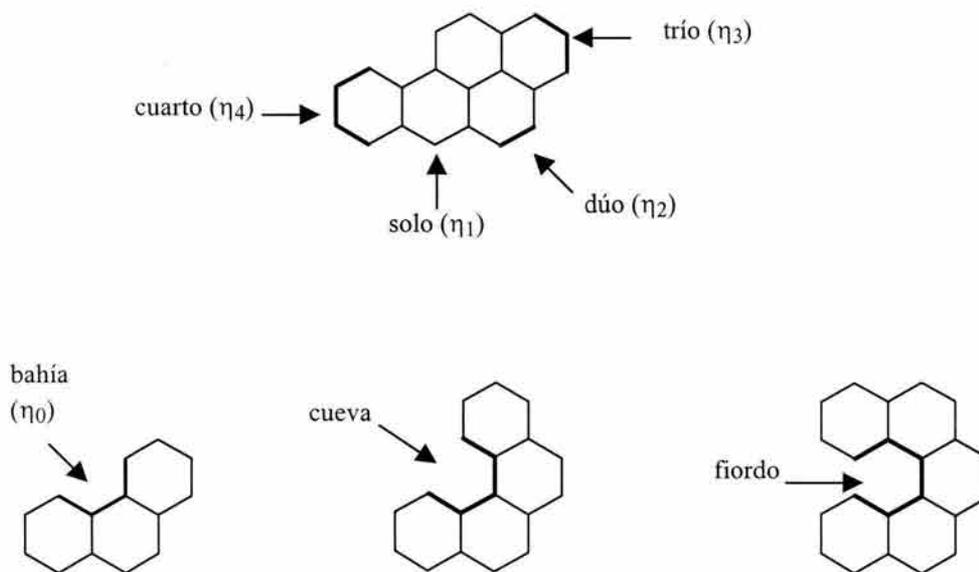


Figura 2.9. Gráficas moleculares de HAPBs en las que se muestran tanto las clases de unidades CH que pueden estar presentes como los tipos de regiones encontradas en su perímetro cóncavo .

Dias desarrolló una tabla periódica de las fórmulas [43,45] de HAPBs (Tabla 2.3) basada en el hecho de que todas las gráficas moleculares de anillos hexagonales fusionados que tienen únicamente vértices de segundo y tercer grado presentan la relación numérica $C_Y + d_s = A_{AF} - 2$. La tabla es un arreglo bidimensional de fórmulas moleculares de HAPBs ordenadas de acuerdo a los parámetros C_Y y d_s ; comprende únicamente a los HAPBs con número par de carbono e hidrógeno. Cada compuesto en una columna particular tiene el mismo valor d_s , y cada compuesto en la misma fila tiene el mismo valor C_Y . Los compuestos que se encuentran en la misma columna, con el mismo valor d_s , pertenecen a la misma serie columna, mientras que los miembros en la misma fila, con el mismo valor C_Y , pertenecen a la misma serie fila. Por ejemplo, todos los isómeros con las fórmulas $C_{16}H_{10}$ y $C_{20}H_{12}$ tienen el mismo valor de $C_Y = 2$; análogamente, todos los isómeros con las fórmulas $C_{20}H_{12}$ y $C_{26}H_{14}$ tienen el mismo valor de $d_s = 1$.

La tabla periódica de las fórmulas de HAPBs se extiende infinitamente en tres direcciones: horizontalmente a la derecha, verticalmente hacia abajo y diagonalmente hacia la izquierda. La proporción C_A/H_A para cada columna se aproxima a 3 a medida que el número de anillos aumenta. Así, cada fórmula en la columna que comienza con $C_{54}H_{18}$ pertenece a la serie columna $C_A = 3H_A$ ($d_s = -7$), y por lo tanto $C_A/H_A = 3$ para cualquier miembro en esta columna. Las columnas a la izquierda de la serie $C_A = 3H_A$ tienen relaciones C_A/H_A que se aproximan a 3 desde valores más altos; las columnas a la derecha tienen relaciones que se aproximan a 3 desde valores menores. Similarmente, la proporción C_A/H_A para cualquier fila se aproxima a 2 a medida que el número de anillos se incrementa. Cada fórmula en la fila que comienza con $C_{24}H_{12}$ pertenece a la serie fila $C_A = 2H_A$, y entonces $C_A/H_A = 2$ para cada miembro en esta serie. Las filas que se encuentran arriba de la serie $C_A = 2H_A$ tienen proporciones C_A/H_A que se aproximan a 2 desde valores menores, mientras que las filas que se encuentran debajo de dicha serie lo hacen desde valores mayores.

Existen cuatro cuadrantes en la Tabla 2.3, los cuales son determinados por el intervalo de valores de la relación C_A/H_A para las fórmulas posibles de HAPBs. La intersección de estos cuadrantes conduce a la fórmula no existente $C_{00}H_{00}$. La línea horizontal es definida por el arreglo lineal de fórmulas que tienen $C_A/H_A = 2$, mientras que la línea vertical está definida por el arreglo lineal de fórmulas para las cuales $C_A/H_A = 3$; estas líneas se intersectan en una fórmula hipotética que tendría una relación C_A/H_A que simultáneamente sería igual a 2 y a 3, lo cual es imposible. En el cuadrante triangular localizado en la esquina superior izquierda está la región prohibida donde no puede existir una fórmula razonable para HAPBs. El cuadrante inferior izquierdo contiene las fórmulas cuya proporción $C_A/H_A > 3$, el cuadrante inferior derecho comprende aquellas donde $2 < C_A/H_A < 3$, y en el cuadrante superior derecho están las que presentan $C_A/H_A < 2$. Por otra parte, en cada fila las fórmulas sucesivas se incrementan en C_4H_2 , de izquierda a derecha, y en cada columna en C_6H_2 , de arriba hacia abajo. Todas las fórmulas que tienen el mismo número de hidrógenos se encuentran en un arreglo diagonal lineal de fórmulas.

En todos los miembros de un grupo de isómeros de HAPBs con determinada fórmula molecular la suma de d_s y C_Y es constante; ésto es, todas las fórmulas de HAPBs están colocadas en series de filas y columnas, en las cuales las estructuras correspondientes tienen el mismo número de C_Y

y d_s , respectivamente. La tabla sigue el principio de la triada de Dobereiner, según el cual cualquier elemento central tiene una propiedad métrica que es la media aritmética de dos elementos adyacentes opuestos. Al ir horizontalmente a lo largo de una fila, verticalmente en una columna, o diagonalmente, la fórmula media de una triada es siempre la media aritmética de las otras dos. Existen otras tendencias observadas en los compuestos contenidos en la tabla de Dias [43]. El número de isómeros aumenta de izquierda a derecha en cada fila y de arriba hacia abajo en cada columna, es decir, el número de isómeros se incrementa al aumentar el número de anillos en un HAPB; la misma tendencia es observada con respecto al punto de ebullición promedio. Por otra parte se tiene que la energía promedio del HOMO disminuye de izquierda a derecha en una fila, y de arriba hacia abajo en una columna. La magnitud del HOMO es una medida de la tendencia de un hidrocarburo con dobles enlaces múltiples de retener sus electrones. De acuerdo con la teoría de orbital molecular de moléculas poliénicas, los electrones que se encuentran en el HOMO de las moléculas son los que participan en transiciones electrónicas inducidas por irradiación de baja energía.

Tabla 2.3. Tabla periódica de las fórmulas de HAPBs.

.....	$d_s = -9$	$d_s = -8$	$d_s = -7$	$d_s = -6$	$d_s = -5$	$d_s = -4$	$d_s = -3$	$d_s = -2$	$d_s = -1$	$d_s = 0$	$d_s = 1$	$d_s = 2$	C_Y					
Región prohibida para HAPBs											$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{18}H_{12}$	0				
											$C_{16}H_{10}$	$C_{20}H_{12}$	$C_{24}H_{14}$	2				
											$C_{22}H_{12}$	$C_{26}H_{14}$	$C_{30}H_{16}$	4				
											$C_{24}H_{12}$	$C_{28}H_{14}$	$C_{32}H_{16}$	$C_{36}H_{18}$	6			
											$C_{30}H_{14}$	$C_{34}H_{16}$	$C_{38}H_{18}$	$C_{42}H_{20}$	8			
											$C_{32}H_{14}$	$C_{36}H_{16}$	$C_{40}H_{18}$	$C_{44}H_{20}$	$C_{48}H_{22}$	10		
											$C_{38}H_{16}$	$C_{42}H_{18}$	$C_{46}H_{20}$	$C_{50}H_{22}$	$C_{54}H_{24}$	12		
											$C_{40}H_{16}$	$C_{44}H_{18}$	$C_{48}H_{20}$	$C_{52}H_{22}$	$C_{56}H_{24}$	$C_{60}H_{26}$	14	
											$C_{42}H_{16}$	$C_{46}H_{18}$	$C_{50}H_{20}$	$C_{54}H_{22}$	$C_{58}H_{24}$	$C_{62}H_{26}$	$C_{66}H_{28}$	16
											$C_{48}H_{18}$	$C_{52}H_{20}$	$C_{56}H_{22}$	$C_{60}H_{24}$	$C_{64}H_{26}$	$C_{68}H_{28}$	$C_{72}H_{30}$	18
											$C_{50}H_{18}$	$C_{54}H_{20}$	$C_{58}H_{22}$	20
											$C_{52}H_{18}$	$C_{56}H_{20}$	$C_{60}H_{22}$	22
											$C_{54}H_{18}$	$C_{58}H_{20}$	$C_{62}H_{22}$	24
											$C_{60}H_{20}$	$C_{64}H_{22}$	26
											$C_{62}H_{20}$	$C_{66}H_{22}$	28
											$C_{64}H_{20}$	$C_{68}H_{22}$	30
											$C_{70}H_{22}$	32
.....					
.....					

En la tabla periódica es posible diferenciar a los HAPBs cata-condensados, estrictamente peri-condensados y peri-condensados con apéndices cata-condensados. Todos los que no tienen C_Y y que aparecen con valores positivos de d_s son cata-condensados ($C_Y = 0, d_s \geq 0$). Este tipo de

HAPBs se encuentra localizado en la primera fila de la tabla. Los aromáticos policíclicos con $C_Y > 0$ son peri-condensados; entre éstos, los que tienen todos sus C_Y mutuamente conectados son conocidos como HAPBs estrictamente peri-condensados. Los aromáticos policíclicos pertenecientes a esta clase no tienen apéndices cata-condensados ni grupos periféricos cuarto, son los más compactos, presentan estructuras circulares, llegan a tener grandes valores negativos de d_s y se encuentran localizados en el límite del lado izquierdo de la tabla. Las fórmulas de HAPBs peri-condensados con apéndices cata-condensados pueden aparecer con valores positivos de d_s aunque la parte peri-condensada tenga estructura compacta. Ejemplos de estos tipos de HAPBs se encuentran en la Figura 2.10.

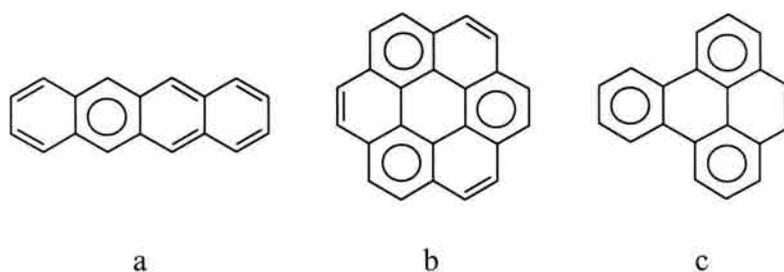


Figura 2.10. Ejemplos de HAPBs: a) cata-condensado, b) estrictamente peri-condensado, c) peri-condensado con apéndice cata-condensado.

La tabla periódica presenta dos límites: el margen superior, que abarca las fórmulas correspondientes a un arreglo horizontal de bencenoides cata-condensados, y el borde izquierdo, con forma de escalera, donde se encuentra localizada la serie de bencenoides estrictamente peri-condensados. Las orillas inferior y derecha no son finitas y, en principio, pueden continuarse indefinidamente. Todos los miembros de los grupos de isómeros de HAPBs con una determinada fórmula molecular tienen en común los siguientes elementos topológicos [45]: el número de enlaces σ , el número de anillos aromáticos fusionados, el número de carbonos Y , el número de carbonos periféricos con conectividad de tres, el número total de carbonos internos, el número neto de desconexiones y conexiones entre líneas internas y, obviamente, el número de átomos de carbono e hidrógeno. Para una estequiometría dada de HAPB existe un cierto número de isómeros [43]. Los isómeros bencenoides son llamados isovalentes porque el número de vértices de segundo y tercer grado no cambia entre los isómeros con la misma fórmula molecular. Puesto que todos estos elementos estructurales se encuentran relacionados, el conocimiento de la

fórmula molecular de un HAPB permite establecer toda la información de su estructura de carbono σ .

2.4. Teoría del Sexteto Resonante de Clar.

La aromaticidad es considerada como uno de los conceptos más importantes en la química orgánica moderna. Desde el aislamiento del benceno, por Michael Faraday en 1825, se han empleado diversas definiciones para caracterizar la aromaticidad [44,47,48], sin que hasta el momento exista una definición única del término. Actualmente, prevalecen tres criterios fundamentales, asociados con las propiedades que un arreglo cíclico de electrones π le confiere a los compuestos químicos, como medida cuantitativa del grado de aromaticidad. Según el criterio geométrico los compuestos aromáticos tienen igual longitud en todos sus enlaces. El criterio energético considera la estabilidad termodinámica de las sustancias debida a la energía de resonancia, mientras que el criterio magnético toma en cuenta ciertas propiedades magnéticas de las moléculas [44,47], tales como el aumento de la susceptibilidad diamagnética [47], la desprotección de protones en anillos [47] y los valores de desplazamiento químico independiente de núcleo (Nucleus Independent Chemical Shift, NICS) [48,49], entre otras. El índice de aromaticidad NICS, introducido por Schleyer [49], está basado en la determinación de la protección magnética absoluta en el centro de los anillos del sistema estudiado mediante cálculos de mecánica cuántica. Valores negativos de NICS denotan aromaticidad mientras que valores positivos indican antiaromaticidad. Desde el punto de vista cualitativo, se han desarrollado diversos modelos de aromaticidad para justificar la reactividad y algunas propiedades de los HAPBs, tales como el de Platt [50], el de Randic [51] y el de Clar [52].

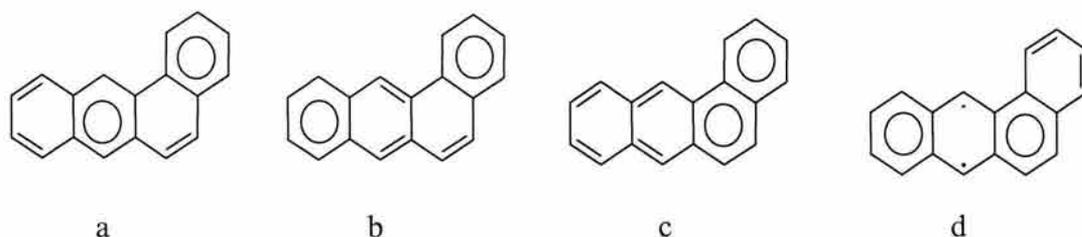
La contribución de Clar al estudio del carácter aromático de los HAPBs ha sido una de las más sobresalientes. Su modelo se derivó del estudio de la reactividad y del análisis de los espectros de RMN y ultravioleta (UV) de este tipo de hidrocarburos. Combinando los hechos experimentales con su intuición, Clar propuso la teoría del sexteto aromático para explicar la aromaticidad global y local de los HAPBs. La teoría de Clar describe la aromaticidad de un hidrocarburo bencenoide con base en el número máximo de sextetos aromáticos contenidos en un sistema, entendiéndose como sexteto aromático, sexteto resonante (S_R) o sexteto de Clar a un conjunto de tres dobles enlaces conjugados que son permutables dentro del mismo anillo

hexagonal [53]. En el modelo cualitativo de Clar la aromaticidad está considerada como una propiedad local y se establece que la estructura resonante de Kekulé con el mayor número de sextetos aromáticos es la más estable. Desde esta perspectiva es posible considerar que dicha estructura representa a la forma resonante que tiene mayor contribución al híbrido de resonancia. Por estructura de Kekulé se entiende una fórmula estructural con enlaces simples y dobles distribuidos de tal manera que cada átomo de carbono es parte de un enlace doble y de un enlace sencillo [44,54a]. Los compuestos como los HAPBs que tienen enlaces deslocalizados no pueden describirse adecuadamente con una sola estructura. La molécula de un HAPB se representa con diferentes estructuras o formas resonantes, es decir, con estructuras que tienen el mismo arreglo de los átomos pero que difieren en la disposición de los electrones π . La molécula real de un HAPB es considerada como un híbrido de todas sus formas resonantes, el cual se conoce como híbrido de resonancia. Un híbrido de resonancia es una estructura que representa el promedio ponderado de las características estructurales de las diversas estructuras resonantes que pueden representar a un compuesto con enlaces deslocalizados [54b].

En los HAPs con anillos fusionados de seis miembros el comportamiento bencenoide, o semejante al del benceno, puede describirse adecuadamente en términos del modelo de Clar del sexteto aromático. En este concepto cualitativo los electrones π son distribuidos en determinados anillos de seis miembros, de tal manera que se forme el mayor número posible de sextetos resonantes. Debido a que los electrones π muestran una gran movilidad y deslocalización, esto es, son capaces de migrar de un enlace a otro, la representación de compuestos aromáticos con dobles enlaces fijos no es apropiada. El prototipo de los sistemas aromáticos, el benceno, normalmente se representa como un hexágono que contiene un círculo en su interior el cual simboliza los seis electrones π . Armit y Robinson [55], en 1925, propusieron la notación de un círculo en un anillo hexagonal para simbolizar los seis electrones π en el benceno. Ellos describieron que un círculo en el anillo del benceno simboliza seis electrones con una asociación estable tal, que confiere el carácter aromático a dicha sustancia. Al grupo de seis electrones dispuestos cíclicamente se le llamó sexteto aromático y se consideró como un grupo estructural que confiere estabilidad química a los compuestos. Clar mostró que la estricta aplicación de su teoría del sexteto resonante en sistemas policíclicos fusionados permite predecir sus propiedades. Sus observaciones indicaron que los anillos individuales en un compuesto policíclico pueden tener diferente grado de carácter aromático y propuso una representación simbólica de HAPBs

en la cual los anillos individuales presentan diferente grado de carácter bencenoide, de acuerdo a la presencia o ausencia de sextetos aromáticos [56].

De acuerdo con la teoría del sexteto aromático de Clar, un HAPB está representado por una fórmula estructural que se obtiene dibujando círculos en algunos hexágonos de la correspondiente gráfica molecular, donde los círculos representan a los sextetos aromáticos. Las reglas para construir las fórmulas de Clar son [54]: *a*) no está permitido dibujar círculos en hexágonos adyacentes, *b*) los círculos pueden dibujarse en los hexágonos si el resto del sistema conjugado tiene al menos una estructura de Kekulé y *c*) una fórmula de Clar contiene el número máximo de círculos que puedan ser dibujados de acuerdo a las reglas *a* y *b*. Las fórmulas definidas por las reglas *a*, *b* y *c* son conocidas como fórmulas de Clar formales. Un ejemplo de la aplicación de estas reglas está dado en la Figura 2.11. Las fórmulas 2.11a y 2.11b son fórmulas de Clar formales correctas. Las fórmulas 2.11c y 2.11d son incorrectas ya que violan las reglas *a* y *b*, respectivamente.



2.11. a y b son fórmulas de Clar correctas del benzo[a]antraceno. c y d son fórmulas incorrectas.

Clar clasificó los anillos de hidrocarburos bencenoides en anillos con sexteto resonante, anillos con dobles enlaces localizados y anillos vacíos [44] (Figura 2.12). En los anillos con sexteto resonante se encuentran tres pares de electrones π que son permutables, mientras que en los anillos con enlaces localizados pueden encontrarse uno o dos pares de electrones π fijos. Un anillo vacío es el que no tiene electrones π . Considerando la estructura de Kekulé, cada uno de los seis átomos de carbono en un anillo vacío tiene dobles enlaces *exo*, lo cual implica que los electrones π no están en conjugación dentro de ese anillo. Según esta clasificación, en un HAPB existen anillos bencenoides y aromáticos (Figura 2.13). Un anillo bencenoide tiene un sexteto intrínseco y su estabilidad es aproximada a la del benceno, en tanto que un anillo aromático es aquel que comparte un sexteto y tiene reactividad variable. De acuerdo con estos conceptos

existe más localización de electrones π en los enlaces C-C que no están involucrados en la formación de sextetos; en otras palabras, algunos anillos presentan la estabilidad y reacciones típicas del benceno y otros anillos presentan reacciones características de olefina [52,53,56].

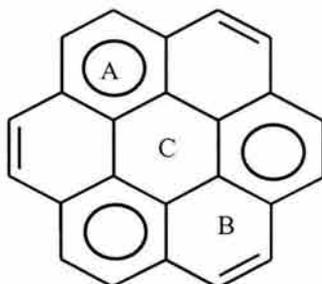


Figura 2.12. Tipos de anillos en un HAPB, según la clasificación de Clar: A) anillo con sexteto aromático, B) anillo con doble enlace localizado y C) anillo vacío.

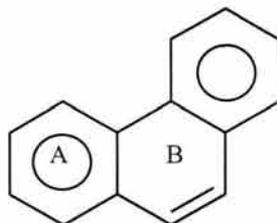


Figura 2.13. Ejemplo de anillo bencenoide (A) y anillo aromático (B).

Para explicar la reactividad en los miembros de la serie de los acenos, la cual se incrementa al aumentar el número de anillos: benceno < naftaleno < antraceno < tetraceno < pentaceno, etc., Clar invocó el concepto del sexteto aromático. De acuerdo con su teoría, en los HAPs pertenecientes a dicha serie solamente un anillo contiene un sexteto mientras que el resto de ellos contienen dos dobles enlaces [52,53]. La disminución en la estabilidad bencenoide la explicó al suponer que dos electrones del sexteto tienen mayor movilidad que los otros cuatro y que, en consecuencia, pueden migrar de un anillo a otro. En términos de las estructuras de Kekulé, esto significa que los dos electrones π de un doble enlace común a dos anillos pertenecen a ambos anillos. Bajo esta perspectiva, todos los dobles enlaces son móviles pero únicamente dos

electrones π pueden migrar a través de la longitud total del aceno, de tal manera que dos dobles enlaces o cuatro electrones π permanecen localizados o fijos dentro de sus anillos. Esto significa que a medida que se incrementa la longitud del HAPB lineal, un sexteto es compartido por más anillos, lo cual tiene como resultado la dilución del sexteto y la disminución del carácter bencenoide. La Figura 2.14 ilustra el concepto de la dilución del sexteto aromático en el pentaceno.

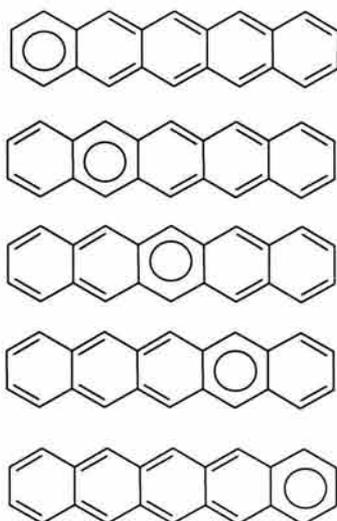


Figura 2.14. Dilución del sexteto aromático, según Clar.

Por otra parte, Clar señaló que es posible entender la diferencia en reactividad de los anillos que constituyen un HAPB suponiendo que los sextetos aromáticos se encuentran localizados en anillos específicos. Las estructuras del antraceno y del fenantreno, mostradas en la Figura 2.15, son útiles para explicar tal diferencia. El antraceno (Figura 2.15a) tiene solo un sexteto que se comparte entre los tres anillos. Si se supone que en uno de los anillos terminales del fenantreno existe un sexteto (Figura 2.15b), en el anillo del otro extremo habrá tres dobles enlaces alternados, que involucran seis electrones, los cuales forman un nuevo sexteto (Figura 2.15c), mientras que en el anillo central existe un doble enlace fijo. El mayor número de sextetos en el fenantreno le confiere a éste más estabilidad con respecto al antraceno desde un punto de vista global; esta observación estuvo en acuerdo con la estabilidad de estos compuestos evaluada por Magnus y Richardson [52]. Este esquema explica la reactividad del doble enlace en la posición 9,10 del fenantreno; de hecho, este doble enlace presenta la reactividad de una olefina, experimentando reacciones de adición. Las fórmulas de Clar permiten inferir tanto la estabilidad

de la molécula total como las posiciones reactivas de la misma. La presencia de dobles enlaces fijos no priva a los hidrocarburos policíclicos de su carácter aromático siempre y cuando ellos tengan al menos una estructura de Kekulé.

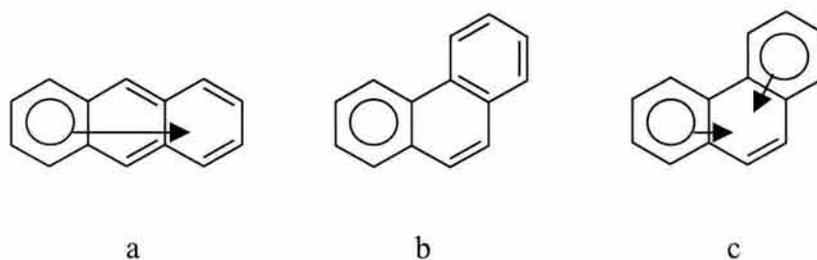


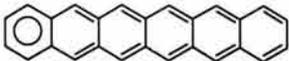
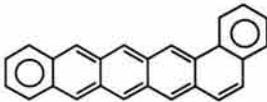
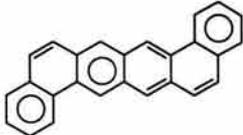
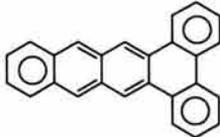
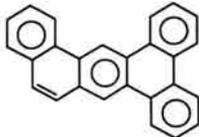
Figura 2.15. Estructuras de Clar que explican la diferencia en reactividad de los diferentes tipos de anillos en antraceno y fenantreno. El par de electrones π móvil está indicado por una flecha.

La relación entre la estabilidad y la estructura de los HAPBs llevaron a Clar a declarar que la estabilidad de los miembros de un grupo de isómeros con una determinada fórmula molecular, incrementa con el número de sextetos aromáticos. Esta regla del sexteto aromático concuerda con ciertas propiedades físicas y características espectroscópicas de algunos miembros comprendidos en la serie de HAPBs con seis anillos, cuya fórmula molecular es $C_{26}H_{16}$. En la Tabla 2.4 se muestran las estructuras de diversos isómeros con esas características, indicando su color y la longitud de onda correspondiente a la banda que aparece más desplazada hacia el rojo en el espectro de absorción UV-VIS.

El color verde del hexaceno, el más reactivo de la serie, desaparece gradualmente a medida que la estructura de los isómeros es más compacta y posee mayor número de sextetos. Los isómeros con cuatro sextetos y un doble enlace fijo son incoloros. Se observa, además, que la longitud de onda de la banda tomada como referencia experimenta un desplazamiento hipsocrómico (hacia longitudes de onda menores) a medida que se incrementa el número de sextetos; también, es notorio que los isómeros con el mismo número de sextetos presentan características espectrales semejantes. Esta correlación entre propiedades y estructura también se observó en isómeros pertenecientes a otras series de HAPBs con diferente número de anillos. Mediante estas observaciones Clar concluyó que si los sextetos simbolizan estabilidad bencenoide, entonces los hidrocarburos constituidos únicamente por anillos con sextetos deben ser los más estables entre los isómeros con el mismo número de anillos. Clar denominó hidrocarburos completamente

bencenoides a los hidrocarburos policíclicos con esta característica. Posteriormente, serían designados hidrocarburos bencenoides de sexteto resonante total por Dias [57].

Tabla 2.4. Comparación del color y la λ de absorción de algunos isómeros policíclicos bencenoides con fórmula molecular $C_{26}H_{16}$ conteniendo seis anillos fusionados.

HAPB	Color	λ (nm)
	Verde	693.0
	Violeta	551.0
	Amarillo	437.5
	Amarillo	441.5
	Incoloro	345.0
	Incoloro	351.0

La teoría de Clar explicó exitosamente las propiedades de los HAPBs y ha sido consistente con estudios teóricos modernos dirigidos a caracterizar la aromaticidad global y local de este tipo de compuestos. Los resultados de la mayoría de ellos, entre los que se encuentran el cálculo de la energía de resonancia para determinar aromaticidad local [56], cálculos de orbital molecular [58], determinación de la topografía potencial electrostática [53] y el criterio de NICS [48,49],

señalan que la principal contribución a la energía de resonancia de los HAPBs la proporciona la existencia de sextetos resonantes localizados en ellos. La estabilidad aromática causada por la presencia de un anillo con un sexteto aromático en un HAPB ha sido estimada en 36 kcal/mol [44,52]. Indudablemente el carácter aromático se encuentra relacionado con la estructura molecular, entendiéndose el término estructura en un sentido topológico, como el esquema de enlaces que describe la conectividad entre los átomos de una molécula [44]. La topología de una molécula influye sustancialmente en sus propiedades físicas, químicas y biológicas.

En conexión con la teoría de Clar, recientemente Ruiz-Morales [39] determinó que la topología de los HAPBs se encuentra íntimamente relacionada con la magnitud de la brecha o diferencia de energía HOMO-LUMO (ΔE_{H-L}) y, por consiguiente, con su estabilidad y reactividad. Concluyó que la estabilización de los orbitales frontera depende del número total de anillos fusionados, del número de sextetos, del número de anillos vacíos y de la configuración del perímetro del HAPB. La ΔE_{H-L} se ha utilizado como un indicador de la estabilidad cinética [59] la cual, según Aihara, significa estabilidad con respecto al complejo activado de una reacción química. Una gran separación de energía entre los orbitales HOMO y LUMO está convencionalmente asociada con alta estabilidad cinética y baja reactividad química debido a que, de acuerdo a la teoría de Hückel, es energéticamente desfavorable añadir electrones a un LUMO alto o extraer electrones desde un HOMO bajo para formar el complejo activado de cualquier reacción potencial [59,60]. Clar notó que entre mayor es la λ de absorción de un HAPB, menos estable es éste, en el sentido cinético. Desde esta perspectiva él atribuyó inestabilidad cinética a una brecha HOMO-LUMO pequeña. De acuerdo con la teoría de Clar, los HAPBs con el mayor número posible de sextetos resonantes son los más estables cinéticamente; por consiguiente, un HAPB con un número dado de sextetos resonantes es cinéticamente más estable que sus isómeros con número menor de sextetos resonantes. Por otra parte, se ha determinado que la separación de energía HOMO-LUMO en HAPBs tiene correlación con la energía de resonancia por electrón π , la cual es un índice de la estabilidad termodinámica debida a la conjugación cíclica de electrones π . Esta correlación indica que, en general, los HAPBs que son estables termodinámicamente también lo son cinéticamente [59].

2.5. Metodologías para la Caracterización Estructural de Asfaltenos.

En virtud de que la depositación de asfaltenos en las instalaciones de la industria petrolera se ha relacionado con la asociación entre los núcleos aromáticos de sus moléculas [31], la definición estructural de dichos núcleos es importante para estudiar el fenómeno de agregación molecular. Así, una parte importante del trabajo desarrollado para establecer la estructura molecular promedio de los asfaltenos se ha dirigido a la caracterización de los detalles estructurales de su núcleo aromático. Las técnicas instrumentales de análisis generalmente usadas para tal fin son las de RMN de ^1H y ^{13}C .

Speight [13,28] y Gawell [61] estimaron el tamaño y forma del núcleo aromático de asfaltenos mediante datos obtenidos por RMN ^1H , análisis elemental y peso molecular. El núcleo aromático fue establecido por comparación de la proporción que existe entre el número de carbonos aromáticos sustituibles y de carbonos aromáticos, con el valor correspondiente a HAPBs modelo. Dado que el valor experimental de dicha relación puede corresponder a HAPBs con diferente estequiometría y diferente número de anillos, esta aproximación puede conducir a errores en la definición de la estructura del núcleo aromático. Los esquemas analíticos que se fundamentan sólo en la RMN de ^1H pueden conducir a una definición estructural poco confiable del núcleo aromático promedio de asfaltenos debido a que no es posible determinar directamente los carbonos que se encuentran en la fusión de dos y tres anillos aromáticos.

El advenimiento de la RMN de ^{13}C permitió la identificación de átomos de carbono situados en distinto ambiente molecular. En la actualidad, la combinación de la RMN de ^1H y ^{13}C permite obtener datos más precisos de los parámetros estructurales promedio de los asfaltenos ya que es posible obtener información confiable de la distribución de los carbonos aromáticos cuaternarios. La cuantificación del número total de carbonos aromáticos internos en asfaltenos se lleva a cabo usualmente mediante el cálculo de la diferencia que existe entre el número total de carbonos aromáticos y de la suma de carbonos aromáticos protonados y carbonos aromáticos sustituidos por grupos alquilo. En esta aproximación el número de carbonos aromáticos es determinado por RMN de ^{13}C mientras que el de carbonos protonados y de carbonos sustituidos por grupos alquilo son determinados por RMN de ^1H [20,23]. Este concepto no permite distinguir entre las dos clases de carbonos internos que se encuentran en sistemas con anillos aromáticos fusionados. Otros investigadores dividen la zona aromática del espectro de ^{13}C (100-160 ppm) en regiones donde aparecen diversos tipos de carbonos aromáticos: los protonados, los sustituidos por grupos

alquilo, los sustituidos por metilo, los benzonafténicos, los unidos a heteroátomos y los cuaternarios que son comunes a dos y tres anillos [25,62]. Este criterio no es confiable ya que los desplazamientos químicos observados en compuestos modelo indican que no existe una región espectral estrictamente delimitada para cada tipo de carbono.

Por otra parte, existe la tendencia a considerar que los carbonos aromáticos terciarios en asfaltenos aparecen en la zona de 100-129.5 ppm mientras que los carbonos aromáticos cuaternarios se encuentran en la región de 129.5-160 ppm. Cookson [63] encontró que esta consideración tiene excepciones, ya que al analizar diversas fracciones de petróleo mediante RMN de pulsos múltiples detectó carbonos cuaternarios en la zona de 100-129.5 ppm y carbonos protonados en la zona de 129.5-160 ppm. Esta observación fue confirmada por Hamaguchi [64] al analizar residuos de petróleo en estado fundido a 250°C por medio de experimentos de RMN de transferencia de polarización. Dado que los carbonos cuaternarios no son detectados en este tipo de experimentos fue posible distinguir claramente los límites entre los que se encuentran los carbonos aromáticos protonados en los espectros de ^{13}C . La edición de espectros realizada por computadora permitió definir claramente las regiones en las que se encuentran diversos tipos de carbonos cuaternarios. Los carbonos que son comunes a tres anillos aromáticos se encontraron en la zona de 100-126.4 ppm mientras que los que son comunes a dos anillos se ubicaron en la zona de 126.4 a 133.8 ppm. Con base en datos de desplazamientos químicos que aparecen en la literatura, Artok [8] señaló que estos dos tipos de carbono aparecen agrupados en la zona de 100 a 133 ppm pero no estableció el límite entre ellos.

Christopher [20], Artok [8] y Rafenomanantsoa [19] emplearon experimentos de RMN de ^{13}C con incremento en la sensibilidad sin distorsión por transferencia de polarización (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer, DEPT) para ubicar las regiones en las que aparecen algunas clases de carbonos alifáticos y aromáticos. Sin embargo, no utilizaron los datos en la determinación de los parámetros moleculares promedio de los asfaltenos a pesar de que la cuantitatividad del experimento DEPT fue comprobada por Dereppe [65]. Otros grupos de investigadores [66,67] utilizaron conjuntos de hasta cinco experimentos de RMN de ^{13}C para determinar la distribución de clases de carbonos alifáticos y aromáticos en derivados de petróleo. Los experimentos incluyeron al DEPT y fueron efectuados a temperatura ambiente, aunque no fueron dirigidos a diferenciar entre las dos clases de carbonos cuaternarios que se encuentran en la fusión de anillos aromáticos.

Masuda [68] determinó directamente el número de carbonos que son comunes a tres anillos aromáticos en los asfaltenos Yallourn con el apoyo del experimento DEPT. El análisis fue realizado con la muestra en estado fundido a 300°C. La distribución de otros tipos de carbonos cuaternarios se estableció mediante correcciones que tienen en cuenta la presencia de heteroátomos. Aunque en las correcciones se consideró la presencia de oxígeno y nitrógeno no se tomó en cuenta al azufre a pesar de que éste es el heteroátomo más abundante en asfaltenos. Tampoco consideró a los carbonos aromáticos que se encuentran formando enlaces tipo biarilo [8]. La aproximación que propuso permite distinguir diferentes tipos de carbonos aromáticos; no obstante, el análisis de asfaltenos en estado fundido no es de uso generalizado ya que en los espectrómetros de RMN convencionales la temperatura típica de análisis más alta que se puede alcanzar es de 150°C. La estructura del núcleo aromático de los asfaltenos fue sugerida después de relacionar la distribución cuantitativa de tipos de carbonos aromáticos determinada experimentalmente con los elementos estructurales de los HAPBs. Esta aproximación no describe las características estructurales de los sustituyentes alquilo ni de otros grupos funcionales presentes. Tampoco considera la influencia de la distribución electrónica π en la estructura de los HAPBs que pueden estar asociados con el núcleo poliaromático de los asfaltenos.

La combinación de los datos de DRX con los de RMN es otro tipo de aproximación a la estructura molecular de asfaltenos. Ferris [11] propuso un núcleo aromático para asfaltenos venezolanos con base en el diámetro promedio de la placa aromática (núcleo aromático) calculado por DRX; sin embargo, la estructura presentó desviaciones considerables con respecto a los datos experimentales de RMN. Por otra parte, Christopher [20] y Schwager [69] emplearon el diámetro promedio de la placa aromática de algunos asfaltenos y el número calculado de carbonos aromáticos contenido en ella para determinar el número de unidades aromáticas en la molécula promedio. Si bien, los modelos de Schwager presentan congruencia con los datos experimentales, las estructuras que propone son de tipo cata-condensado, lo cual no está en concordancia con la naturaleza peri-condensada de los asfaltenos. En las estructuras de Christopher los núcleos aromáticos son peri-condensados; sin embargo, tanto el diámetro estimado de los núcleos aromáticos como el contenido de carbonos aromáticos no se aproximan a los datos experimentales. Garcíafigueroa [26] tomó en cuenta el número de placas aromáticas presentes en el cristalito de los asfaltenos Maya y Chinchorro, así como su distribución de tipos de carbono e hidrógeno, para proponer modelos moleculares que los representen. El término

“cristalito” define a un grupo de unidades aromáticas condensadas que se encuentran apiladas paralelamente [14]. Los parámetros del cristalito fueron obtenidos por DRX mientras que la proporción de tipos de átomos fue determinada por RMN. Esta aproximación debe tomarse con reservas ya que las características del cristalito son determinadas en estado sólido y es posible que no tengan correlación con las propiedades estructurales que son determinadas en los asfaltenos cuando se encuentran en solución.

Zajac [17] construyó tres modelos moleculares para asfaltenos Maya con base en el número de carbonos aromáticos que se encuentra asociado con la fracción de carbonos aromáticos que son internos, determinada por RMN de ^{13}C . Esta aproximación consideró un modelo empírico que tiene en cuenta solamente HAPBs estrictamente peri-condensados. El tamaño del núcleo aromático de los modelos concordó con el observado experimentalmente por microscopía de tunelaje. No obstante este resultado, la aproximación seguida conduce a diversas estructuras de HAPBs que pueden estar relacionadas con la región de anillos fusionados en los asfaltenos. Ésto es evidente si se considera que la fracción de carbonos aromáticos internos que Zajac tomó como base es 0.546 y que los HAPBs cuyas fórmulas moleculares son $\text{C}_{44}\text{H}_{20}$ y $\text{C}_{54}\text{H}_{24}$ tienen un valor intrínseco de esa fracción de carbonos igual a 0.545 y 0.555, respectivamente. Por otra parte, los modelos de Zajac tienen una región poliaromática asociada con HAPBs cuyas fórmulas moleculares son $\text{C}_{30}\text{H}_{14}$ y $\text{C}_{32}\text{H}_{16}$. La fracción de carbonos internos implícita en estas estequiometrías es 0.533 y 0.5, respectivamente. Estas observaciones indican que para definir con precisión la estructura de los HAPBs relacionados con el núcleo aromático policondensado de asfaltenos es necesario tener información adicional relacionada con los elementos estructurales de esos compuestos.

La aproximación estructural seguida en este trabajo para establecer la estructura molecular de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba permite definir sistemáticamente su región de anillos fusionados. La aproximación se basa en la determinación directa de los elementos estructurales que se encuentran en esa región. Para lograrlo se emplean los datos obtenidos mediante experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C así como una regla empírica, la regla *Y* [39]. Esta regla está dirigida a establecer la estructura resonante más estable de los HAPBs que puedan encontrarse asociados con el núcleo poliaromático condensado de los asfaltenos. Los datos se obtienen a partir de tres experimentos de RMN: uno de ^1H y dos de ^{13}C . Los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente y pueden realizarse en espectrómetros de RMN convencionales capaces de operar en el

modo pulsado. La información obtenida por RMN permite definir la topología de los HAPBs asociados con la zona poliaromática condensada y los grupos funcionales presentes en su periferia. La determinación de los carbonos aromáticos que se encuentran en la fusión de dos y tres anillos aromáticos se efectúa con el apoyo de la secuencia de pulsos DEPT. La distribución de carbonos protonados y de carbonos sustituidos por grupos alquilo se determina con los datos obtenidos de los espectros de RMN¹H, lo cual es más confiable. El número de carbonos aromáticos unidos a heteroátomos se establece teniendo en cuenta el número promedio calculado de éstos. Se considera la presencia de carbonos aromáticos que forman parte de enlaces biarilo. Los candidatos estructurales propuestos para representar a los asfaltenos son seleccionados con base en la verificación de que la longitud de onda asociada con la diferencia de energía entre sus orbitales frontera se encuentra presente en el espectro experimental de emisión de fluorescencia de los asfaltenos.

Referencias.

1. Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Marcel Dekker, Inc: New York, 1999.
2. Tissot, B. P. *El Petróleo, su Formación y Localización*; Conacyt: México, 1982.
3. American Standards for Testing and Materials. ASTM D287-92. *API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)*.
4. Hunt, J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology*; W. H. Freeman and Company, New York. 1996.
5. Pfeiffer, J. P.; Saal, N. J. *J. Phys. Chem.* **1940**, *44*, 139-149.
6. Joshi, N. B.; Mullins, O. C.; Jamaluddin, A.; Creek, J.; McFadden, J. *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 979-986.
7. Speight, J. G., Long, R. B.; Trowbridge, T. D. *Fuel* **1984**, *63*, 616-620.
8. Artok, L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokawa, M.; Murata, S.; Nomura, M. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 287-296.
9. León, O.; Rogel, E.; Espidel, J.; Torres, G. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 6-10.
10. Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Faraji, F.; Lown, E. M. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 207-227.
11. Ferris, S. W.; Black, E. P.; Clelland, J. B. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **1967**, *5*, 127-132.
12. Winniford, R. S.; Bersohn, M. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Preprints* **1962**, *Sept.*, 21-32.
13. Speight, J. G. *Fuel* **1970**, *49*, 76-90.
14. Yen, T. F.; Erdman, J. G.; Pollack, S. S. *Anal. Chem.* **1961**, *11*, 1587-1594.
15. Dickie, J. P.; Yen, T. F. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1847-1852.
16. Altamirano, J. J.; Flores, M. A.; Pie, O.; Panivino, N.; Arzate, C.; Kapellman, G.; López, M. T.; Espinosa, S.; Rosales, S. *Rev. Inst. Mex. Pet.* **1986**, *18*, 32-44.
17. Zajac, G. W.; Sethi, N. K.; Joseph, J. T. *Scan. Micros.* **1994**, *8*, 463-470.
18. Schwager, I; Farmanian, P. A.; Kwan, J. T.; Weinberg, V. A.; Yen, T. F. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 42-45.
19. Rafenomanantsoa, A.; Nicole, D.; Rubini, B.; Lauer, J. C. *Energy & Fuels* **1994**, *8*, 618-628.
20. Christopher, J.; Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Krishna, A.; Tyagi, B. R.; Jain, M. C.; Jain, S. K.; Bhatnagar, A. K. *Fuel* **1996**, *75*, 999-1008.

21. Storm, D. A.; Edwards, J. C.; DeCanio, S. J.; Sheu, E. Y. *Energy & Fuels* **1994**, *8*, 561-566.
22. Calemma, V.; Iwanski, P.; Nali, M.; Scotti, R.; Montanari, L. *Energy & Fuels* **1995**, *9*, 225-230.
23. Ali, L. H.; Al-Ghannam, K. A.; Al – Rawi, J. M. *Fuel* **1990**, *69*, 519-521.
24. Yen, T. F. *Am. Chem. Soc., Div. Petroleum Chem. Preprints* **1972**, *Sept.*, F102-F114.
25. Delpuech, J. J.; Nicole, D.; Daubenfeld, J. M.; Boubel, J. C. *Fuel* **1985**, *64*, 325-334.
26. Garcíafigueroa, M. E. *Tesis de Maestría*. IPN. 2003.
27. Sato, S.; Takanohashi, T.; Tanaka, R. *Fuel Chem. Div. Preprints* **2001**, *43*, 353-354.
28. Speight, G. J. *Liquid Fuels Technology* **1984**, *2*, 287-305.
29. Wiehe, I. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 530-536.
30. Speight, J. G.; Wernick, D. L.; Gould, K. A.; Overfield, R. E.; Rao, B. M. L.; Savage, D. W. *Revue de L'Institut Francais du Petrole* **1985**, *40*, 51-61.
31. Wiehe, I. A.; Liang, K. S. *Fluid Phase Equilibria* **1996**, *117*, 201-210.
32. Miller, J. T.; Fisher, R. B.; Thiyagarajan, P.; Winans, R. E.; Hunt, J. E. *Energy & Fuels* **1998**, *12*, 1290-1298.
33. Groenzin, H.; Mullins, O. C. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 677-684.
34. Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Lown, E. *Fuel* **1992**, *71*, 1355-1363.
35. Pollack, S. S.; Yen, T. F. *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 623-629.
36. Mullins, O. C.; Zhu, Y. *Appl. Spectros.* **1992**, *46*, 354-356.
37. Mullins, O. C.; Mitra-Kirtley, S.; Zhu, Y. *Appl. Spectros.* **1992**, *46*, 1405-1411.
38. Ralston, C. Y.; Mitra-Kirtley, S.; Mullins, E. C. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 623-630.
39. Ruiz-Morales, Y. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11283-11308.
40. Herndon, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4546-4547.
41. Dias, J. R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1993**, *284*, 11-22.
42. Balaban, A. T.; Harary, F. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2505-2516.
43. Dias, J. R. *Polycycl. Arom. Comp.* **1994**, *4*, 87-106.
44. Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385-1419
45. Dias, J. R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1982**, *22*, 15-22.
46. Siegman, K.; Sattler, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 698-709.
47. Schleyer, P. V. R.; Jiao, H. *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209-218
48. Schleyer, P. V. R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115-1117.

49. Schleyer, P. V. R.; Maerker, C.; Ddransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. V. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317- 6318.
50. Platt, J.R. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1448-1455.
51. Randic, M. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1905-1920.
52. Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*; Academic Press: London, 1964.
53. Suresh, C. H.; Gadre, S. R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2505-2512.
54. a) Gutman, I. *Glas. Hem. Drus. Beograd.* **1982**, *47*, 453-471.
b) March, J. *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1985.
55. Armit, J. W.; Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 1604-1618.
56. Moyano, A.; Paniagua, J. C. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1858-1866.
57. Dias, J. R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, *230*, 155-190.
58. Stein, S. E. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 350-356.
59. Aihara, J. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 7487-7495.
60. Manolopoulos, D. E.; May, J. C.; Down, S. E. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 105-110.
61. Gawell, I. *Fuel*, **1987**, *66*, 618-621.
62. Yoshida, T.; Maekawa, Y.; Uchino, H.; Yokoyama, S. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 817-820.
63. Cookson, D. J. Smith, B. E. *Fuel*, **1982**, *62*, 39-43.
64. Hamaguchi, M.; Nishizawa, T. *Fuel* **1992**, *71*, 747-750.
65. Dereppe, J. M.; Moreux, C. *Fuel* **1985**, *64*, 1174-1175.
66. Barron, P. F.; Bendall, M. Robin, Armstrong, L. G.; Atkins, A. R. *Fuel* **1984**, *63*, 1276-1280.
67. Kotlyar, L. S.; Morat, C.; Ripmeester, J. A. *Fuel* **1991**, *70*, 90-94.
68. Masuda, K; Okuma, O.; Nishizawa, T.; Kanaji, M.; Matsumara, T. *Fuel* **1996**, *75*, 295-299.
69. Schwager, I.; Yen, T. F. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 569-571.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Resonancia Magnética Nuclear.

La RMN es una de las técnicas analíticas más poderosas que existen para la elucidación estructural de compuestos orgánicos, cuyo fundamento se encuentra en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos [1-3]. Es una técnica espectroscópica de análisis no destructivo que se basa en la absorción de energía en la zona de radiofrecuencia del espectro electromagnético por los núcleos atómicos, cuando éstos se colocan en un campo magnético intenso y de alta homogeneidad.

3.1.1. Características de un espectro de RMN. Un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de las señales de resonancia en función de su posición en una escala de desplazamiento químico, δ . Sus unidades son partes por millón (ppm). El desplazamiento químico indica la posición relativa de una señal en relación a otra tomada como referencia. El valor del desplazamiento químico de la señal de un núcleo que se encuentra en cierto ambiente químico se expresa en función de la diferencia que existe entre su frecuencia de resonancia y la frecuencia de resonancia de un núcleo tomado como referencia, de acuerdo a la expresión:

$$\delta = (\nu_m - \nu_r) 10^6 / \nu_1 \quad (3.1)$$

donde ν_m es la frecuencia de resonancia (en Hz) del núcleo cuyo desplazamiento químico se desea conocer, ν_r es la frecuencia de resonancia del núcleo empleado como referencia (en Hz) y ν_1 es la frecuencia nominal (en MHz) de la radiación electromagnética utilizada para efectuar el experimento de RMN [1]. Las unidades del desplazamiento químico significan partes por millón de la frecuencia de la radiación empleada en el experimento de RMN.

El espectro de RMN de una sustancia proporciona cuatro tipos de información sumamente valiosa: el desplazamiento químico de las señales, la multiplicidad de las mismas, la constante de acoplamiento, J , y la integración. El desplazamiento químico indica el medio ambiente químico en el cual está situado el núcleo que genera una determinada señal; la multiplicidad de las

señales y la relación de intensidades en un multiplete son dependientes del número y tipo de núcleos vecinos magnéticamente activos; la constante de acoplamiento hace posible el establecimiento de relaciones estructurales entre los núcleos ya que su magnitud depende del número y tipo de los enlaces que los separan, así como de otros factores estructurales; la integración de las señales permite determinar el número relativo de núcleos que las originan.

3.1.2. Aspectos cuantitativos de la RMN. Si bien el análisis cuantitativo utilizando RMN de ^1H es relativamente fácil de lograr debido a que la integración de las señales en el espectro es representativa de la proporción relativa de los núcleos que las generan, en el caso de la RMN de ^{13}C pulsada se requiere seleccionar cuidadosamente las condiciones experimentales para controlar el efecto nuclear de Overhauser (Nuclear Overhauser Effect, NOE) y el proceso de relajación longitudinal, ya que ambos influyen en la magnitud de las líneas de resonancia [3].

La magnitud del NOE no es igual para todos los carbonos, ya que depende del medio ambiente molecular, y en consecuencia la integración de las señales en un espectro de ^{13}C obtenido por desacoplamiento continuo de protones no representa la proporción correcta de los núcleos. El NOE se convierte en una desventaja cuando el interés se centra en el aspecto cuantitativo de los espectros de ^{13}C y es necesario eliminarlo para tener resultados cuantitativos confiables. Puesto que el NOE requiere de un tiempo para manifestarse que puede llegar a ser del orden de minutos, es posible suprimirlo si la irradiación de los protones se controla cuidadosamente. En la selección de las condiciones experimentales que permitan obtener un espectro de ^{13}C desacoplado de protones ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) sin que se presente el NOE, es importante tener presente que el desacoplamiento de protones comienza inmediatamente después de que se prende el desacoplador y que los cambios de población de espín responsables del NOE, son procesos de relajación espín-red que requieren de mayor tiempo, hasta del orden de minutos. Si el desacoplador se prende solamente durante la adquisición de la señal de resonancia, lo cual implica un tiempo del orden de segundos, se obtendrá un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ libre del NOE. Este modo de adquisición se conoce como desacoplamiento intermitente inverso (DII). La Figura 3.1 muestra los diagramas de pulsos empleados para obtener espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ con el NOE presente y con el NOE suprimido.

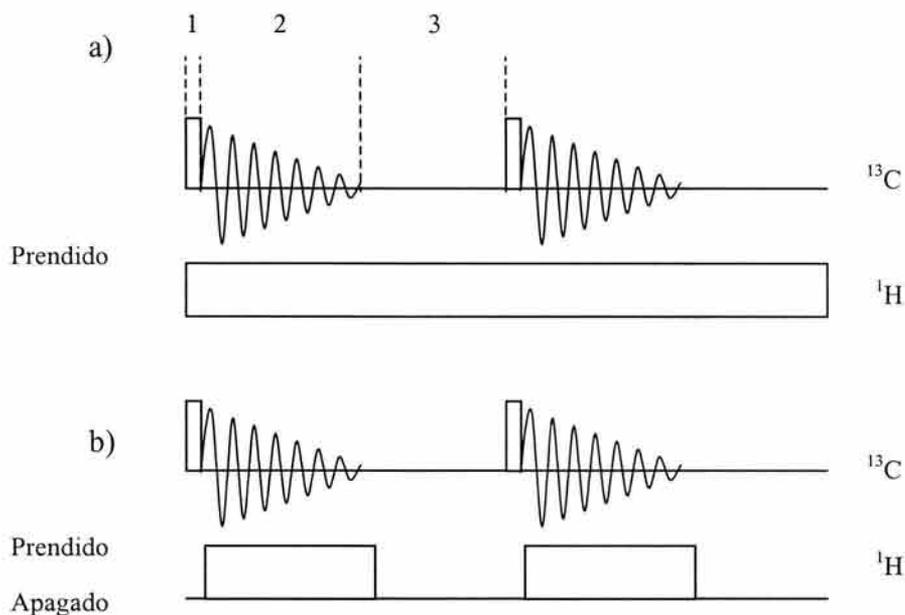


Figura 3.1. Esquemas de observación de ^{13}C bajo la condición de: a) desacoplamiento continuo, con la manifestación del NOE, b) desacoplamiento intermitente inverso, con supresión del NOE. 1, pulso de excitación; 2, tiempo de adquisición; 3, tiempo de recuperación o de retardo.

Cuando se usan técnicas de RMN de modo pulsado y procedimientos de acumulación de espectros, los núcleos que relajan más rápido originan señales más intensas, en comparación con aquellos que lo hacen lentamente, ya que alcanzan primero la distribución de Boltzmann. En contraste con los protones, los núcleos de ^{13}C relajan más lentamente y pueden llegar a tener diferencias apreciables en el tiempo de relajación longitudinal (T_1) en una misma molécula. Cuando esto sucede la intensidad de las señales correspondientes a un número igual de núcleos de ^{13}C no equivalentes llega a variar considerablemente. Si bien, una manera de vencer este inconveniente es esperar un tiempo significativo entre pulsos subsecuentes, alrededor de cinco veces el T_1 más largo encontrado entre los núcleos en la muestra, esta condición coloca al experimento de RMN en una situación poco práctica debido a que se requiere un tiempo considerablemente largo para obtener un espectro de ^{13}C con características cuantitativas. Como una alternativa, suele añadirse a la muestra una pequeña cantidad de una sustancia paramagnética que sea capaz de acelerar la relajación por medio de la interacción dipolo-dipolo entre sus electrones no apareados y los núcleos magnéticos de la muestra de tal manera que, además de disminuir la diferencia entre los tiempos de relajación, permite pulsar más rápidamente. Una ventaja adicional de emplear esta clase de sustancias es que el mecanismo de relajación dipolo-

dipolo internuclear ^{13}C - ^1H deja de predominar durante el experimento de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y en consecuencia se reduce el NOE [1]. Entre los compuestos paramagnéticos más ampliamente usados como agentes relajantes se encuentran las sales de metales de transición y los radicales libres, tales como el acetilacetato de cromo (AAC), el acetato de cobalto y el nitróxido de terbutilo. Puesto que el uso individual de un reactivo de relajación y el DII dejan un NOE residual es preferible el uso combinado de ellos para obtener resultados cuantitativos confiables a partir de espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [4].

3.1.3. Transferencia de Polarización. La sensibilidad de un núcleo atómico en RMN está relacionada con su constante magnetogírica (γ). Dado que la γ del ^{13}C es alrededor de cuatro veces menor que la del protón ($\gamma_{\text{H}} \approx 4\gamma_{\text{C}}$) la diferencia de población entre los dos estados de espín del ^{13}C será correspondientemente menor, de tal manera que los núcleos de ^{13}C están mucho menos polarizados por un campo magnético en comparación con los protones. Por consiguiente la magnetización de ^{13}C resultante y la señal de ^{13}C que se genera serán más débiles. La transferencia de magnetización desde un núcleo fuertemente polarizado, como el protón, a un núcleo débilmente polarizado, como el ^{13}C , se conoce como transferencia de polarización o de población.

3.1.4. Experimento DEPT. Aunque en un experimento de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se gana en sensibilidad, se tiene la desventaja de que al desacoplar los núcleos de ^1H y ^{13}C se pierde la información relativa al número de protones unidos a los átomos de carbono y no es posible distinguir inequívocamente los metilos, metilenos y metinos por simple inspección del espectro de ^{13}C . Un experimento que permite reconocer fácilmente la multiplicidad de los carbonos en un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, con un aumento en sensibilidad, es el de incremento en la sensibilidad sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT) [3,5]. El DEPT consiste en una transferencia de polarización no selectiva cuya secuencia de pulsos se muestra en la Figura 3.2.

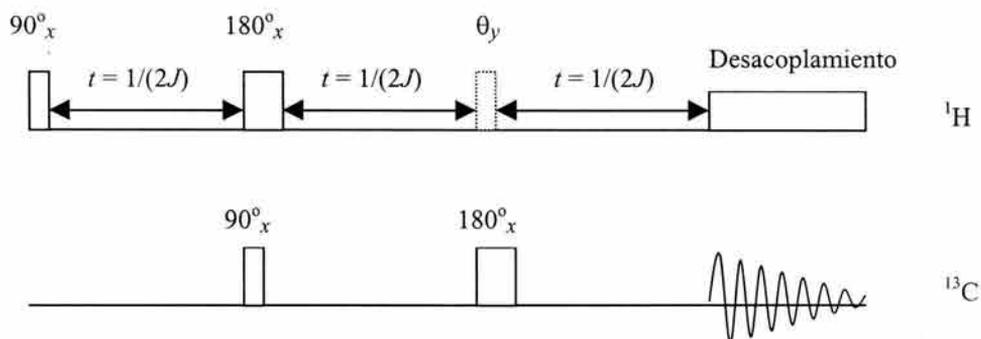


Figura 3.2. Secuencia de pulsos en el experimento DEPT. t es el tiempo de evolución del sistema de espines. θ_y controla la intensidad relativa de las señales de carbono con diferente multiplicidad. Cuando $\theta_y = 90^\circ$ solo se observan las señales de CH; con $\theta_y = 135^\circ$ las señales de CH y CH₃ aparecen con la misma fase mientras que las de CH₂ se encuentran con fase inversa a la de ellos.

La transferencia de polarización ocurre al aplicar el pulso que induce la polarización de los protones. Este pulso se encuentra asociado con el ángulo θ_y . La polarización de los protones controla la población de ¹³C debido al acoplamiento ¹³C-¹H. La magnitud del ángulo θ_y determina el grado de la transferencia de polarización y por lo tanto controla la intensidad relativa de las señales de carbono con diferente multiplicidad. La dependencia de la intensidad de los carbonos en los grupos CH, CH₂ y CH₃ con la variación del ángulo θ_y se muestra en la Figura 3.3. Los carbonos cuaternarios no son detectados.

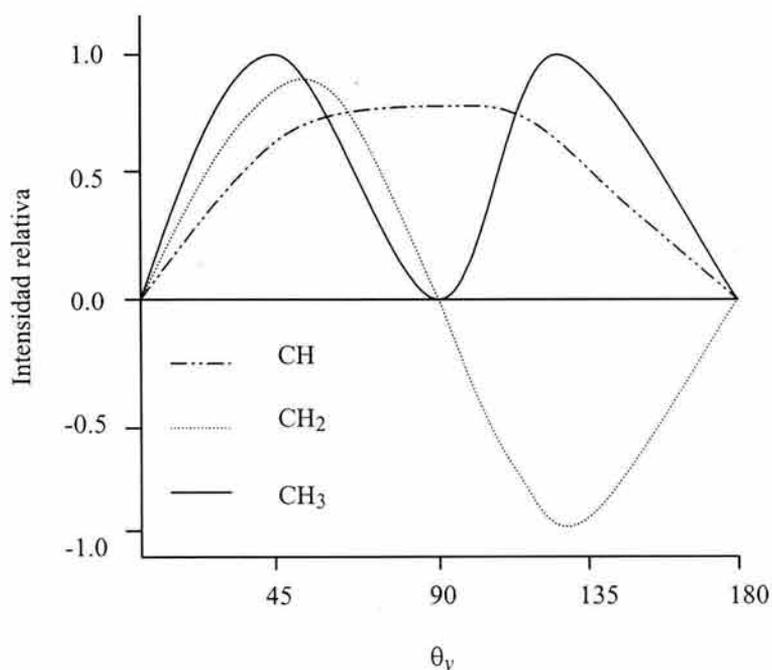


Figura 3.3. Intensidad de la señal DEPT como una función de la multiplicidad de los carbonos y del ángulo θ_y .

3.2. Emisión de Fluorescencia.

A temperatura ambiente una molécula orgánica se encuentra en el estado basal, siendo éste, usualmente, un estado de singulete (S_0), con todos los electrones apareados, es decir, con espín opuesto. Dado que bajo condiciones normales siempre existe energía vibracional asociada con los enlaces de una molécula, el estado de menor energía vibracional de ésta se encuentra en el nivel de energía vibracional inferior del estado electrónico más bajo. Cuando una molécula absorbe radiación ultravioleta o visible, la cual abarca el intervalo de 200-780 nm del espectro electromagnético y tiene asociada una energía de 6.2000-1.5897 eV, la molécula es excitada electrónicamente. Este evento ocurre en aproximadamente 10^{-15} s. En la mayoría de las moléculas orgánicas la excitación electrónica consiste en la transición de un electrón, con retención de su espín, desde el estado basal o fundamental a un estado excitado de mayor energía. Esta transición ocurre desde el nivel vibracional más bajo del estado electrónico basal a uno de los niveles vibracionales de los posibles estados electrónicos excitados de singulete (S_1 , S_2 , etc.). Después de la excitación, una parte del exceso de energía es perdida vía colisiones moleculares entre la molécula excitada y las moléculas del disolvente, mientras que el resto es disipada por emisión en forma de un fotón de menor energía que el que fue absorbido en la excitación [6]. Las diferentes rutas a través de las cuales una molécula electrónicamente excitada puede perder energía están representadas esquemáticamente en el diagrama de Jablonski, mostrado en la Figura 3.4.

3.2.1. Banda 0-0. Si la transición alcanza a un estado electrónico mayor que el primer estado electrónico excitado ($>S_1$), se presenta el fenómeno de conversión interna (CIN). Por medio de este proceso la molécula excitada pasa de algún nivel vibracional de dicho estado electrónico a un nivel vibracional alto de S_1 que es isoenergético con el estado excitado original. En esta condición, la colisión con moléculas de disolvente remueve rápidamente el exceso de energía vibracional y la molécula se relaja al menor nivel vibracional del primer estado excitado (S_1) a través del proceso conocido como relajación vibracional (RV). Cuando la molécula se encuentra en este estado vibrónico puede emitir energía en forma de radiación, fenómeno conocido como fluorescencia. La fluorescencia es la emisión de radiación electromagnética que acompaña la conversión del estado de menor energía vibracional del primer estado excitado de singulete a los diferentes niveles vibracionales del estado electrónico basal [6]. La emisión de radiación causada por la transición electrónica desde el nivel vibracional más bajo (nivel 0) del primer estado

excitado al nivel vibracional más bajo (nivel 0) del estado basal es conocida como transición 0-0 y es considerada como una transición electrónica pura [7]. Un espectro de emisión de fluorescencia es una gráfica de la intensidad de fluorescencia contra la longitud de onda de emisión. En un espectro de fluorescencia, la señal cuya longitud de onda es la menor corresponde a la transición electrónica 0-0 y se conoce como banda 0-0 [6-8].

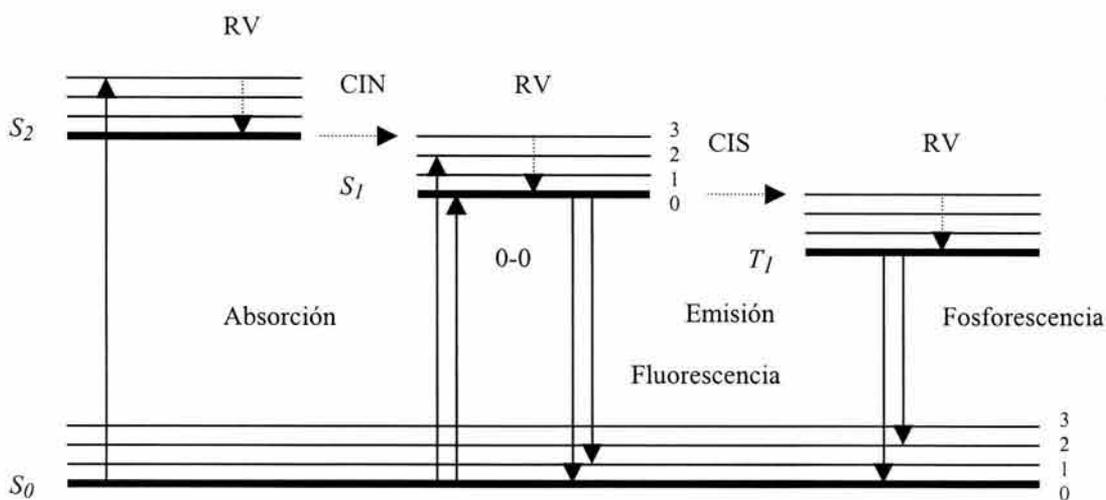


Figura 3.4. Diagrama de niveles de energía de Jablonski que muestra los procesos de absorción y emisión de radiación por las moléculas.

Dado que el tiempo promedio que una sustancia fluorescente (fluoróforo) permanece en el estado excitado es de alrededor de 10^{-8} s, y que los procesos de conversión interna y degradación vibracional ocurren más rápidamente, en un tiempo aproximado de 10^{-12} s, entonces el nivel vibracional 0 del primer estado excitado es alcanzado antes de que ocurra la emisión. En consecuencia, la emisión de fluorescencia se presenta generalmente desde el menor estado vibracional del primer estado excitado y el espectro de fluorescencia es independiente de la longitud de onda de excitación. Los procesos de disipación de energía que ocurren antes de la emisión son responsables de que la longitud de onda de la radiación electromagnética emitida como fluorescencia sea mayor que la longitud de onda de la radiación que excita a la molécula. Este fenómeno es conocido como desplazamiento de Stokes. La intensidad de la radiación emitida depende fundamentalmente de la probabilidad de la transición electrónica regida por las reglas de selección por simetría y de la intensidad de la radiación incidente. Otros factores que

afectan la intensidad de las señales en el espectro de emisión son la eficiencia cuántica y la absorptividad molar del compuesto.

En el diagrama de Jablonski, se observa que existe una vía alterna de emisión de radiación. Cuando la molécula se encuentra en un estado electrónicamente excitado de singulete es posible que pierda algo de su energía por transferencia del electrón, con inversión del espín, a un estado electrónico excitado de triplete, de menor energía, mediante el proceso conocido como cruzamiento intersistema (CIS). En virtud de la inversión del espín, el electrón en el estado de triplete y su contraparte en el estado basal, están orientados paralelamente, tienen el mismo espín y se encuentran desapareados. A semejanza del estado excitado de singulete, la molécula en el estado excitado de triplete puede alcanzar rápidamente el nivel vibracional más bajo del primer estado excitado de triplete por procesos no radiativos que no involucran la emisión de radiación. La emisión de radiación desde el primer estado de triplete al estado basal se conoce como fosforescencia. Esta transición está considerada como prohibida y el tiempo de vida del primer estado triplete (T_1) se encuentra en el intervalo de 10^{-3} -10 s. Dado que el estado T_1 es de menor energía que el S_1 se tiene que la fosforescencia se presenta siempre en longitudes de onda mayores en comparación con la fluorescencia [9].

3.2.2. Brecha HOMO-LUMO. La energía implicada en los procesos de absorción y emisión está cuantizada; ésto es, una transición electrónica dada, para una molécula determinada, solo puede realizarse con energía radiante que corresponde a la barrera de energía entre los dos estados involucrados en la transición. Este fenómeno está gobernado por la teoría cuántica de Planck, según la cual, la energía asociada con una determinada transición está expresada por:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad (3.2)$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre el estado excitado (E_2) y el estado basal (E_1), h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, ν es la frecuencia y λ es la longitud de onda de la radiación electromagnética involucrada en la transición. Esta ecuación es conocida como la condición de frecuencia de Bohr [6]. Es evidente que entre más corta es la longitud de onda de la radiación o más grande es su frecuencia, mayor es la energía de la transición. La relación entre la longitud de onda de la radiación, dada en nm, y la energía asociada a ésta, expresada en electron volts (eV), está dada por [9]:

$$E \text{ (eV)} = 1240 / \lambda \text{ (nm)} \quad (3.3)$$

Desde el punto de vista de la teoría de orbital molecular, la absorción de luz causa la excitación electrónica de una molécula con el consiguiente desplazamiento de un electrón desde un orbital molecular de enlace a uno de antienlace, mientras que la emisión de fluorescencia se presenta por transición electrónica en sentido inverso [9]. Estos procesos de excitación-emisión corresponden a la transición electrónica singulete-singulete de menor energía, que se presenta entre los orbitales frontera HOMO y LUMO (Figura 3.5). El cálculo de la energía de una transición electrónica relacionada con la absorción y emisión de luz requiere conocer únicamente la energía de estos orbitales. La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO está asociada con la longitud de onda de la banda 0-0 (λ_{0-0}) en el espectro de emisión de fluorescencia [9-11].

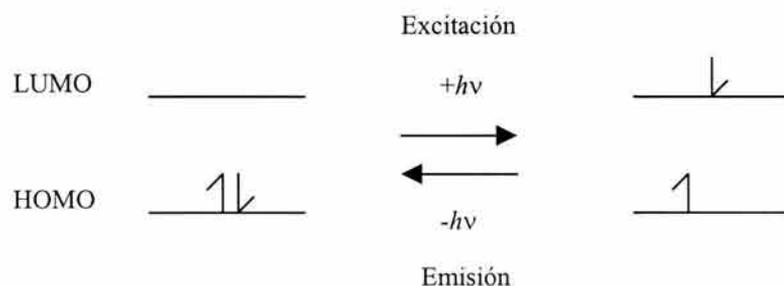


Figura 3.5. Representación de transiciones electrónicas entre orbitales frontera.

Los orbitales moleculares que se encuentran en las moléculas orgánicas son: orbitales de enlace, σ y π ; de no enlace, n ; y antienlazantes, σ^* y π^* . Los electrones en enlaces σ se encuentran firmemente sujetos en el esqueleto nuclear y no se pueden remover fácilmente. Las transiciones más comunes se presentan desde los orbitales n o π a los orbitales de antienlace π^* y son representadas por transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. La probabilidad de transición $\pi \rightarrow \pi^*$ es mayor a la de la transición $n \rightarrow \pi^*$. Los electrones π no están fuertemente unidos al esqueleto nuclear de la molécula y requieren menos energía para que ocurra la excitación, de tal forma que la transición electrónica singulete-singulete de menor energía usualmente involucra este tipo de electrones. La transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energía es la que se relaciona con la excitación electrónica desde el HOMO al LUMO de acuerdo con la teoría de Hückel [9,11].

Los hidrocarburos aromáticos son compuestos que normalmente presentan emisión de fluorescencia muy intensa debido a los electrones π que constituyen su sistema de dobles enlaces conjugados. La principal relación que existe entre la estructura de un HAPB y su espectro de fluorescencia es la dependencia de la banda 0-0 con el número de anillos y la distribución de los electrones π en éstos [12].

3.3. Espectroscopía Infrarroja.

Esta espectroscopía es una importante técnica analítica en la determinación de la estructura molecular, cuyo fundamento es la interacción de la radiación IR con las moléculas. La radiación IR es la parte del espectro electromagnético comprendida en el intervalo de 14290 a 200 cm^{-1} . Esta región se subdivide en tres zonas: la del IR próximo o cercano, 14290-4000 cm^{-1} ; la del IR medio o fundamental, 4000-400 cm^{-1} , y la del IR lejano, 400-200 cm^{-1} . El IR medio es de gran uso práctico y es el que los químicos orgánicos generalmente emplean en el trabajo de elucidación estructural debido a que en dicha zona aparecen las bandas de absorción generadas por las vibraciones fundamentales de las moléculas [13,14].

Una molécula no es una estructura rígida y se puede comparar a un sistema en el que esferas de distinta masa representan a los átomos de la molécula y resortes de longitud variable corresponden a los enlaces químicos de la misma. A temperatura ambiente los átomos que forman una molécula oscilan o vibran constantemente con respecto a sus posiciones de equilibrio. La amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña, entre 0.01 y 0.1 Å mientras que su frecuencia de vibración es relativamente elevada, de 10^{12} a 10^{14} Hz. Puesto que esta frecuencia es de la misma magnitud que la de la radiación IR existe una interacción entre este tipo de radiación y las vibraciones de los átomos en una molécula. Cuando un conjunto de moléculas es irradiada con luz IR de la frecuencia apropiada se presenta la absorción de la energía de la radiación por las moléculas y aumenta la amplitud de la vibración molecular. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida o transmitida por la sustancia en función del número de onda o de la longitud de onda de la radiación IR incidente se conoce como espectro IR, el cual contiene información de las vibraciones moleculares. La región del espectro en el que aparece una absorción de radiación se llama banda de absorción. El número de onda correspondiente a la absorción máxima de la banda, conocido como número de onda de la banda, y la intensidad de ésta son datos de interés para el estudio de la estructura molecular. La absorción de la energía de

radiación IR está cuantizada, sin embargo las señales en el espectro vibracional aparecen como bandas y no como líneas debido a que un cambio individual en energía vibracional es acompañado por varios de cambios de energía rotacional.

Existen dos clases fundamentales de vibraciones moleculares: las de tensión y las de flexión. La vibración de tensión es un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace, tal que la distancia interatómica aumenta o disminuye, en tanto que la vibración de flexión implica un movimiento en el cual la posición de uno de los dos átomos que se encuentran unidos por un enlace cambia y el nuevo eje de enlace se encuentra en posición diferente con respecto al eje de enlace original. Solo las vibraciones que causan variación en el momento dipolar de la molécula absorben energía IR y son observadas en el espectro IR. Puesto que la frecuencia vibracional del enlace entre átomos dados o grupos de átomos es característica, es posible obtener información estructural relacionada con los grupos funcionales presentes en una determinada molécula. En virtud de que variaciones estructurales en las moléculas pueden modificar la forma y el desplazamiento de las bandas de absorción, es posible obtener información de los detalles de la estructura molecular. El espectro IR generalmente es complicado y contiene muchos picos de absorción, de los cuales relativamente pocos pueden ser interpretados con un alto grado de certeza. Un espectro IR se divide, en general, en cuatro regiones: la región de tensión de hidrógeno ($3700-2500\text{ cm}^{-1}$), que incluye las bandas de tensión debido a enlaces O-H, N-H, C-H y S-H; la zona de tensión de triple enlace ($2500-2000\text{ cm}^{-1}$), en la que se presentan las bandas de tensión de enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$; la región de tensión de doble enlace ($2000-1560\text{ cm}^{-1}$), donde se encuentran las señales de tensión $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{N}$, y la zona de tensión y flexión de enlace simple ($1670-670\text{ cm}^{-1}$), en la cual se ubican tanto las vibraciones de tensión y de flexión C-H, N-H, C-C, C-O y C-N como las vibraciones de enlaces simples que conectan grupos tales como metilo ($-\text{CH}_3$), metileno ($-\text{CH}_2-$) y amino ($-\text{NH}-$ y $-\text{NH}_2$). La zona de $1670-670\text{ cm}^{-1}$ se conoce como región de huella dactilar ya que es particularmente rica en bandas de absorción e inflexiones muy sensibles al entorno molecular; ésta región puede permitir la identificación de una molécula por comparación de las señales en esta región de su espectro con la correspondiente en espectros de compuestos conocidos.

3.4. Osmometría de Presión de Vapor.

La determinación del peso molecular de una sustancia por OPV se basa en la observación del cambio en la presión de vapor de un disolvente puro causado por la adición de un soluto no volátil. De acuerdo con la Ley de Raoult, la presión de vapor de una solución es más baja que la del disolvente puro a la misma temperatura. La pequeña diferencia en la presión de vapor entre un disolvente puro y una solución se encuentra asociada con una diferencia de temperatura, la cual se detecta con gran precisión mediante el uso de termistores. La diferencia de temperatura se relaciona con la concentración (g/kg) y el peso molecular (g/mol) del soluto [15,16].

La determinación se efectúa en un osmómetro de presión de vapor, el cual es un equipo analítico que se utiliza para determinar el peso molecular de sustancias con base en el principio de igualar la presión de vapor de una solución que contiene un soluto no volátil con la presión de vapor del disolvente puro. El osmómetro de presión de vapor consta de una cámara mantenida a temperatura constante, la cual contiene un depósito de disolvente, dos termistores y dos pabilos que crean una atmósfera saturada de disolvente alrededor de los termistores. Cuando un disolvente puro es colocado en ambos termistores, éstos se encuentran a la misma temperatura. Si el disolvente puro en uno de los termistores es reemplazado por la solución que contiene al soluto, el disolvente que se encuentra saturando la atmósfera de la cámara se condensa en la solución debido a la menor presión de vapor en la solución. La condensación del disolvente libera calor. Este calor aumenta la temperatura de la solución en el termistor hasta que su presión de vapor iguala a la del disolvente puro en el medio ambiente de la cámara. La diferencia de temperatura entre los dos termistores es proporcional a la diferencia de la presión de vapor del disolvente puro y de la solución y, en consecuencia, es proporcional a la concentración del soluto y al tipo de disolvente usado. Cuando el instrumento es calibrado con un estándar cuyo peso molecular es conocido y la concentración de la solución de la muestra que se analiza también se conoce, la diferencia de temperatura se utiliza para calcular el peso molecular de la muestra. Experimentalmente, la diferencia de temperatura se relaciona con la diferencia de voltaje (ΔV) en el circuito eléctrico que conecta los termistores. El osmómetro se calibra empleando una serie de soluciones con diferentes concentraciones de un compuesto conocido. Los valores determinados de ΔV por unidad de concentración del estándar ($\mu V \text{ kg g}^{-1}$) se grafican en función de la concentración del estándar (g/kg). Los datos de la gráfica se utilizan para obtener un factor de calibración que se emplea para calcular el peso molecular (g/mol) de la muestra [15].

3.5. Espectroscopía de Absorción Atómica.

Esta espectroscopía, de aplicación principalmente cuantitativa, está basada en la medida de la absorción de radiación de longitud de onda apropiada por un medio compuesto de átomos del elemento a ser determinado [17]. El calificativo de “atómica” proviene del hecho de que el medio absorbente son los átomos del elemento que se desea cuantificar. La obtención de átomos libres en su estado basal se logra mediante una flama de alta temperatura como la producida por una mezcla de acetileno-aire (2300°C) o acetileno-óxido nítrico (2955°C) [18]. Experimentalmente, una solución de la muestra por analizar es aspirada dentro de una flama, donde el elemento de la muestra es convertido en vapor atómico. Los átomos en estado basal del elemento de interés son excitados electrónicamente al irradiar el vapor atómico con radiación de energía apropiada. Puesto que la absorción de energía está cuantizada, ésta debe corresponder a la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado del analito y por lo tanto el análisis de elementos diferentes se lleva a cabo con radiación de longitud de onda distinta. La longitud de onda de la radiación empleada se encuentra en la región UV-VIS. La cantidad de radiación absorbida por una muestra sigue la ley de Beer [18], según la cual la absorbancia es directamente proporcional a la longitud del medio absorbente que es atravesada por la radiación y a la concentración del vapor atómico. El procedimiento utilizado en la cuantificación es preparar una curva de calibración de la absorbancia del analito en función de su concentración en una solución e interpolar en la gráfica la absorbancia de la muestra problema para conocer la concentración del analito. Esta técnica es muy sensible y permite efectuar determinaciones cuantitativas de elementos cuya concentración en una muestra es del orden de partes por billón (ppb). Una ppb es una unidad de concentración que es igual a un $\mu\text{g/L}$ y a un $\mu\text{g/kg}$.

3.6. Gravedad API.

La determinación de los grados API del petróleo se lleva a cabo siguiendo el método estándar ASTM D-287 [19]. El principio del método se basa en el hecho de que la profundidad de la inmersión de un cuerpo que flota en un líquido varía directamente con la densidad relativa o gravedad específica del líquido. Se utiliza un hidrómetro graduado en unidades de °API y el valor leído se reporta en el valor correspondiente a 60°F (15.56°C). Un valor bajo de °API caracteriza a crudos pesados y viceversa.

3.7 Análisis SARA.

Este análisis consiste en la separación y cuantificación de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos del petróleo. Los asfaltenos son separados por precipitación con *n*-heptano. La porción desasfaltenada del petróleo, denominada maltenos o petrolenos, se adsorbe en sílice empacada en una columna cromatográfica y las fracciones de saturados, aromáticos y resinas se separan por elución sucesiva con diferentes disolventes cuya polaridad se incrementa gradualmente [20].

3.8. Análisis Elemental.

La determinación de la composición elemental se basa en la combustión oxidativa de la muestra y el análisis generalmente cromatográfico de los gases generados [21].

Referencias.

1. Breitmaier, E.; Voelter, W. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*; VCH Publishers: New York, 1987.
2. Günther, H. *NMR Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, 1998.
3. Macomber, R. S. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, 1997.
4. Ladner, W. R.; Snape, C. E. *Fuel*, **1978**, *57*, 658-662.
5. Bendall, M. R.; Pegg, D. T. *J. Magn. Reson.* **1983**, *53*, 272-296.
6. Gilbert, A.; Baggot, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*; CRC Press: Boston, 1991.
7. Moomaw, W. R.; Skinner, J. F. *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 304-309.
8. Guilbault G. C. *Practical Fluorescence*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1973.
9. Griffiths, J. *Colour and Constitution of Organic Molecules*; Academic Press Inc.: New York, 1976.
10. Ruiz-Morales, Y. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11283-11308.
11. Barltrop, J. A.; Coyle, J. D. *Principles of Photochemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1975.
12. Wehry, E. L. *Modern Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 4.; Plenum Press: New York, 1981.
13. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons: New York, 1991.
14. Nakanishi, K. *Infrared Absorption Spectroscopy. Practical*; Nankodo Co. Ltd:Tokio, 1962.
15. Wescan Instruments, Inc. *Wescan 232A Osmometer. Operation Manual.* 1980.
16. Pasto, D. J.; Johnson, C. R. *Determinación de Estructuras Orgánicas*; Reverté: Barcelona, 1974.
17. Ramírez-Muñoz, J. *Atomic-Absorption Spectroscopy*; Elsevier Publishing Co.: Amsterdam, 1968.
18. Christian, G. D. *Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1980.
19. American Standards for Testing and Materials. ASTM D287-92. *API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)*.
20. Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Marcel Dekker, Inc: New York, 1999.
21. *Vario Elemental Analysis. Service Manual.* 1993.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL*

4.1. Aislamiento de Asfaltenos.

Los asfaltenos se aislaron mediante la adición de *n*-heptano a cada uno de los aceites crudos, en la proporción de 50:1 (vol/peso). La solución se agitó magnéticamente durante 3 h, se dejó reposar 16 h y al cabo de este tiempo se filtró. El precipitado se lavó con *n*-heptano hasta que el filtrado apareció incoloro y se secó a 70°C durante 12 h al vacío. Para eliminar las resinas que hubieran podido coprecipitar cada lote de asfaltenos se disolvió en diclorometano formando soluciones al 10 % en peso. Los asfaltenos se reprecipitaron de esta solución, con *n*-heptano, de manera análoga a la descrita previamente y se sometieron a un proceso de lavado exhaustivo con este disolvente. El lavado consistió en agregar *n*-heptano a los asfaltenos reprecipitados y someter la suspensión resultante a sonicación durante 20 min. Posteriormente, la suspensión se centrifugó y la fase líquida que se separó de los asfaltenos se desechó. El ciclo suspensión-sonicación-centrifugación se repitió hasta que la fase líquida se observó de un color amarillo tenue que no disminuyó de tonalidad después de varios ciclos de lavado adicionales. Se requirieron quince ciclos de lavado para los asfaltenos separados del aceite Maya y ocho para los asfaltenos precipitados del aceite Puerto Ceiba. Los asfaltenos purificados se secaron al vacío, a 70°C, durante doce horas.

* El aislamiento de los asfaltenos y el análisis SARA de los aceites crudos se realizaron en el laboratorio de termodinámica de altas presiones del Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Los análisis para la caracterización de los asfaltenos, excepto el análisis elemental, se efectuaron con equipo existente en el Laboratorio Central del IMP. Los laboratorios mencionados se encuentran en México, D.F. El análisis elemental de los asfaltenos se llevó a cabo en los laboratorios Galbraith, en Knoxville, TN.

4.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Los experimentos de RMN se efectuaron en un espectrómetro marca Jeol, modelo Eclipse 300, operando en una frecuencia de 300 MHz para la detección de ^1H y de 75 MHz en la observación de ^{13}C . Para efectuar los experimentos de ^1H las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado (CDCl_3); las soluciones así preparadas tuvieron una concentración de 120 mg/mL y los espectros fueron obtenidos con un ángulo de excitación de 45° (5.1 μs); tiempo de adquisición, 3.63 s; tiempo de retardo, 4 s; amplitud espectral, 4500 Hz (15 ppm); 16 K puntos de datos y 8 transientes. Los espectros DEPT de ^{13}C se obtuvieron utilizando la misma solución de la muestra empleada para realizar los experimentos de ^1H . Las condiciones experimentales empleadas fueron: tiempo de adquisición, 1.73 s; tiempo de retardo, 2 s; amplitud espectral, 18750 Hz (250 ppm); 32 K puntos de datos y 40000 transientes. El ángulo de transferencia de polarización fue de 135° y la $^1J_{\text{CH}}$, de 140 Hz. Las soluciones para obtener los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ con información cuantitativa de todos los tipos de carbono fueron preparadas disolviendo 34.9 mg de acetilacetato de cromo en 1 mL de la solución empleada para obtener los espectros de ^1H y DEPT de ^{13}C . El AAC se añadió para asegurar la relajación completa de los núcleos entre pulsos. Estos espectros fueron obtenidos en el modo de desacoplamiento intermitente inverso (^{13}C DII) para eliminar el efecto nuclear de Overhauser. La amplitud del pulso fue de 7.66 μs (75°). Los valores de tiempo de adquisición, tiempo de retardo, amplitud espectral, número de puntos de datos y número de transientes fueron iguales a los utilizados en el experimento DEPT. En todos los casos los experimentos se efectuaron a temperatura ambiente y se utilizó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno para actuar como referencia de los desplazamientos químicos.

En la Tabla A.2 del Apéndice A se muestran los resultados cuantitativos obtenidos mediante diversos experimentos de RMN del contenido de diversos tipos de protones y carbonos en una mezcla estándar de compuestos que presentan la mayoría de las funciones químicas encontradas en los asfaltenos.

4.3. Espectroscopía de Emisión de Fluorescencia.

Los espectros de EF de los asfaltenos disueltos en una mezcla de tolueno-ciclohexano (10:90 vol/vol), en una concentración de 5 mg/L, fueron obtenidos en un espectrómetro de

Luminiscencia Perkin Elmer LS 50B. Los espectros fueron corregidos con un blanco de tolueno en ciclohexano al 10 % vol.

4.4. Espectroscopía de Infrarrojo.

Los espectros IR se registraron en un espectrómetro de IR con transformada de Fourier, marca Nicolet, modelo 710, en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} . Las muestras se analizaron como película en una placa de cloruro de sodio.

4.5. Determinación de Peso Molecular.

Los pesos moleculares promedio se determinaron en un osmómetro de presión de vapor Corona Wescan 232 A en *o*-diclorobenceno a 130°C, empleando concentraciones de muestra en el intervalo de 3 a 12 g/kg. La calibración del osmómetro se realizó con dibenzoilo cuyo peso molecular es 210.23 Da.

4.6. Espectroscopía de Absorción Atómica.

El contenido de metales se determinó en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 5000. Las muestras se calcinaron a 550°C para eliminar el material orgánico. Posteriormente, el residuo inorgánico obtenido de cada muestra se sometió a digestión con una mezcla de HCl/HNO₃ 2:1, con calentamiento hasta disolución total. La digestión es un procedimiento que consiste en someter una muestra a la acción de ácidos durante cierto tiempo con el propósito de disolverla. La digestión se realiza generalmente con calentamiento. Finalmente, las disoluciones ácidas de los residuos de las muestras se filtraron, se diluyeron en agua desmineralizada y se analizaron.

4.7. Determinación de la Gravedad API.

La gravedad API se determinó siguiendo el método ASTM D-287-92.

4.8. Análisis SARA.

La determinación de las fracciones saturada, aromática, resinas y asfaltenos se llevó a cabo de acuerdo al método estándar del laboratorio de termodinámica de altas presiones del Instituto Mexicano del Petróleo.

4.9. Análisis Elemental.

La composición elemental se determinó siguiendo el procedimiento estándar de Galbraith Laboratories, Knoxville, TN.

4.10. Disolventes y Reactivos.

Los disolventes y reactivos empleados en el aislamiento y en la caracterización de los asfaltenos fueron los siguientes:

n-heptano grado reactivo, 99.7% de pureza, marca Fisher.

Diclorometano grado reactivo, 99.4 % de pureza, marca J. T. Baker.

Cloroformo deuterado, 99.8% de pureza isotópica, marca Aldrich.

Acetilacetato de cromo grado reactivo, 97% de pureza, marca Aldrich.

Tetrametilsilano grado RMN, 99.9 % de pureza, marca Aldrich.

Tolueno grado espectrofotométrico, 99.9 % de pureza mínima, marca Merck, Uvasol.

Ciclohexano grado espectrofotométrico, 99.9 % de pureza mínima, marca Merck, Uvasol.

o-diclorobenceno anhidro, 99 % de pureza, marca Aldrich.

Dibenzoilo grado síntesis, 99 % de pureza mínima, marca Merck.

Ácido clorhídrico, concentración mínima 37%, marca J. T. Baker.

Ácido nítrico, concentración mínima 65%, marca J. T. Baker.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Características de los Aceites Crudos Maya y Puerto Ceiba.

Las propiedades principales de los aceites a partir de los cuales se separaron los asfaltenos se muestran en la Tabla 5.1. Puede observarse que el aceite Maya es el más pesado y que la concentración de asfaltenos en este aceite es más alta que la de los asfaltenos en el aceite Puerto Ceiba. El mayor contenido de asfaltenos en el aceite Maya indica la presencia de una proporción más elevada de compuestos pesados y polares, mientras que su mayor índice coloidal (IC) [1] significa que sus asfaltenos se encuentran más peptizados por las resinas que los del aceite Puerto Ceiba.

Tabla 5.1. Composición por tipos de compuestos, gravedad API e índice coloidal de los aceites Maya y Puerto Ceiba.

Aceite crudo	(% peso)				°API	IC ^a
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos		
Maya	18.5	31.8	37.8	11.9	19	2.3
Puerto Ceiba	41.7	34.2	21.8	2.3	36	1.3

^a IC = (aromáticos + resinas) / (saturados + asfaltenos)

5.2. Características de los Asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

La composición elemental, contenido de metales, peso molecular promedio, fórmula molecular y relaciones atómicas de los asfaltenos separados de los aceites Maya y Puerto Ceiba se encuentran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Composición elemental y otras propiedades de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

Datos Analíticos	Asfaltenos	
	Maya	Puerto Ceiba
Análisis elemental (% peso):		
Carbono	81.37	84.56
Hidrógeno	7.53	6.78
Nitrógeno	1.37	0.93
Oxígeno	1.58	1.43
Azufre	7.72	5.79
Cenizas (% peso)	0.43	0.51
Metales (ppm peso):		
Níquel	269	128
Vanadio	1748	640
Fierro	89	no detectado
Otros	2194	4332
Peso molecular ^a (Da)	4573	3129
Fórmula molecular	C _{309.83} H _{340.94} N _{4.47} O _{4.52} S _{11.01}	C _{220.31} H _{210.05} N _{2.08} O _{2.80} S _{5.65}
Relaciones atómicas:		
H/C	1.100	0.953
N/C	0.014	0.009
O/C	0.015	0.013
S/C	0.036	0.026

^a Determinado por OPV en *o*-diclorobenceno a 130°C.

Los asfaltenos Puerto Ceiba contienen menor proporción de Ni, V, Fe, H y heteroátomos que los asfaltenos Maya, mientras que éstos últimos tienen menor contenido de carbono y peso molecular más alto. El menor valor de la relación atómica H/C de los asfaltenos Puerto Ceiba sugiere que éstos poseen mayor carácter aromático. Las fórmulas moleculares fueron establecidas mediante el peso molecular y el análisis elemental:

$$C_t = M \times \%C/1201 \quad (5.1)$$

$$H_t = M \times \%H/101 \quad (5.2)$$

$$N_t = M \times \%N/1401 \quad (5.3)$$

$$O_t = M \times \%O/1600 \quad (5.4)$$

$$S_t = M \times \%S/3206 \quad (5.5)$$

donde el subíndice t representa el número átomos en la fórmula molecular y los porcentajes de C, H, N, S y O se refieren al % peso de estos elementos.

Los espectros de IR (Figura 5.1) proporcionan información importante relacionada con los grupos funcionales presentes en las moléculas de los asfaltenos [2]. Ambos espectros son muy similares. Una absorción ancha y débil entre 3130 y 3500 cm^{-1} es asignable a la vibración de tensión del grupo O-H. El conjunto de bandas de 2850 a 2950 cm^{-1} son debidas a la tensión C-H de grupos saturados; el hombro en 3050 cm^{-1} localizado en el lado de alta frecuencia de este grupo de señales representa la tensión aromática C-H. La banda en 1650 cm^{-1} , apenas perceptible, puede asignarse a la tensión C=O. El pico intenso y agudo en 1598 cm^{-1} aparece debido a la vibración de tensión de los enlaces C=C en sistemas aromáticos. La señal en 1455 cm^{-1} es debida a la vibración de flexión de los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno en tanto que la banda en 1372 cm^{-1} es atribuida a la flexión simétrica de grupos metilo. La señal en 1055 cm^{-1} y el hombro en la proximidad de 1200 cm^{-1} se originan de la vibración de tensión C-O. Las absorciones en 745, 809 y 858 cm^{-1} , que representan frecuencias de flexión fuera del plano de C-H aromáticos, son indicativas del tipo de sustitución de los anillos aromáticos. El pequeño hombro en 717 cm^{-1} es originado por la vibración de balanceo de metilenos enlazados cuando el número de éstos es mayor de tres.

Los espectros de EF de los asfaltenos, obtenidos con una longitud de onda de excitación de 300 nm, se muestran en la Figura 5.2. Ambos espectros presentan emisión desde 360 nm hasta 665 nm (3.4444-1.8647 eV), con el máximo en el intervalo de 415-505 nm (2.9880-2.4554 eV). Los espectros representan la sobreposición espectral de todos los cromóforos contenidos en los asfaltenos. La ausencia de emisión en longitudes de onda menores de 360 nm y su escasez en la vecindad de 390 nm, permiten inferir que no se encuentran presentes cromóforos con un solo anillo aromático ni con dos anillos fusionados y que podría existir una pequeña proporción de sistemas con tres anillos fusionados. Esta conclusión se basa en que el benceno exhibe emisión en 280 nm, el naftaleno en 320 nm, el fenantreno en 345 nm y el antraceno en 385 nm. El intervalo máximo de emisión corresponde, en una interpretación gruesa, a un predominio de sistemas con cuatro o más anillos fusionados [3-4].

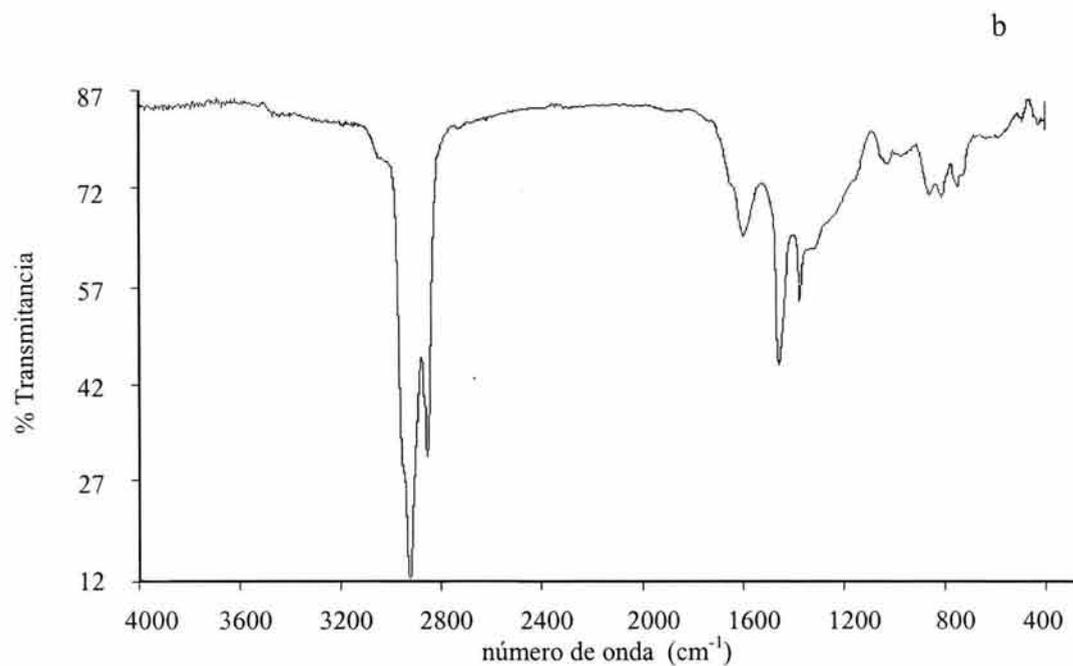
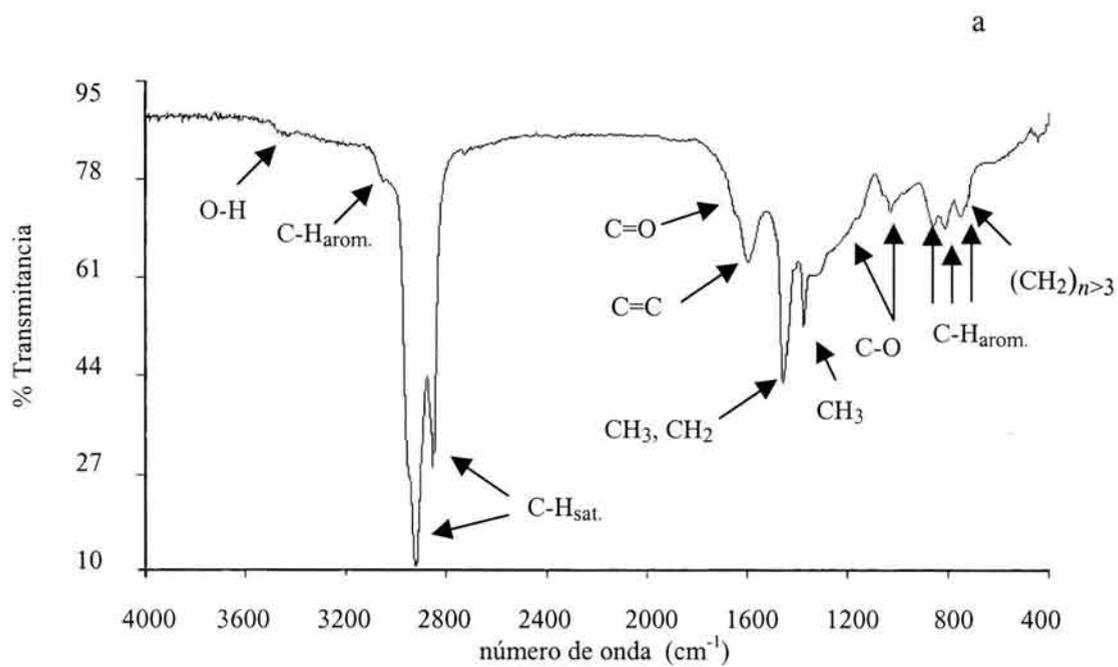


Figura 5.1. Espectros de IR de: a) asfaltos Maya, b) asfaltos Puerto Ceiba.

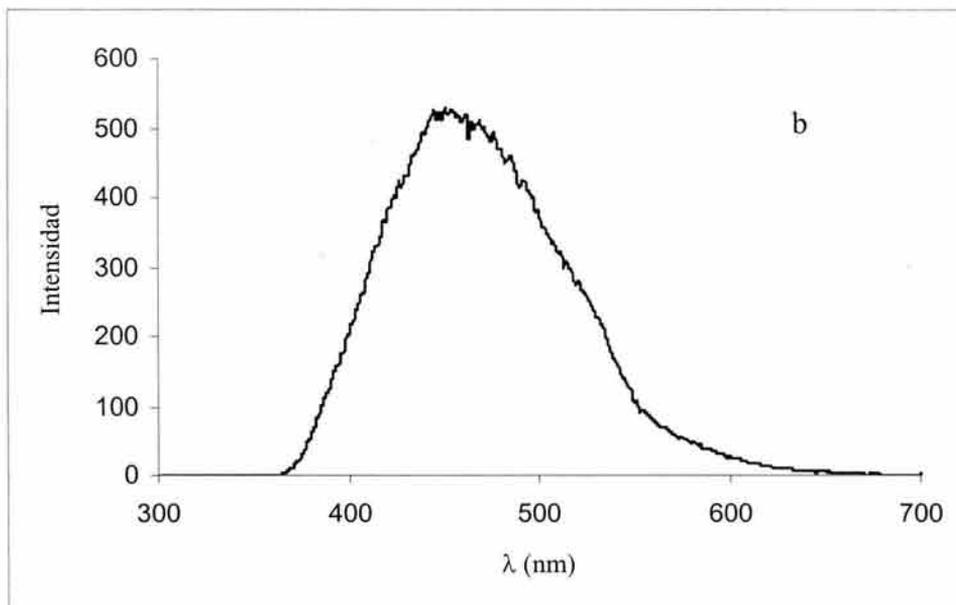
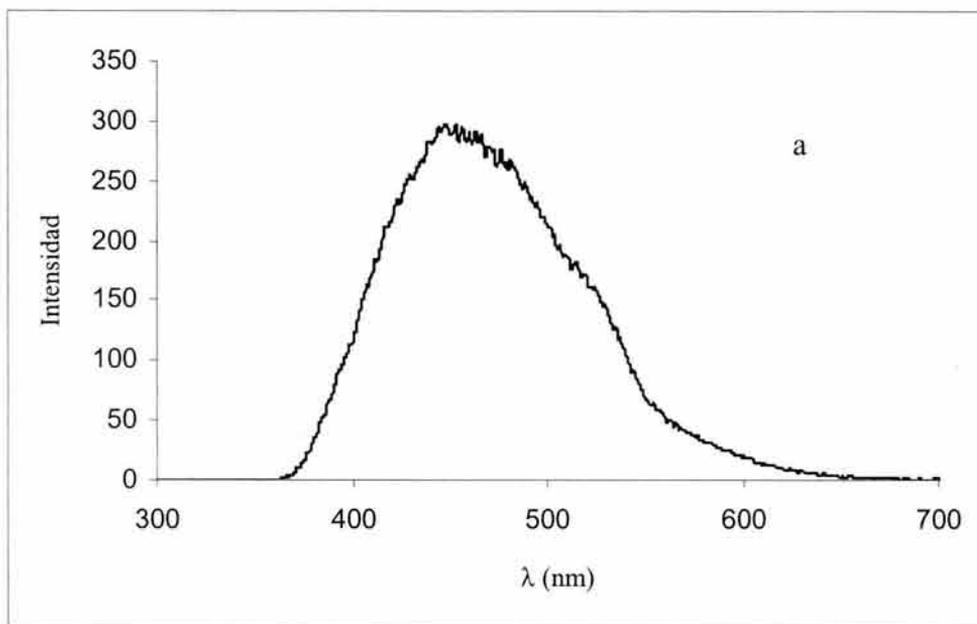


Figura 5.2. Espectros de EF de: a) asfaltos Maya y b) asfaltos Puerto Ceiba, obtenidos con una longitud de onda de excitación de 300 nm.

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C DII de los asfaltenos estudiados son mostrados en las Figuras 5.3 y 5.4 respectivamente. El hecho de que estos espectros presenten señales anchas en las regiones aromática y saturada es un indicio de la complejidad química de los asfaltenos conferida por el gran número de componentes en la mezcla y la diversidad estructural entre ellos.

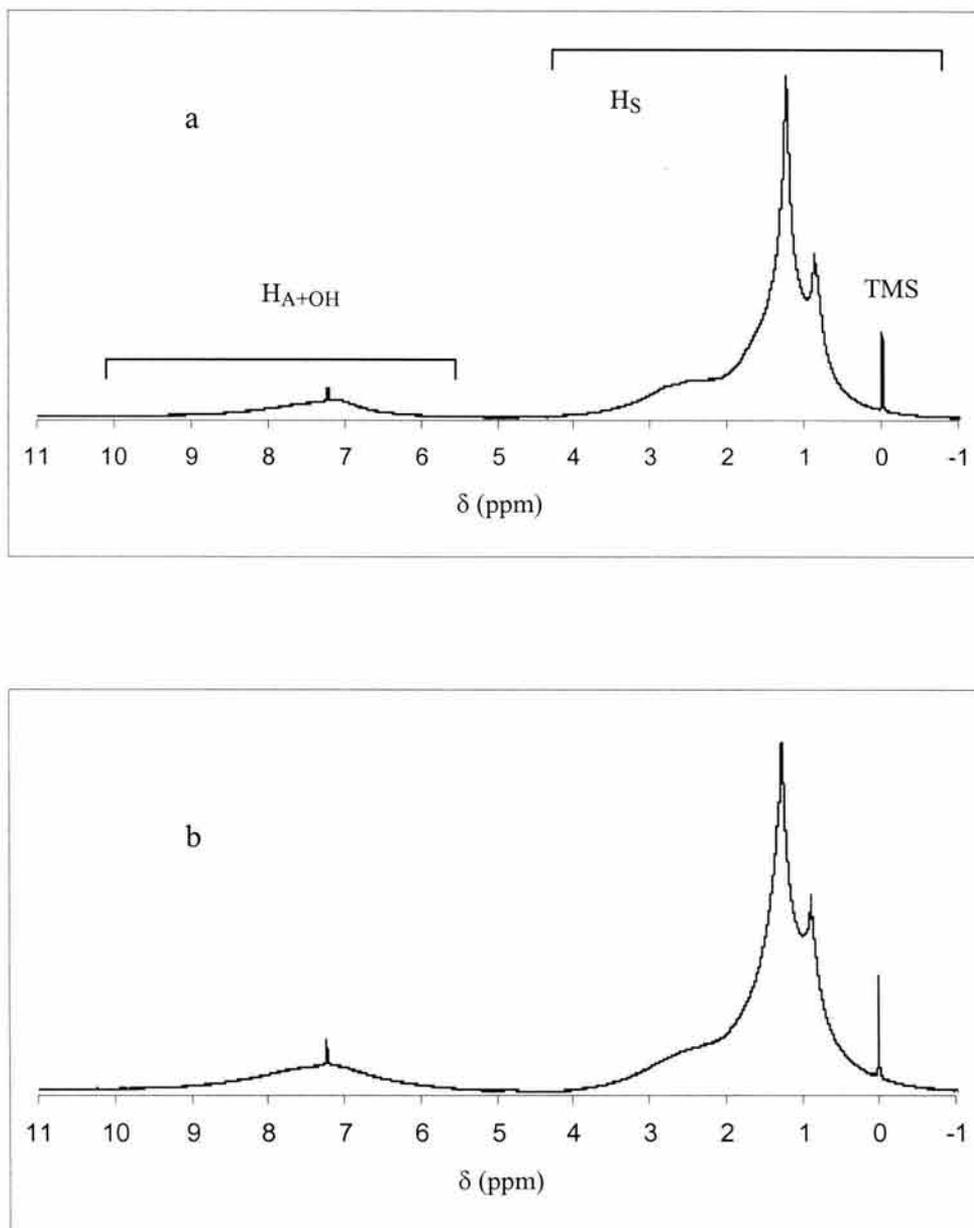


Figura 5.3. Espectros de RMN ^1H de: a) asfaltenos Maya, b) asfaltenos Puerto Ceiba. La señal aguda en 7.23 ppm pertenece al CHCl_3 residual en el CDCl_3 . La señal en 0 ppm corresponde al TMS.

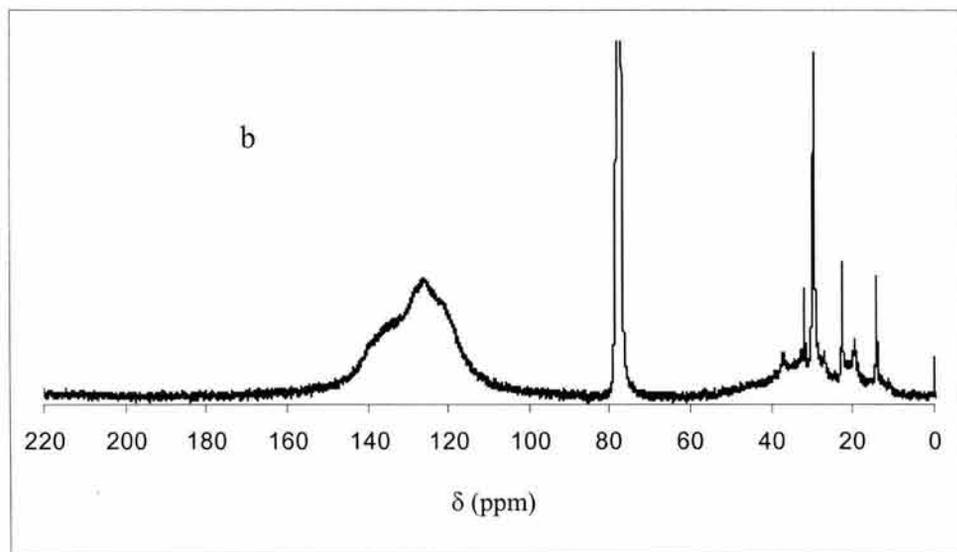
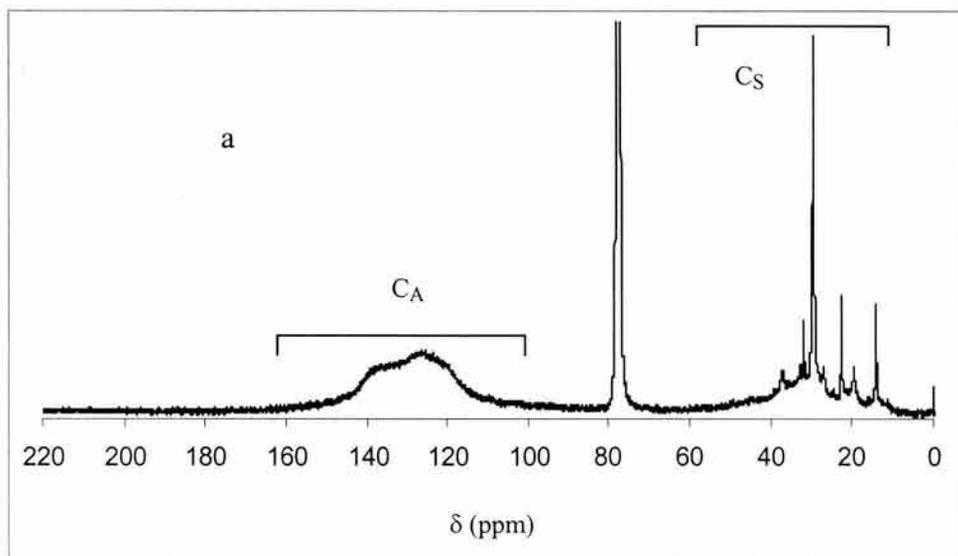


Figura 5.4. Espectros de RMN de ^{13}C DII de: a) asfaltenos Maya, b) asfaltenos Puerto Ceiba. La señal en 77.74 ppm, corresponde al CDCl_3 . La señal en 0 ppm es del TMS.

La asignación de las regiones de absorción de los diferentes tipos de hidrógeno y carbono mostradas en la Tabla 5.3, se realizó considerando la división de las señales reportadas en la literatura para productos de petróleo [5-12].

Tabla 5.3. Asignación de los desplazamientos químicos y notación de diferentes tipos de átomos, en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de asfaltenos, con referencia al TMS.

Espectro	δ (ppm)	Notación	Asignación
^1H	-0.5-1.0	H_γ	Hidrógeno unido a carbono metílico en posición γ y más lejano a un anillo aromático.
	1.0-2.0	H_β	Hidrógeno unido a carbono metílico en posición β , y a carbonos metínicos y metilénicos saturados en posición β o más lejanos a un anillo aromático.
	2.0-4.5	H_α	Hidrógeno unido a carbono saturado en posición α con respecto a un anillo aromático.
	5.5-10.0	$\text{H}_{\text{A}+\text{OH}}$	Hidrógeno aromático + hidrógeno fenólico.
^{13}C	10-60	C_S	Carbono saturado.
	100-160	C_A	Carbono aromático.

Los espectros de ^1H son similares. La señal en el intervalo de -0.5 a 4.5 ppm, que se encuentra parcialmente resuelta, corresponde a protones unidos a carbonos saturados. Esta señal se divide en tres zonas de acuerdo a la posición de los carbonos con respecto a un anillo aromático; la región de 2.0-4.5 ppm corresponde a protones α (H_α); la zona de 1.0-2.0 ppm es asignada a protones unidos a carbonos metílicos β y a carbonos metínicos y metilénicos β o más lejanos (H_β), mientras que en el intervalo de -0.5 a 1.0 ppm se encuentran los protones de metilo terminal γ o más lejanos (H_γ). En la región de campo bajo, en el intervalo de 5.5-10.0 ppm, se localiza una señal ancha y difusa asignada a protones aromáticos con contribuciones de protones de tipo fenólico ($\text{H}_{\text{A}+\text{OH}}$). Su baja intensidad es debida a un número relativamente pequeño de protones aromáticos distribuidos en la estructura carbonada de los compuestos aromáticos presentes en la muestra. El espectro de los asfaltenos Puerto Ceiba presenta una pequeña señal que se extiende de 4.7 a 5.0 ppm, atribuida a protones olefínicos [13]. Dado que su relación de integración fue de 0.06 % del total, se consideró como una contribución insignificante y se ignoró. La baja proporción de heteroátomos contenida en las muestras sugiere que únicamente una pequeña fracción de protones está directamente asociada con ellos.

En los espectros de ^{13}C DII se observan claramente dos regiones. La de carbonos saturados (C_S), que forman parte de grupos alquilo, se extiende de 10-60 ppm. En esta zona existe una serie de señales agudas atribuidas a carbonos parafínicos (C_P), localizadas sobre una señal ancha asignada a carbonos nafténicos (C_N). La zona de 100 a 160 ppm es característica de carbonos aromáticos (C_A). La intensidad de la señal en esta región es proporcionalmente más grande en el espectro de los asfaltenos Puerto Ceiba, sugiriendo que éstos son más aromáticos. Frecuentemente se ha supuesto que el desplazamiento químico de 129.5 ppm es el punto divisorio de los C_A terciarios y cuaternarios. En donde los primeros aparecen a campo alto (100-129.5 ppm) y los segundos a campo bajo (129.5-160 ppm) [6,12,14,15]. Este criterio ha sido ampliamente usado en la caracterización de productos de petróleo; sin embargo, estudios de RMN que emplean técnicas de multipulsos [16], experimentos con la muestra en estado fundido [17] y una exhaustiva revisión de la literatura [5,11,18] indican que es común encontrar una significativa proporción de C_A cuaternarios en la región de 100-129.5 ppm y que algunos C_A terciarios aparecen en la zona 129.5-160 ppm. En consecuencia, los ensayos para determinar las abundancias de los C_A terciarios y cuaternarios que se basan en la división convencional de los espectros de ^{13}C en la vecindad de 129-130 ppm pueden conducir a considerables errores cuantitativos [19,20]. La existencia de compuestos para los cuales las señales de dichos C_A no siguen la clasificación mencionada, se manifiesta en datos encontrados en la literatura y en compilaciones de espectros. Entre esas sustancias se encuentran la piridina, quinolina, indol, carbazol, dibenzofurano, *m*-dihidroxibenceno, *m*-xileno, acenaftileno y pireno, cuyos desplazamientos químicos se encuentran en la Tabla 5.4 [18]. Esta observación indica que se requiere un criterio diferente para determinar cuantitativamente los C_A terciarios y cuaternarios en materiales derivados del petróleo.

Las señales de C_A unidos a funciones OH u O-alquilo y las de carbonos en funciones carbonílicas son caracterizadas por desplazamientos químicos en el intervalo de 150-220 ppm. Dada la baja proporción de este tipo de átomos de carbono en los asfaltenos, resultante de la pequeña concentración de oxígeno presente en éstos, la señal a campo bajo, relativa a 150 ppm, suele ser muy pequeña o indetectable. En los espectros de ^{13}C de los asfaltenos estudiados no se observaron señales carbonílicas (170-220 ppm) a pesar de la presencia de un pequeño hombro en 1650 cm^{-1} en los espectros de IR. Esta observación es acorde con los informes en los que se indica que virtualmente todo el oxígeno se encuentra como hidroxilo fenólico y como éter

aromático [21,22]. Las señales de carbono aromático unido a azufre y nitrógeno aparecen, en general, en la región de 140 a 160 ppm.

Las características espectroscópicas de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba coinciden con los postulados que describen a los componentes de los asfaltenos como moléculas con anillos aromáticos condensados que contienen heteroátomos y que están sustituidos por cadenas alquílicas y estructuras nafténicas [5,12,23-26].

En el presente estudio se calcularon los PMP de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba empleando los datos derivados de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C sin utilizar la división de tipos de carbono aromático en 129.5 ppm. Se evitó en lo posible el cálculo de parámetros basado en ubicar tipos de átomos de carbono en regiones estrictamente delimitadas de los espectros. En el cálculo de los PMP se tomaron en cuenta las suposiciones que se consideraron más sólidas y justificadas en cuanto a las relaciones atómicas y estructurales existentes en los compuestos que se encuentran presentes en los asfaltenos. La cuantificación de los carbonos aromáticos que se encuentran en la fusión de dos y tres anillos aromáticos se logró con la ayuda del experimento DEPT 135.

La distribución de los principales tipos de protones y carbonos encontrada experimentalmente en los asfaltenos está dada en la Tabla 5.5. Las fracciones de cada tipo de átomo se calcularon sumando las integraciones de las señales en los respectivos espectros y normalizando a la unidad. Los valores normalizados representan la fracción de cada tipo de átomo. Las fracciones atómicas están señaladas con asterico:

$$H_{A+OH}^* + H_{\alpha}^* + H_{\beta}^* + H_{\gamma}^* = 1 \quad (5.6)$$

$$C_A^* + C_S^* = 1 \quad (5.7)$$

La baja proporción de hidrógenos aromáticos y bencílicos en los asfaltenos confirman la presencia de sistemas de anillos aromáticos polinucleares condensados. La naturaleza condensada de los componentes aromáticos es evidente por el hecho de que solo una pequeña fracción de los carbonos aromáticos tiene hidrógeno o sustituyentes saturados.

Tabla 5.4. Algunos compuestos aromáticos cuya totalidad de carbonos aromáticos terciarios y cuaternarios no aparecen en la región convencional delimitada por 129.5 ppm.

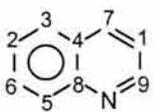
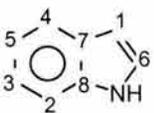
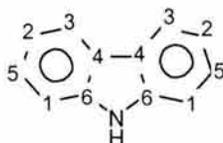
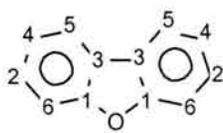
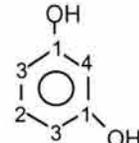
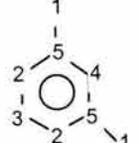
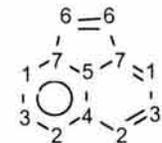
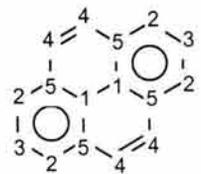
Compuesto	Estructura	No. de carbono	δ (ppm)
piridina		1	149.94
		2	135.89
		3	123.75
quinolina		9	150.26
		8	148.24
		7	135.90
		5,6	129.35
		4	128.22
		3	127.72
		2	126.43
indol		1	120.95
		8	135.65
		7	127.73
		6	124.26
		5	121.85
		4	120.63
		3	119.74
		2	111.10
carbazol		1	102.22
		2	119.50
		3	120.35
		4	123.44
		5	125.86
		6	139.56
		1	110.59
dibenzofurano		1	156.19
		2	127.03
		3	124.21
		4	122.60
		5	120.55
		6	111.59
<i>m</i> -dihidroxi-benceno		1	153.73
		2	131.65
		3	108.52
		4	103.55
<i>m</i> -xileno		1	21.31
		2	126.13
		3	128.21
		4	129.96
		5	137.74
acenaftileno		1	124.08
		2	127.13
		3	127.59
		4	128.07
		5	128.25
		6	129.29
		7	139.62
pireno		1	124.58
		2	124.81
		3	125.70
		4	127.25
		5	131.04

Tabla 5.5. Distribución de las fracciones de hidrógeno y carbono determinadas en los espectros de ^1H y ^{13}C DII de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

Tipo de átomo	Fracción atómica	
	Asfaltenos Maya	Asfaltenos Puerto Ceiba
Hidrógeno:		
H_γ	0.2120	0.2201
H_β	0.5117	0.4856
H_α	0.1808	0.1580
$\text{H}_{\text{A}+\text{OH}}$	0.0955	0.1363
Carbono:		
C_S	0.4184	0.3279
C_A	0.5816	0.6721

La abundancia de diferentes tipos de átomos de C_S , medida en el espectro de ^{13}C DII y utilizada en los cálculos de los parámetros estructurales promedio, está dada en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Fracciones atómicas de tipos de carbonos saturados empleadas en el cálculo de algunos PMP de los asfaltenos.

δ (ppm)	Notación	Asignación	Fracción atómica	
			Asfaltenos Maya	Asfaltenos Puerto Ceiba
14.1	$\text{CH}_{3,\text{ter}}$	Carbono de metilo terminal en cadenas alquílicas cuando éstas tienen cuatro o más átomos de carbono.	0.0228	0.0159
19.7	$\text{CH}_{3,\text{r}}$	Carbono de metilo ramificado en cadenas alquílicas.	0.0203	0.0184
20.4-21.6	$\text{CH}_{3,\text{CA}}$	Carbono de metilo unido a anillo aromático.	0.0098	0.0101
29.7	$\text{CH}_{2,\gamma}$	Carbono de metileno interno en posición γ , y más lejano, a anillo aromático y al extremo de una cadena alquílica.	0.1137	0.0786

5.3. Molécula Promedio de los Asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

5.3.1. Núcleo aromático. En la determinación de la estructura molecular promedio el conocimiento de la aromaticidad es primordial. La aromaticidad o factor de aromaticidad (f_a), que indica la fracción de C_A , no se calculó de acuerdo con la ecuación de Brown y Ladner [10], que involucra únicamente los datos del espectro de 1H , para evitar tanto la especulación del valor atribuido a la relación atómica H/C de los grupos saturados como el error implícito en el análisis elemental. En virtud de que en el espectro de ^{13}C las regiones de carbonos aromáticos y saturados se encuentran bien separadas, esta resolución permite determinar directamente la fracción de C_A [5]. Así, el f_a queda determinado al dividir la integración de la región aromática (I_{CA}) entre la suma de esta integración y la correspondiente a la región saturada (I_{CS}):

$$f_a = C_A^* = I_{CA}/(I_{CA} + I_{CS}) \quad (5.8)$$

La mayor aromaticidad de los asfaltenos Puerto Ceiba encontrada por RMN, como se muestra en la Tabla 5.5, coincide con lo sugerido por la relación atómica H/C.

El número de átomos de cierto tipo por molécula promedio es el número promedio de átomos de ese tipo encontrado en la fracción asfáltica. Las fracciones atómicas pueden convertirse en número de átomos por molécula promedio cuando se conoce la fórmula molecular. En consecuencia, el número de C_A queda determinado por:

$$C_A = C_t \times f_a \quad (5.9)$$

Puesto que es posible considerar que los asfaltenos son compuestos aromáticos policíclicos (CAPs) similares a los HAPBs pero que contienen heteroátomos (oxígeno, azufre y nitrógeno) y sustituyentes alquilo en su estructura, la forma y tamaño del núcleo aromático promedio correspondiente a la mezcla compleja que constituye la fracción asfáltica puede estimarse mediante la clasificación de sus C_A en dos grandes grupos: los C_A sustituibles (C_{Asust}) y los C_A internos (C_{AInt}). En la primera categoría se incluyen los C_A unidos a funciones oxigenadas (C_{AO}), los C_A enlazados a protones (C_{AH}) y los C_A unidos a grupos alquilo (C_{ASAl}). El segundo

grupo comprende los C_A que se encuentran en la fusión de dos anillos aromáticos y que están enlazados únicamente a átomos de carbono (C_{AP3}), los C_A localizados en la fusión de tres anillos aromáticos, alguno de los cuales puede ser un heterociclo, (C_Y), los C_A cuaternarios enlazados a azufre tiofénico (C_{AST}), los C_A cuaternarios unidos a nitrógeno piridínico (C_{AN}) y los C_A sustituidos por C_A (C_{AAr}), como los que se encuentran en las uniones tipo biarilo. La Figura 5.5 muestra esquemáticamente esta clasificación de carbonos aromáticos así como la correspondiente a los carbonos saturados. El concepto involucrado en los términos empleados para definir a los C_{ASust} , C_{AInt} , C_{AP3} y C_Y en los CAPs que representan a los asfaltenos es semejante al empleado para designar a los carbonos aromáticos en los HAPBs (sección 2.3). Los diferentes tipos de átomos en la molécula promedio de los asfaltenos están representados en letra normal mientras que los correspondientes a los HAPBs lo están en letra cursiva.

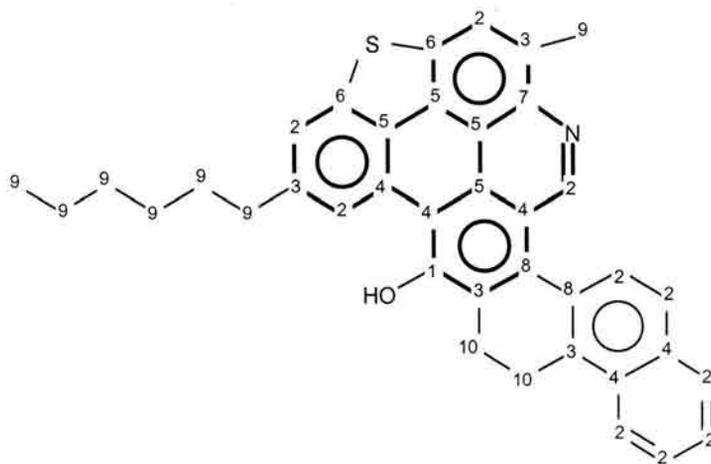


Figura 5.5. Clasificación de tipos de carbono en moléculas de asfaltenos. C_A : 1, C_{AO} ; 2, C_{AH} ; 3, C_{ASAI} ; 4, C_{AP3} ; 5, C_Y ; 6, C_{AST} ; 7, C_{AN} ; 8, C_{AAr} . Los C_S comprenden: 9, C_P ; 10, C_N .

Datos reportados en la literatura indican que el oxígeno presente en los asfaltenos se encuentra fundamentalmente en la forma de hidroxilo fenólico y de éteres aromáticos, con un predominio de la primera, del orden de 60 % [24,25], en tanto que una mínima proporción se encuentra como funciones carbonilo de ácido, amidas y ésteres [6]. Esta distribución de oxígeno es razonable en los asfaltenos estudiados ya que en sus espectros de IR la banda de $C=O$ en 1650 cm^{-1} es apenas

notoria, en tanto que en sus espectros de ^{13}C no se encuentran señales carbonílicas. Así, el número de C_{AO} está dado por:

$$C_{AO} = O_t \quad (5.10)$$

mientras que el número de hidroxilos fenólicos (OH) y por consiguiente el de C_A unidos a hidroxilo (C_{AOH}), se definieron como:

$$C_{AOH} = OH = O_t \times 0.6 \quad (5.11)$$

Por lo tanto, el número de C_A sustituidos por funciones oxigenadas diferentes de OH (C_{AFO}) está dado por:

$$C_{AFO} = O_t - C_{AOH} \quad (5.12)$$

Puesto que el número de C_A no sustituidos debe ser igual al número de hidrógenos aromáticos y tomando en cuenta que la región de éstos se encuentra bien delimitada y prácticamente libre de interferencias en el espectro de ^1H , es preferible hacer la determinación empleando los datos observados en dicho espectro [5,13,26]. Considerando que la región aromática del espectro de ^1H incluye la suma de los protones aromáticos y fenólicos, entonces el número de H_A y, por ende, el número de C_{AH} están definidos por:

$$C_{AH} = H_A = (H_t \times H_{A+OH}^*) - OH \quad (5.13)$$

El número de C_S se determinó mediante la diferencia entre el número total de carbonos y el de C_A :

$$C_S = C_t - C_A \quad (5.14)$$

El número de C_{ASAI} se estableció mediante la aproximación alfa [27], ampliamente usada en la caracterización de mezclas complejas derivadas del petróleo, la cual supone que la relación

atómica H/C de los carbonos alifáticos α al anillo aromático es la misma que en el resto de los carbonos saturados. Así, el número promedio de átomos de carbono por sustituyente alquilo (n_{sal}) está definido por:

$$n_{\text{sal}} = (H_{\alpha}^* + H_{\beta}^* + H_{\gamma}^*)/H_{\alpha}^* \quad (5.15)$$

Esta relación equivale a dividir el número total de carbonos saturados entre el número de posiciones sustituidas por grupos alquilo en los anillos aromáticos; por consiguiente, el número promedio de sustituyentes alquilo (S_{Al}) y, obviamente, el número de C_{ASAl} por molécula promedio están dados por la relación:

$$S_{\text{Al}} = C_{\text{ASAl}} = C_{\text{S}}/n_{\text{sal}} \quad (5.16)$$

El término sustituyente alquilo [28,29] se refiere a una cadena alquílica, a un grupo metilo y a un anillo benzonafténico, en donde éste es considerado como el resultado del cierre de dos cadenas alquílicas como en el caso de la tetralina donde n_{sal} y S_{Al} tienen valor de 2. El valor de S_{Al} es igual a la suma de los C_{A} enlazados a cadenas alquílicas (C_{ACAl}), de los C_{A} sustituidos por metilo (C_{AMe}) y de los carbonos aromáticos benzonafténicos (C_{ABN}), definidos como aquellos que se encuentran en la fusión de un anillo aromático y un anillo nafténico. Entonces:

$$S_{\text{Al}} = C_{\text{ACAl}} + C_{\text{AMe}} + C_{\text{ABN}} \quad (5.17)$$

Algunos autores han estimado el número de C_{ACAl} en la región de 137 a 147 [14,15] ó 160 ppm [29-31]; sin embargo, esta zona no es exclusiva de este tipo de carbonos ya que en ella pueden aparecer tanto los C_{A} cuaternarios unidos a heteroátomos como los carbonos que se encuentran en la fusión de un anillo aromático y un anillo nafténico de cinco miembros. Por esta razón, se consideró más apropiado calcular el número de C_{ACAl} mediante el conocimiento del número de los carbonos metílicos terminales en las cadenas alquílicas ($\text{CH}_{3,\text{ter}}$) los cuales aparecen en 14.1 ppm del espectro de ^{13}C [28]:

$$C_{\text{ACAl}} = \text{CH}_{3,\text{ter}} = C_{\text{t}} \times \text{CH}_{3,\text{ter}}^* \quad (5.18)$$

En cuanto al cálculo del número de C_{AMe} , existen en la literatura diversos criterios para determinarlo, empleando para ello datos del espectro de 1H , del de ^{13}C o combinando ambos [3,26,28-30]. Todos los criterios se basan en asignar de una manera directa o indirecta alguna región del espectro de 1H y/o ^{13}C a los metilos unidos a un anillo aromático ($CH_{3,CA}$), por correlación con compuestos modelo; sin embargo, las regiones especificadas no son exclusivas de este fragmento estructural y en algunos casos el cálculo involucra la relación atómica H/C, determinada por análisis elemental, lo cual añade cierto error a la medición. Artok [5], delimitó la zona de desplazamientos químicos de este tipo de carbonos en los espectros de RMN de ^{13}C de manera más precisa, sometiendo una muestra de asfalto árabe a una reacción de oxidación catalizada por iones rutenio y estableció que las señales que se encuentran en el intervalo de 20.4-21.6 ppm son originadas por los $CH_{3,CA}$. Este criterio fue el utilizado para el cálculo de C_{AMe} ya que el número de este tipo de carbono debe ser igual al número de los de $CH_{3,CA}$. Así:

$$C_{AMe} = CH_{3,CA} = C_t \times CH_{3,CA}^* \quad (5.19)$$

Una vez conocido el número de C_{ACAI} y C_{AMe} es posible calcular el número de C_{ABN} :

$$C_{ABN} = S_{AI} - C_{ACAI} - C_{AMe} \quad (5.20)$$

El número de C_{ABN} es importante porque define el número de anillos nafténicos fusionados a anillos aromáticos (A_{NFA}) si se supone que por cada par de C_{ABN} se encuentra un anillo benzonafténico [29]:

$$A_{NFA} = C_{ABN}/2 \quad (5.21)$$

Los errores en la determinación de C_{ABN} provienen principalmente de la incertidumbre en el valor de n_{sal} . Cuando existen cadenas alquílicas cortas unidas al anillo aromático y en el caso de que los anillos benzonafténicos se encuentren sustituidos, n_{sal} resulta sobreestimado y en consecuencia el valor de S_{AI} es subestimado. Así, en el caso del propilbenceno los valores calculados de n_{sal} y S_{AI} son 3.5 y 0.86, respectivamente, mientras que los valores reales son 3 para el primero y 1 para el segundo; para el 1-metilindano, n_{sal} y S_{AI} calculados son 2.67 y 1.50

respectivamente, en tanto que el valor real es 2 en ambos casos. Por otra parte, la presencia de múltiples anillos nafténicos fusionados al anillo aromático puede conducir a valores subestimados o sobreestimados de n_{sal} , como ocurre con el octahidroantraceno u octahidrofenantreno asimétricos, donde n_{sal} calculado es 3.50 y 4.67, respectivamente, en vez de 4, en los dos casos. En el caso de las fracciones pesadas del petróleo el cálculo de n_{sal} mediante la aproximación alfa debe estar próximo al valor real, ya que dichas fracciones suelen contener cadenas alquílicas largas y un número de A_{NFA} relativamente pequeño.

El número de C_{Asust} está dado por la suma de C_{AO} , C_{AH} y C_{ASAI} :

$$C_{\text{Asust}} = C_{\text{AO}} + C_{\text{AH}} + C_{\text{ASAI}} \quad (5.22)$$

en tanto que el número de C_{AInt} está dado por la diferencia entre el número total de C_{A} y los C_{Asust} :

$$C_{\text{AInt}} = C_{\text{A}} - C_{\text{Asust}} = C_{\text{AP3}} + C_{\text{Y}} + C_{\text{AST}} + C_{\text{AN}} + C_{\text{AAr}} \quad (5.23)$$

Los C_{AInt} incluyen a los carbonos que toman parte en la unión directa de anillos aromáticos no fusionados.

Aunque suele considerarse que los C_{Asust} en el núcleo poliaromático de asfaltenos comprenden únicamente a los C_{AH} y a los C_{ASAI} [14,26,31], este criterio incluye a los C_{AO} como parte de los C_{Asust} , ya que el hecho de que la determinación de los C_{AH} sea efectuada mediante el espectro de ^1H significa que este tipo de carbonos y, por consiguiente, el de C_{Asust} toman en cuenta la eventual sustitución de los átomos de hidrógeno por grupos funcionales como los hidroxilo y carboxilo [28,30]. Otros investigadores [19,32] han tomado en cuenta explícitamente a los C_{AO} como componentes de los C_{Asust} al considerar que todos los átomos de oxígeno se encuentran en la forma de hidroxilos fenólicos o de éteres aromáticos y los han estimado de acuerdo al número de oxígenos de la fórmula molecular. Por otra parte, es una práctica común considerar que la diferencia entre el total de C_{A} y los C_{Asust} indica únicamente el número de los C_{A} localizados en la fusión de anillos aromáticos [12,28,29] los cuales comprenden a los C_{AP3} , C_{Y} y

C_A cuaternarios enlazados a azufre y nitrógeno, pero no suele hacerse la estimación cuantitativa de cada uno de los tipos de estos carbonos, ni se toma en cuenta que debe incluirse a los C_{AAr} ya que éstos también se han identificado como parte de las estructuras moleculares de asfaltenos y otras fracciones del petróleo [5,13,27]. Una detallada investigación de la literatura realizada por Artok [5] indicó que los C_{AP3} y C_Y aparecen, en conjunto, a campo alto con respecto a 133 ppm, pero no delimitó la frontera entre ellos. Este señalamiento estuvo de acuerdo con los experimentos de RMN realizados por Hamaguchi [17], los cuales ubicaron las resonancias de esos dos tipos de carbono en prácticamente el mismo límite de desplazamientos químicos que el señalado por Artok, e indicaron además, que los C_Y aparecen desde el margen en campo alto de los C_A hasta 126.4 ppm y que los C_{AP3} son encontrados en el intervalo de 126.4 a 133.8 ppm. En virtud de los desplazamientos observados para este tipo de C_A es evidente que ambos se encuentran coexistiendo con los C_{AH} los cuales se encuentran principalmente en la región de 100-130 ppm [14,15,17,20,29,31]. Por lo tanto, es posible definir que los C_Y se encuentran sobrepuestos con una parte de los C_{AH} en la región de 100-126.4 ppm y que los C_{AP3} coinciden con el resto de los C_{AH} en la zona de 126.4 a 133.4 ppm, siendo el último valor la media del límite en campo bajo, indicado por Artok y Hamaguchi, en el que se localiza el grupo de los C_{AP3} y C_Y .

La determinación separada de los C_{AP3} y C_Y se efectuó con ayuda del experimento DEPT 135 (Figura 5.6). Puesto que en este experimento se suprimen las resonancias de los C_A cuaternarios, la señal de la región aromática corresponde únicamente a los C_{AH} . El hecho de que la intensidad relativa de esta señal en los espectros DEPT 135 sea considerablemente menor que la observada en los espectros de ^{13}C DII significa que existe un predominio de C_A cuaternarios sobre los terciarios.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

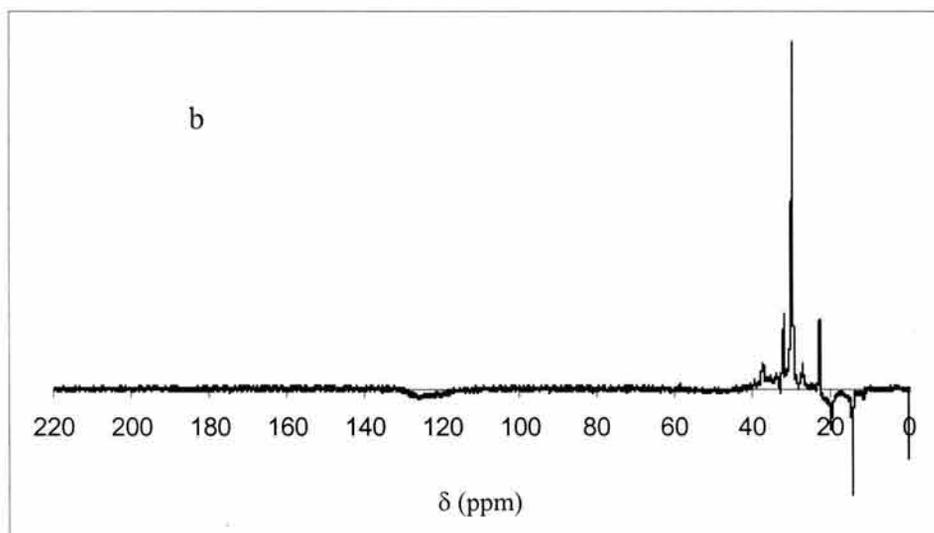
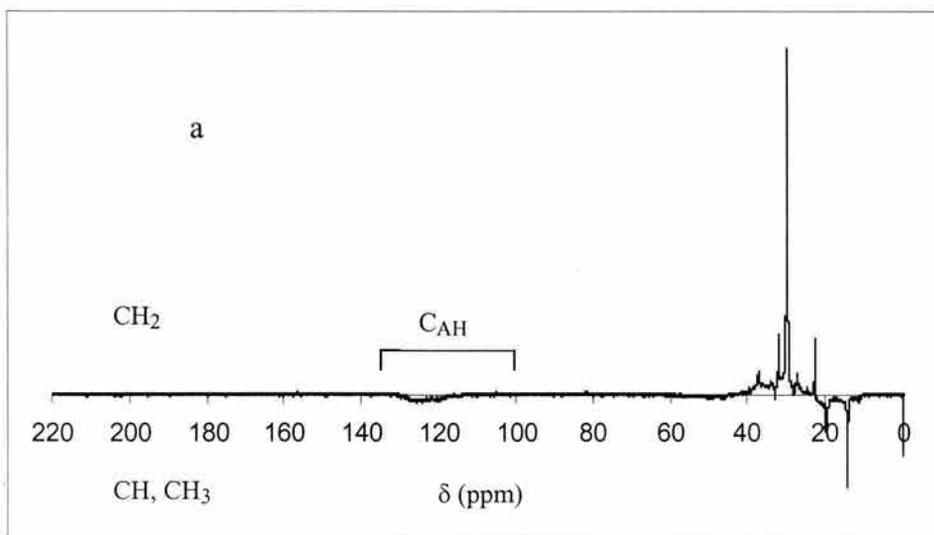


Figura 5.6. Espectros DEPT 135 de: a) asfaltenos Maya, b) asfaltenos Puerto Ceiba. Las señales negativas corresponden a metilos y metinos; las señales positivas son atribuidas a metilenos. La señal en 0 ppm es la del TMS.

La integración de la señal aromática en el experimento DEPT permitió determinar las fracciones atómicas de C_{AH} , relativas al total de ellos, en las regiones de 100-126.4 ppm y de 126.4-133.4 ppm. Estas fracciones y las correspondientes a $C_Y + C_{AH}$ y $C_{AP3} + C_{AH}$ encontradas en los espectros de ^{13}C DII de los asfaltenos, con respecto a la integración total, son mostradas en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Distribución atómica de C_{AH} , C_{AP3} y C_Y en los espectros de ^{13}C de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

Tipo de carbono aromático	δ (ppm)	Notación	Fracción atómica	
			Asfaltenos Maya	Asfaltenos Puerto Ceiba
^{13}C DII:				
$C_Y + C_{AH}$	100.0-126.4	$(C_Y + C_{AH})_{100-126.4}$	0.2372	0.3042
$C_{AP3} + C_{AH}$	126.4-133.4	$(C_{AP3} + C_{AH})_{126.4-133.4}$	0.1547	0.1898
^{13}C DEPT:				
C_{AH}	100.0-126.4	$C_{AH,DEPT100-126.4}$	0.8362	0.7895
C_{AH}	126.4-133.4	$C_{AH,DEPT126.4-133.4}$	0.1638	0.2105

El número de $C_Y + C_{AH}$ y el de $C_{AP3} + C_{AH}$ están definidos por:

$$(C_Y + C_{AH})_{100-126.4} = C_I \times (C_Y + C_{AH})_{100-126.4}^* \quad (5.24)$$

$$(C_{AP3} + C_{AH})_{126.4-133.4} = C_I \times (C_{AP3} + C_{AH})_{126.4-133.4}^* \quad (5.25)$$

Puesto que el número total de hidrógenos se determinó previamente, entonces es posible calcular el número de C_{AH} en el intervalo de 100-126.4 ppm y en el de 126.4-133.4 ppm, como:

$$C_{AH,DEPT100-126.4} = C_{AH} \times C_{AH,DEPT100-126.4}^* \quad (5.26)$$

$$C_{AH,DEPT126.4-133.4} = C_{AH} \times C_{AH,DEPT126.4-133.4}^* \quad (5.27)$$

y en consecuencia es posible desglosar el número de C_Y y el de C_{AP3} mediante:

$$C_Y = (C_Y + C_{AH})_{100-126.4} - C_{AH,DEPT100-126.4} \quad (5.28)$$

$$C_{AP3} = (C_{AP3} + C_{AH})_{126.4-133.4} - C_{AH,DEPT126.4-133.4} \quad (5.29)$$

El estudio de asfaltenos por espectroscopía de absorción de rayos X de borde cercano (X-ray absorption near edge spectroscopy, XANES) [33] y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoelectron, XPS) [34] han mostrado que el azufre se distribuye principalmente en dos formas orgánicas: como tipo tiofénico, en alrededor del 80 %, y como sulfuro. De acuerdo con esta información, el número de átomos de azufre tiofénico (S_{TIO}) y de tipo sulfuro (S_{UL}) se estimó mediante:

$$S_{TIO} = S_t \times 0.8 \quad (5.30)$$

$$S_{UL} = S_t - S_{TIO} \quad (5.31)$$

En cuanto al nitrógeno, éste se ha encontrado como parte de los sistemas aromáticos en asfaltenos en forma piridínica y pirrónica mediante estudios de XANES [35]. En el espectro de IR de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba se encuentra una absorción débil en el intervalo de $3130-3500 \text{ cm}^{-1}$, con un máximo en 3440 cm^{-1} . Hasan [36] y Schwager [37] reportaron que asfaltenos que contienen compuestos con anillos de pirrol muestran una banda bien definida de mediana intensidad en $3470-3480 \text{ cm}^{-1}$, la cual se atribuye a la tensión del N-H pirrónico. Dado que en el espectro de IR de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba no se observó una banda con esas características se supuso que todo el nitrógeno presente es de tipo piridínico.

Considerando que el azufre tiofénico tiene igual posibilidad de encontrarse en las formas tipo benzotiofeno y dibenzotiofeno y que el nitrógeno piridínico podría encontrarse en estructuras tipo quinolina y acridina, se les concedió igual oportunidad de estar formando parte de ese tipo de estructuras y se supuso que el número de C_A cuaternarios enlazados a azufre y nitrógeno corresponde a un número promedio de 1.5 por heteroátomo y por lo tanto:

$$C_{AST} = S_{TIO} \times 1.5 \quad (5.32)$$

$$C_{AN} = N_f \times 1.5 \quad (5.33)$$

Dada la baja concentración de los heteroátomos en los asfaltenos es de esperar que esta aproximación a su distribución no involucre un error significativo.

Por último, el número de C_{AAr} se calculó por diferencia:

$$C_{AAr} = C_A - C_{AO} - C_{AH} - C_{ASAI} - C_Y - C_{AP3} - C_{AST} - C_{AN} \quad (5.34)$$

El número de anillos aromáticos (A_A), el índice de condensación (ϕ), indicativo del grado de condensación del núcleo aromático, y el grado de sustitución aromática (σ) están definidos por:

$$A_A = (C_A - C_{Asust})/2 + 1 \quad (5.35)$$

$$\phi = C_{AInt}/C_A \quad (5.36)$$

$$\sigma = (S_{AI} + C_{AO}) / C_{Asust} \quad (5.37)$$

El valor de A_A incluye, además de los anillos bencenoides y heterociclos condensados, a los anillos que se encuentran directamente enlazados con otros, sin estar fusionados.

5.3.2. Sustituyentes alquilo. La región saturada en los espectros de ^{13}C DII (Figura 5.4) presenta diversas señales agudas sobrepuestas a una señal ancha. Las primeras son atribuidas a los carbonos de las cadenas alquílicas unidas a los núcleos aromáticos, mientras que la segunda, cuya mayor contribución se encuentra en 15-50 ppm, es asignada a los carbonos de las unidades nafténicas. Los espectros DEPT 135 (Figura 5.6) permitieron diferenciar entre carbonos de CH, CH₂ y CH₃; las señales negativas que aparecen entre 10 y 22.4 ppm son atribuidas a metilos, en tanto que las señales positivas que aparecen entre 22.4 y 60 ppm muestran el predominio de metilenos sobre los metinos en dicho intervalo. Aunque en general existe un buen acuerdo en la asignación de las señales agudas, su evaluación en materiales con estructuras tan complejas como las de los asfaltenos es problemática debido a que tales señales pueden ser producidas por tipos de carbono con diferente ambiente químico. Por consiguiente, la asignación de cada una de

esas señales se considera como la contribución más probable de un determinado tipo de carbono, tomando como referencia los datos de RMN de moléculas individuales reportados en la literatura. Los carbonos saturados se clasificaron como C_P y C_N , siendo los primeros aquellos que se encuentran en las cadenas alquílicas y en los $CH_{3,CA}$ mientras que los segundos son los que forman parte de estructuras nafténicas.

Las señales agudas en 14.1, 22.7, 29.7, 31.8 y 37.3 ppm originadas por los carbonos de la cadena alquílica lineal proporcionan información acerca de la distribución de dichas cadenas [9,12,28,32,38,39]. La señal más intensa, centrada en 29.7 ppm, se asigna a los metilenos internos de cadenas parafínicas largas, $(CH_{2,\gamma})$, $[CH_3CH_2CH_2(\underline{CH_2})_mCH_2CH_2-Ar; m \geq 1]$. Esta señal se origina cuando el grupo metileno está en posición γ al anillo aromático y al extremo de la cadena, por lo tanto aparece cuando la cadena alquílica lineal tiene seis átomos de carbono o más. El metilo al final de la cadena $[\underline{CH_3}CH_2CH_2(CH_2)_m-Ar; m \geq 1]$, aparece en 14.1 ppm cuando ésta tiene cuatro carbonos o más. Las señales en 22.7 y 31.8 ppm son originadas por los metilenos en posición α , $(CH_{2,\alpha,ter})$, $[CH_3\underline{CH_2}CH_2(CH_2)_m-Ar; m \geq 1]$, y en posición β , $(CH_{2,\beta,ter})$, $[CH_3CH_2\underline{CH_2}(CH_2)_m-Ar; m \geq 2]$, al metilo terminal, respectivamente. Al igual de la señal en 14.1 ppm, la de 22.7 ppm aparece cuando la cadena lateral es mayor o igual que cuatro átomos de carbono. El hecho de que la intensidad de estas señales sea similar (Figura 5.4) sugiere que los carbonos que las originan pertenecen a la misma cadena. Una característica común en los espectros de los asfaltenos es que la intensidad de la señal en 31.8 ppm es menor que la de las señales en 14.1 y 22.7 ppm. La señal de los metilenos en posición β al anillo aromático, $(CH_{2,\beta,ar})$, $[CH_3(CH_2)_m\underline{CH_2}CH_2-Ar; m \geq 3]$, se sobrepone con la de los $CH_{2,\beta,ter}$. La señal en 37.3 ppm puede asignarse a los metilenos en posición α al anillo aromático, $(CH_{2,\alpha,ar})$, $[CH_3(CH_2)_mCH_2\underline{CH_2}-Ar; m \geq 2]$. La señal en 19.7 ppm es asignada al grupo metilo ramificado, $(CH_{3,r})$, $[-CH(\underline{CH_3})-]$, mientras que la que se encuentra en 32.7 ppm corresponde a carbono metínico $(CH_{,r})$, con un punto de ramificación situado, al menos, a tres enlaces a partir de un punto terminal, $[CH_3-CH_2-CH_2-\underline{CH}(CH_3)CH_2-CH_2-Ar]$ [5,9,28,29].

Dado que los metilenos de una cadena alquílica larga están cuantitativamente relacionados con la proporción de metilos terminales encontrados en una estructura, la longitud promedio de las cadenas alquílicas (n_{cal}) puede estimarse, en una primera aproximación, mediante la relación de

la abundancia de las señales en 29.7 y 14.1 ppm. Sin embargo, puesto que el valor resultante no toma en cuenta los carbonos del metilo terminal, los carbonos en posiciones α y β a dicho grupo y al anillo aromático, ni los puntos de ramificación dentro de las cadenas, una estimación más precisa de n_{cal} puede obtenerse si se agregan cinco unidades y el valor de la proporción en que se encuentra el metilo ramificado con respecto al terminal [6]:

$$n_{cal} = CH_{2,\gamma}^*/CH_{3,ter}^* + 5 + CH_{3,r}^*/CH_{3,ter}^* \quad (5.38)$$

El valor constante, 5, en la ecuación 5.38 toma en cuenta la contribución de los carbonos de $CH_{3,ter}$, $CH_{2,\alpha,ter}$, $CH_{2,\beta,ter}$, $CH_{2,\alpha,ar}$ y $CH_{2,\beta,ar}$.

Aunque esta aproximación es razonable, tiene como desventaja el que se omite a los carbonos de la cadena que son α o β a los puntos de ramificación. De acuerdo con el concepto empleado para conocer n_{cal} , el número de $CH_{3,ter}$, $CH_{2,\alpha,ter}$, $CH_{2,\beta,ter}$, $CH_{2,\alpha,ar}$ y de $CH_{2,\beta,ar}$ es el mismo. El número de $CH_{2,\gamma}$, $CH_{3,r}$ y CH_r se calculó mediante las expresiones:

$$CH_{2,\gamma} = C_t \times CH_{2,\gamma}^* \quad (5.39)$$

$$CH_{3,r} = CH_r = C_t \times CH_{3,r}^* \quad (5.40)$$

El número de anillos nafténicos puede calcularse a partir de n_{sal} y de la relación atómica C/H de los sustituyentes alquilo [14,27]; sin embargo, dado que este método involucra la diferencia entre dos números de magnitud semejante, en algunos casos se tiene como resultado un número negativo de esta clase de anillos. Para evitar este error, el número de anillos nafténicos puede obtenerse indirectamente mediante el conocimiento del número de C_N . Esta clase de carbonos se determina al restar el número total de los C_P , que conforman las cadenas alquílicas y los $CH_{3,CA}$, del número de C_S [40]:

$$C_P = [n_{cal} + (CH_{3,r}^*/CH_{3,ter}^*)] \times CH_{3,ter} + CH_{3,CA} \quad (5.41)$$

$$C_N = C_S - C_P \quad (5.42)$$

Puesto que ya se conoce el número de C_{ABN} y suponiendo que predominan los anillos nafténicos de seis miembros, este dato ancla un cierto número de C_N directamente a la estructura aromática dependiendo de la manera en que se distribuyen los C_N para formar los anillos benzonafténicos; el resto de C_N se reparte formando otros anillos nafténicos. El reconocimiento preciso de las estructuras nafténicas también es difícil debido al gran número de isómeros posibles y al amplio intervalo de desplazamientos químicos en el que se presentan. Es conveniente mencionar que las diversas señales de baja intensidad localizadas sobre la señal nafténica pueden ser originadas por carbonos que se encuentren en una gran variedad de cadenas alquílicas isoméricas. Tampoco es posible ignorar el hecho de que existan C_N contribuyendo a las señales agudas de los C_p .

El número de los diferentes tipos de hidrógeno unidos a los carbonos saturados se determinó mediante las expresiones:

$$H_{\alpha} = H_t \times H_{\alpha}^* \quad (5.43)$$

$$H_{\beta} = H_t \times H_{\beta}^* \quad (5.44)$$

$$H_{\gamma} = H_t \times H_{\gamma}^* \quad (5.45)$$

por consiguiente:

$$H_S = H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma} \quad (5.46)$$

5.4. Unidad Estructural de los Asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

El peso molecular de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba determinado en *o*-diclorobenceno a 130°C por OPV fue de 4573 y 3129 Da, respectivamente. Los valores son relativamente altos en comparación con los valores cercanos a 1000 Da señalados para asfaltenos de diferente origen analizados por técnicas de depolarización de fluorescencia [4], microscopía de tunelaje [41] y espectrometría de masas [31]. Estos datos y la tendencia de los asfaltenos a asociarse en solución aun a bajas concentraciones [42], sugieren la posibilidad de que bajo las condiciones

experimentales empleadas el valor determinado por OPV no sea el representativo de las moléculas de asfaltenos libres de asociaciones intermoleculares. En un intento por resolver esta incertidumbre se extrapolaron las ideas de Williams [27], relativas al número de sistemas aromáticos que pueden estar presentes en una molécula, para proponer estructuras moleculares representativas de los asfaltenos estudiados. Con base en datos de espectrometría de masas, Williams estableció una relación empírica entre el número total de C_A y de C_{Asust} en moléculas formadas por más de un núcleo de HAPB, la cual permite determinar el número de carbonos por núcleo aromático condensado constituido exclusivamente por anillos hexagonales de carbono y en consecuencia, el número de dichos núcleos en la molécula. En conexión con este concepto, en este trabajo no se consideró a los asfaltenos como una gran molécula con peso molecular mayor de 3000 Da, tal como se determinó experimentalmente, sino como un agregado de monómeros, en el que cada uno de ellos está representado por una UE. En virtud de que esta UE conserva las características estructurales promedio determinadas en el agregado formado por n unidades estructurales, se supuso que representa a las moléculas de asfaltenos libres de asociaciones intermoleculares. La UE también puede definirse como una hoja constituida de anillos aromáticos condensados sustituidos por grupos alifáticos y nafténicos [6,26,28,29].

De acuerdo con el concepto de Williams [27], el número de carbonos aromáticos en una UE compuesta por anillos hexagonales condensados formados únicamente por átomos de carbono está dado por la relación empírica:

$$C_A = 7(C_A / C_{Asust})^2 - 1 \quad (5.47)$$

Sin embargo, cuando la UE contiene átomos de azufre tiofénico y de nitrógeno piridínico incorporados al sistema aromático el número de carbonos aromáticos es encontrado mediante la fórmula:

$$C_A + 2S_{TIO} + N_t = 7[(C_A + 2S_{TIO} + N_t) / (C_{Asust} + 2S_{TIO} + N_t)]^2 - 1 \quad (5.48)$$

Esta relación vale para determinar el número de carbonos aromáticos en el HAPB asociado con un CAP que tiene anillos heteronucleares, donde $C_A + 2S_{TIO} + N_t$ representa el número de carbonos aromáticos de la molécula promedio ya que cada átomo de azufre tiofénico debe ser reemplazado por dos átomos de carbono y cada átomo de nitrógeno debe serlo por uno de

carbono, para formar un HAPB. Puesto que, evidentemente, los átomos de carbono resultantes de esta operación son de tipo sustituible el número de éstos en la molécula promedio está dado por $C_{Asust} + 2S_{TIO} + N_t$. El número de carbonos aromáticos en la UE está definido por $C_A + 2S_{TIO} + N_t$. Esta ecuación sobreestima ligeramente el valor de los carbonos aromáticos en HAPBs estrictamente peri-condensados y lo subestima en sistemas completamente cata-condensados; sin embargo, el valor es muy aproximado al real en sistemas poliaromáticos donde predomina la fusión peri-condensada de anillos aromáticos como es el caso de los asfaltenos [6].

En consecuencia, el número de unidades estructurales por molécula promedio de asfaltenos (G) está dado por:

$$G = (C_A + 2S_{TIO} + N_t)/(C_A + 2S_{TIO} + N_t) \quad (5.49)$$

Por lo tanto, la distribución atómica en la UE y algunos otros parámetros estructurales de la misma se obtienen al dividir los correspondientes valores en la molécula promedio entre el valor de G. La distribución atómica de la molécula promedio y de la UE de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba, así como otros PMP y PUE de los mismos se encuentran en la Tabla 5.8. Los PUE están denotados por caracteres en negritas en tanto que los PMP lo están en letra normal. En la misma tabla se muestran el número de unidades estructurales por molécula promedio y el peso de la unidad estructural (M_{UE}). La relación atómica H/C, así como f_a , ϕ , n_{sal} , σ y n_{cal} son parámetros relativos, mostrados en la Tabla 5.9, que tienen el mismo valor tanto en la molécula promedio de los asfaltenos como en las correspondientes unidades estructurales, ya que están expresados como una proporción entre cierto tipo de átomos de la entidad estructural considerada. Los resultados muestran diferencias estructurales claras entre ambos asfaltenos. Los valores de H/C, f_a y ϕ indican que los asfaltenos Puerto Ceiba son más aromáticos y que su estructura se encuentra más condensada que la de los asfaltenos Maya. La longitud de las cadenas alquílicas es prácticamente la misma en ambos casos y existe un mayor porcentaje de sustitución en el núcleo aromático de los asfaltenos Maya. La UE de los asfaltenos Puerto Ceiba tiene más anillos aromáticos que la de los asfaltenos Maya. Estas diferencias estructurales concuerdan con las reportadas por León [43] y Carbognani [44] al comparar las características estructurales de asfaltenos separados de otros crudos estables e inestables.

Tabla 5.8. Distribución atómica y otros parámetros de la molécula promedio y de la unidad estructural de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

Molécula promedio			Unidad estructural		
PMP	Asfaltenos Maya	Asfaltenos Puerto Ceiba	PUE	Asfaltenos Maya	Asfaltenos Puerto Ceiba
			G	4.91	2.67
M	4573	3129	M _{UE}	931	1172
C _r	309.83	220.31	C _r	63.11	82.53
H _r	340.94	210.05	H _r	69.44	78.69
N _r	4.47	2.08	N _r	0.91	0.78
O _r	4.52	2.80	O _r	0.92	1.05
S _{TIO}	8.81	4.52	S _{TIO}	1.79	1.69
S _{UL}	2.20	1.13	S _{UL}	0.45	0.42
C _A :	180.19	148.08	C _A :	36.72	55.48
C _{Asust} :	60.30	42.97	C _{Asust} :	12.29	16.10
C _{AH}	29.87	26.96	C _{AH}	6.08	10.10
C _{ACAI}	7.05	3.49	C _{ACAI}	1.44	1.31
C _{AMe}	3.02	2.23	C _{AMe}	0.62	0.84
C _{ABN}	15.84	7.49	C _{ABN}	3.23	2.80
C _{AOH}	2.71	1.68	C _{AOH}	0.55	0.63
C _{AFO}	1.81	1.12	C _{AFO}	0.37	0.42
C _{Int} :	119.89	105.11	C _{Int} :	24.43	39.38
C _{AP3}	43.04	36.14	C _{AP3}	8.77	13.54
C _Y	48.50	45.74	C _Y	9.88	17.13
C _{AST}	13.21	6.78	C _{AST}	2.69	2.54
C _{AN}	6.71	3.12	C _{AN}	1.37	1.17
C _{AAr}	8.43	13.33	C _{AAr}	1.72	5.00
C _S :	129.64	72.23	C _S :	26.39	27.05
C _p :	86.09	45.10	C _p :	17.56	16.92
CH _{3,ter}	7.05	3.49	CH _{3,ter}	1.44	1.31
CH _{3,r}	6.29	4.05	CH _{3,r}	1.28	1.52
CH _{2,α,ter}	7.05	3.49	CH _{2,α,ter}	1.44	1.31
CH _{2,γ}	35.24	17.32	CH _{2,γ}	7.18	6.49
CH _{2,β,ter}	7.05	3.49	CH _{2,β,ter}	1.44	1.31
CH _{2,β,ar}	7.05	3.49	CH _{2,β,ar}	1.44	1.31
CH _r	6.29	4.05	CH _r	1.28	1.52
CH _{2,α,ar}	7.05	3.49	CH _{2,α,ar}	1.44	1.31
CH _{3,CA}	3.02	2.23	CH _{3,CA}	0.62	0.84
C _N	43.55	27.13	C _N	8.83	10.13
OH	2.71	1.68	OH	0.55	0.63
H _A	29.87	26.96	H _A	6.08	10.10
H _S :	308.36	181.41	H _S :	62.81	67.96
H _α	61.64	33.18	H _α	12.55	12.43
H _β	174.44	102.00	H _β	35.54	38.21
H _γ	72.28	46.23	H _γ	14.72	17.32
S _{Al}	25.91	13.21	S _{Al}	5.29	4.95
A _A	60.95	53.55	A _A	13.21	20.69
A _{NFA}	7.92	3.74	A _{NFA}	1.61	1.40

Tabla 5.9. Parámetros estructurales que tienen el mismo valor calculado en la molécula promedio y en la unidad estructural de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

Parámetro	Asfaltenos	
	Maya	Puerto Ceiba
H/C	1.100	0.953
f_a	0.58	0.67
ϕ	0.67	0.71
n_{sal}	5.00	5.47
σ	0.50	0.37
n_{cal}	10.89	11.12

La manera convencional con la que se ha abordado la construcción de la estructura promedio de los asfaltenos es tratar de ajustar ésta, mediante ensayo y error, con los valores de los parámetros estructurales promedio, lo cual conduce en ocasiones a representar a dichas estructuras con núcleos poliaromáticos poco confiables [28,31]. En este trabajo, a diferencia de tal aproximación, los modelos moleculares representativos de los asfaltenos se construyeron tomando en cuenta las relaciones estructurales implícitas en los HAPBs [45]. Esto involucra el conocimiento preciso de los elementos topológicos del sistema policíclico aromático condensado asociado con los asfaltenos. Los valores de los PUE correspondientes a cada asfalteno se emplearon como base en la construcción de las respectivas unidades estructurales.

5.4.1 Construcción de las unidades estructurales de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba. El hecho de que los datos espectroscópicos de los asfaltenos indiquen que los componentes de esta fracción del petróleo son moléculas que poseen núcleos aromáticos policíclicos condensados, con heteroátomos y grupos alquilo como sustituyentes, significa que su estructura se encuentra íntimamente relacionada con la de los HAPBs y es de esperar que la estabilidad, reactividad y otras propiedades físicas y químicas de los asfaltenos estén asociadas con las de su núcleo aromático policíclico. En virtud de esta conexión el primer paso para llegar a elucidar la estructura de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba se dirigió al establecimiento de la estructura de los HAPBs que podían ser buenos candidatos constituyentes de su región de anillos fusionados.

Puesto que los HAPBs que son miembros de un grupo de isómeros de una determinada fórmula molecular presentan características topológicas comunes [45], el conocimiento de dicha fórmula permite determinar toda la información de su estructura carbonada σ , es decir de la estructura de carbono construida únicamente con enlaces σ . Sin embargo, aunque esta información es

importante no permite distinguir entre los diferentes isómeros estructurales de una determinada estequiometría. Los elementos estructurales comunes a todos los isómeros de HAPBs con una determinada fórmula molecular son: el número de átomos de carbono e hidrógeno, el número de A_{AF} , el número de enlaces σ , el número de C_Y , el número de C_{AP3} , el número de C_{Alnt} y el número neto de desconexiones y/o conexiones entre los enlaces internos [45,46].

Para facilitar la comprensión de la discusión relativa a la construcción de la unidad estructural de los asfaltenos es recomendable referirse a las Figuras 2.6 y 5.5, las cuales muestran esquemáticamente la clasificación de los carbonos que se encuentran en HAPBs y en asfaltenos, respectivamente. Los tipos de átomos en HAPBs están denotados en letra cursiva en tanto que los correspondientes a la unidad estructural de los asfaltenos y el resto de sus parámetros estructurales con valor absoluto se encuentran representados en letra negrita. En el transcurso de la discusión se mencionan los valores enteros resultantes del redondeo de los valores experimentales correspondientes a los diversos parámetros calculados de las unidades estructurales de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

El número total de C_A y el número de C_{Asust} encontrados experimentalmente en la UE de los asfaltenos estudiados fueron los primeros datos considerados para establecer la fórmula molecular de los HAPBs asociados con su región de anillos fusionados. A partir de dicha fórmula se derivaron las características estructurales del correspondiente HAPB.

Tomando en cuenta el número calculado de C_A y C_{Asust} en los asfaltenos Maya (Tabla 5.8), la estequiometría inicial, para llegar a la fórmula molecular del HAPB asociado con el núcleo poliaromático de este asfalteno, quedó determinada como $C_{37}H_{12}$. El número de A_A es 13, mientras que el de los C_Y y los C_{AP3} es 10 y 9, respectivamente. La existencia de dos C_{AAr} sugiere una estructura con un enlace de tipo biarilo y, por ende, la presencia de un grupo aromático como sustituyente del sistema aromático principal. Puesto que el ϕ calculado es 0.67 se consideró, en principio, que el sustituyente aromático podría ser un grupo fenilo ya que cualquier otro implicaría tener un núcleo poliaromático total con un carácter menos condensado y por consiguiente con tendencia a tener un ϕ más bajo. Desde este punto de vista el HAPB principal en el asfalteno tendría aproximadamente doce anillos aromáticos fusionados con una estequiometría $C_{31}H_7$ resultante de restar a la fórmula inicial los seis carbonos y cinco hidrógenos que conforman el grupo fenilo. Dado que existen dos átomos de azufre tiofénico y un

átomo de nitrógeno piridínico es necesario agregar a dicha estequiometría seis hidrógenos debido a los seis C_{Asust} implícitamente presentes en el HAPB asociado con el CAP representativo de la UE de los asfaltenos Maya. Éstos son: el C_A sustituido por el fenilo, el C_A sustituible que está siendo reemplazado por el nitrógeno en un anillo bencénico para formar un anillo de tipo piridínico, y los cuatro C_A enlazados a los dos átomos de azufre tiofénico que serían parte de dos anillos tiofénicos integrados al HAPB. Los compuestos tiofénicos presentes en el petróleo se consideran producto de la incorporación preferencial del azufre en las regiones bahía de HAPBs durante los procesos geoquímicos [47]. Así, la fórmula molecular del HAPB se convierte en $C_{31}H_{13}$. Teniendo en cuenta que los trece A_A calculados por RMN incluyen a los anillos tiofénicos, piridínico y al fenilo; que los dos átomos de azufre tiofénico necesariamente generan dos anillos tiofénicos y que el anillo piridínico es uno de tipo bencenoide, concluimos que el número de anillos bencenoides fusionados presentes en el HAPB principal es diez. Puesto que todos los HAPBs con número impar de carbono e hidrógeno son al menos monoradicales [48,49], las estequiometrías con esta característica se descartaron para representar a los HAPBs que puedan estar constituyendo la zona aromática de estos asfaltenos. El interés se dirigió hacia los HAPBs con estequiometría par ya que, en su mayoría, son compuestos neutros y estables en su estado basal [50]. Las fórmulas moleculares pares más cercanas a $C_{31}H_{13}$ son $C_{30}H_{12}$, $C_{30}H_{14}$, $C_{32}H_{12}$ y $C_{32}H_{14}$.

La Figura 5.7 es una adaptación esquemática de la tabla periódica de Dias para HAPBs con número par de átomos de carbono e hidrógeno, elaborada por Ruiz-Morales [46]. En ella puede observarse que las fórmulas moleculares $C_{30}H_{12}$ y $C_{32}H_{12}$ no son posibles para HAPBs. En cuanto a la fórmula molecular $C_{32}H_{14}$, algunos elementos topológicos asociados con ella, son: número de C_Y , 10; número de C_{AP3} , 8; d_s , -2; A_{AF} , 10. Si se piensa que cuatro C_{AP3} del HAPB base se convertirán en C_Y , cuando los átomos de azufre se inserten en las regiones bahía del HAPB [47], y que otro C_{AP3} se convertirá en C_{AN} , cuando el nitrógeno reemplace a un C_A en un anillo bencenoide, entonces el número de C_Y contenido en el CAP con nitrógeno y azufre, derivado del HAPB $C_{32}H_{14}$, sería 14 y el de C_{AP3} sería de 3. Desde esta perspectiva, el número de C_Y y el de C_{AP3} tendrían una diferencia notable con respecto al valor experimental, por lo que dicha fórmula molecular no se consideró apropiada para representar al HAPB base de la UE de los asfaltenos Maya, y se consideraron otras opciones. Un razonamiento semejante al anterior

eliminó a los HAPBs $C_{30}H_{14}$ ya que el número de C_Y y C_{AP3} asociados con esta estequiometría, 8 en cada caso, generaría 12 C_Y y 3 C_{AP3} en el CAP, respectivamente, al introducir al HAPB los átomos de nitrógeno y azufre. Entonces, la atención se centró en la fórmula molecular $C_{32}H_{16}$. Los isómeros bencenoides asociados con ella tienen 6 C_Y , 10 C_{AP3} , 9 A_{AF} y $d_s=1$. La incorporación de los heteroátomos en el HAPB conduce a 10 C_Y y 5 C_{AP3} en el CAP, valores que se acercan más a los experimentales. De hecho, el valor de C_Y en el HAPB $C_{32}H_{16}$ da lugar a un número de C_Y prácticamente igual al contenido en la UE de estos asfaltenos. Ésto fue significativo ya que los C_Y son de suma importancia en la definición de la estructura de un HAPB porque el número de ellos, así como su disposición geométrica, determinan la distribución espacial de los anillos aromáticos y son esenciales en la distribución de los electrones π en la estructura carbonada σ de los HAPBs [46]. El número total de A_A en el CAP derivado es de doce.

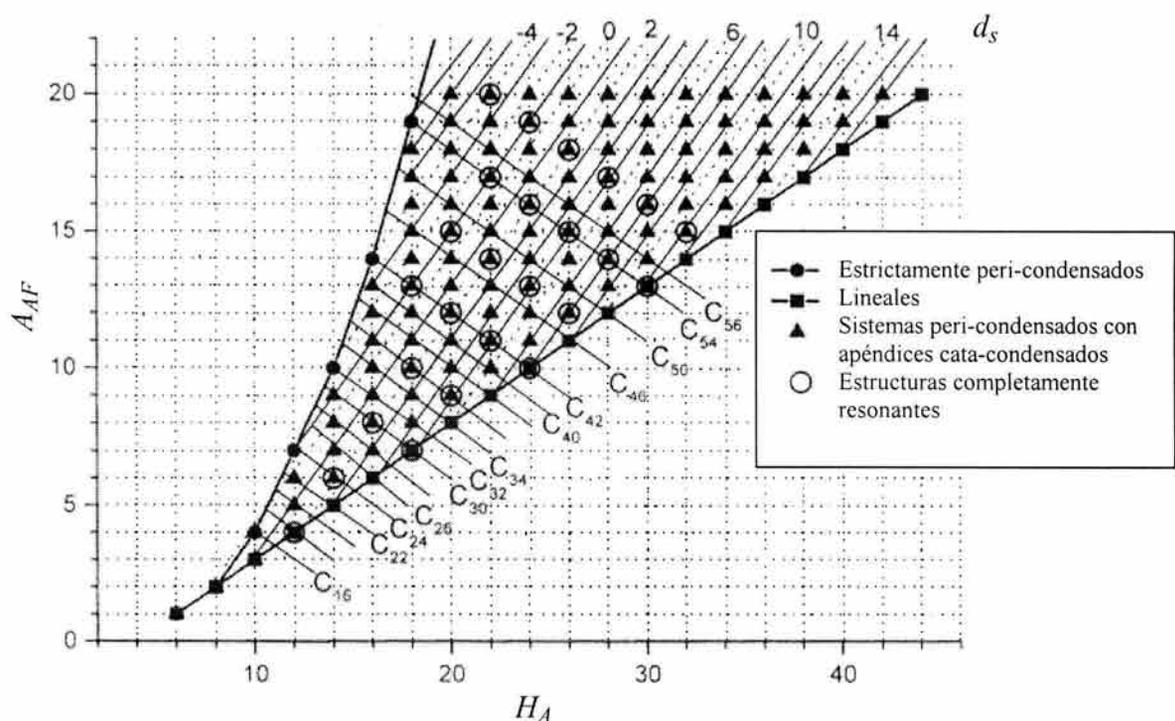


Figura 5.7. Adaptación esquemática de la tabla periódica fórmula de Dias para HAPBs [46]. Todas las estequiometrías de HAPBs se encuentran restringidas a una región delimitada por dos líneas frontera. Cualquier estequiometría que no se encuentre en esa región no corresponde a un HAPB. Los sistemas que se encuentran sobre la línea limitante inferior son cata-condensados. Los sistemas que se encuentran sobre la línea que marca el límite superior son sistemas compactos, estrictamente peri-condensados. Todas las estequiometrías que se encuentran entre los dos límites representan sistemas que tienen un núcleo peri-condensado con apéndices cata-condensados. Todos los sistemas que poseen el mismo número de carbonos y diferente número de hidrógenos están unidos por una línea que indica el número de carbonos.

La construcción de la UE de los asfaltenos Maya a partir de un HAPB $C_{32}H_{16}$ se encuentra esquematizada en la Figura 5.8. Los seis C_Y se dispusieron de manera tal, que al unirse con líneas éstas describieran un contorno (Figura 5.8a), el cual, al ser rodeado por hexágonos, condujese al cumplimiento de la propiedad de que los carbonos C_Y fueran el vértice común de tres anillos fusionados, y también propiciara la formación de las regiones bahía necesarias para acomodar a los átomos de azufre (Figura 5.8b). El número de anillos resultante de esta operación fue de 8 y quedó definido un perímetro con dos bahías. La adición del anillo faltante para completar los nueve anillos asociados con la estequiometría del HAPB dio lugar a otra región bahía (Figura 5.8c). Los electrones π , cuyo número es igual al número de carbonos del HAPB, se distribuyeron aplicando la regla *Y*, la cual permite determinar la posición más probable de los sextetos resonantes en la región peri-condensada de los HAPBs y, por lo tanto, en la región de anillos fusionados en los asfaltenos [46]. Esta regla involucra a todos los C_Y . La regla *Y* expresa que los S_R se encuentran localizados en los hexágonos que contienen los C_Y y que todos los carbonos de este tipo comprendidos en la correspondiente estequiometría tienen que ser incluidos. Además, establece que cuando existe más de una posibilidad para localizar a los sextetos aromáticos, debido al arreglo de los C_Y , la alternativa que proporcione la más alta simetría y el mayor número de sextetos será la más probable. Siguiendo la regla *Y*, teniendo en cuenta que los sextetos no pueden estar localizados en hexágonos adyacentes y que los sextetos estarán localizados correctamente solo si el resto del sistema conjugado tiene al menos una estructura de Kekulé [51], la localización de los sextetos aromáticos quedó definida como se indica en la Figura 5.8d. Después de ubicar a los sextetos, los electrones π remanentes se distribuyeron en dobles enlaces localizados, teniendo cuidado de no exceder la valencia de los átomos de carbono, y se arribó al HAPB antra[defghi]benzo[st]pentaceno (Figura 5.8.e).

La regla *Y* es una regla cualitativa empírica que solo vale en la región peri-condensada de los HAPBs, pero no en la zona cata-condensada ya que en ésta no existen C_Y . Esta regla permite localizar la posición de los S_R sin tener que calcular la estructura electrónica del sistema y, en consecuencia, permite determinar el número máximo de sextetos en la región de anillos fusionados. Ésto pone de manifiesto que los C_Y son un elemento estructural esencial para describir la distribución de la densidad electrónica π . La ubicación correcta de los sextetos es importante ya que de acuerdo con la teoría del sexteto resonante de Clar [52], las estructuras que contienen el mayor número posible de sextetos aromáticos son las más estables. Por otra parte, la

distribución de electrones π en sextetos localizados y dobles enlaces fijos, siguiendo la regla Y, explica la brecha HOMO-LUMO en isómeros estructurales de HAPBs [46].

Después de distribuir los electrones π en sextetos resonantes y dobles enlaces fijos, los átomos de azufre se enlazaron a las regiones bahía del HAPB (Figura 5.8f). La inserción de un átomo de azufre en la región bahía de un areno (HAPB), teniendo como consecuencia la formación de un anillo tiofénico y la pérdida de dos átomos de hidrógeno en el areno, se conoce como formación de puente de azufre. Esta transformación química, en la cual los HAPBs reaccionan con un donador de azufre, se ha propuesto como parte del proceso geoquímico durante la formación de combustibles fósiles [47,53]. Los tiofenos peri-condensados así formados son compuestos que contienen anillos fusionados, de naturaleza bencenoide, en los tres enlaces carbono-carbono del anillo tiofénico y poseen un anillo más que el HAPB precursor por cada átomo de azufre insertado. Experimentalmente, la síntesis de un tiofeno policíclico condensado se ha efectuado por medio de una reacción de deshidro-1,4-cicloadición entre un areno cuyos anillos se encuentran dispuestos angularmente y azufre elemental, pirita o ácido sulfhídrico [53,54]. La colocación del nitrógeno (Figura 5.8g) se hizo tomando en cuenta que su introducción en el sistema de anillos condensados debe dar lugar a un anillo de tipo piridínico, tal como fue deducido de la espectroscopía infrarroja. Posteriormente, en el perímetro del CAP así formado, se distribuyeron arbitrariamente un grupo hidroxifenilo, un metilo y dos cadenas alquílicas con una longitud de nueve carbonos y un metilo ramificado cada una, en una aproximación con lo señalado por los datos experimentales (Figura 5.8h). Finalmente el número y la distribución de los anillos nafténicos se determinó indirectamente considerando el número calculado de los C_{ABN} , el número de A_{NFA} y el número total de C_N . Dado que se necesitan dos C_{ABN} para justificar la presencia de un anillo benzonafténico generalmente se considera que este tipo de carbonos se presenta en pares [29]. Puesto que experimentalmente se determinó que existen tres C_{ABN} , el punto de vista práctico es considerar la presencia de dos o cuatro carbonos de este tipo para determinar el número de anillos benzonafténicos. Se supuso la existencia de cuatro de ellos, lo cual implicó necesariamente la presencia de dos anillos nafténicos fusionados directamente al sistema aromático; la inserción de dichos anillos en torno al enlace que une al CAP con el fenilo sustituyente consumió cuatro C_N . Otros cuatro carbonos de este tipo se repartieron formando otro anillo nafténico que quedó compartiendo dos carbonos de uno de los anillos nafténicos fusionados al núcleo aromático. El resultado fue la generación de tres anillos nafténicos con lo cual se completó la construcción de la unidad estructural de los asfaltenos Maya (Figura 5.8i).

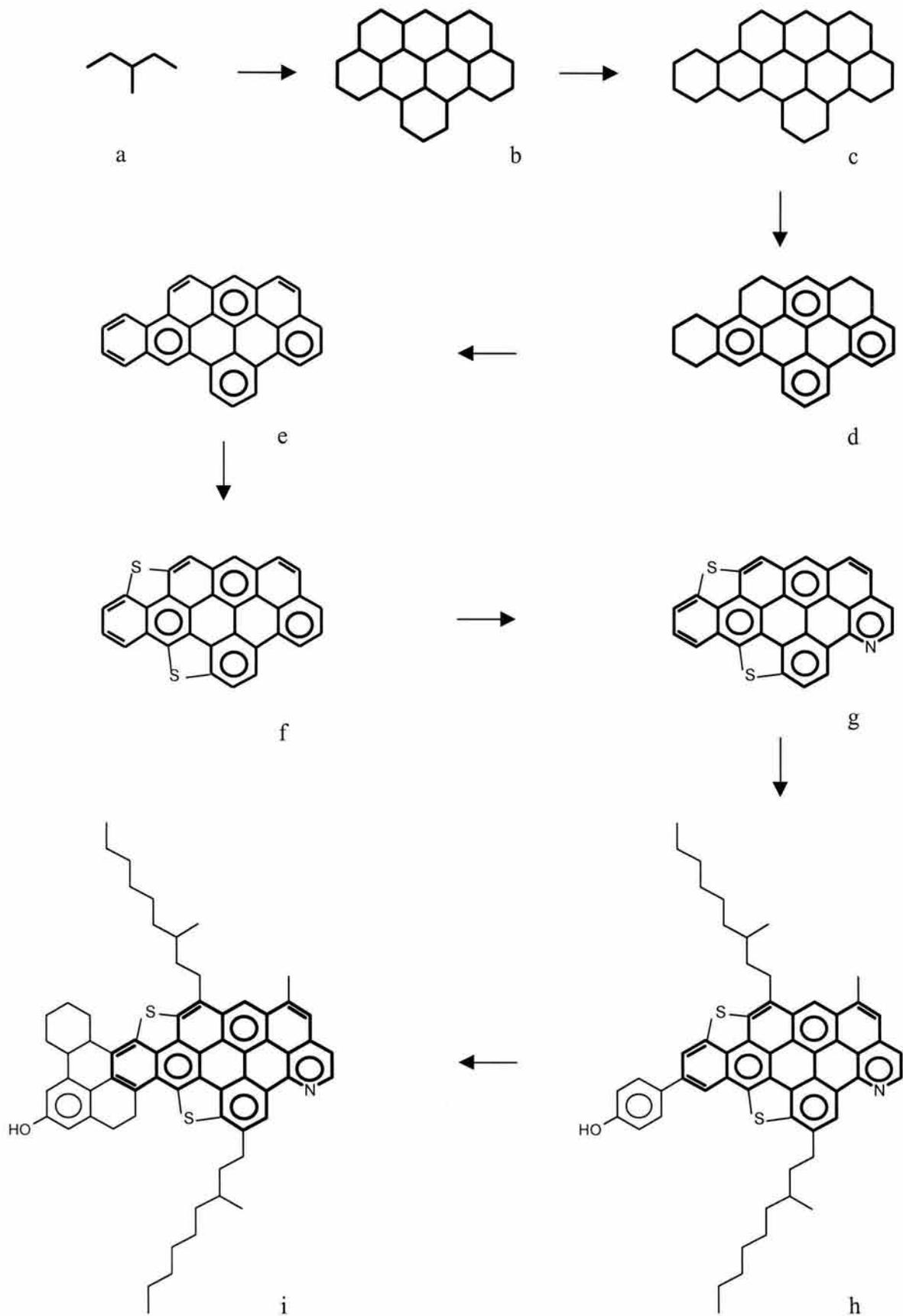


Figura 5.8. Construcción de la unidad estructural de los asfaltenos Maya partiendo de un HAPB con fórmula molecular $C_{32}H_{16}$, con seis C_Y y nueve A_{AF} .

En comparación con diferentes modelos moleculares de asfaltenos Maya que han sido publicados [41,55-57] (sección 2.2.1), la estructura establecida en este estudio (Figura 5.8.i) presenta algunas semejanzas con uno de los modelos de Zajac [41] (Figura 2.3.b) y con el modelo de Garcíafigueroa [56] (Figura 2.3.c). El valor del ϕ es 0.56, 0.62 y 0.61, respectivamente. Por otra parte, el HAPB asociado con la región de anillos fusionados de las estructuras es de tipo peri-condensado con apéndices cata-condensados. Aunque el número de anillos del HAPB relacionado con el modelo molecular establecido en este trabajo (Figura 5.8.i) y con el de Zajac (Figura 2.3.b) es de nueve, el peso molecular del primero (954 Da) es 38 % mayor que el del segundo (690 Da). Esta diferencia es debida a que la estequiometría del HAPB base así como el número de heteroátomos y la naturaleza de los sustituyentes alquilo que se encuentran presentes son distintos. El peso molecular del modelo estructural de Garcíafigueroa (Figura 2.3.c), 1117 Da, y el del modelo mostrado en la Figura 5.8.i se encuentran más cercanos; sin embargo, el número de anillos en la región aromática del primero es mayor. Los modelos moleculares propuestos por Altamirano [55] (Figura 2.3.a) y Sato [57] (Figura 2.3.d) para los asfaltenos Maya están conformados por estructuras cata-condensadas y no concuerdan con la naturaleza peri-condensada de estos asfaltenos, la cual quedó determinada en este trabajo al observar que el 27 % de sus carbonos aromáticos son C_Y . Las diferencias estructurales observadas entre los diversos modelos de los asfaltenos Maya se pueden atribuir a las aproximaciones seguidas para calcular los parámetros estructurales y construir los modelos.

Los criterios expuestos en este trabajo para la construcción de la unidad estructural de los asfaltenos Maya se siguieron análogamente en la construcción de la unidad estructural de los asfaltenos Puerto Ceiba. La estequiometría de partida para llegar al HAPB precursor de la región de anillos fusionados de estos asfaltenos, considerando el contenido de C_A y C_{Asust} , es $C_{55}H_{16}$. Se determinó que su UE contiene un total de 21 anillos, siendo dos de ellos de tipo tiofénico y uno de tipo piridínico. El número de C_Y y C_{AP3} es 17 y 14 respectivamente. El número de C_{AAr} igual a 5 sugiere que puede tener dos o tres grupos aromáticos como sustituyentes. Puesto que su ϕ es 0.71, se consideraron únicamente dos sustituyentes fenilo para evitar una disminución drástica del ϕ en el modelo molecular al que se arribara. Desde esta perspectiva el HAPB principal tendría una estequiometría $C_{43}H_6$ que resulta de restar doce carbonos y diez hidrógenos a la fórmula inicial. La fórmula se transforma en $C_{43}H_{13}$ al reconocer que existen siete C_{Asust} potenciales asociados con los dos C_A enlazados a los dos apéndices aromáticos, los cuatro C_A

involucrados en la unión con los dos átomos de azufre para formar los anillos tiofénicos y el C_A que está implícitamente contenido en el nitrógeno piridínico.

Las estequiometrías pares más próximas a $C_{43}H_{13}$ son $C_{42}H_{12}$, $C_{42}H_{14}$, $C_{44}H_{12}$ y $C_{44}H_{14}$, ninguna de las cuales existe como fórmula posible para HAPBs, de acuerdo a la tabla de Dias (Tabla 2.3 y Figura 5.7). El bajo contenido de hidrógeno de estas fórmulas señala hacia un HAPB muy condensado, en acuerdo con el ϕ calculado; de hecho, éstas se encuentran en la región prohibida para HAPBs cercana a la zona de policíclicos estrictamente peri-condensados (Figura 5.7). Puesto que el número total calculado de A_A es 21, al restar los dos anillos tiofénicos y los dos anillos de los dos grupos fenilo, el HAPB base debe tener alrededor de diecisiete anillos. Dado que el anillo piridínico es, en origen, un anillo bencenoide ya existente en el HAPB principal, éste no afecta el conteo total de A_{AF} . Estos datos situaron como candidatos inmediatos para la construcción del sistema policíclico base de la unidad estructural de los asfaltenos Puerto Ceiba a los HAPBs con fórmulas moleculares $C_{46}H_{18}$, $C_{48}H_{18}$ y $C_{50}H_{18}$ los cuales tienen asociados los siguientes grupos de elementos estructurales $A_{AF} = 15$, $C_Y = 16$, $C_{AP3} = 12$, $d_s = -3$; $A_{AF} = 16$, $C_Y = 18$, $C_{AP3} = 12$, $d_s = -4$; y $A_{AF} = 17$, $C_Y = 20$, $C_{AP3} = 12$, $d_s = -5$, respectivamente. La fórmula $C_{42}H_{16}$ no se tomó en cuenta ya que corresponde a un HAPB estrictamente peri-condensado con catorce anillos aromáticos, el cual, en principio, no tiene posibilidades de ser candidato a la región de anillos fusionados de los asfaltenos por razones de tamaño y peso [46]. La estequiometría $C_{44}H_{18}$ tampoco se consideró ya que tiene implícitos catorce A_{AF} , lo cual daría lugar a solamente dieciocho A_A en el CAP después de tomar en cuenta los dos anillos tiofénicos y los dos fenilos que se deben incorporarse al HAPB.

El hecho de que el CAP representante de los asfaltenos Puerto Ceiba tuviera cuatro C_Y más con respecto al número de C_Y presentes en el HAPB de origen, como resultado de la inserción de dos átomos de azufre en dos regiones bahía diferentes del HAPB, conduciría a tiofenos peri-condensados con un número de 20, 22 y 24 C_Y , partiendo de las estequiometrías $C_{46}H_{18}$, $C_{48}H_{18}$ y $C_{50}H_{18}$, respectivamente. Desde esta perspectiva y dada la importancia de los C_Y para definir la disposición espacial de los anillos en el HAPB y para localizar los sextetos resonantes, los hidrocarburos con fórmulas $C_{48}H_{18}$ y $C_{50}H_{18}$ no fueron considerados como buenos candidatos ya que el conteo final de C_Y en el CAP derivado de ellos hubiera sido mayor que el que se puede

construir con el poliaromático con la fórmula $C_{46}H_{18}$. Un HAPB con esta estequiometría generaría una unidad estructural de los asfaltenos Puerto Ceiba con un número de C_Y más cercano al valor experimental de 17. Dado que los isómeros con fórmula $C_{46}H_{18}$ tienen asociados quince A_{AF} , la contribución de los dos anillos tiofénicos y de los dos fenilos elevaría el contenido de los anillos aromáticos a diecinueve en el CAP. Ante este panorama también se contempló como posibles candidatos a los hidrocarburos bencenoides con fórmula $C_{50}H_{20}$ porque involucran dieciseis C_Y y tienen asociados dieciseis A_{AF} , lo cual, después de incorporar los dos anillos tiofénicos y los dos fenilos, da un conteo final de veinte C_Y y veinte A_A .

Las unidades estructurales de los asfaltenos Puerto Ceiba construidas teniendo en cuenta las estequiometrías $C_{46}H_{18}$ y $C_{50}H_{20}$ están mostradas en las Figuras 5.9 y 5.10, respectivamente. Las unidades estructurales se construyeron tomando como base la estructura carbonada σ de los HAPBs obtenidos mediante el esquema de crecimiento del contorno de líneas, el cual fue gobernado por la geometría elegida de los dieciseis C_Y asociados con cada estequiometría. Las estructuras quedaron completas después de distribuir la densidad electrónica π de acuerdo a la regla Y, insertar los heteroátomos y colocar los sustituyentes alquilo, fenilo e hidroxilo. El conteo de anillos nafténicos en cada caso llegó a tres por consideraciones semejantes a lo discutido en el caso de la estructura de los asfaltenos Maya. La principal diferencia en este aspecto es que, en la UE de los asfaltenos Puerto Ceiba, los anillos nafténicos quedaron fusionados al sistema aromático en zonas separadas.

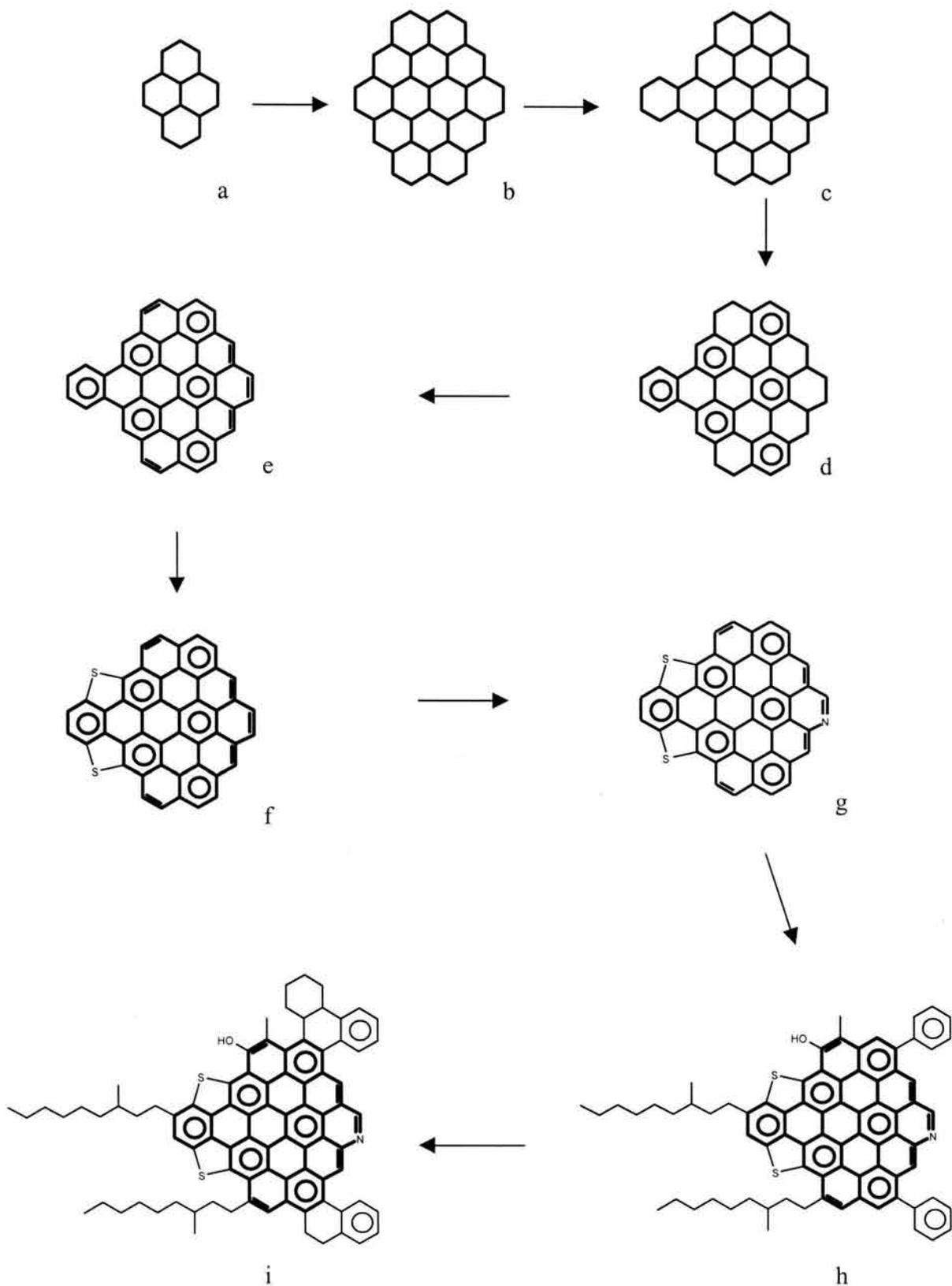


Figura 5.9. Construcción de la unidad estructural de los asfaltenos Puerto Ceiba considerando como base a un HAPB $C_{46}H_{18}$ con dieciseis C_Y y quince A_{AF} . El HAPB 5.9e es el benzo[*d*]dinafto[*hijk, stuv*]ovaleno.

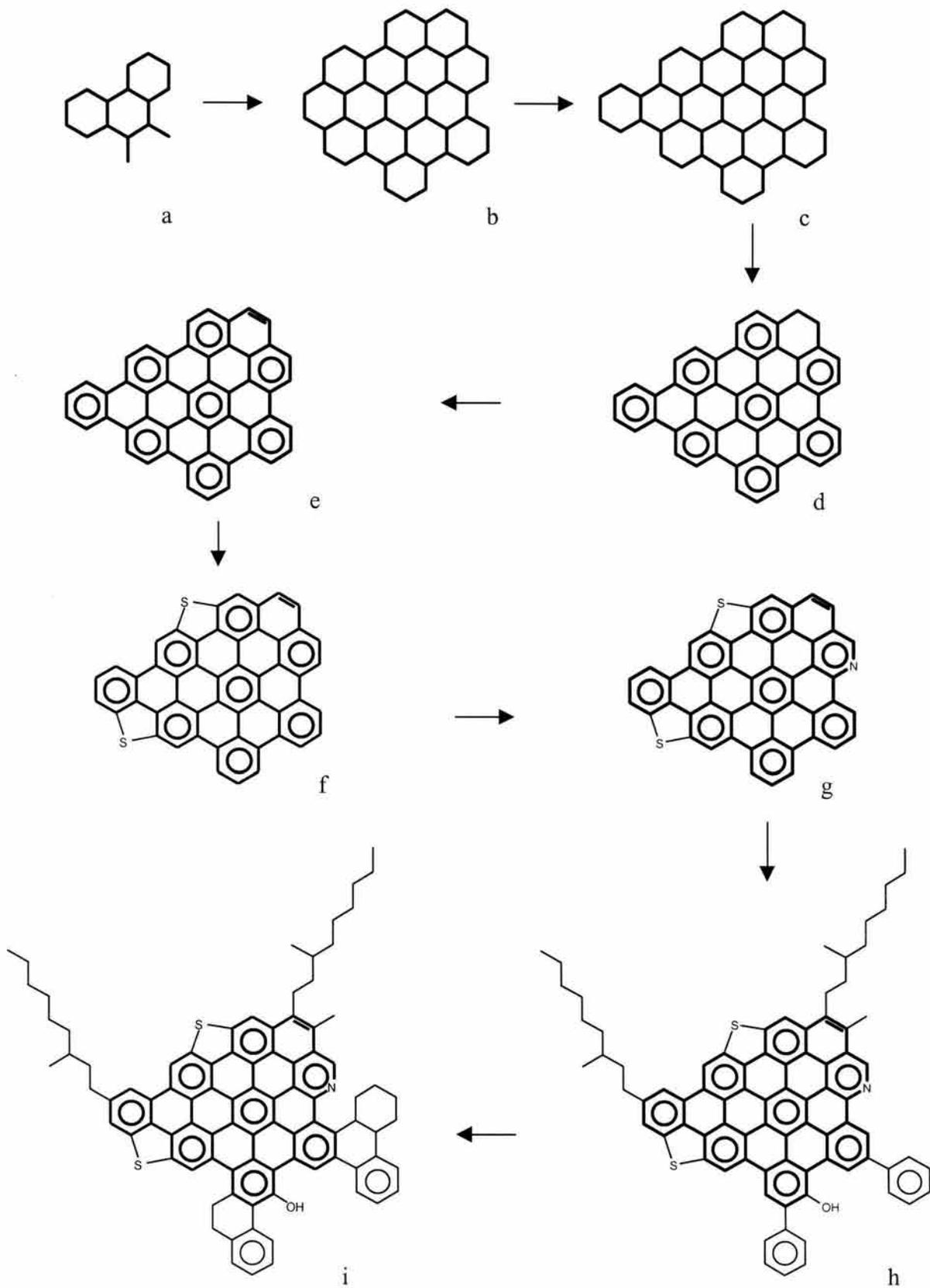


Figura 5.10. Construcción de la unidad estructural de los asfaltenos Puerto Ceiba partiendo de la información topológica contenida en un HAPB con fórmula molecular $C_{50}H_{20}$. El número de C_{γ} y el número de A_{AF} asociados a esta estequiometría es 16 en cada caso. El HAPB precursor (5.10e) es el tribenzo[*ef,hi,o*]fenantro[*abcuv*]ovaleno.

La posibilidad de existencia de los CAPs 5.8i, 5.9i y 5.10i, considerados como candidatos para representar a la unidad estructural de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba, se validó mediante el cálculo teórico de la ΔE_{H-L} de las estructuras correspondientes y la comparación de la longitud de onda asociada a dicha energía (λ_{0-0}) con los datos experimentales de emisión de fluorescencia de los respectivos asfaltenos. Puesto que la λ_{0-0} en un espectro de EF se encuentra relacionada con la transición electrónica desde el LUMO al HOMO en cromóforos como los que constituyen la región de anillos fusionados de los asfaltenos, es de esperar que las estructuras que se propongan para representar a éstos sólo podrán considerarse buenos candidatos cuando su λ_{0-0} de emisión calculada se encuentre en el intervalo de máxima emisión en los espectros de emisión de fluorescencia experimental de los asfaltenos.

Groenzin y Mullins [4] interpretaron que la banda 0-0 encontrada en los espectros de emisión de fluorescencia de hidrocarburos aromáticos bencenoides está relacionada con el tamaño del cromóforo y que las variaciones en la distribución espacial de sus anillos, así como en su patrón de sustitución, solo producen ligeras diferencias en la λ_{0-0} . Sin embargo, en su conclusión, consideró como tamaño del cromóforo al número de anillos fusionados que lo conforman, ya que solo se basó en la observación de la correlación encontrada en cromóforos con uno a cinco anillos dispuestos linealmente. Si bien es cierto que, en general, la λ de onda de emisión de fluorescencia presenta una correlación con el número de anillos del cromóforo, éste no es el único factor que influye en la λ de emisión de los HAPBs. Ruiz-Morales [46] demostró que existen otros factores estructurales que tienen influencia en la brecha HOMO-LUMO de HAPBs y por lo tanto en su λ_{0-0} experimental, de tal manera que un determinado intervalo de emisión de fluorescencia experimental no necesariamente corresponde a cromóforos con diferente número de anillos sino a diferentes isómeros con el mismo número de anillos y diferente número de sextetos resonantes. Por otra parte, señaló que la estabilización de los orbitales frontera depende además del número de S_R presentes en la estructura, del número de anillos vacíos así como de la configuración del perímetro del HAPB, y que todos estos factores están interconectados. Sus conclusiones tienen como punto de partida datos recientes que indican que los asfaltenos tienen un diámetro molecular que se encuentra en el intervalo de 12-24 Å, que su peso molecular es de 500-1000 Da, que su emisión de fluorescencia experimental abarca el intervalo de 400-650 nm (3.1000-1.9027 eV) [4] y que el diámetro de su sistema de anillos fusionados se encuentra alrededor de 10.4 Å [41].

Tomando en cuenta consideraciones de longitud, de peso molecular y de datos de emisión de fluorescencia de HAPBs y asfaltenos, el estudio de Ruiz-Morales indicó que el núcleo aromático de los asfaltenos puede tener un número de anillos fusionados en el intervalo de 5-10. También señaló que los HAPBs lineales o en zig-zag, los que poseen una estructura circular con más de diez anillos fusionados y los que tienen estructura resonante total, no son estructuras posibles para formar parte de la región de anillos fusionados en asfaltenos. Todos los HAPBs con características estructurales diferentes a las mencionadas, que tengan una dimensión cercana a 10 Å en su eje más largo, un peso molecular en el intervalo de 202-450 Da y que además presenten una relación definida entre el número de S_R y de C_Y , dependiendo del número de anillos, pueden ser buenos candidatos estructurales para la región de anillos fusionados en asfaltenos. Las combinaciones de C_Y y S_R que hacen a los HAPBs excelentes candidatos para la región de anillos fusionados en asfaltenos son: $C_Y = 2, 4, 6$ y 8 , y $S_R = 2, 3$ y 4 .

La determinación de la ΔE_{H-L} teórica de los candidatos estructurales para los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba así como la correspondiente a los HAPBs asociados con ellos, se efectuó después de obtener sus conformaciones de mínima energía y determinar sus estados excitados [58]. La optimización de las estructuras se efectuó mediante el campo de fuerza COMPASS del paquete Cerius 2. Los estados electrónicos excitados se calcularon con el método ZINDO/S del paquete Gaussian 98. El cálculo teórico considera a una sola molécula “congelada” en la fase gaseosa, a 0 K, sin corrección por movimientos térmicos ni por efectos de disolvente.

La brecha HOMO-LUMO calculada, la λ asociada con ella, el tamaño del eje de mayor longitud y el peso molecular correspondientes a la estructura propuesta para los asfaltenos Maya, a los dos candidatos estructurales de los asfaltenos Puerto Ceiba y a sus HAPBs relacionados se presentan en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Brecha H-L, su λ asociada y la dimensión de las estructuras optimizadas propuestas para los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba y sus HAPBs base.

Estructura	ΔE_{H-L} (eV)	λ_{0-0} (nm)	Tamaño ^a (Å)	Peso molecular (Da)
Asfaltenos Maya (5.8i)	2.50	495.23	28.74	954.46
HAPB 5.8e	2.71	457	12.22	400.48
Asfaltenos Puerto Ceiba (5.9i)	1.79	689.83	n.d.	1200.72
HAPB 5.9e	n.d.	n.d.	n.d.	570.64
Asfaltenos Puerto Ceiba (5.10i)	2.58	480.55	28.00	1250.78
HAPB 5.10e	2.73	455	13.00	620.70

n.d. = no determinado.

^a Eje de mayor longitud.

Estos datos indican que la estructura 5.8i propuesta para los asfaltenos Maya y su HAPB base (5.8e) presentan una λ de emisión que se encuentra en el intervalo máximo de emisión de fluorescencia experimental de estos asfaltenos (415-505 nm). El tamaño medido para las conformaciones de mínima energía de dichas estructuras se encuentra cercano a los valores experimentales determinados en asfaltenos de diferentes partes del mundo [4,41]. El peso molecular de estos asfaltenos está en el intervalo de 500-1000 Da mientras que el de su correspondiente HAPB es menor de 450 Da. Este HAPB base tiene seis C_Y , cuatro S_R y su tamaño es cercano a 10 Å. Estos detalles estructurales convierten a la estructura 5.8i en un excelente candidato estructural para los asfaltenos Maya. Por otra parte, se observa que la estructura propuesta para estos asfaltenos experimenta un desplazamiento batocrómico (hacia longitudes de onda mayores) de 38 nm (0.21 eV) en su banda 0-0 de emisión con respecto a la calculada para su poliaromático base. Este desplazamiento hacia el rojo no es considerable y significa que el reemplazo de átomos de carbono por heteroátomos y la sustitución de grupos alquilo en HAPBs no modifican apreciablemente la magnitud de la brecha H-L, en acuerdo con lo que se ha informado en la literatura [4].

El resultado del cálculo teórico de la brecha H-L de las estructuras 5.9i y 5.10i consideradas para representar a los asfaltenos Puerto Ceiba descartó a la primera como una estructura consistente para estos asfaltenos. Es evidente que la estructura 5.9i no puede considerarse como representativa de los asfaltenos Puerto Ceiba ya que la λ asociada con su ΔE_{H-L} calculado teóricamente está fuera del intervalo experimental del espectro de fluorescencia de estos asfaltenos; en cambio, la λ_{0-0} de emisión de la estructura 5.10i se encuentra en dicho intervalo y

puede considerarse un buen candidato estructural para ellos. La discriminación de la estructura 5.9i, en función de su λ_{0-0} , puede explicarse al observar que su núcleo aromático policíclico condensado (Figura 5.9e) tiene seis S_R mientras que el correspondiente (Figura 5.10e) a la estructura 5.10i tiene ocho S_R . En general, el incremento de un sexteto resonante entre isómeros estructurales de HAPBs abre la brecha H-L en aproximadamente 0.4-0.5 eV [46]. Aunque la magnitud de la apertura depende también de la presencia de anillos vacíos, cuevas y fiordos en la estructura, podría esperarse que los dos sextetos resonantes extras que posee el hidrocarburo policíclico 5.10e abriera la brecha H-L aproximadamente 0.8-1.0 eV con respecto a la de su homólogo 5.9e. Con el conocimiento de que los heteroátomos y los sustituyentes alquilo no influyen considerablemente en la localización de la banda 0-0 de emisión de HAPBs y puesto que el hidrocarburo 5.9e tiene solamente un anillo menos que el hidrocarburo 5.10e, el hecho de que la estructura 5.10i presente un ΔE_{H-L} 0.79 eV mayor que la estructura 5.9i indica que la mayor estabilidad de la primera es debida al mayor contenido de sextetos resonantes. El CAP 5.10i tiene un desplazamiento batocrómico de solo 26 nm (0.15 eV) con respecto a su HAPB relacionado. Es importante notar que aunque el tamaño del CAP 5.10i y el de su hidrocarburo poliaromático asociado (Figura 5.10e) se encuentran cercanos al encontrado experimentalmente en otros asfaltenos [4,41], el peso molecular del CAP excede en 25 % el límite de 1000 Da que se ha reportado para asfaltenos. El peso molecular del CAP 5.10i y el hecho de que el HAPB 5.10e posea dieciseis anillos aromáticos indican que es posible tener estructuras aceptables de asfaltenos con más de diez anillos aromáticos en su región de anillos fusionados, y que los informes que limitan estrictamente el peso molecular de asfaltenos a 1000 Da deben tomarse con reservas [4,59,60].

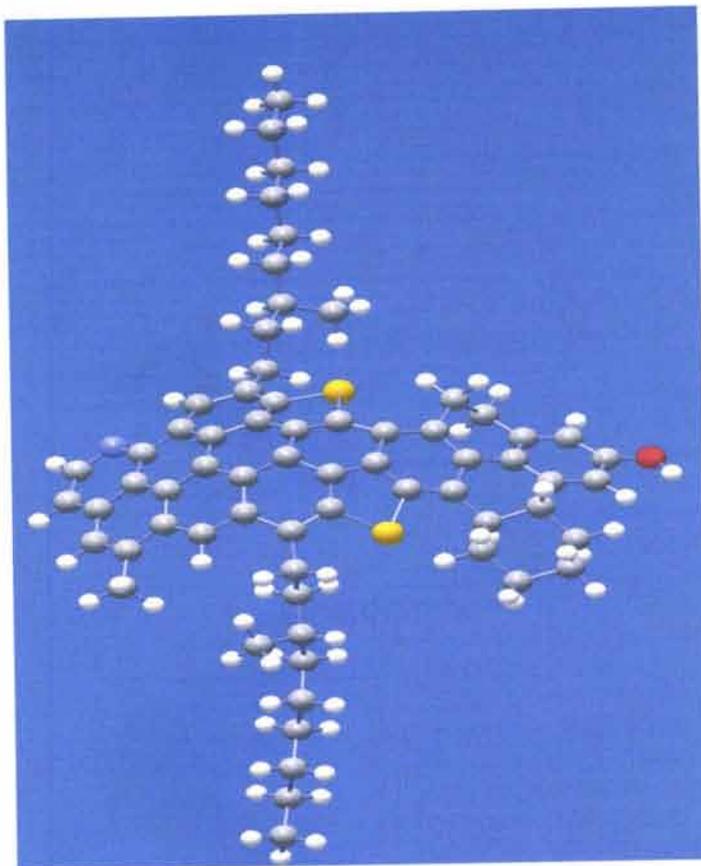
En la Tabla 5.11 se comparan la distribución atómica y otros parámetros de las unidades estructurales modelo de los asfaltenos estudiados con los valores experimentales obtenidos por RMN. Se observa un buen acuerdo entre ellos. La estructura tridimensional correspondiente a la conformación de mínima energía del CAP representativo de los asfaltenos Maya se encuentra en la Figura 5.11, mientras que diversas proyecciones de la correspondiente a los asfaltenos Puerto Ceiba se muestran en la Figura 5.12. En las figuras también se muestra la estructura bidimensional de los modelos. Las estructuras propuestas para representar a los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba no descartan la posibilidad de que existan otros modelos con características estructurales que estén en concordancia con los datos experimentales de RMN y EF.

En el Apéndice B se muestra un esquema de la metodología seguida en este trabajo para establecer las estructuras moleculares representativas de los asfaltos Maya y Puerto Ceiba.

Tabla 5.11. Parámetros de la unidad estructural de los asfaltos Maya y Puerto Ceiba determinados experimentalmente y los encontrados en sus correspondientes modelos moleculares.

PUE	Asfaltos Maya		Asfaltos Puerto Ceiba	
	Experimental	Modelo	Experimental	Modelo
M_{UE}	931	954	1172	1251
C_r	63.11	66	82.53	90
H_r	69.44	67	78.69	75
N_r	0.91	1	0.78	1
O_r	0.92	1	1.05	1
S_{TIO}	1.79	2	1.69	2
S_{UL}	0.45	0	0.42	0
$C_{A:}$	36.72	37	55.48	61
$C_{Asust:}$	12.29	15	16.10	23
C_{AH}	6.08	7	10.10	15
C_{ACAl}	1.44	2	1.31	2
C_{AMe}	0.62	1	0.84	1
C_{ABN}	3.23	4	2.80	4
C_{AOH}	0.55	1	0.63	1
C_{AFO}	0.37	0	0.42	0
$C_{AInt:}$	24.43	22	39.38	38
C_{AP3}	8.77	5	13.54	9
C_Y	9.88	10	17.13	20
C_{AST}	2.69	4	2.54	4
C_{AN}	1.37	1	1.17	1
C_{AAr}	1.72	2	5.00	4
$C_S:$	26.39	29	27.05	29
$C_p:$	17.56	21	16.92	21
$CH_{3,ter}$	1.44	2	1.31	2
$CH_{3,r}$	1.28	2	1.52	2
$CH_{2,\alpha,ter}$	1.44	2	1.31	2
$CH_{2,\gamma}$	7.18	6	6.49	6
$CH_{2,\beta,ter}$	1.44	2	1.31	2
$CH_{2,\beta,ar}$	1.44	2	1.31	2
CH_r	1.28	2	1.52	2
$CH_{2,\alpha,ar}$	1.44	2	1.31	2
$CH_{3,CA}$	0.62	2	0.84	2
C_N	8.83	8	10.13	8
OH	0.55	1	0.63	1
H_A	6.08	7	10.10	15
$H_S:$	62.81	59	67.96	59
H_α	12.55	13	12.43	13
H_β	35.54	34	38.21	34
H_γ	14.72	12	17.32	12
S_{Al}	5.29	7	4.95	7
A_A	13.21	12	20.69	20
A_{NFA}	1.61	2	1.40	2
f_a	0.58	0.49	0.67	0.68
ϕ	0.67	0.56	0.71	0.62
σ	0.50	0.53	0.37	0.35
n_{sal}	5.00	4.14	5.47	4.14
n_{cal}	10.89	9	11.12	9
H/C	1.100	1.015	0.953	0.833

a)



b)

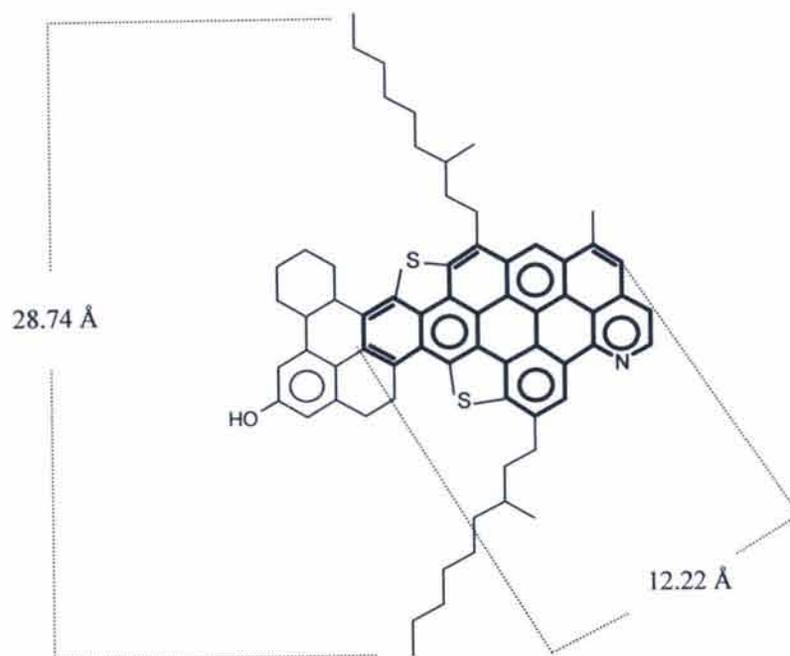


Figura 5.11. a) Modelo tridimensional de la estructura optimizada de los asfaltenos Maya. Color negro, carbono; blanco, hidrógeno; azul, nitrógeno; rojo, oxígeno; amarillo, azufre. b) Modelo bidimensional. Las dimensiones indicadas fueron medidas en la estructura optimizada y corresponden a los ejes de mayor longitud de la estructura y del núcleo poliaromático condensado.

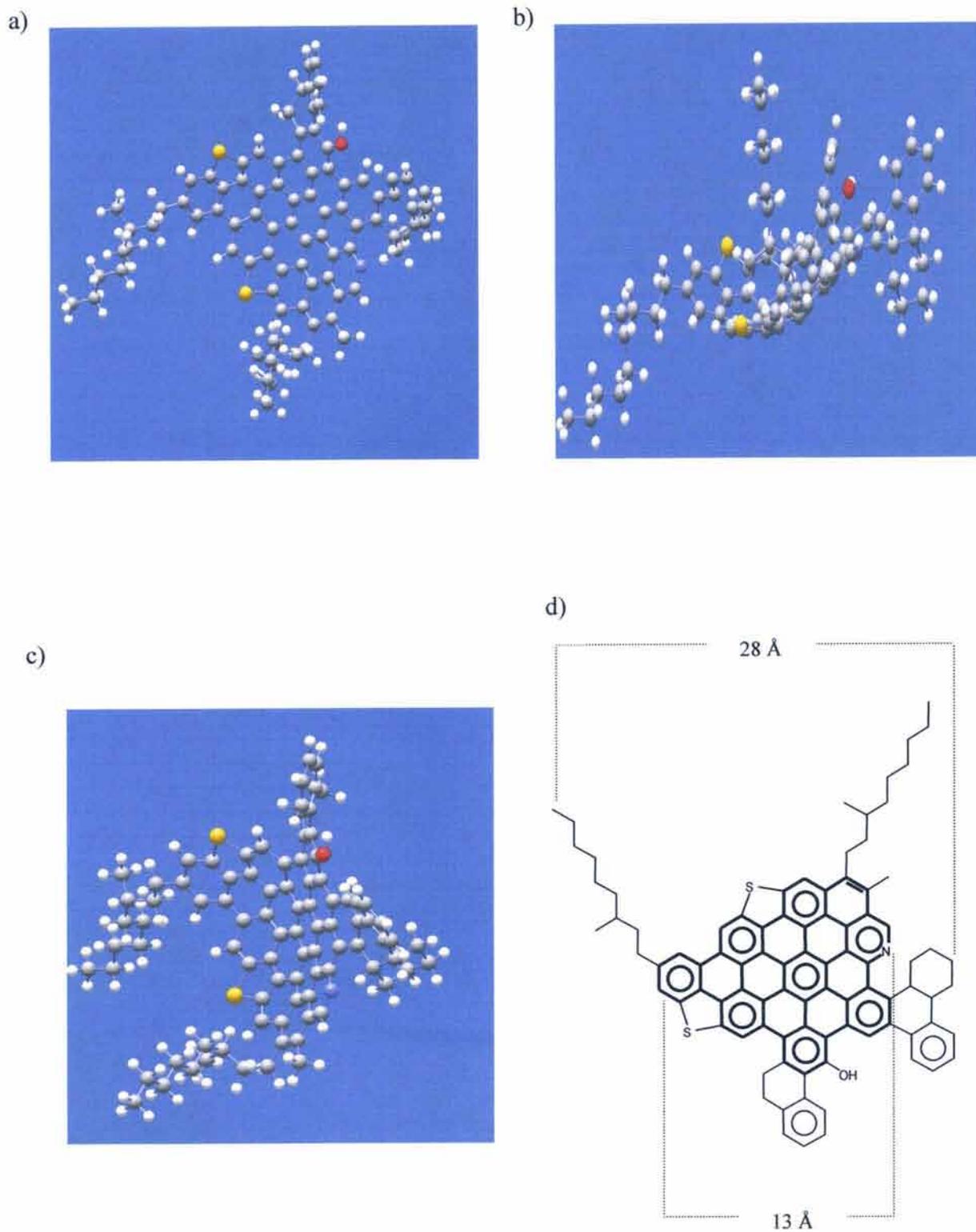


Figura 5.12. a, b y c) Proyecciones tridimensionales de la estructura optimizada de los asfaltenos Puerto Ceiba. Color negro, carbono; blanco, hidrógeno; azul, nitrógeno; rojo, oxígeno; amarillo, azufre. d) Modelo bidimensional. Las dimensiones indicadas fueron medidas en la estructura optimizada y corresponden a los ejes de mayor longitud de la estructura y del núcleo poliaromático condensado.

La notoria diferencia estructural encontrada en la región de anillos fusionados de las estructuras propuestas para los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba así como la composición de los aceites de los que provienen permiten explicar la tendencia de los asfaltenos Puerto Ceiba a precipitar. Se ha postulado que la asociación entre moléculas de asfaltenos es debida principalmente a interacciones de van der Waals, electrostáticas, de transferencia de carga y de intercambio-repulsión [61-63]. El efecto combinado de estas interacciones determina el proceso de reconocimiento molecular entre las regiones aromáticas de las moléculas de asfaltenos lo cual conduce a la formación de agregados de dichas moléculas [62]. Así, la mayor superficie aromática en la región de anillos fusionados de los asfaltenos Puerto Ceiba favorece dicho tipo de interacciones e induce la floculación y precipitación de estos asfaltenos. A pesar de que el aceite Maya contiene mayor proporción de asfaltenos que el aceite Puerto Ceiba, los asfaltenos del primero no precipitan porque las interacciones que causan la agregación de sus componentes son menos efectivas en virtud de sus características moleculares. Por otra parte, el mayor contenido de resinas y la menor proporción de saturados en el aceite Maya propician un ambiente más favorable para mantener a sus asfaltenos en estado peptizado.

Referencias.

1. Loeber, L.; Muller, G.; Morel, J.; Sutton, O. *Fuel* **1998**, *77*, 1443-1450.
2. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons: New York, 1991.
3. Benkhedda, Z.; Landais, P. *Energy & Fuels* **1992**, *6*, 166-172.
4. Groenzin, H.; Mullins, O. C. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 677-684.
5. Artok, L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokawa, M.; Murata, S.; Nomura, M. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 287-296.
6. Dereppe, J. M.; Moreaux, C.; Castex, H. *Fuel* **1978**, *57*, 435-441.
7. Calemma, V.; Iwanski, P.; Nali, M.; Scotti, R.; Montanari, L. *Energy & Fuels* **1995**, *9*, 225-230.
8. *Institute of Petroleum*. IP-392/90.
9. Cyr, N.; McIntyre, D. D.; Toth, G.; Strausz, O. P. *Fuel* **1987**, *66*, 1709-1714.
10. Brown, J. K.; Ladner, W. R.; Sheppard, N. *Fuel* **1960**, *39*, 79-86.
11. Snape, C. E.; Ladner, W. R.; Bartle, K. D. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 2189-2198.
12. Suzuki, T.; Itoh, M.; Watanabe, Mitsudo, T.; Takegami, Y. J. *Japan Petrol. Inst.* **1981**, *24*, 151-159.
13. Rongbao, L.; Zengmin, S.; Bailing, L. *Fuel* **1988**, *67*, 565-569.
14. Michon, L.; Martin, D.; Planche, J. P.; Hanquet, B. *Fuel* **1997**, *76*, 9-15
15. Yoshida, T.; Maekawa, Y.; Uchino, H.; Yokoyama, S. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 817-820.
16. Cookson, D. J.; Smith, B. E. *Fuel* **1983**, *62*, 39-43.
17. Hamaguchi, M.; Nishizawa, T. *Fuel* **1992**, *71*, 747-750.
18. Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds;
<http://www.aist.go.jp-NIMC/nimcdb-e.html>.
19. Suzuki, T.; Itoh, M.; Takegami, Y.; Watanabe, Y. *Fuel* **1982**, *61*, 402-410.
20. Masuda, K; Okuma, O.; Nishizawa, T.; Kanaji, M.; Matsumara, T. *Fuel* **1996**, *75*, 295-299.
21. Bartle, K. D.; Ladner, W. R.; Martin, T. G.; Snape, C. E.; Williams, D. F. *Fuel* **1979**, *58*, 413-422.
22. Sadeghi, K. M.; Sadeghi, M.; Wu, W. H.; Yen, T. F. *Fuel* **1989**, *68*, 782-787.
23. Shirokoff, J. W.; Siddiqui, M.N.; Ali, M. F. *Energy & Fuels* **1997**, *11*, 561-565.
24. Gawel, I. *Fuel* **1987**, *66*, 618-621.

25. Schwager, I.; Farmanian, P. A.; Kwan, J. T.; Weinberg, V. A.; Yen, T. F.
Anal. Chem. **1983**, *55*, 42-45.
26. Christopher, J.; Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Krishna, A.; Tyagi, B. R.; Jain, M. C.;
Jain, S. K.; Bhatnagar, A. K. *Fuel* **1996**, *75*, 999-1008.
27. Williams, R. B. *ASTM Spec. Techn. Publ.* **1958**, *224*, 168-194.
28. Rafenomanantsoa, A.; Nicole, D.; Rubini, B.; Lauer, J. C. *Energy & Fuels* **1994**, *8*,
618-628.
29. Delpuech, J. J.; Nicole, D.; Daubenfeld, J. M.; Boubel, J. C. *Fuel* **1985**, *64*, 325-334.
30. Hasan, M. U.; Ali, M. F.; Bukhari, A. *Fuel* **1983**, *62*, 518-523.
31. Storm, D. A.; Edwards, J. C.; DeCanio, S. J.; Sheu, E. Y. *Energy & Fuels* **1994**, *8*, 561-566.
32. Takegami, Y.; Watanabe, Y.; Suzuki, T.; Mitsudo, T.; Itoh, M. *Fuel* **1980**, *59*,
253-259.
33. Kowalewski, I.; Vandembroucke, M.; Huc, A. Y. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 97-107.
34. Kelemen, S. R.; George, G. N.; Gorbaty, M. L. *Fuel* **1990**, *69*, 939-944.
35. Mitra-Kirtley, S.; Mullins, O. C.; van Elp, J.; George, S. J.; Chen, J.; Cramer, S. P.
J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 252-258.
36. Hasan, M.; Siddiqui, M. N.; Arab, M. *Fuel* **1988**, *67*, 1131-1134.
37. Schwager, I.; Yen, T. F. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 569-571.
38. Kotlyar, L. S.; Morat, C.; Ripmeester, J. A. *Fuel* **1991**, *70*, 90-94.
39. Lindeman, I.; Adams, J. Q. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1245-1252.
40. Seshadri, K. S.; Albaugh, E. W.; Bacha, J. D. *Fuel* **1982**, *61*, 336-340.
41. Zajac, G. W.; Sethi, N. K.; Joseph, J. T. *Scan. Micros.* **1994**, *8*, 463-470.
42. Moschopedis, S. P.; Fryer, J. F.; Speight, J. G. *Fuel* **1976**, *55*, 227-232.
43. León, O.; Rogel, E.; Espidel, J.; Torres, G. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 6-10.
44. Carbognani, L.; Espidel, J. *Visión Tecnológica* **1995**, *3*, 35-42.
45. Dias, J. R. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1994**, *4*, 87-106.
46. Ruiz-Morales, Y. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11283-11308.
47. Klemm, L. H. *Heterocycles* **1990**, *30*, 1219-1229.
48. Dias, J. R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, *137*, 9-29.
49. Vol'pin, M. E. *Russ. Chem. Rev.* **1960**, *29*, 129-160.
50. Herndon, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4546-4547.
51. Gutman, I. *Glas. Hem. Drus. Beograd.* **1982**, *47*, 453-471.
52. Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*; Academic Press: London, 1964.
53. White, C. M.; Douglas L. J.; Schmidt, Ch. E. *Energy & Fuels* **1988**, *2*, 220-223.

54. Klemm, L. H.; McCoy, D. R.; Olson, D. R. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 1347- 1352.
55. Altamirano, J. J.; Flores, M. A.; Pie, O.; Panivino, N.; Arzate, C.; Kapellman, G.; López, M. T.; Espinosa, S.; Rosales, S. *Rev. Inst. Mex. Pet.* **1986**, *18*, 32-44.
56. Garcíafigueroa, M. E. *Tesis de Maestría*. IPN. 2003.
57. Sato, S.; Takanohashi, T.; Tanaka, R. *Fuel Chemistry Division Preprints* **2001**, *46*, 353-354.
58. Ruiz-Morales, Y. Comunicación personal.
59. Storm, D. A.; DeCanio, J. S.; DeTar, M. M.; Nero, V. P. *Fuel* **1990**, *69*, 735-738.
60. Strausz, O. P.; Peng, P.; Murgich, J. *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 809-822.
61. Murgich, J.; *Pet. Sci. & Tech.* **2002**, *20*, 983-997.
62. Murgich, J.; Rodríguez, J.; Aray, Y. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 68-76.
63. Shetty, A. A.; Zhang, J.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1019-1027.

CONCLUSIONES

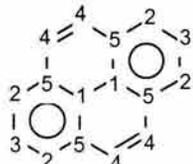
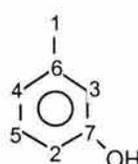
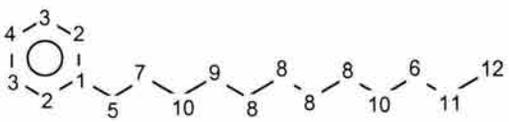
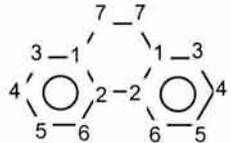
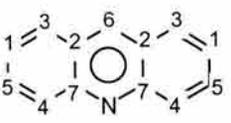
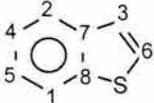
- Una apropiada combinación de los datos de RMN de ^1H y ^{13}C , así como el conocimiento de la relación que existe entre el número total de carbonos aromáticos y de carbonos aromáticos sustituibles en moléculas que contienen más de un núcleo aromático, permitieron llegar a inferir los parámetros promedio de las unidades estructurales de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.
- Estos parámetros se emplearon para construir, sistemáticamente, modelos estructurales que representen a las moléculas de los asfaltenos libres de interacciones intermoleculares.
- La estructura carbonada σ de los HAPBs asociados con la región de anillos fusionados de los modelos estructurales de los asfaltenos quedó definida mediante la consideración de las relaciones existentes entre los elementos topológicos de HAPBs. La aplicación de la regla Y para distribuir la densidad electrónica π , en las estructuras carbonadas σ , permitió determinar las estructuras resonantes más estables de dichos HAPBs. La incorporación de heteroátomos y sustituyentes alquilo en los HAPBs condujo al establecimiento de los CAPs propuestos como modelos moleculares de los asfaltenos.
- El cálculo teórico de la diferencia de energía entre los orbitales frontera de los CAPs, además de consideraciones relativas al tamaño y peso de éstos, proporcionan un buen criterio para seleccionar candidatos estructurales de asfaltenos del petróleo. Estos modelos moleculares permiten explicar el comportamiento de los asfaltenos estudiados en relación con el fenómeno de depositación en procesos petroleros.
- La principal diferencia en la estructura de los asfaltenos estudiados radica en el sistema poliaromático que constituye su región de anillos fusionados. El núcleo aromático de los asfaltenos Puerto Ceiba tiene mayor número de anillos y está más condensado que el de los asfaltenos Maya. Aunque el número y naturaleza de los sustituyentes en ambas estructuras son muy semejantes, el núcleo aromático de los asfaltenos Puerto Ceiba presenta un porcentaje de sustitución menor.
- Los modelos moleculares propuestos para representar a los asfaltenos explican, en parte, la inestabilidad de los asfaltenos Puerto Ceiba y su tendencia a precipitar a pesar de que su concentración en el aceite del que provienen sea considerablemente menor que la de los

asfaltenos Maya en su respectivo aceite. La superficie más amplia del núcleo poliaromático en las moléculas de los asfaltenos Puerto Ceiba, así como su menor proporción de sustituyentes, favorecen la asociación de éstas a través de interacciones intermoleculares atractivas entre los anillos de su región aromática condensada. Por otra parte, la composición del aceite del que provienen estos asfaltenos, relativamente baja en resinas y alta en saturados, no es propicia para mantenerlos en estado coloidal y contribuye a facilitar el mecanismo de agregación molecular.

APÉNDICE A

En la Tabla A.1 se muestra la composición de la mezcla estándar utilizada para validar la cuantitatividad de los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C utilizados en el análisis de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.

Tabla A.1. Composición de la mezcla estándar de compuestos modelo, los cuales, en conjunto, presentan la mayoría de los tipos de carbono, hidrógeno y funciones químicas que se han detectado en asfaltenos.

Componente	Estructura	No. de carbono	δ (ppm) ^a	peso (g)
Pireno		5	131.04	0.0402
		4	127.25	
		3	125.70	
		2	124.81	
		1	124.58	
<i>m</i> -cresol		7	155.07	0.0354
		6	139.92	
		5	129.51	
		4	121.86	
		3	116.26	
		2	112.51	
		1	21.24	
1-fenildodecano		1	142.91	0.1014
		2 ^b	128.40	
		3 ^b	128.21	
		4	125.55	
		5	36.07	
		6	32.00	
		7	31.58	
		8 ^c	29.74	
		9 ^c	29.61	
		10 ^c	29.43	
		11	22.75	
		12	14.13	
9,10-dihidrofenantreno		1	137.23	0.0330
		2	134.40	
		3	128.04	
		4 ^d	127.29	
		5 ^d	126.89	
		6	123.62	
		7	28.97	
acridina		7	149.01	0.0298
		6	135.98	
		5	130.24	
		4	129.34	
		3	128.15	
		2	126.55	
		1	125.61	
benzotiofeno		8	139.63	0.0400
		7	139.50	
		6	126.14	
		5	124.08	
		4	124.03	
		3	123.71	
		2	123.49	
		1	122.36	

^a Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds;

<http://www.aist.go.jp/~NIMC/nimcdb-e.html>.

^{b, c, d} valores intercambiables.

En la Tabla A.2 se presentan los datos del contenido real y calculado de las dos clases principales de protones y carbonos, obtenidos por RMN de ^1H y de ^{13}C con DII, respectivamente, en la mezcla estándar de compuestos que, en conjunto, presentan en su estructura los diferentes tipos de carbono e hidrógeno encontrados en asfaltenos. Asimismo, en dicha tabla se muestra la proporción de C_{AH} encontrada en las regiones de 100-126.4 ppm y 126.4-133.4 ppm del espectro DEPT de la mezcla estándar. El buen acuerdo que existe entre el valor real y el calculado del porcentaje de diferentes tipos de átomos en la mezcla estándar indica que los experimentos de RMN empleados en el análisis de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba producen datos cuantitativos confiables.

Tabla A.2. Resultados cuantitativos de diversos tipos de protones y carbonos obtenidos al analizar la mezcla estándar compuesta de pireno, *m*-cresol, 1-fenildodecano, 9,10-dihidrofenantreno, acridina y benzotiofeno, bajo las condiciones de análisis empleadas en el estudio de los asfaltenos .

Tipo de átomo	% mol		% Recuperación
	Real	Calculado ^a	
$\text{H}_{\text{A+OH}}$	46.50	45.62	98.10
H_{S}	53.50	54.38	101.64
C_{A}	71.83	72.04	100.29
C_{S}	28.17	27.96	99.25
$\text{C}_{\text{AH},100-126.4}$	51.05	47.81	93.65
$\text{C}_{\text{AH},126.4-133.4}$	48.95	52.19	106.62

^a Datos correspondientes al promedio de diez determinaciones.

APÉNDICE B

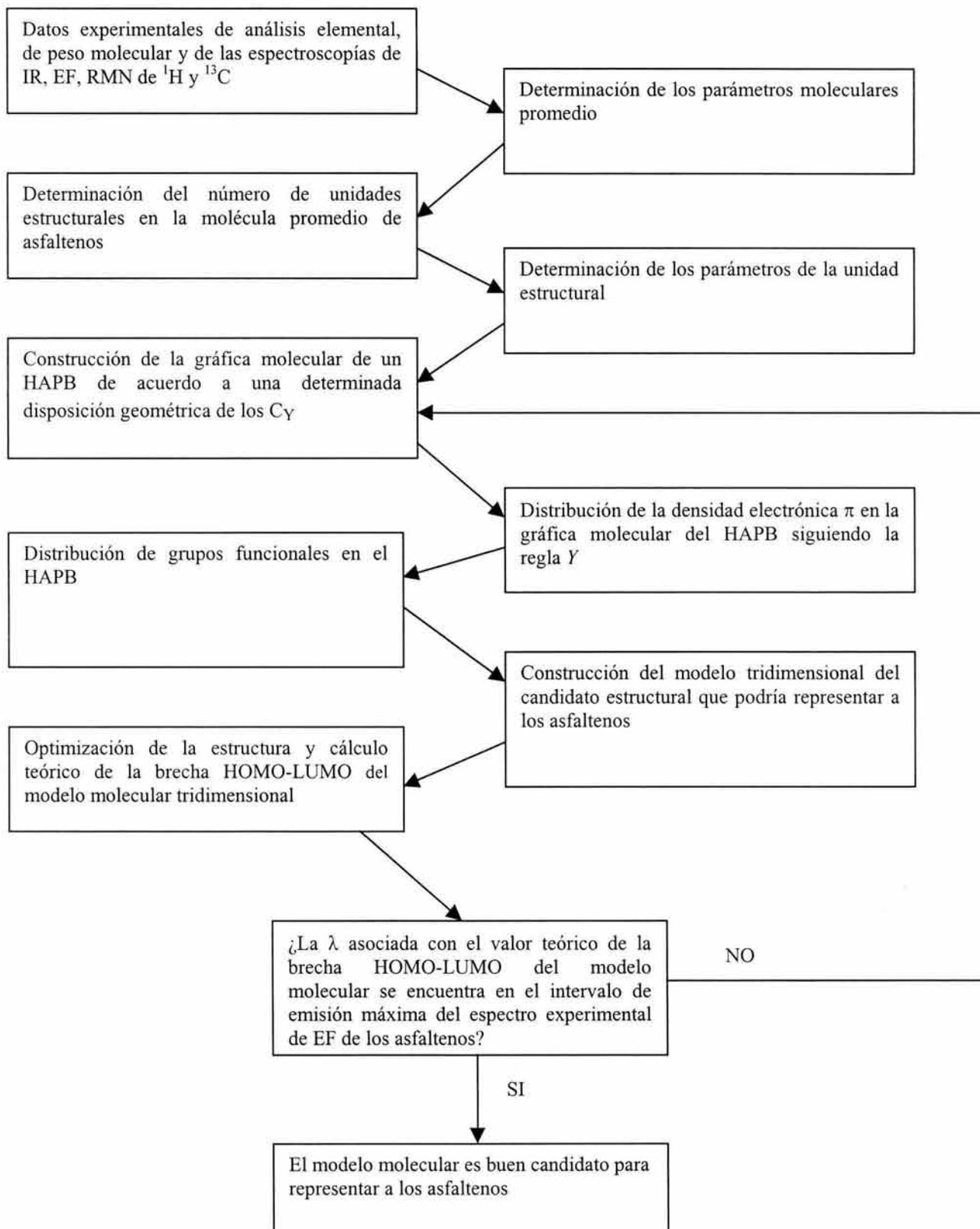


Figura B.1. Diagrama de flujo de la aproximación seguida en este trabajo para el establecimiento de la estructura molecular de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba.