



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



FACULTAD DE QUIMICA

**SEPARACIÓN, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACION
DE RESINAS DE UN CRUDO MEXICANO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

QUIMICO

PRESENTA:

ROGELIO BAENA MANCILLA

MEXICO, DF.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof. ELVIRA SANTOS SANTOS
VOCAL: Prof. JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET
SECRETARIO: Prof. ANA ADELA SANCHEZ MENDOZA
PRIMER SUPLENTE: Prof. MARTHA MENES ARZATE
SEGUNDO SUPLENTE: Prof. DANIEL MENDEZ ITURBIDE

SITIO DE REALIZACION DE LA TESIS:

EL PRESENTE TRABAJO DE TESIS SE DESARROLLÓ EN EL LABORATORIO 223 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO EDIFICIO B FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M. Y EN EL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, EJE CENTRAL LÁZARO CARDENAS No. 152, SAN BARTOLA ATEPEHUACAN, MEXICO D.F. 07730.

ASESOR:

DRA. ELVIRA SANTOS SANTOS.

ASESOR EXTERNO:

DR. EDUARDO BUENROSTRO-GONZÁLEZ.

SUSTENTANTE:

ROGELIO BAENA MANCILLA.

Cuando rezo es como si Dios estuviese en todas partes cerca de mí, tan cerca que no me gusta decir amen. Decir amén es como si terminase una conversación telefónica con él, sería estupendo si en vez de colgar el teléfono, pudiésemos dejar el teléfono descolgado para siempre. Así, cada vez que nos acercásemos al teléfono para escuchar, escucharíamos a Dios respirando el otro lado del teléfono.

Laura Peyton Roberts

Es preciso saber lo que se quiere y cuando se quiere, hay que tener valor de decirlo y cuando decirlo y es menester tener coraje para realizarlo.

George Clemenceau

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Elvira Santos Santos por permitir la realización de ésta tesis en el laboratorio 223 de la división de estudios de postgrado de la Facultad de Química UNAM. Además de su apoyo y constante orientación sin los cuales éste trabajo no hubiera sido posible.

Al Dr. Eduardo Buenrostro González por orientarme y capacitarme en el uso de equipos de caracterización espectroscópica del Instituto Mexicano del Petróleo así mismo por compartir sus conocimientos y amplia experiencia en la investigación de la naturaleza química del petróleo.

Al Dr. Jorge Aburto por su orientación y apoyo en el uso del equipo de caracterización por fluorescencia del Instituto Mexicano del Petróleo.

A la M. en C. Maria Eugenia Lugo López por sus consejos y orientación en el desarrollo estructural de ésta tesis.

A la Química Eva F. Lejarazo F. e Ingeniera Química Sara Suárez Torres por el apoyo brindado en la realización de la caracterización por GPC e IR de las fracciones problema.

A los sinodales:

- M en C. José Manuel Méndez Stivalet.
- Q.F.B. Ana Adela Sanchez Mendoza.

Por sus sugerencias y comentarios que enriquecieron éste trabajo, además del tiempo y atención brindados.

Mi profundo agradecimiento a la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitir mi formación profesional y darme gratas experiencias como estudiante las cuales me hacen mejor como persona.

DEDICATORIAS

Esta tesis y todo el esfuerzo que involucro se los dedico a Baltazar y Maria de Lourdes, mis padres, que con su esfuerzo, sacrificio y dedicación me permitieron alcanzar una de mis más importantes metas, culminar mi carrera, gracias por creer y confiar en mi. A dios mil gracias por permitirme tenerlos a mi lado y darme la oportunidad de mostrarles que lo que un día comenzó como un sueño hoy es una realidad, nunca me cansare de agradecerles lo que han hecho por mí, gracias mis queridos viejos. Quiero que sepan que ustedes son el motor de mi vida, los que me impulsan a seguir luchando hasta alcanzar mis sueños.

A mis hermanos

Que sin importar el orden, todos ustedes son importantes para mí. Gracias por su comprensión y apoyo en cada instante de mi vida.

A ti Alberto por que me has enseñado grandes lecciones de vida, por que más que mi hermano eres un gran amigo, por aceptarme tal y como soy, por hacerme ver mis errores y ayudarme a corregirlos.

A ti Ricardo, por que cada día enfrentas la vida con valentía y entereza por que eres un ejemplo de lucha y de vida para mí, por preocuparte de problemas y metas de mi vida, por eso y muchas cosas más, gracias mí querido amigo. Siempre te voy a admirar y respetar.

A ti Lety por que a pesar de las adversidades de la vida, siempre supiste salir adelante, nada ni nadie te detuvo, gracias por tu apoyo, por escucharme y aceptar mi forma de ser, tú sabes perfectamente que eres una gran mujer.

A todos ustedes los quiero mucho.

A ti Rosy, compañera inseparable, que siempre has estado a mi lado en los malos y buenos momentos de la vida, has sabido entenderme, apoyarme y soportarme todos estos años, mil gracias por lo que has hecho por mi y por tu amor limpio, verdadero y sincero. Te agradezco que compartas estos momentos tan importantes de mi vida.

A la Dra. Elvira Santos Santos, por creer en mí y en mi capacidad para realizar éste proyecto de investigación. Es una persona admirable, respetable, de una experiencia y conocimiento científico incomparable. Le agradezco la oportunidad de trabajar bajo su asesoria y orientación ya que ello me permitio adquirir nuevos conocimientos y criterios en el área profesional.

INDICE

	Páginas
 RESUMEN.	1
 JUSTIFICACIÓN.	2
 INTRODUCCIÓN.	3
 ANTECEDENTES	6
I. CONCEPTO DE PETRÓLEO.	6
II. CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO.	6
III. EL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES.	8
IV. IMPORTANCIA DE LAS RESINAS EN LA PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS.	9
V. CONCEPTO DE RESINAS Y ASFALTENOS.	10
VI. EL PROBLEMA DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EN MÉXICO.	12
VII. INTERACCIÓN RESINA-ASFALTENO Y QUÍMICA DE LAS RESINAS	14
 OBJETIVO GENERAL	25
 OBJETIVO PARTICULARES	25
 HIPÓTESIS	26
 METODOLOGIA	27
I. OBTENCIÓN DEL CRUDO DESASFALTADO.	27
II. OBTENCIÓN DE MALTENOS.	29
III. OBTENCIÓN DE LA MRKU (MEZCLA DE RESINAS E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS) A PARTIR DE MALTENOS POR CROMATOGRFÍA EN COLUMNA ABIERTA	30

IV.	FRACCIONAMIENTO DE LA MRKU POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) FASE NORMAL .	31
V.	CARACTERIZACIÓN POR GPC E IR DE LOS MALTENOS, DE LA FRACCIÓN DE LOS ASFALTENOS, DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS, POR HPLC, DE LA MRKU Y DE ESTA ÚLTIMA.	34
VI.	PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA EL ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ASFALTENO TOTAL-MRKU Y CADA UNA DE LAS FRACCIONES PRESENTES EN ÉSTA ÚLTIMA, POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA (FRET).	35
	VI.A. Preparación de las muestras de asfalto total y MRKU para el análisis por UV-VIS.	35
	VI.B. Preparación de las muestras de asfalto total y MRKU para la determinación de la λ de excitación y emisión que presenta mejor traslape por fluorescencia	36
	VI.C. Preparación de asfalto total-MRKU y fracciones de ésta para observar la interacción de estos por la técnica de FRET.	37
VII.	PREPARACIÓN DE ASFALTENO TOTAL-MRKU Y FRACCIONES DE ÉSTA PARA DETERMINAR EL <u>ONSET</u> (PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS) POR UV-VIS.	38
	RESULTADOS Y DISCUSION	40
I.	Obtención de maltenos y asfaltenos a partir del crudo mexicano KU (KU-MALOOB-ZAAPM) y su caracterización.	40
II.	Obtención de las mezclas de HC's saturados-aromáticos y MRKU a partir de maltenos provenientes del crudo en estudio por cromatografía en columna abierta.	42

III.	Obtención de las fracciones presentes en la mezcla de resinas e HC' s aromáticos del crudo KU (MRTU) por HPLC fase normal.	47
IV	Estudio de las fracciones de la MRKU y de esta última como inhibidores en la precipitación de asfaltenos por la técnica de Transferencia de Energía de Resonancia Fluorescente (FRET).	51
	CONCLUSIONES.	61
	BIBLIOGRAFIA.	63
	ANEXO A. CROMATOGRAMAS DE GPC Y ESPECTROS DE IR.	66
	ANEXO B. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	75
	ANEXO C. ESPECTROS DE EMISIÓN A UNA LONGITUD DE ONDA DE EXCITACIÓN DE 276 nm. INTERACCIÓN ATKU-MRKU Y FRACCIONES OBTENIDAS POR HPLC DE ÉSTA ÚLTIMA.	86

LISTA DE TABLAS, FIGURAS Y DIAGRAMAS

- Tabla 1. Por ciento de los componentes presentes en los crudos mexicanos en estudio
- Tabla 2. Familias de hidrocarburos y compuestos con heteroátomos presentes en el petróleo y algunos ejemplos de los mismos
- Tabla 3. Clasificación del petróleo en función de su densidad y grados API del aceite.
- Tabla 4. Características de algunos tipos de petróleo crudo en México.
- Tabla 5. Método implementado en columna preparativa para el fraccionamiento de la MRKU por HPLC.
- Tabla 6. Tiempos de recolección y mililitros colectados considerando solo una “corrida”
- Tabla 7. Tratamiento de residuos, concentrar las fracciones en un rotavapor.
- Tabla 8. Volúmenes de muestras a preparar para determinar el ONSET por UV-VIS
- Tabla 9. Volúmenes para la preparación del blanco para la determinación de los espectros de UV-Vis
- Tabla 10. Peso molecular promedio asignado a los maltenos, por la técnica de GPC, obtenidos de los lotes trabajados del crudo KU.
- Tabla 11. Peso molecular promedio asignado, por la técnica de GPC, a la fracción de los asfaltenos obtenidos del crudo KU.
- Tabla 12. Grupos funcionales presentes en los maltenos KU.
- Tabla 13. Grupos funcionales presentes en la fracción de los asfaltenos KU.
- Tabla 14. Mezcla de hidrocarburos saturados-aromáticos y MRKU obtenidos por cromatografía en columna abierta
- Tabla 15. Tiempos de retención (obtenidos por GPC) de las mezclas de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas del crudo KU.
- Tabla 16. Tiempos de retención (obtenidos por GPC) de la fracción de asfaltenos y la mezcla de resinas e HC's aromáticos.
- Tabla 17. Grupos funcionales identificados en la mezcla de hidrocarburos saturados-aromáticos del crudo KU.
- Tabla 18. Grupos funcionales identificados en la mezcla de resinas e HC's aromáticos del crudo KU (MRKU).
- Tabla 19. Fracciones colectadas.
- Tabla 20. Tiempo de retención (en GPC), peso en gramos y porcentaje en peso de las fracciones obtenidas por HPLC de la MRKU
- Tabla 21. Grupos funcionales identificados por la técnica de IR en la fracción 1 obtenida de la MRKU por HPLC fase normal.
- Tabla 22. Grupos funcionales identificados por la técnica de IR en la fracción 2 obtenida de la MRKU por HPLC fase normal.
- Tabla 23. Grupos funcionales identificados por la técnica de IR en la fracción 3 obtenida de la MRKU por HPLC fase normal.
- Tabla 24. Grupos funcionales identificados por la técnica de IR en la fracción 4 obtenida de la MRKU por HPLC fase normal.
- Tabla 25. Longitudes de onda de absorción máxima para las fracciones de MRKU y ATKU por UV-VIS
- Tabla 26. Centro espectral de masas (CEM)
- Tabla 27. Energía de transferencia (ET). (Adimensional)
- Figura 1. Composición de los petróleos crudos en cuatro fracciones por caracterización S.A.R.A.
- Figura 2. Fracciones presentes en los crudos separados con disolventes y adsorbentes.
- Figura 3. Modelo basado en la polaridad que representa a los asfaltenos rodeados de resinas (agentes peptizantes) las cuales los mantienen en suspensión.

-
- Figura 4. Modelos moleculares de resinas promedio.
- Figura 5. Modelo molecular de asfaltenos.
- Figura 6. Representación esquemática de una molécula de asfalteno.
- Figura 7. Representación de una molécula de resina.
- Figura 8. Molécula de asfalteno en estado coloidal (A). Micela de asfaltenos (B).
- Figura 9. Agregación y precipitación de asfaltenos.
- Figura 10. Mecanismo de nucleación de asfaltenos en presencia de partículas sólidas.
- Figura 11. Composición elemental y peso molecular de resinas de distinto origen.
- Figura 12. Cromatogramas de GPC correspondientes a las 4 fracciones identificadas en la MRKU.
- Figura 13. Espectro de excitación y emisión de la MRKU y ATKU respectivamente.
- Figura 14. Gráfico general de CEM.
- Figura 15. Energía de transferencia (ET) de la interacción entre asfaltenos y MRKU del crudo KU [ATKU] = 80 ppm.
- Figura 16. Efecto del incremento de la relación n-heptano/tolueno sobre la absorbancia de asfaltenos y resinas del crudo KU.
- Figura 17. Inicio de la agregación de los asfaltenos. Efecto del incremento de la relación heptano/tolueno sobre la segunda derivada de la absorbancia de asfaltenos y resinas del crudo KU.
- Figura 18. Equipo de HPLC.
- Figura 19. Cromatograma de HPLC.
- Figura 20. Diagrama de niveles energéticos que explica la estructura de los espectros de absorción y emisión.
- Figura 21. Diagrama que muestra porque no se superpone exactamente las transiciones de absorción y emisión.
- Figura 22. Componentes esenciales para una medida de luminiscencia.
- Diagrama 1. Diagrama general para la obtención de asfaltenos y maltenos a partir del crudo.
- Diagrama 2. Obtención de la MRKU a partir de maltenos por cromatografía en columna abierta.
- Diagrama 3. Diagrama general implementado para el fraccionamiento de la MRKU.
- Diagrama 4. Preparación de las muestras de asfalteno total y la mezcla de resina e HC's aromáticos para el análisis por UV-VIS
- Diagrama 5. Preparación de las muestras de asfalteno total y MRKU para la determinación de la λ de excitación y emisión que presenta mejor traslape por fluorescencia.
- Diagrama 6. Preparación de la mezcla de asfalteno total-MRKU y fracciones de ésta para observar la interacción de éstos por fluorescencia.

LISTA DE ABREVIATURAS

V	Vanadio	F1	Fracción uno obtenida por HPLC fase normal de la MRKU.
Ni	Níquel	F2	Fracción dos obtenida por HPLC fase normal de la MRKU.
Fe	Hierro	F3	Fracción tres obtenida por HPLC de la fase normal de la MRKU.
Mg	Magnesio	F4	Fracción cuatro obtenida por HPLC fase normal de la MRKU.
Cr	Cromo	mg ATKU	Miligramos de asfalto total del crudo KU
Ti	Titanio	[ATKU]	Concentración del asfalto total del crudo KU
Co	Cobalto	Slip	Intensidad de luz emitida a la muestra.
Cu	Cobre	Vs	Estiramiento simétrico
N ₂	Nitrógeno	Vas	Estiramiento asimétrico
O ₂	Oxígeno	°A	Amstrong
S	Azufre	□ excitación y/o emisión	Longitud de onda máxima de excitación y/o emisión
PEMEX	Petróleos Mexicanos	□ ó □máxima	Longitud de onda máxima
Barr/día	Barril de crudo por día	CEM	Centro espectral de masas
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución.	ET	Energía de transferencia
GPC	Cromatografía de permeación en gel	EM	Espectro de emisión
IR	Infrarrojo.		
FRET	Transferencia de energía por resonancia fluorescencia		
UV-VIS	Ultravioleta visible		
KU	Crudo mexicano KU-MALOOB-ZAAPM		
IC	Índice coloidal		
°API	Número que caracteriza al petróleo de acuerdo a su densidad.		
S.A.R.A.	Método que permite separar el petróleo en 4 fracciones; HC's s Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos		
HC's	Hidrocarburos.		
Dinas/cm	Dinas por centímetro.		
g	Gramos		
mL	Mililitros		
rpm	Revoluciones por minuto		
mm	Milímetros		
m/min	Mililitros por minuto		
µL	Microlitros		
nm	Nanómetros		
mg/ml	Miligramo por mililitro		
ppm	Partes por millón		
ONSET	Determinación de la precipitación de los asfaltenos por V-Visible		
CH ₂ Cl ₂ , DCM	Diclorometano		
C ₆ H ₁₂	Ciclohexano		
(CH ₃) ₂ CO	Acetona		
% Ciclohexano	Por ciento de ciclohexano		
%Diclorometano	Por ciento de diclorometano		
% Acetona	Por ciento de acetona		
THF	Tetrahidrofurano		
ATKU	Asfalto total del crudo KU		
MRKU	Mezcla de resinas e hidrocarburos aromáticos del crudo KU		

 **RESUMEN**

Entre los problemas mayores que se presentan en la industria petrolera en el sentido de su producción y transformación, es el de la precipitación de sólidos orgánicos, lo cual es característico de aceites pesados, constituidos por fracciones de alto peso molecular (tales como; parafinas, resinas y asfaltenos). Estos depósitos sólidos son difíciles de remover ya que obturan total o parcialmente algún punto del sistema de extracción o instalaciones superficiales de producción. El impacto económico asociado al depósito de sólidos es importante debido a la tremenda inversión para mantener de forma óptima los ritmos de producción.

Los asfaltenos son una de las fracciones no volátiles del petróleo y de muy compleja naturaleza, por lo que resulta difícil definirlos químicamente. De esta manera, debido a que los problemas operativos causados por los asfaltenos están relacionados con la baja solubilidad de éstos, ha resultado conveniente definirlos desde el punto de vista de su solubilidad. Así pues, los asfaltenos se refieren como la fracción del petróleo crudo insoluble al adicionar alcanos en exceso a temperatura ambiente¹. En lo subsiguiente, dicha fracción insoluble se le denominará como asfaltenos. Los asfaltenos así obtenidos y purificados tienen apariencia de polvo fino, de color café o negro.

Al referirse a los asfaltenos, es necesario considerar a las resinas, ésto debido a que los asfaltenos dependen mucho de la presencia de estas². Las resinas comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el petróleo o residuo se disuelve en n—heptano, pero se adsorben en un material activo superficialmente. Las resinas son semi-sólidos, de gran adherencia, de peso molecular semejante al de los asfaltenos y cuya composición depende del precipitante empleado y del crudo del que provengan.

Se considera que las resinas son productos intermedios originados en la transformación del crudo en asfaltenos. Se cree que los asfaltenos requieren a las resinas para “disolverse” en la porción destilable del crudo, además de ser una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del petróleo, por lo tanto previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo².

De esta manera, el estudio de la caracterización de resinas, sus fracciones y la interacción de estas con los asfaltenos resulta importante ya que pueden proporcionar las bases necesarias para una solución académica y operativa al problema de la precipitación.

JUSTIFICACIÓN

El petróleo crudo está constituido por cuatro fracciones principales: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. Las investigaciones sobre los constituyentes del petróleo, están dirigidas principalmente hacia la fracción de asfaltenos ya que se conoce poco químicamente acerca de ellos a pesar de su tendencia a formar agregados y partículas coloidales que provocan precipitación afectando así la explotación de los hidrocarburos. Cuando se presenta el fenómeno de precipitación de asfaltenos, en cualquier punto de la trayectoria del flujo del hidrocarburo, en el transporte, en proyectos de recuperación e inyección de agua o gas, esto representa uno de los problemas tecnológicos de mayor impacto económico que afronta la producción de crudo en nuestro país y en el resto del mundo.

Se ha investigado muy poco acerca de la estructura molecular de las resinas de petróleo, a pesar de su importancia en la estabilidad del petróleo, y de que se considera previenen la separación y precipitación de la fracción de los asfaltenos.

Los componentes de la resina del petróleo parecen ser esenciales para la formación de las micelas, las cuales mantienen la estabilidad coloidal del petróleo; en la medida en que los asfaltenos permanecen dispersos en el petróleo crudo, existe como un sistema estable. Se considera que los asfaltenos son los productos de “maduración” de las resinas por su aromatización menos avanzada de éstas últimas, además de constituir la gradual y continua transición entre los agregados asfálticos que son polares y el aceite que es no polar.

Con base en lo anterior en esta tesis se continúa con los esfuerzos de investigación que hasta el momento se han llevado a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), para lograr un conocimiento más profundo de la naturaleza de las resinas del petróleo y de los mecanismos involucrados en la formación de los depósitos orgánicos, utilizando las metodologías disponibles para la caracterización molecular química y su posterior participación con el comportamiento del equilibrio de fases que evita la precipitación de los asfaltenos.

INTRODUCCIÓN

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos cuya composición va a depender de la ubicación, edad geológica y profundidad del yacimiento petrolero. Es una mezcla de hidrocarburos que además de contener carbono e hidrógeno, tienen heteroátomos: oxígeno, azufre y nitrógeno, así como compuestos que contienen metales tales como V, Ni, Fe, Mg, Cr, Ti, Co y Cu principalmente. Respecto a su composición, el petróleo no es un fluido químicamente uniforme. Se ha encontrado que dos pozos adyacentes generan crudos cuya composición y características son marcadamente diferentes.

El petróleo crudo esta compuesto por cuatro fracciones principales: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. Los asfaltenos son los que presentan mayor peso molecular, mayor aromaticidad y mayor polaridad.

Las resinas son materiales oscuros, semi-sólidos, viscosos, de gran adherencia y peso molecular cercano a 2000 Daltons, además de que pueden contener ciertos componentes de polaridad similar a los componentes de la fracción de los asfaltenos. Su composición depende del líquido precipitante empleado y del crudo que los origine.

Las resinas juegan un papel importante en la estabilidad y estructura del petróleo, además se cree que previenen la separación de los asfaltenos de los crudos.

Los componentes de la resina son solubles en los líquidos que precipitan a los asfaltenos y son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, excepto en alcoholes y acetona. Los componentes de la resina a menudo co-precipitan con los asfaltenos.

La composición de los asfaltenos y las resinas es semejante, de hecho la principal diferencia entre ambos, es que las resinas presentan una aromatización menos avanzada, es decir, hay menos sistemas aromáticos respecto a los asfaltenos, por eso se piensa que estos últimos son una especie de “maduración” de las resinas. Otra diferencia a mencionar, es que las resinas tienen un peso molecular menor que los asfaltenos pero con polaridad semejante, de estos dos factores depende su dispersión en los mismos. El peso molecular de las resinas no varia considerablemente de un petróleo crudo a otro. La diferencia estructural entre los asfaltenos y las resinas reside solo en la proporción de carbón aromático que hay en cada fracción, además

las resinas presentan en su estructura grupos funcionales tales como; hidroxilos, éteres, ésteres, sulfóxidos y grupos carbonilo tales como cetona y quinona, de hecho, éstas presentan mas grupos carbonilo que los asfaltenos. Los componentes de las resinas, difieren en su estructura cuando provienen de diferente origen.

Los asfaltenos son la parte central de las micelas, se piensa que éstos se encuentran como racimos rodeados de resinas, las cuales al ser adsorbidas por la superficie de los asfaltenos van actuar como agentes peptizantes, permitiendo una transición entre el núcleo asfáltico y el aceite. El estudio sobre el fraccionamiento y la caracterización de las resinas tiene gran importancia ya que a través de ellas se pueden encontrar las bases necesarias para poder desarrollar una solución óptima, que evite la precipitación de los asfaltenos en las diferentes etapas de la producción de petróleo. Este fenómeno tiene implicaciones económicas costosísimas y lo interesante es que se presenta tanto en petróleos ligeros como en petróleos pesados.

El aceite KU-MALOOB-ZAAPM (KU) es un crudo pesado y estable en su sistema coloidal, y el crudo Puerto Ceiba es un aceite ligero y no estable, ambos de origen mexicano. Presentan la siguiente composición:

Tabla 1. Por ciento de los componentes presentes en los crudos mexicanos en estudio³⁰

Aceite Crudo	(%) Peso				° API	IC	Relación Resina/Asfalteno
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos			
KU	18.5	31.8	37.8	11.9	19	2.3	3.18
Puerto Ceiba	41.7	34.2	21.8	2.3	36	1.3	9.48

Con respecto al crudo Puerto Ceiba, el mayor contenido de asfaltenos en el aceite KU indica la presencia de una proporción más elevada de compuestos pesados y polares, mientras que su mayor índice coloidal (IC) significa que sus asfaltenos se encuentran más peptizados por las resinas. El grado API es el número que se utiliza para caracterizar un crudo tomando en cuenta la densidad específica del aceite con relación al agua a 60°F. La formula que los relaciona se presenta a continuación:

$$\text{Grados API} = (141.5/\text{densidad específica del crudo})-131.5$$

La densidad específica del crudo KU es 0.94.

El índice coloidal se calcula de la siguiente forma:

$${}^3\text{IC} = (\text{aromáticos} + \text{resinas}) / (\text{saturados} + \text{asfaltenos})$$

El fraccionamiento y caracterización de las resinas del crudo KU-MALOOB-ZAAPM (KU), resulta interesante ya que éste último a pesar de la alta concentración de asfaltenos, y de su relación resina-asfaleno no presenta de forma considerable la formación de depósitos orgánicos.

■ ANTECEDENTES

I. CONCEPTO DE PETRÓLEO

El petróleo es un material combustible líquido. Este material representa una mezcla de diferentes compuestos formados principalmente por carbono e hidrogeno, a las diferentes combinaciones de ambos se les denomina hidrocarburos. Además de carbono e hidrógeno, contiene compuestos con heteroátomos: oxígeno, azufre y nitrógeno, aparte de componentes con metales, principalmente vanadio, níquel y en menor proporción hierro, magnesio, cromo, titanio, cobalto y cobre. También se han descrito crudos que contienen fósforo y silicio.

Tabla 2. Familias de hidrocarburos y compuestos con heteroátomos presentes en el petróleo y algunos ejemplos de los mismos²¹.

Parafinas normales	metano, etano, propano, butano, pentano
Isoparafinas	isobutano, isopentano, neopentano, isooctano
Olefinas	etileno, propileno, butileno, isoamileno, 1,3-butadieno.
Arenos	Benceno, tolueno, ortoxileno.
Naftalenos	ciclohexeno, 1,1-dimetilciclopentano, decahidronaftaleno.
Compuestos de azufre	Ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros, tiofenos.
Compuestos de nitrógeno	Pirrol, indol, carbazol.
Compuestos de oxígeno	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, cetonas, furanos.

II. CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO

El petróleo no es un material uniforme en cuanto a su composición., ya que sus propiedades químicas y físicas pueden variar no solo por su localización geográfica, edad o profundidad, sino de Campo a Campo y de pozo a pozo (aunque pertenezcan al mismo Campo), por lo que muestran características acentuadamente diferentes tales como color y densidad. El petróleo crudo se clasifica a nivel internacional como ligero o pesado.

Adicionalmente se le denomina como amargo (más de 1.0% de azufre) o dulce (menos de 1.0 %), sin embargo, existe un parámetro objetivo, el cual es el denominado grados API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo). Los crudos que se encuentran por arriba de 30° API se consideran como ligeros o superligeros. Los que están entre 22 y 30° API se les denomina intermedios y por debajo de 22°API se les designa como crudos pesados.

Tabla 3. Clasificación del petróleo en función de su densidad y grados API del aceite²¹.

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	> 1.0	10
Pesado	1.0-0.92	10.0-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Superligero	< 0.83	> 39

De acuerdo a su densidad y grados API se clasifican desde súper ligero hasta extra-pesado (ver tabla 3), en México se producen diversos tipos de crudos, desde ligeros de alta calidad (Olmeca), hasta los pesados de baja calidad (Maya). Las densidades de algunos de los crudos mexicanos son las siguientes:

Tabla 4. Características de algunos tipos de petróleo crudo en México²¹.

Aceite crudo	Clasificación	°API	% Peso de azufre
Maya	Pesado	22	3.3
Istmo	Ligero	33.6	1.3
Olmeca	Superligero	39.3	0.8

El crudo Maya representa 43% de las reservas totales de aceite crudo de México. El descubrimiento de nuevos yacimientos de crudo pesado en México, ha propiciado que se realicen actividades determinantes para no afectar en forma sustancial los ingresos por concepto de las exportaciones de crudo. En el mercado internacional la demanda de crudos ligeros es mucho mayor que la de crudos pesados. El crudo maya representa la mezcla con un mayor porcentaje de exportación.

III. EL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES.

De forma general, el petróleo crudo es un fluido, es una mezcla no homogénea formada básicamente por hidrocarburos, compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno y compuestos organometálicos que contienen principalmente vanadio y níquel (Speight 1999). Así pues, se ha establecido que en el petróleo crudo coexisten principalmente estructuras de tipo parafínico (P), nafténico (N) y aromático (A) y en concentraciones muy bajas estructuras olefinicas y acetiléicas (con dobles y triples enlaces respectivamente). Pero, conforme se incrementa el punto de ebullición y el peso molecular de dichas fracciones, la complejidad de las moléculas dificulta el distinguir entre parafinas, naftalenos y aromáticos. Por lo anterior, para poder estudiar la composición de los crudos de una manera más sistemática, se usa un método denominado S.A.R.A. Dicho método permite descomponer el crudo en cuatro fracciones principales, las cuales se denominan: Saturados, Asfaltenos, Resinas y Aromáticos (Figura.1) que muestran diferencia suficiente como para poder ser separadas con el empleo de disolventes o adsorbentes.

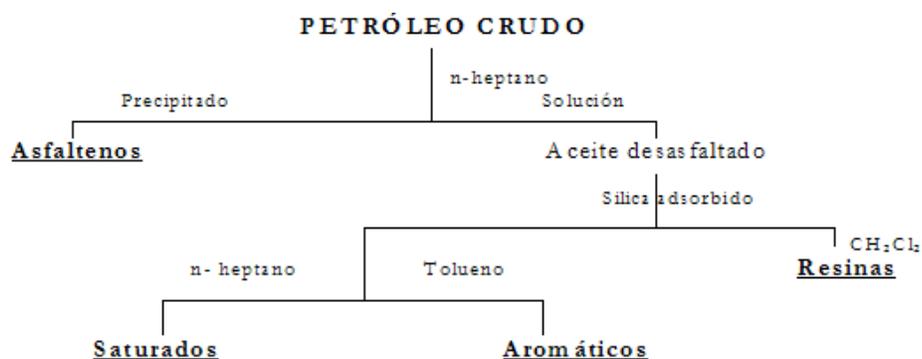


Figura 1. Composición de los petróleos crudos en cuatro fracciones por caracterización S.A.R.A.⁸

El peso molecular, la polaridad y la aromaticidad aumentan en el siguiente sentido;

Asfaltenos > Resinas > HC's aromáticos > HC's saturados (Figura 2).

No polar

Aumento de peso molecular, polaridad y aromaticidad

Figura 2. Fracciones presentes en los crudos separados con disolventes y adsorbentes.

IV. IMPORTANCIA DE LAS RESINAS EN LA PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS

De las fracciones que componen al petróleo crudo dos de ellas son las que causan grandes problemas económicos-operacionales, las parafinas (o ceras) y los asfaltenos. Sin embargo, la fracción de las resinas es un factor importante ya que se cree interviene en el proceso de estabilización de los asfaltenos desempeñando el papel de peptizante o estabilizante manteniendo de esta forma a los asfaltenos en suspensión ya que éstas permanecen adheridas a la superficie de los mismos, impidiendo así su auto agregación, sin embargo cambios en la concentración y composición de la fracción de resinas en el crudo y/o cambios de temperatura y presión conllevan a inhibir éste comportamiento. Así pues, el modelo más aceptado que explica la manera en la cual las fracciones de asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados interactúan entre si, es el propuesto por Nellensteyn (1938) y Pfeiffer y Saal (1940) en el cual los asfaltenos están en forma de micelas o bien como monómeros libres rodeados por resinas, las que al ser adsorbidas en la superficie de los asfaltenos actúan como agentes peptizantes, permitiendo una transición suave entre el núcleo asfáltico (altamente polar y aromático) y el “aceite” el cual es un medio homogéneo y continuo, principalmente no polar, compuesto por hidrocarburos saturados y aromáticos (Buenrostro González, Eduardo 2002).

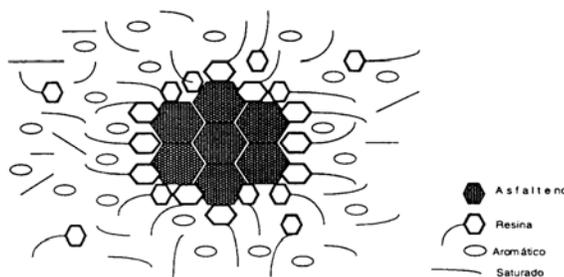


Figura 3. Modelo basado en la polaridad que representa a los asfaltenos rodeados de resinas (agentes peptizantes) las cuales los mantienen en suspensión (Nellensteyn, 1938 y Pfeiffer y Saal, 1940)

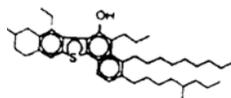
De acuerdo a esta teoría los centros de las micelas formadas por asfaltenos polares están rodeados por resinas colocadas entre el centro y la periferia, enmascarando las funciones polares. Hay que considerar que los componentes de los asfaltenos son agregados y que las micelas son conjuntos de moléculas de asfaltenos, rodeadas por resinas, las cuales no se asocian consigo mismas.

Por lo anterior, se considera que las resinas son un producto intermedio originado en la transformación del crudo en asfaltenos. Este proceso ocurre tanto por oxidación aérea como por tratamiento directo con azufre y oxígeno. Los asfaltenos requieren a las resinas para disolverse en la porción destilable del crudo aunque una mención más específica de la función de éstas, considera que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del petróleo, por lo tanto previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo.

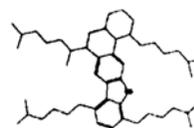
De esta manera, basándose en la hipótesis de que los asfaltenos se comportan como coloide en el petróleo y que existe un efecto intrínseco mutuo en la estabilidad molecular entre ellos, es decir, en forma de asociación asfalteno-resina (lo que induce dispersión) o asociación asfalteno-asfalteno (lo que induce precipitación), nace la importancia de obtener, fraccionar y caracterizar las resinas del petróleo crudo ya que podrían encontrarse las bases necesarias que permitan el desarrollo de una solución académica y operativa al problema de la precipitación de los asfaltenos en las instalaciones de producción.

V. CONCEPTO DE RESINAS Y ASFALTENOS

Resinas. Son la fracción del petróleo crudo insoluble en propano líquido y butanos líquidos, pero soluble en heptano normal a condiciones normales de presión y temperatura (Koots y Speight, 1975). Desde el punto de vista cromatográfico se define como la fracción soluble en heptano que no puede ser desadsorbida de sílica o arcillas con heptano (Speight, 1999, capítulo 7). Son materiales oscuros, viscosos de gran adherencia y de peso molecular intermedio entre los asfaltenos y el resto del crudo. Se consideran a las resinas, como una fracción intermedia en una distribución continua entre agregados de asfaltenos que son altamente polares y el resto del aceite el cual es esencialmente no polar. Las moléculas pertenecientes a las resinas permanecen en solución en el petróleo crudo y no presentan las mismas propiedades asociativas respecto a los asfaltenos, esto cuando se disuelven en disolventes típicos, como tolueno (Speight, 1999; Murgich et al., 1996). En la figura 4 se muestran modelos de estructuras moleculares promedio.



Suzuki et al., (1982)



Murgich et al., (1996)

Figura 4. Modelos moleculares de resinas promedio.

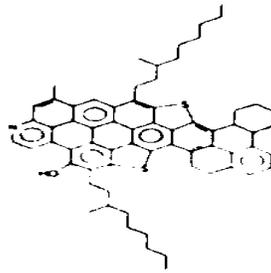
Los anteriores modelos moleculares de resinas promedio se obtuvieron auxiliándose de técnicas de caracterización tales como; infrarrojo, RMN¹H y RMN¹³C, cromatografía de permeación en gel y ultravioleta visible.

Asfaltenos. Son moléculas con un gran contenido de carbono, las cuales al adherirse a las paredes de las tuberías impiden el flujo del petróleo crudo y tienden a taparlo parcial o totalmente. Se define como la fracción de crudo insoluble cuando se le adiciona alcanos en exceso (40 ml de alcano (n-heptano, n-hexano)/ 1gr de petróleo crudo) a temperatura ambiente (Speight, 1999). En lo sucesivo a esta fracción se le denomina como asfaltenos. Esta definición de asfaltenos esta basada en términos de solubilidad. Los asfaltenos son solubles en algunos líquidos cuya tensión superficial esta por encima de 25 dinas/cm a una temperatura de 25°C; ejemplo de ellos son: piridina, diclorometano, hidrocarburos clorados y compuestos aromáticos.

Los asfaltenos son partículas sólidas de color café oscuro a negro que se pulverizan fácilmente, no tienen punto de fusión definido, y por lo general, al ser calentados se hinchan presentando descomposición química dejando un residuo carbonáceo (Buenrostro G.E. 2002).

Su composición química, por estudios de análisis elemental, reporta básicamente átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre (Speight, 1999). Los asfaltenos están formados por uno o varios sistemas de anillos aromáticos que pueden ser peri o kata condensados, sustituidos por cadenas alquílicas, sistemas nafténicos y distintos grupos funcionales de nitrógeno, oxígeno y azufre. Contienen en su estructura cadenas alifáticas de diferente longitud además de que al incrementar el peso molecular de la fracción asfáltica, tanto su aromaticidad como el contenido de heteroátomos se incrementa.

(Buenrostro-González *et al.*, 2001).



Asfalteno de petróleo crudo tipo maya (García – Martínez *et al.*, 2002)
Figura 5. Modelo molecular de asfaltenos.

VI. EL PROBLEMA DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EN MÉXICO

En México, el fenómeno de la depositación de asfaltenos data de 1915 cuando fue investigado por Glazerbrook, Higgins y Pannell. Analizaron el aumento de viscosidad en crudos pesados almacenados. De dichas investigaciones se concluyó que habría un incremento en la viscosidad durante el almacenamiento.

En 1985, Guzmán., et al. presentaron un trabajo referente a un análisis termogravimétrico de asfaltenos obtenidos de un crudo pesado mexicano. Posteriormente, se han publicado un gran número de reportes sobre la problemática de la precipitación de sólidos en aceites crudos mexicanos (Escobedo., et al. 1992)

En los últimos diez años, el problema de depósitos orgánicos, en los yacimientos de petróleo, en las tuberías de producción y en las instalaciones de superficie, se ha convertido en uno de los problemas tecnológicos de mayor impacto económico que enfrenta la producción de petróleo crudo en nuestro país.

Existen una gran cantidad de pozos en diferentes campos, donde se han invertido considerables recursos para controlar este problema tanto en forma preventiva como correctiva, con objeto de mantener los ritmos de producción.

Se estima que en México existen 116 pozos con algún grado de problemas de precipitación orgánica, tan solo en las regiones productoras Sur y Marinas de PEMEX, Exploración y Producción (PEP) (Buenrostro-González E. 2006).

El costo estimado de una intervención de limpieza a pozo en tierra por depósitos orgánicos (3 días, limpieza, estimulación, producción diferida igual a 10, 000 barr/día a \$ 62.5 US dlls. por Barril) 20,625,000 pesos. 100 intervenciones de limpieza al año. Costo anual: 2,062,500,000 pesos. (Los costos anteriores se considerarán de acuerdo al precio promedio de barril de crudo en el mes de febrero de 2007).

Las intervenciones de limpieza consisten en la inyección de mezcla de disolventes aromáticos (xilenos) con un agente dispersante, en la zona de la tubería del pozo donde se localiza el depósito. El problema de depositación de orgánicos se extiende conforme las condiciones de producción se hagan más severas, aguas profundas, recuperación mejorada, inyección de gases, etc. provocando de esta manera un crecimiento exponencial de los costos de remediación.

En el mercado existen varias compañías dedicadas a la formulación y venta de inhibidores de la precipitación de asfaltenos, algunas son: Bycosin (Suecia), Baker-Hughes (USA), Kosta Tech (USA) y Petrotemm (USA). Sin embargo, la formulación de sus productos está basada en principios principalmente empíricos, lo cual limita su aplicación y su eficiencia dando como resultado una solución parcial del problema.

La eficacia de los inhibidores comerciales depende de manera importante de la naturaleza del crudo, es decir, su composición y de las condiciones de presión y temperatura.

Diversos estudios han revelado que el fenómeno de precipitación es sumamente complejo pues es influenciado simultáneamente por aspectos composicionales del fluido (crudo) y de la roca de formación, así como por las variables operacionales propias de la producción.

VII. INTERACCIÓN RESINA-ASFALTENO Y QUÍMICA DE LAS RESINAS

La precipitación de asfaltenos en ductos y pozos de petróleo ha provocado un impacto negativo en la producción y por tanto en la economía del petróleo durante muchos años, de allí que se estén investigando métodos y procesos que permitan resolver ésta problemática. La precipitación de asfaltenos puede ocurrir como consecuencia de cambios termodinámicos durante la producción de aceite crudo.

Los métodos más empleados para la remoción de asfaltenos se presentan a continuación:

- Mecánico; consiste en retirar el precipitado de las paredes, esto se logra raspándolo de los ductos.
- Disolvente; se emplea el vapor de agua para remover los depósitos parafínicos y diesel o bien solvente aromáticos para disolver las partículas de asfaltenos.
- Químico; se emplean dispersantes comerciales de asfaltenos o bien mezcla de solventes orgánicos, esto para prevenir la precipitación de los sólidos orgánicos

La disolución de los asfaltenos involucra la solvatación de éstos seguida de su disociación. Es importante mencionar que los dispersantes no disuelven a los agregados ya que sólo los desagrega dando origen a pequeños agregados los cuales son estabilizados por el dispersante. La capacidad de los dispersantes de actuar como reductor del tamaño de los agregados de asfaltenos esta en función de su polaridad y de los hidrocarburos saturados que forman parte de la estructura alifática del dispersante. De esta manera los asfaltenos van a permanecer en solución cuando la interacción dispersante-asfalteno es más fuerte que la interacción asfalteno-asfalteno.

Existen dos modelos que se relacionan a la estabilidad de los asfaltenos en solución. En el primer modelo, las resinas estabilizan a los asfaltenos y la precipitación ocurre como consecuencia de la disminución de la cantidad de resina absorbida por la superficie del asfalteno. En el segundo modelo se asume que los asfaltenos se disuelven en un cierto medio de hidrocarburos y cuando éstos no tienen la composición adecuada se precipitan.

Los asfaltenos son principalmente sólidos orgánicos formados por una parte polar y poliaromática que constituyen sistemas fluorescentes. Por consiguiente una técnica de fluorescencia es apropiada para evaluar la adsorción molecular del dispersante hacia los asfaltenos. Una técnica conveniente para dicho estudio es la que se refiere a la Transferencia de Energía de Resonancia Fluorescente (FRET) (Arteaga-Larios F. et. al., 2004), la cual puede emplearse para cualquier estudio de moléculas que comprendan en su estructura grupos cromóforos importantes.

La técnica de FRET se emplea en el estudio de la adsorción del dispersante en los asfaltenos. El fenómeno de FRET ocurre cuando dos moléculas fluorescentes están cerca una de la otra. En éste proceso parte de la energía de una molécula se transfiere a la otra molécula fluorescente por un proceso de resonancia bipolar, éstas se llaman molécula donadora y molécula aceptora respectivamente. La transferencia de energía se asegura si el espectro de emisión del donador se traslapa lo suficiente con el espectro de excitación del aceptor y su eficacia depende de la distancia (medida en Amstrong) que hay entre los grupos fluorescentes. El proceso de FRET esta basado en la transferencia de energía electrónica al estar en estado excitado la molécula del donador, hacia la molécula del aceptor la cual debe encontrarse en la proximidad íntima, de esta manera la especie donadora cede energía a la especie aceptora y la emisión de ésta última es la que se registra en el espectrofluorómetro. Las condiciones para emplear la técnica de FRET en el estudio de la interacción asfaltenos-resina se mencionan a continuación:

- I. El espectro de excitación del aceptor (a longitud de emisión conveniente) debe coincidir lo suficiente con el espectro de emisión del donador (a longitud de excitación conveniente).
- II. Las moléculas del donador y del aceptor deben estar en la proximidad íntima, a una distancia equivalente al radio de Förster que típicamente varía de 10 \AA a 100 \AA , (Berlman , B.I. New York 1973) para garantizar la transferencia de energía electrónica. Esto se garantiza al cumplir el primer punto.

El estudio de la interacción asfalteno- resina por esta técnica es factible solo cuando las dos condiciones anteriores se satisfagan.

El fenómeno de FRET es un proceso conveniente para el estudio de la adsorción de un dispersante en la superficie del precipitado orgánico (asfalteno), durante la agregación de los asfaltenos y en presencia de un disolvente que induzca la precipitación (por ejemplo n-heptano). Esto es porque el precipitado puede formarse incluso a bajas concentraciones de la fracción de asfaltenos. Este componente de petróleo es el más polar, más pesado y con una alta polidispersidad. La tendencia de los asfaltenos a formar depósitos se relaciona de manera significativa a su capacidad de agregación. Se asume que la fracción de las resinas que se encuentran en solución con los asfaltenos modifica la agregación de éstos últimos. Específicamente la c.m.c. (concentración micelar crítica) que es la concentración a la que aparecen los primeros agregados de asfaltenos, se retrasa cuanto más se aumenta la concentración de resinas en la solución que contiene a los asfaltenos en presencia de un precipitante de éstos, en otras palabras, se ha demostrado que el tamaño de los agregados parece disminuir cuanto más resinas se agregan. De esta manera el término c.m.c. debe interpretarse como la concentración a la cual los asfaltenos-resinas empiezan a agregarse y no donde las micelas empiezan a formarse. De esta manera la tendencia principal para la agregación es atracción entre las estructuras aromáticas mientras que la repulsión entre las cadenas alifáticas es la fuerza opuesta a la agregación.

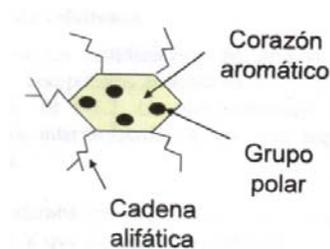


Figura 6. Representación esquemática de una molécula de asfalteno
(Alayón Mario, 2004)

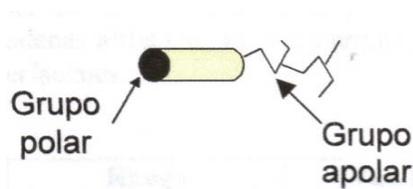


Figura 7. Representación de una molécula de resina. (Alayón Mario, 2004)

Debido a la alta complejidad macromolecular de los asfaltenos solo se conocen las estructuras químicas promedios. Yen et al., realizaron un modelo estructural, el cual expone muchas de las propiedades de la fracción de los asfaltenos, en dicho modelo muestran a los asfaltenos como láminas planas de sistemas aromáticos condensados, los cuales pueden ser conectados por sulfuro, éter, o cadenas alifáticas. Un porcentaje alto de esas láminas son acumuladas por interacciones π - π . Los puentes de hidrogeno así como las interacciones dipolo-dipolo causan la agregación de los asfaltenos en micelas cuando la concentración de éstos es lo suficientemente alta.

El estudio del comportamiento y la forma de cómo están presentes los asfaltenos en el crudo han originado el desarrollo de modelos termodinámicos que intentan explicar el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos. Entre los más importantes modelos termodinámicos mostrados en las distintas publicaciones se pueden mencionar dos:

➤ Modelo termodinámico molecular²

En este tipo de modelo se considera que los asfaltenos en solución tienen el comportamiento de un componente mas de una mezcla que cumple las leyes del equilibrio termodinámico multifásico. Se ha modelado el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos a través de los equilibrios termodinámicos, liquido-liquido, de una mezcla de seudo constituyentes, es decir, los asfaltenos y el resto de las fracciones que componen el petróleo. En ciertas condiciones de temperatura y presión, el crudo puede ser separado en dos fases líquidas:

- I. La constituida sólo por asfaltenos
- II. La formada por asfaltenos y solvente predominando el segundo.

➤ Modelo termodinámico coloidal³².

En este modelo la fracción de asfaltenos no es realmente soluble, ya que se considera que están dispersos en el crudo. Se afilian de tres a cuatro moléculas para formar un coloide o micela, es decir, es un proceso estable que despoja la parte polar del medio no polar. En otras palabras, este modelo termodinámico coloidal muestra el comportamiento de los asfaltenos considerando a la fracción de las resinas como agentes peptizantes que se adsorben sobre la

superficie de los asfaltenos al estarlos rodeando, permitiendo de esta forma un equilibrio molecular con el resto de los constituyentes del petróleo. Sin embargo se debe considerar las condiciones de temperatura, composición, presión u otro factor de importancia ya que las resinas que se hallan adsorbidas en la superficie de los asfaltenos se pueden transferir a las fases líquidas lo que da lugar a que los asfaltenos al quedarse desprotegidos pueden eventualmente agregarse y formar micelas. En la siguiente figura se muestra este modelo.

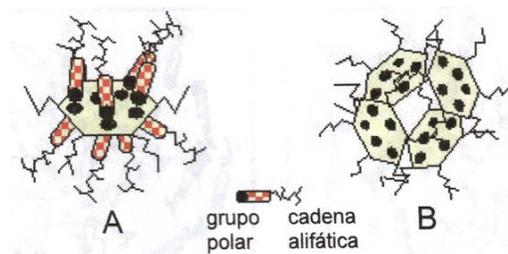


Figura 8. Molécula de asfalto en estado coloidal (A)
Micela de asfaltenos (B) (Yen y col 1992).

El fenómeno de la precipitación de los asfaltenos hace referencia a ciertas condiciones de temperatura, composición, régimen de flujo y presión que ocasionan la separación del crudo en una o dos fases fluidas de proporciones considerables (líquido y/o gas), una de esas fases está formada por asfaltenos.

De esta manera, se ha propuesto que la precipitación de estos sólidos orgánicos se describa como un proceso constituido por varias etapas que inicia desde la formación de pequeños agregados, pasando por su crecimiento, que en condiciones favorables aumentan lo suficiente para precipitar.

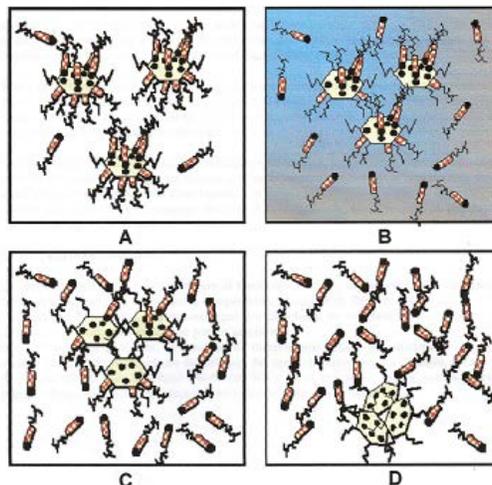


Figura 9. Agregación y precipitación de asfaltenos (Mario Alayón, 2004)

(A) Asfaltenos que se encuentran en estado coloidal y peptizados por las resinas. (B) Por razones fisicoquímicas las resinas comienzan a abandonar al asfalto. (C) Agregación de asfaltenos. (D) precipitación de asfaltenos)

Los cambios que promueven la precipitación de los asfaltenos se originan por variaciones en el equilibrio termodinámico que conserva a los coloides de aquellos en solución, con lo anterior se sabe que las variables que controlan la dispersidad de los asfaltenos en el crudo son:

- I. Composición del crudo
- II. Temperatura
- III. Presión
- IV. Régimen de flujo

De esta manera cualquier operación de tipo química, mecánica o eléctrica en la producción que ocasione una alteración en los parámetros antes mencionados tiende a modificar la dispersidad provocando la precipitación y floculación de los asfaltenos en el crudo. El fenómeno puede originarse por efectos y factores que a continuación se mencionan

- Efecto de la temperatura. Al disminuir la temperatura del crudo lo hace también la solubilidad de los componentes del petróleo, esto sin considerar a los asfaltenos, lo que ocasiona que se formen grandes cúmulos.

- Efecto de la presión. La disminución de la solubilidad se debe a la baja de presión y por tanto de densidad de fluido. La disociación de las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas lo que resulta en interacciones menos atractivas.
- Factores termodinámicos. Especialmente la dispersidad de los asfaltenos esta influenciada por cambios operacionales que comprende el proceso de producción los cuales son: temperatura y presión causada por la interacción del petróleo con obstrucciones como por ejemplo; conexiones entre tuberías, reductores, válvulas de subsuelo, entre otras, las cuales intervienen en la velocidad del flujo.
- Factores Químicos. Hay distintos medios por los que se pueden originar cambios en la composición del crudo. Estos medios se relacionan a los casos de interacción íntima entre sustancias no consideradas en el proceso natural de producción con el crudo. Estos factores son:
 - Inyección de dióxido de carbono
 - Mezcla de crudos de distinto origen
 - Inyección de gas natural
 - Tratamientos de estimulación con tenso-activos, ácidos, álcalis y solventes.
- Factores eléctricos. La precipitación de asfaltenos en un nivel de medio poroso se debe a la desestabilización de éstos causada por la presencia de un campo eléctrico causado por el flujo de fluidos dentro del medio poroso. De esta forma las micelas se mantienen estabilizadas entre muchos otros factores, por la repulsión entre cargas del mismo signo localizadas en los núcleos de las micelas. Un potencial de corriente provocado por el flujo de fluidos a través del medio poroso o bien la aplicación de un potencial externo puede neutralizar las cargas eléctricas y ocasionar el balance de fuerzas entre las micelas provocando la floculación.

- Factores Mecánicos. Estos son ocasionados por efectos de cizalla originados por equipos de bombeo de subsuelo, fuerzas de impacto entre partículas, fuerzas de fricción, entre otras.
- Otros factores. Se ha observado que cualquier sólido suspendido en el crudo, tales como minerales, arcillas, grava, limaduras de metales y sedimentos) favorecen la precipitación de los asfaltenos, esto porque esas pequeñas partículas pueden actuar como núcleos que inician la adhesión de los coloides de asfaltenos formándose cadenas de moléculas que precipitan más rápidamente del crudo. Este efecto ocurre en las tuberías o bien en las perforaciones

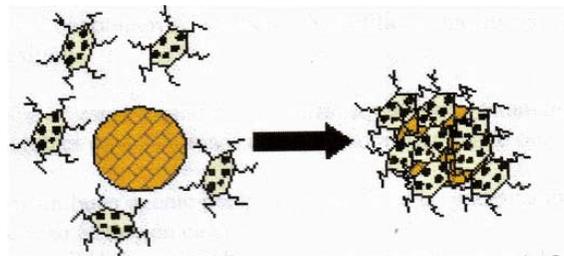


Figura 10. Mecanismo de nucleación de asfaltenos en presencia de partículas sólidas.

(Mario Alayón, 2004)

Dispersantes de asfaltenos. La industria petrolera ha desarrollado productos que inhiben la precipitación y floculación de asfaltenos. El concepto de dispersante se define como una solución de uno o más tenso-activos (aniónicos, catiónicos y no iónicos siendo éstos últimos los más comunes) disueltos en un solvente hidrocarbonado que tiene carácter aromático, su función es mantener estabilizados a los coloides de asfaltenos evitando la floculación y posteriormente la precipitación, ahora bien, si los asfaltenos ya son un precipitado los dispersantes buscan promover la redisolución a través de mecanismos fisicoquímicos. Hay dispersantes comerciales que son clasificados de acuerdo al tenso-activo que contengan, algunos de ellos son:

- Ésteres alifáticos de ácido fosfórico.
- Copolímeros vinílicos hidrofílicos-lipofílicos
- Ácidos sulfónicos de alquilbenceno
- Alquilfenoles etoxilados
- Copolímeros de óxido de etileno y propileno
- Resinas alquilfenolformaldehído.
- Alquilsuccinatos y derivados de ácido cresílico.

La constitución elemental de las resinas varía muy poco entre los crudos procedentes de distintos orígenes (ver figura 11), de hecho es aceptable la gama entre la que varía la proporción de su composición entre un crudo y otro; carbono $85 \pm 3\%$, hidrogeno $10.5 \pm 1\%$, nitrógeno $0.5 \pm 0.15\%$, oxígeno $1.0 \pm 0.2\%$ y azufre $0.4 \pm 5.1\%$ ésta última varía en una gama más amplia respecto a la composición del elemento.

Origin	Elemental Composition					MW	H/C
	C	H	O	N	S		
Canada	86.1	11.9	1.1	0.5	0.4	786	1.66
(1)	87.6	10.1	1.2	0.3	0.8	772	1.38
	87.0	11.2	0.9	0.5	0.4	831	1.56
	81.9	11.0	1.5	0.5	5.1	863	1.61
	83.9	10.4	1.0	0.5	4.2	914	1.49
	84.0	10.3	1.1	0.4	4.2	810	1.47
	84.1	10.0	0.8	0.5	4.6	865	1.42
	84.4	10.9	0.7	0.4	3.6	1019	1.54
	83.6	11.8	1.0	0.5	3.1	819	1.69
	84.5	11.6	0.9	0.3	2.7	797	1.65
	85.7	11.3	0.4	0.3	2.3	898	1.58
	86.8	9.7	0.7	0.4	2.4	871	1.36
	86.6	11.5	1.0	0.3	0.6	751	1.60
	85.7	11.5	1.2	0.4	1.2	738	1.61
	85.2	11.0	0.5	0.3	3.0	821	1.55
	85.1	11.1	0.8	0.6	2.4	977	1.56
	87.8	10.3	1.0	0.4	0.5	915	1.41
	86.9	11.5	1.0	0.2	0.4	851	1.58
	87.1	11.6	0.3	0.4	0.6	823	1.60
Iraq (1)	77.5	9.0	3.1	0.3	10.1	-	1.39
(1)	80.4	10.7	2.4	0.7	5.8	-	1.59
Italy (1)	79.8	9.7	7.2	traces	3.3	-	1.46
Kuwait (1)	83.1	10.2	0.6	0.5	5.6	860	1.47
USA (1)	85.1	9.0	0.7	0.2	5.0	-	1.27
Venezuela (1)	79.6	9.6	4.5	-	6.3	-	1.45
(2)	-	-	-	-	-	800	1.40
(2)	-	-	-	-	-	636	1.46
(2)	79.8	9.1	4.4	-	-	615	1.29
(2)	86.5	9.3	1.4	-	-	975	1.36
(5)	-	-	0.9	0.7	1.4	910	1.39
(5)	-	-	1.0	0.7	1.3	1008	1.33
(5)	-	-	1.8	0.6	1.0	1115	1.40
(5)	-	-	1.9	0.7	1.3	1121	1.34
(5)	-	-	1.1	0.6	1.0	1035	1.33
France (3)	82.3	9.6	1.3	0.7	6.0	-	1.40
Russia (4)	82.4	10.2	4.1	0.6	2.7	-	1.49
(4)	80.9	9.9	4.6	-	4.7	-	1.47
(4)	79.0	8.9	7.1	-	4.9	-	1.35

Figura 11. Composición elemental y peso molecular de resinas de distinto origen
(Andersen SI., Speight JG, 2001)

Hay aumentos notables en la proporción de H/C de las resinas con respecto a los asfaltenos que son comprendidos normalmente en la gama de 0.9-1.2 es decir que mientras los asfaltenos pueden tener un porcentaje mayor al 50% de carbono tal como una estructura aromática, en las resinas éste porcentaje es considerablemente inferior, esto indica que la aromatización en la fracción de las resinas es menos avanzada respecto a la fracción de los asfaltenos. En realidad puede ser que los asfaltenos son productos de “maduración” de las resinas (esto lo indica experimentos de oxidación de las resinas), considerando lo anterior como cierto se

puede decir que uno de los procesos de maduración implica la aromatización de los sistemas no aromáticos de los constituyentes de las resinas ya que en estas últimas hay en menor cantidad sistemas de anillos aromáticos por lo que tienen cadenas alquílicas más largas que los asfaltenos. De esta forma asumiendo que el petróleo crudo es un sistema continuo la composición de las resinas y los asfaltenos es similar considerando también que el peso molecular de ambas fracciones varía.

Técnicas espectroscópicas tales como IR, UV-Visible, fluorescencia, RMN¹H y RMN¹³C sustentan que las resinas contienen sistemas polinucleares aromáticos interconectadas con cadenas alquilo. Las resinas reaccionan con el oxígeno, esto es, en un medio bencénico en presencia de aire y sales metálicas reaccionan para dar productos asfálticos. Estas también producen reacciones de condensación con el formaldehído y pueden ser sulfonadas para obtener productos solubles en agua que reaccionan con el ácido nítrico. De esta manera de acuerdo a estudios de HPLC, los componentes de las resinas son semejantes a las fracciones de petróleo cuyo peso molecular es inferior al de los asfaltenos

Las resinas como inhibidores de la precipitación de asfaltenos.

La solvatación de los asfaltenos está en función de las resinas, esto se ha considerado por muchas décadas, el mecanismo reside en la solvatación del asfaleno por parte de las resinas mejorando de esta manera la solubilidad por la interacción con grupos aromáticos y polares lo que inhibe la precipitación de los sólidos orgánicos.

Respecto a la cantidad de resina necesaria para inhibir la precipitación de los asfaltenos, se han desarrollado diversas investigaciones en las cuales se ha concluido una relación resina-asfaleno óptima, permitiendo para cada crudo en particular cuantificar la cantidad de resina a emplear para inhibir la precipitación. De esta forma la idea de que las resinas en el crudo actúan como agentes estabilizantes de asfaltenos ha sido reportada en muchos artículos. La noción de que en algunos casos las resinas pueden ser obtenidas de uno o varios crudos para posteriormente ser empleados para estabilizar asfaltenos de otros crudos aun no es universalmente aceptado.

Respecto a los inhibidores comerciales usados en la industria petrolera y su eficacia se mencionan a continuación:

- Nonilfenol; buen agente peptizante, previene la precipitación de los asfaltenos dada por el heptano y disminuye su adsorción en el cuarzo.
- Los nonilfenol etoxilados; contienen gran concentración de óxido de etileno, previenen el proceso de adsorción, son poco eficientes en prevenir la precipitación de los sólidos orgánicos.
- Las aminas alifáticas primarias presentan cierta habilidad para dispersar a los asfaltenos, sin embargo los alcoholes de cadena alifática larga y los alquilbencenos son ineficientes para este propósito.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y optimizar un método de obtención y fraccionamiento de la MRKU y asfaltenos presentes en el petróleo crudo mexicano (KU-MALOOB-ZAAPM (KU)) así como crear micelas artificiales entre los asfaltenos totales con la mezcla y las 4 fracciones de ésta última separadas por HPLC y determinar cual de ellas es mejor inhibidor en la precipitación de los sólidos orgánicos mediante espectroscopía de fluorescencia y determinación del ONSET de precipitación por ultravioleta visible, asimismo realizar su caracterización por las técnicas de GPC e IR .

OBJETIVOS PARTICULARES

- Implementar y optimizar un método de separación de las fracciones presentes en el crudo KU
- Implementar y optimizar un método para la obtención de la MRKU por cromatografía en columna abierta.
- Implementar y optimizar un método de separación en fracciones de la MRKU por HPLC.
- Realizar las separaciones por HPLC que sean necesarias para obtener la cantidad mínima de cada fracción presente en la resina total y poder caracterizarlas mediante GPC e IR.
- Realizar el estudio preliminar de la interacción de las fracciones de resina separadas por HPLC y MRKU con los asfaltenos (formando micelas artificiales) provenientes del mismo crudo (KU) analizándolas por espectroscopía de fluorescencia y ONSET de precipitación (UV-visible).

HIPÓTESIS A DEMOSTRAR EXPERIMENTALMENTE

Demostrar que las resinas juegan un papel muy importante en la estabilidad y estructura del petróleo, que son esenciales para la formación de micelas, las cuales mantienen la estabilidad coloidal del petróleo en la medida en que los componentes del asfalteno permanecen dispersos en el crudo, constituyendo así un sistema estable. Demostrar mediante espectroscopía de fluorescencia y determinación del ONSET de precipitación que la MRKU y las fracciones obtenidas por HPLC (Cromatografía de líquidos de alta resolución) interaccionan con distinta eficacia con los asfaltenos para mantenerlos en suspensión en la solución.

METODOLOGÍA

I. Obtención del crudo desasfaltado ⁸

Mezcla inicial de precipitante y aceite crudo. Se pesan 15g de crudo y se agregan 600ml de n-heptano. A fin de garantizar una buena separación de los asfaltenos del resto del crudo es necesario lograr una suspensión totalmente homogénea, para ello se recomienda utilizar un mezclador magnético o de aspas por una hora o 15 minutos si se utiliza un agitador ultrasónico, esto antes de dejar reposar la mezcla.

Tiempo de reposo. Se debe dejar reposar la mezcla al menos durante 6 horas, aunque lo más recomendable es por un tiempo de 16 horas, lo anterior es para garantizar que los procesos de agregación y precipitación alcancen el equilibrio.

Filtrado. Para un filtrado efectivo sobre todo cuando se recuperan cantidades de sólido mayores a 1g, se recomienda utilizar un Quit de filtración con membrana Millipore auxiliándose con succión de vacío. Lavar el sólido durante la filtración con un exceso de n-heptano hasta que el filtrado se presente incoloro, para que el lavado sea positivo es necesario evitar que la torta del asfalteno se seque y se formen grietas debido a la succión del vacío, esto con el objetivo de que el precipitante (n-heptano) se reparta sobre todo el material retenido y se lave de forma uniforme. Se colecta todo el filtrado que queda en el Quit de filtración en un recipiente de vidrio color ámbar cubierto con papel aluminio.

Re-disolución y re-precipitación del sólido. Con el fin de eliminar parte importante de los restos del aceite se debe redissolver el sólido y posteriormente filtrarlo. Para redissolver el sólido se utilizó diclorometano (DCM) en una proporción de 30 ml de disolvente por cada gramo de sólido. Se somete la solución a 15 minutos de agitación ultrasónica para posteriormente filtrarla en Quit de filtración con membrana Millipore auxiliado a continuación con succión de vacío, se hizo pasar exceso de diclorometano a través de la membrana hasta obtener un filtrado incoloro. Realizado lo anterior se concentra la solución evaporando el DCM con la ayuda de un rotavapor, esto para obtener el sólido que corresponde a los asfaltenos, para re-precipitar éstos se agrega una proporción de 65 ml de n-heptano por gramo de sólido, manteniendo una agitación ultrasónica constante durante 1 hora.

Separación del precipitado. Se deja reposar la mezcla por 16 horas después de las cuales se repitió la filtración de la solución empleando Quit de filtración de membrana Millipore y succión de vacío. Al sólido se le debe realizar un lavado intensivo con n-heptano hasta obtener una solución incolora, esto para remover los restos de los solubles que co-precipitan con los asfaltenos. El filtrado se colecta en el mismo recipiente de vidrio color ámbar que se empleo en la fase de filtración.

Secado y pesado del sólido. El material retenido en la membrana se seca en una estufa al alto vacío a una temperatura entre 60°C y 80°C durante 4 horas. Ya seco se pesa y se coloca en un recipiente de vidrio color ámbar.

Lavado intensivo del precipitado. Después de secar el precipitado, para remover por completo los restos que son solubles en n-heptano y que co-precipitan con los asfaltenos, se efectúa un lavado intensivo con n-heptano del sólido. Éste consiste en:

- i. Agregar al sólido 100ml de n-heptano por cada gramo de material precipitado.
- ii. Someter la mezcla anterior a agitación ultrasónica por 20 minutos.
- iii. El recipiente con la suspensión de asfaltenos en heptano se somete a 20 minutos de centrifugación a 3000 rpm
- iv. Decantar el n-heptano sucio y colectarlo en el recipiente de vidrio color ámbar de la fase de filtración y separación del precipitado.

Prueba de color del precipitante. El proceso de lavado intenso del precipitante se repitió hasta que el n-heptano, sucio decantado y colectado queda de color amarillo pálido, y no se percibe la disminución de tonalidad después de 4 ciclos de lavado. Se realizaron 17 ciclos de lavado.

Secado, pesado y envasado del asfaleno. Eliminados los co-precipitantes de los asfaltenos, éstos últimos se secan en una estufa con vacío a temperatura máxima de 70°C, por 16 horas. Lo anterior facilita la completa eliminación del n-heptano y el posterior pesado del sólido. El asfaleno totalmente seco y pesado se almacena en recipientes de vidrio color ámbar.

Crudo desasfaltado. El crudo desasfaltado corresponde a las soluciones colectadas en las fases de filtración, separación del precipitado y a las decantaciones correspondientes a la etapa de lavado intenso del precipitado (ver diagrama 1).

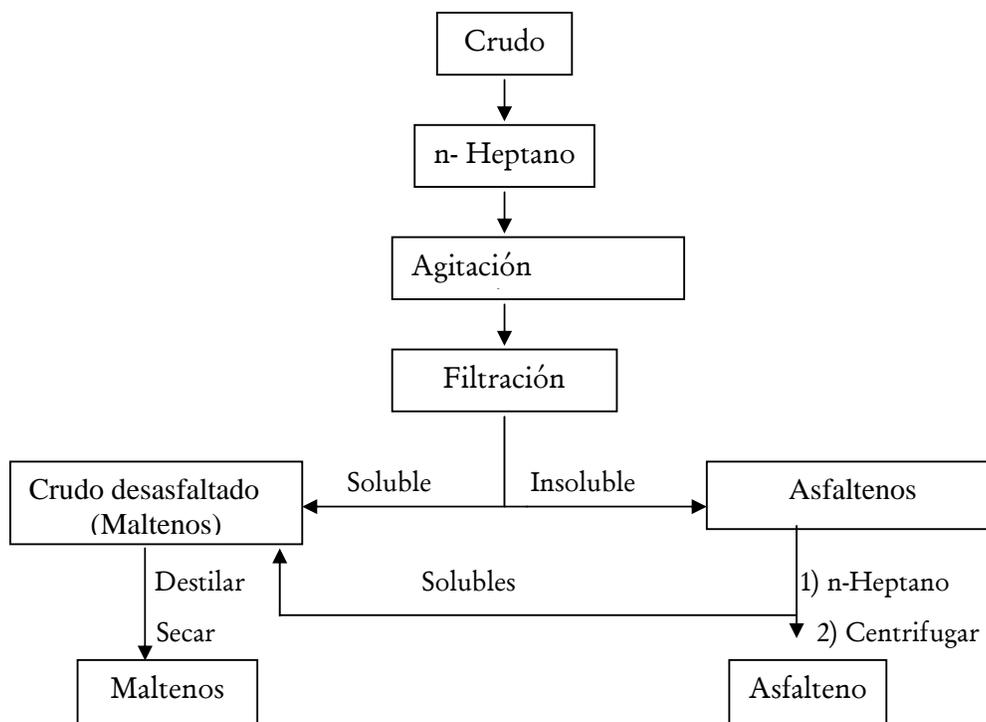


Diagrama 1. Diagrama general para la obtención de asfaltenos y maltenos a partir del crudo.

II. Obtención de maltenos.

En ésta parte se pretende separar los maltenos del n-heptano que es el precipitante de la fracción de los asfaltenos. Montar un equipo de destilación simple. Decantar el crudo desasfaltado en un matraz bola de 300ml y agregar centros de ebullición. Administrarle calor a la solución con la ayuda de una canastilla de calentamiento y un reóstato en 50 y 140 volts. Los primeros 25 ml destilados corresponden a la cabeza, el cuerpo del destilado se colecta a temperatura de 98.4°C y la cola corresponde a los últimos 25 ml del condensado a temperatura inferior a la de ebullición de n-heptano. El residuo que queda en el matraz bola se coloca en un recipiente de vidrio color ámbar se pesa y se seca al alto vacío por 16horas, esta muestra corresponde a los maltenos que contiene las fracciones correspondientes a los hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas.

III. Obtención de la MRKU (mezcla de resinas e hidrocarburos aromáticos) a partir de maltenos por cromatografía en columna abierta.¹⁹

Activación de sílica-gel. Se pesan 100g de sílica-gel, tamaño de partícula 0.063-0.200 mm (70-230 mallas) Merck, en un vaso de precipitado el cual posteriormente se coloca en una estufa con vacío por 24 horas a 120°C esto para eliminar toda la humedad presente en la sílice.

Cromatografía en columna abierta. Pesar 1 gramo de maltenos y disolverlos en 40 ml de diclorometano calidad HPLC. La solución se coloca en un matraz bola de 250ml que contiene sílica-gel activada y limpia en una proporción de 4 gramos de sílice por cada gramo de maltenos, la muestra se adsorbe de manera homogénea en la sílice. Se deja reposar por 15 minutos. Evaporar el DCM auxiliándose de un rotavapor. Pesar el residuo. En una columna de vidrio Pyrex de 51 X 2.5 cm colocar un trozo de algodón en la parte inferior, como segunda capa 5 gramos de sílice limpia y activada, la tercera capa la constituye la sílica-gel adsorbida con los maltenos y en la parte superior se colocan 5 gramos de sílice limpia y activada (ver diagrama 2). Montada la columna, se golpea ésta por la parte inferior con el fin de compactar las capas y que estas se mantengan de forma uniforme horizontalmente en la parte interna de la columna. Hecho lo anterior se fija la columna y se adiciona cuidadosamente por la parte superior 300ml de n-heptano, esta fase móvil se colecta por gravedad en un matraz Erlenmeyer hasta que no se observe color en el eluyente y la sílice este limpia y seca. Esta fase corresponde a una mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos. Posteriormente adicionar una mezcla de 300ml de tolueno-metanol en una proporción de 30%-70% coleccionar por gravedad hasta que no se observe color en la fase móvil y la sílica-gel esta completamente seca y limpia (con esto, no necesariamente con los 300 ml empleados en cada fase se va a coleccionar la totalidad de las fracciones presentes, es decir, se puede emplear mayor o menor cantidad de disolvente), éste eluyente corresponde a una mezcla de resinas e hidrocarburos aromáticos (MRKU). Colectadas las mezclas, evaporar el disolvente con la ayuda de un rotavapor, el residuo que queda en el fondo del matraz bola es colocado en una nave de vidrio la cual se introduce en una pistola Pyrex de vacío a temperatura de 110°C, lo anterior es para asegurar que las mezclas no contienen disolvente, finalmente completamente secas, éstas se colocan en distintos viales de vidrio color ámbar con atmósfera de nitrógeno y envueltos en papel aluminio esto para evitar que factores como la luz y el oxígeno del medio ambiente induzcan la oxidación.

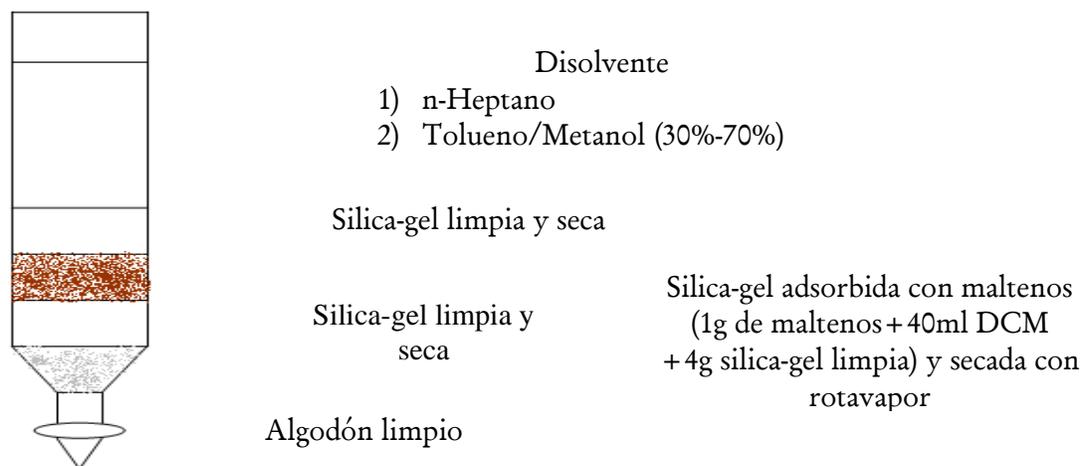


Diagrama 2. Obtención de la MRKU a partir de maltenos por cromatografía en columna abierta

IV. Fraccionamiento de la MRKU por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) fase normal.

La cromatografía de líquidos de alta resolución consiste en forzar el paso del disolvente (fase móvil) a través de una columna que contiene partículas muy finas obteniendo así separaciones de gran resolución.

El equipo HPLC que se empleó está formado por una bomba Waters 600, un muestreador automático Waters 717 plus, válvula de flujo invertido (back flushing) y un detector de arreglo de diodos Waters 996. La columna usada en el equipo es una Hps de sílice modificada con grupos amino, SiONH₂, Waters Spehridor Amino con diámetro de 20mm y longitud de 250 mm con un flujo de 7ml/min.

El método implementado para el fraccionamiento de las resinas del crudo KU especificando tiempos, flujo y porcentaje de disolventes (fase móvil) empleados para la elusión de las fracciones, por polaridad se presentan a continuación:

Tabla 5. Método implementado en columna preparativa para el fraccionamiento de la MRKU por HPLC en fase normal

Tiempo (minutos)	Flujo (ml/min)	% Ciclohexano	% Diclorometano	% Acetona
	7	100	0	0
24.00	7	100	0	0
24.01	7	50	50	0
38.00	7	50	50	0
38.01	7	0	100	0
50.00	7	0	100	0
50.01	7	0	0	100
56.00	7	0	0	100
58.00	7	0	100	0
60.00	7	0	100	0
62.00	7	100	0	0

Se inyectan 1000L de muestras de la mezcla de resinas e hidrocarburos aromáticos, diluidas en diclorometano.

Todos los disolventes empleados, tanto en la implementación del método como los presentes en las fracciones colectadas son calidad HPLC. Se inició el método con C_6H_{12} flujo de 7 ml/min. con tiempo de espera de 10 minutos y 30 segundos, esto para que en la columna solo estuviera presente éste disolvente. La muestra de mezcla disuelta en DCM es inyectada al mismo flujo, esta primera corriente se colecta en un recipiente de vidrio por un tiempo de 1 minuto y 30 segundos, en ésta se encuentra el tolueno que aun esta presente en la mezcla de resinas e HC's aromáticos KU (MRKU) y no fue posible eliminar por completo en la parte de concentración y secado al alto vacio. Colectado lo anterior y habiendo ya en el flujo presentes el DCM y C_6H_{12} se colecta la corriente de 31 minutos y 16 segundos que corresponde a la primera fracción. Al flujo de C_6H_{12} y DCM se le incorpora la acetona y deja de estar presente el primer disolvente lo que permite colectar la segunda fracción por un tiempo de 12 minutos. Para la tercera fracción se incorporo el DCM para así tener una mezcla de acetona, DCM y C_6H_{12} esta fracción se colectó por un tiempo de 9 minutos. Se realiza un último cambio de disolventes ahora solo acetona para así colectar la última fracción presente en la MRKU, esto fue por un

tiempo de 7 minutos. Se mantiene un tiempo de 10 minutos con C_6H_{12} para coleccionar todo lo que se haya retenido dentro de la columna preparativa y ésta quede limpia para la siguiente corrida, así pues, cada “corrida” tiene una duración de 80 minutos.

Tabla 6. Tiempos de recolección y mililitros colectados considerando solo una “corrida”

Fracción	Tiempo inicial (minutos)	Tiempo final (minutos)	Diferencia de tiempo (min.)	Flujo (ml/min.)	Mililitros colectados
1	11.5	42	31.16	7	218.12
2	42	54	12	7	84
3	54	63	9	7	63
4	63	70	7	7	42

Obviamente todas fracciones son colectadas en distintos recipientes los cuales previamente fueron perfectamente lavados, secados en estufa y cubiertos con papel aluminio, esto para evitar que las fracciones de la MRKU reaccionen con la luz y se oxiden, por esto último es importante, también, mantenerlas en una atmósfera inerte (inyectarles nitrógeno). Las fracciones así obtenidas, son concentradas individualmente con la ayuda de un rotavapor lo que nos permite remover la mayor parte del disolvente presente.

Tabla 7. Tratamiento de residuos, concentrar las fracciones en un rotavapor

Disolvente	Especificaciones
Ciclohexano	A 55 °C con vacío
Ciclohexano+ diclorometano (Fracción 1 de MRKU)	En rotavapor a 45 °C sin vacío y posteriormente a 55 °C con vacío
Diclorometano + Acetona (Fracción 2 de MRKU)	En rotavapor a 45 °C sin vacío y posteriormente a 45 °C con vacío
Acetona + DCM + C_6H_{12} (Fracción 3 de MRKU)	En rotavapor a 45 °C sin vacío, 45 °C con vacío y finalmente 55 °C con vacío
Ciclohexano (Fracción 4 de MRKU)	En rotavapor a 45 °C sin vacío y 55 °C con vacío

Para garantizar que el disolvente o mezcla de éstos se elimina por completo, cada fracción se sometió a calentamiento y se les inyectó de manera simultánea nitrógeno para agilizar la evaporación de los eluyentes.

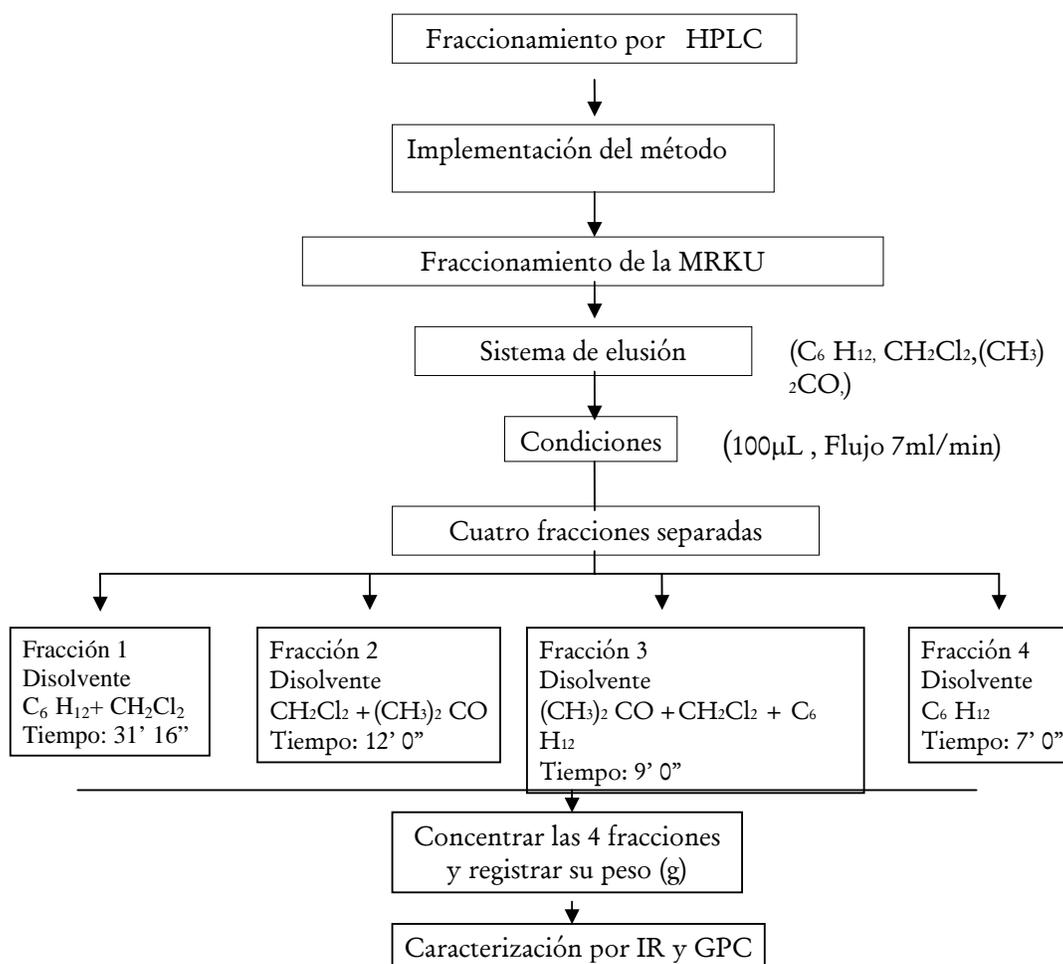


Diagrama 3. Diagrama general implementado para el fraccionamiento de la MRKU.

Las características de cada fracción, como peso molecular, tamaño y polaridad, determinan su tiempo de retención dentro de la columna preparativa empleada. Completamente secas las fracciones, lo siguiente es pesarlas y registrar los datos obtenidos, expresados en gramos y porcentaje en peso, respecto al total de la MRKU inyectadas (es conveniente realizar de 13 a 15 “corridas”) además de los tiempos de retención.

V. Caracterización por GPC e IR de los maltenos, de la fracción de los asfaltenos, de las fracciones obtenidas, por HPLC, de la MRKU y de esta última.

Se determinó la distribución de peso molecular de los maltenos, de la fracción de los asfaltenos, de las fracciones obtenidas a partir de la mezcla (por la técnica de HPLC) y de ésta última, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), con un sistema formado por una bomba Waters 600 un detector UV de arreglo de diodos Waters 2996, y una columna de Poliestireno Styragel HR 4E THF de 7.8mm por 300mm. Las muestras

se disolvieron en tetrahidrofurano (THF); (fase móvil) y se inyectaron 300L de cada una, el tiempo por análisis fue de 15 minutos. Las muestras se prepararon de la siguiente forma; en un vial de vidrio color ámbar, por separado, se pesa 1mg de maltenos, asfaltenos, y de las mezclas de HC's saturados-aromaticos, resinas-HC's aromáticos (MRKU), y de las fracciones de ésta última las cuales diluyen en 1ml de tetrahidrofurano (THF). La curva de calibración se construyó empleando siete poliestirenos de diferentes pesos moleculares que oscilan entre 200 y 111,000 Da. Los grupos funcionales se identificaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier por el método de película, utilizando un equipo Nicolet (OMNIC) Impact 410 program de doble haz. El estudio de la interacción asfalteno- resinas totales y las fracciones de estas últimas separadas por HPLC se realiza en un equipo Spectrofluorophotometer, modelo RF-5301 PC marca Shimadzu.

VI. Preparación de muestras para el estudio de la interacción asfalteno total-MRKU y cada una de las fracciones presentes en ésta última, por espectrofotometría de fluorescencia (FRET).

VI.A. Preparación de las muestras de asfalteno total y MRKU para el análisis por UV-VIS

Antes de comenzar el análisis por fluorescencia, es necesario determinar las longitudes de onda máxima que se van a emplear en la determinación de los espectros correspondientes a dicho estudio. Para determinar las $\lambda_{\text{máxima}}$ se hace uso de la técnica de ultravioleta visible, así pues, se preparan las siguientes soluciones:

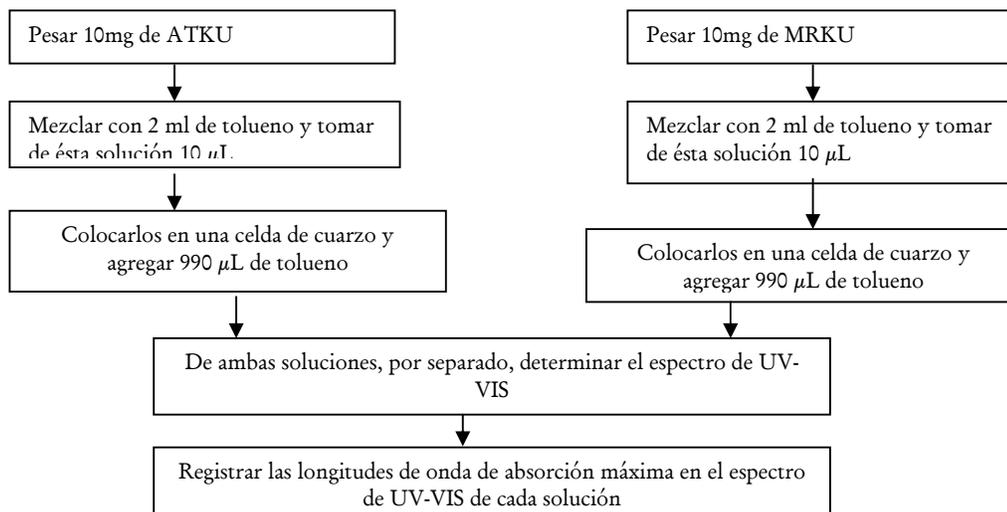


Diagrama 4. Preparación de las muestras de asfalteno total y la mezcla de resina e HC's aromáticos para el análisis por UV-VIS

VI.B. Preparación de las muestras de asfalto total y MRKU para la determinación de la λ de excitación y emisión que presenta mejor traslape por fluorescencia.

Obtenidas las longitudes de onda de absorción máxima convenientes por UV-VIS, registrarlas en el espectrofluorómetro (Espectrofluorómetro RF-5301 PC Shimadzu) y determinar los espectros de excitación y emisión de las muestras de resinas totales y asfaltos totales que se preparan como se indica a continuación.

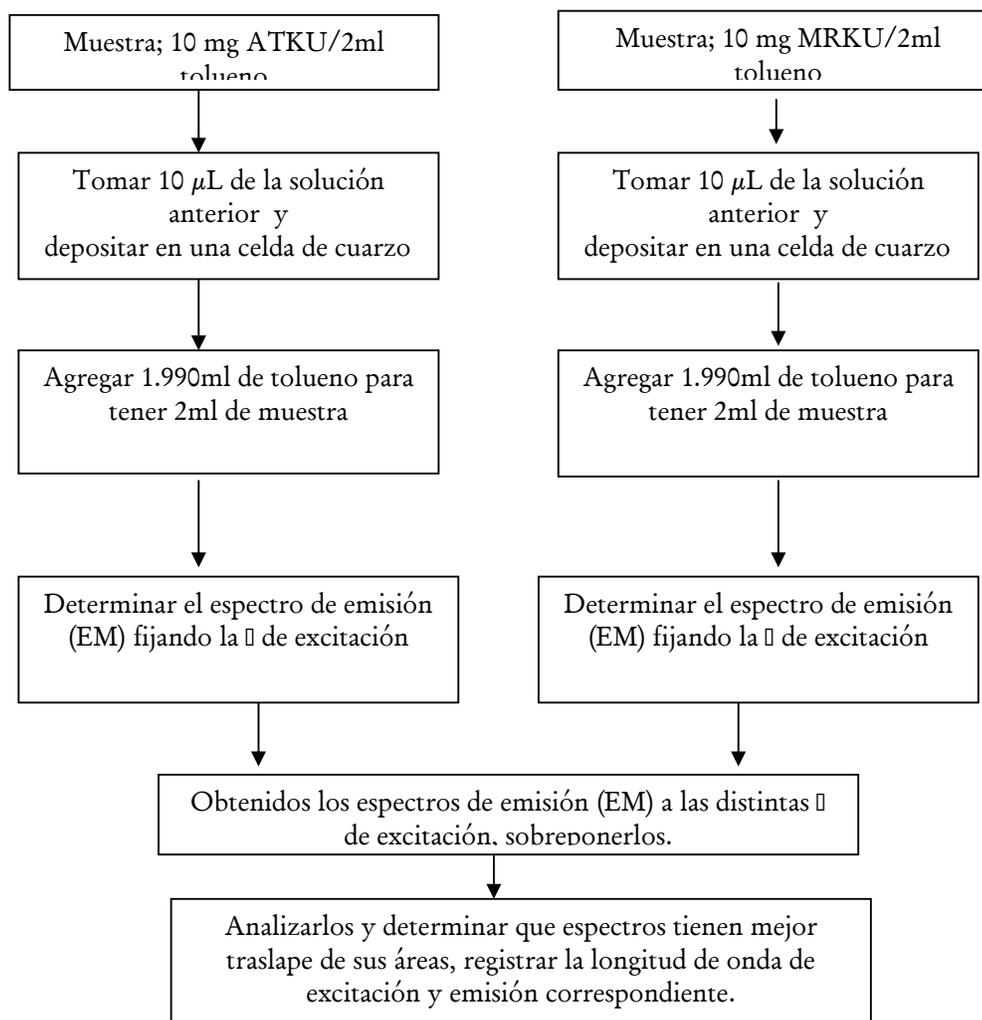


Diagrama 5. Preparación de las muestras de asfalto total y MRKU para la determinación de la λ de excitación y emisión que presenta mejor traslape por fluorescencia.

VI.C. Preparación de asfalto total-MRKU y fracciones de ésta para observar la interacción de estos por la técnica de FRET.

Determinada la λ de excitación a la que hay un mejor traslape de las áreas de los espectros de fluorescencia del asfalto total y MRKU, se realizan las mezclas de ambos y cada una de las fracciones obtenidas por HPLC. El volumen de solución de asfalto total es constante (La concentración de 10L de solución de asfalto es igual a 0.005 mg/ml).

El volumen de la mezcla de resinas e hidrocarburos aromáticos y sus fracciones varía de 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40uL (tomados de la solución original cuya concentración es de 5mg/ml). Observar el diagrama 5.

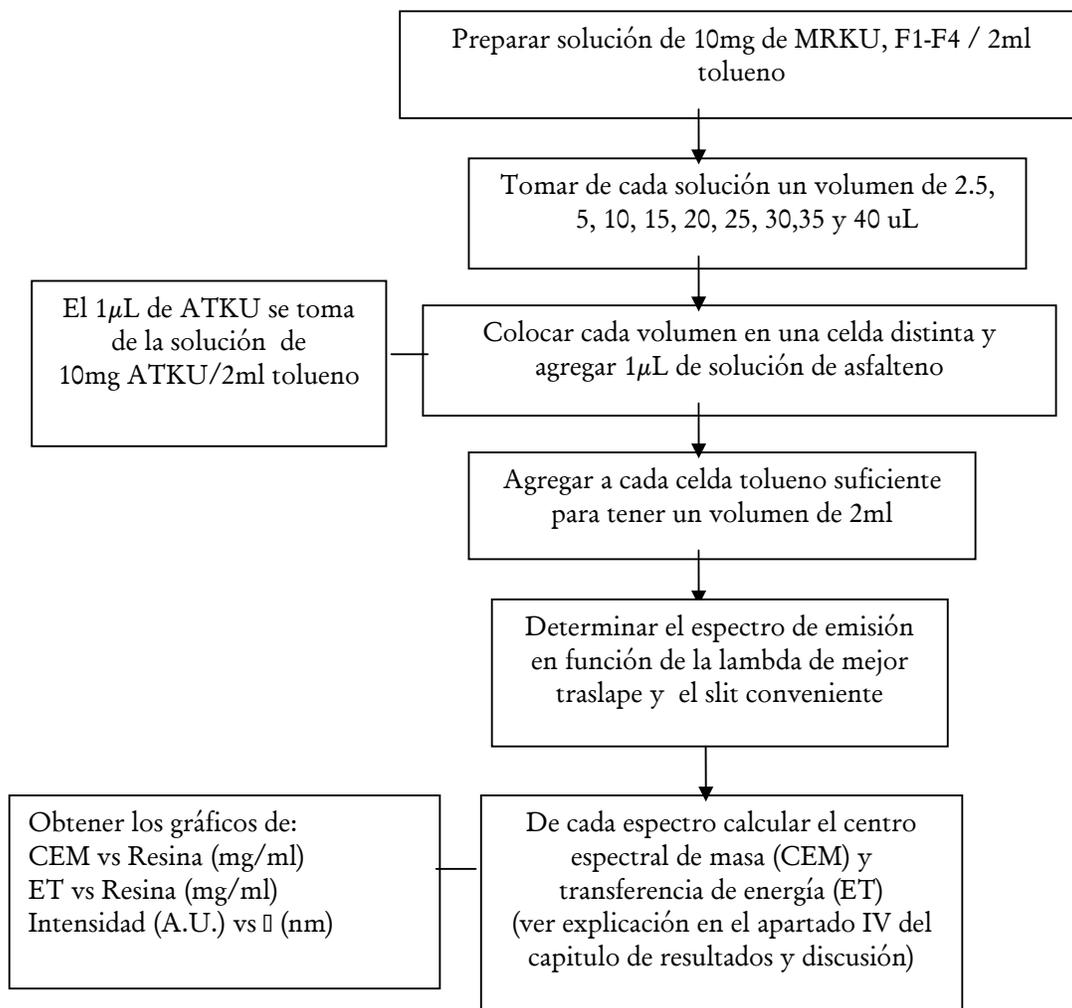


Diagrama 6. Preparación de la mezcla de asfalto total-MRKU y fracciones de ésta para observar la interacción de estos por fluorescencia.

El fenómeno de FRET ocurre cuando dos moléculas fluorescentes están cerca una de la otra, en éste proceso parte de la energía de una molécula se transfiere a otra que también es fluorescente por resonancia bipolar. Éstas se llaman especie donadora y especie receptora respectivamente. Así pues, FRET esta basado en la transferencia de energía de excitación electrónica del donador a moléculas del aceptor que tienen que estar en la proximidad del primero. Las condiciones para usar la técnica de FRET son las siguientes:

- El espectro de excitación del aceptor debe traslaparse de forma efectiva con el espectro de emisión del donador.
- Las moléculas de la especie donadora y receptora deben estar a una distancia equivalente al radio de Förster (varia de 10°A a 100°A)⁵.

VII. Preparación de asfalto total-MRKU y fracciones de ésta para determinar el ONSET (Precipitación de los asfaltos) por UV-VIS.

Finalmente obtenidos los espectros de emisión correspondientes a la mezcla de asfalto total y la mezcla así como las fracciones de ésta última, lo siguiente es determinar a que porcentaje de precipitante comienzan a formarse los agregados de asfaltos en una mezcla a la cual se le modifica la cantidad de precipitante (n-heptano) pero se mantienen constantes los volúmenes de asfalto total, mezcla y sus fracciones.

Es importante mencionar que al determinar los espectros de UV-VIS el blanco que se tome como referencia (el equipo que se emplea para el análisis correspondiente es de doble haz de allí que se considere un blanco) también debe contener el mismo porcentaje de precipitante y de disolvente en el cual se solubilizan las muestras que interaccionan.

A continuación se presenta una tabla general en la cual se especifican los volúmenes correspondientes a las muestras (ATKU, MRKU y las fracciones presentes en estas últimas) y a los disolventes empleados.

Tabla 8. Volúmenes de muestras a preparar para determinar el ONSET por UV-VIS^I

% n-heptano	Volumen de ATKU (μL)	Volumen de la fracción (μL) ^{II}	Volumen de Tolueno (μL) ^{III}	Volumen de n-Heptano (μL) ^{IV}	Volumen total de la mezcla (μL)
0%	32	37.5	1930.5	0	2000
10%	32	37.5	1730.5	200	2000
30%	32	37.5	1330.5	600	2000
50%	32	37.5	930.5	1000	2000
70%	32	37.5	530.5	1400	2000
90%	32	37.5	130.5	1800	2000
100%	32	37.5	0	1930.5	2000

^I El rango de longitud de onda considerado para la obtención de los espectros correspondientes es de 200nm a 900nm.

^{II} Los volúmenes de fracción, corresponden a la mezcla de resina e hidrocarburos aromáticos y a cada una de las fracciones obtenidas

^{III} Disolvente en el cual se solubiliza la muestra

^{IV} Precipitante.

Tabla 9. Volúmenes para la preparación del blanco para la determinación de los espectros de UV-VIS.

% n-Heptano	Volumen de Tolueno (μL)	Volumen de n-Heptano (μL)	Volumen total del blanco (μL)
0%	2000	0	2000
10%	1800	200	2000
30%	1400	600	2000
50%	1000	1000	2000
70%	600	1400	2000
90%	200	1800	2000
100%	0	2000	2000

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I. Obtención de maltenos y asfaltenos a partir del crudo mexicano KU (KU-MALOOB-ZAAPM) y su caracterización.

Llevada a cabo la separación de los asfaltenos del crudo, es decir, la obtención del petróleo desasfaltado, aprovechando la disolución de los maltenos (que contienen las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas) en n-heptano así como la insolubilidad de los asfaltenos en dicho disolvente, nos permitió conocer el peso molecular promedio de los maltenos de cada uno de los lotes trabajados y de la fracción de asfaltenos, en las tablas siguientes se muestran los resultados correspondientes:

Tabla 10. Peso molecular promedio asignado a los maltenos, por la técnica de GPC, obtenidos de los lotes trabajados del crudo KU.

Lote (maltenos)	Mp ^v (Dalthons)	Mn ^{vi} (Dalthons)	Mw ^{vii} (Dalthons)	Polidispersidad ^{viii} (P = Mw/Mn)
1	268	72	333	4.640386
2	204	68	300	4.428779
Promedio	236	70	316.5	4.534582

Tabla 11. Peso molecular promedio asignado, por la técnica de GPC, a la fracción de los asfaltenos obtenidos del crudo KU.

Fracción	Mp ^v (Dalthons)	Mn ^{vi} (Dalthons)	Mw ^{vii} (Dalthons)	Polidispersidad ^{viii} (D = Mw/Mn)
Asfaltenos KU	6453	850	4447	5.235108

^v Mp = Peso molecular del componente o fracción más abundante en la mezcla.

^{vi} Mn = Peso molecular promedio número. Si las moléculas se seleccionan al azar y se clasifican en fracciones de acuerdo a su peso molecular se obtendrá Mn. Mn es sensible a cambios en los pesos moleculares bajos de la mezcla.

^{vii} Mw = Peso molecular promedio peso. Resulta de sumar los productos de la masa de cada fracción o especie por su correspondiente peso molecular y dividir el resultado de esta sumatoria entre la masa total de la muestra. Se ve influenciado por la presencia de fracciones de moléculas de alto peso molecular. Depende no solamente de la cantidad de moléculas de cada especie sino también del peso de cada una de las especies.

^{viii} Polidispersidad (D) = La polidispersidad de una mezcla es el cociente entre Mw y Mn (D = Mw / Mn).

Los datos obtenidos en las tablas 10 y 11 se obtuvieron empleando una longitud de onda máxima de 250 nm ($\lambda_{\text{máxima}} = 250 \text{ nm}$). Cuando una sustancia, como los maltenos y la fracción de los asfaltenos, es una mezcla de moléculas con una amplia variedad de tamaños y arreglos estructurales, no es posible definir un peso molecular único y debe indicarse tanto el peso molecular promedio como la distribución de pesos moleculares. La cromatografía de permeación en gel (GPC) es capaz de evaluar esa distribución y determinar el peso molecular del componente o fracción más abundante en la mezcla (Mp), peso molecular promedio número (Mn), el peso molecular promedio peso (Mw) y polidispersidad (D). **Ver cromatogramas de GPC 1,2 y 3 del anexo A.**

Considerando el peso molecular de la fracción más abundante (Mp), al remitirnos a la tabla 10 observamos que el peso molecular promedio representa 236 Daltons, peso que pertenece a los maltenos de los dos lotes trabajados. Esto nos permite establecer que entre el lote uno, dos y el promedio existe una diferencia de 32 Daltons.

Respecto a la fracción de asfaltenos obtenidos del crudo KU y observar la tabla 11 notamos que el peso molecular perteneciente al componente más abundante es de 6453 Daltons, este dato al compararlo con el peso molecular promedio del componente más abundante de los maltenos procedentes del mismo crudo en estudio, advertimos que éste último (236 Daltons) representa apenas el 3.66 % del primero. Los grupos funcionales identificados, por la técnica de IR, en el crudo desasfaltado KU se anotan en la siguiente tabla:

Tabla 12. Grupos funcionales presentes en los maltenos KU.

Grupo funcional	Frecuencia (cm^{-1})
Saturados (-CH ₃ y -CH ₂ -)	3000-2850 (Vs y Vas)
Confirmación de metilenos (-CH ₂ -)	1453
Confirmación de metilos (-CH ₃ -)	1371

Respecto a los asfaltenos, los grupos funcionales registrados en el espectro correspondiente se presentan a continuación:

Tabla 13. Grupos funcionales presentes en la fracción de los asfaltenos KU.

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
Saturados (-CH ₃ y -CH ₂ -)	3000-2850 (V _{as} y V _s)
Confirmación de metilenos (-CH ₂ -)	1451
Confirmación de metilos (-CH ₃ -)	1372
C=C del anillo aromático	1608
CH ₃ , CH ₂	1451
C-CH ₃ asimétrico	1372
Sulfoxidos	1085
Hidrogeno aromático	950-650

Con los grupos funcionales identificados en el crudo desasfaltado KU (maltenos (KU) y en la fracción de los asfaltenos del mismo petróleo, podemos decir de manera general que los grupos presentes son ; metilos, metilenos y aromáticos. Ver espectros de IR 1 y 2 del anexo A.

II. Obtención de las mezclas de HC^s saturados-aromáticos y MRKU a partir de maltenos provenientes del crudo en estudio por cromatografía en columna abierta.

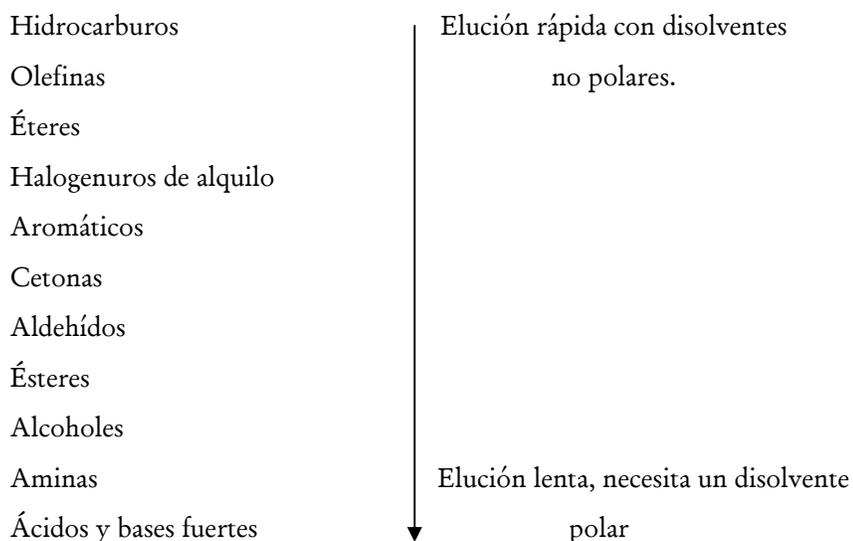
Se activaron 301.66g de silica-gel. Posteriormente se montó el equipo representado en el diagrama 2 para así realizar las cromatografías en columna abierta necesarias hasta obtener cantidad suficiente de cada mezcla que nos permita caracterizarlas por IR, así como por GPC. En total se realizaron ocho cromatografías en columna abierta (es decir, se fraccionaron 8g de maltenos). Los resultados expresados en gramos, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 14. Mezcla de hidrocarburos saturados-aromáticos y MRKU obtenidos por cromatografía en columna abierta

Mezcla	Fase eluyente	Peso (gramos)
HC's saturados e HC's aromáticos.	n-Heptano	1.7106 g
Resinas e HC's aromáticos. (MRKU)	Tolueno-Metanol (30%-70%)	0.7728 g
	Total	2.4834 g

Se consideran mezclas ya que el sistema de separación tradicional que usa sílice activada, n-heptano y tolueno/metanol como fase eluyente no separa las fracciones aromáticas de las resinas con baja polaridad. Una cantidad de compuestos aromáticos polares que se consideran, por lo general, forman parte de la fracción de las resinas es arrastrada por el tolueno junto con no aromáticos polares. De esta manera la fracción obtenida con tolueno/metanol corresponde a la parte más polar de las resinas. Respecto a la mezcla de HC's saturados y aromáticos, al emplear como fase móvil un compuesto no polar y obviamente de bajo poder de disolvente hacia grupos funcionales polares, entonces se obtendrán fracciones en la siguiente secuencia de elusión:

Secuencia de elusión por tipo de compuestos.



Con la tabla anterior podemos notar que se obtienen en total de maltenos KU (peso de HC's saturados + HC's aromáticos + resinas) 2. 4834 g de 8g de crudo desasfaltado KU empleado en el total de cromatografías lo que nos indica que 5.5166 g de maltenos no se desadsorben de la sílica-gel activada al emplear los eluyentes correspondientes. Lo anterior se debe a que el gel de sílice tiene una fuerte interacción de enlace hacia compuestos polares, es decir, los compuestos no polares interaccionan débilmente con el adsorbente mediante fuerzas de Vander Waals mientras que las interacciones más fuertes se manifiestan en compuestos polares que van desde fuerzas del tipo dipolo-dipolo hasta interacciones mas directas como enlace de coordinación o puentes de hidrógeno. Esto da la pauta para promover tesis que se inclinen en la investigación de la presencia de otros compuestos presentes en maltenos por técnicas cromatograficas y espectroscópicas.

Materiales de fase estacionaria comúnmente utilizados

Celulosa.	↓	Aumento de la fuerza de
Silicato de magnesio.		interacción de enlace hacia
Sulfato de calcio.		compuestos polares.
Ácido silícico.		
Gel de sílice.		
Alúmina.		
Óxido de magnesio.		
Carbón activado.		

La desventaja de utilizar materiales con superficie activa, tales como la alúmina y sílica-gel, para la separación de resinas se presenta cuando el disolvente no puede desadsorber totalmente las fracciones presentes en los maltenos, lo que implica una adsorción irreversible. Otras opciones que pueden explicar el problema pueden ser que el malteno contenía componentes que se volatilizaron cuando se secaron las fracciones o bien que los maltenos aun contenían n-heptano. Sin embargo, nos permite obtener cantidad suficiente para llevar acabo la caracterización por GPC e IR de las fracciones obtenidas así también para realizar el fraccionamiento de las resinas totales KU por HPLC basado en la polaridad de éstas. El tiempo de retención registrado para las mezclas de hidrocarburos saturados-aromáticos y resinas-hidrocarburos aromáticos por la técnica de GPC se muestran en la tabla 15:

Tabla 15. Tiempos de retención (obtenidos por GPC) de las mezclas de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas del crudo KU.

Mezcla	Disolvente	Tiempo de retención (en GPC) (minutos)
HC's saturados e HC's aromáticos	n-Heptano	10.303
Resinas e HC's aromáticos (MRKU)	Tolueno-Metanol (30%-70%)	9.283

Como podemos apreciar en la tabla anterior la primera mezcla contiene moléculas más pequeñas lo que nos arroja un tiempo de retención de 10.303 min. y nos revela mayor afinidad por la fase estacionaria en comparación con la segunda mezcla cuyo tiempo de retención es de 9.283 min. Sin embargo la diferencia de tiempos es pequeña apenas 1.02 min. lo que indica que los tamaños son muy similares.

(ver cromatogramas de GPC 4 y 5 del anexo A).

Tabla 16. Tiempos de retención (obtenidos por GPC) de la fracción de asfaltenos y la mezcla de resinas e HC's aromáticos.

Fracción y Mezcla	Tiempo de retención (en GPC)(minutos)
Asfaltenos KU	8.181
Resinas - HC's aromáticos	9.283

Respecto a la tabla 16, la fracción correspondiente a los asfaltenos presenta un tiempo de retención menor (8.181 min.) en relación a la mezcla (9.283 min.) lo que indica que además de tener menor afinidad por la fase estacionaria, el tamaño de las moléculas es mayor, aunque no considerablemente. La diferencia de tiempos de retención es de 1.102 min. Ahora bien, los grupos funcionales identificados en las mezclas de hidrocarburos saturados- aromáticos y las resinas-hidrocarburos aromáticos del crudo KU se muestran en las tablas 17 y 18 respectivamente.

Tabla 17. Grupos funcionales identificados en la mezcla de hidrocarburos saturados-aromáticos del crudo KU.

Grupo funcional	Vibración
Saturados (-CH ₃ y -CH ₂ -)	3000-2850 (V _s y V _s)
Confirmación de metilenos. (-CH ₂ -)	1457
Confirmación de metilos. (-CH ₃ -)	1374
Indica que hay más de 4 metilenos lineales	722

Tabla 18. Grupos funcionales identificados en la mezcla de resinas e HC's aromáticos del crudo KU (MRKU).

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
Instauraciones (posible) (C-H estiramiento aromático)	> 3000
CH estiramiento alifático CH ₃	2950-2850
CH ₂	2920-2830
Carbonilo estiramiento de aldehído y cetona.	1733
C=C aromático y conjugado	1600
C-CH ₃ y metileno asimétrico	1448
C-CH ₃ asimétrico.	1383
Acetato (posible).	1240
Sulfóxidos.	1030
H unido al anillo aromático.	900-750

De esta manera, identificados los grupos funcionales presentes en cada fracción obtenida a partir de los maltenos KU, podemos indicar que existen grupos funcionales comunes entre las dos especies en estudio, tales grupos son: metilos, metilenos y posiblemente aromáticos aunque esto tendría que confirmarse mediante la caracterización por RMN¹H. Sin embargo lo interesante radica en los grupos que no son comunes y que contienen en su estructura oxígeno y azufre ya que son los que le dan la polaridad a las resinas. Ver espectros de IR 3 y 4 del anexo A.

III. Obtención de las fracciones presentes en la mezcla de resinas e HC's aromáticos del crudo KU (MRKU) por HPLC fase normal.

Obtenida la mezcla de resinas e HC's aromáticos KU (0.7728 g) lo siguiente es la obtención de las fracciones presentes en ésta por la técnica de HPLC. Implementado el método (descrito en el apartado IV del capítulo de metodología) en el equipo, se disuelven las resinas totales en la mínima cantidad de diclorometano para posteriormente filtrar la muestra y así comenzar las corridas correspondientes hasta obtener la cantidad suficiente de cada fracción. Las fracciones fueron separadas por polaridad, es decir, empleando disolventes cuya secuencia fue de menor a mayor polaridad. Así pues, las fracciones detectadas en la mezcla de resinas e hidrocarburos aromáticos son cuatro y se realizaron en total 14 corridas de 100 µL cada una lo que representa 0.3082 g de la muestra de MRKU. A continuación se presenta un cuadro general en el que se especifica; intervalos de tiempo de las fracciones colectadas y los disolventes presentes en cada una.

Tabla 19. Fracciones colectadas.

Intervalo		Intervalo		Especificación	Fracción
De		A			
Minutos	Segundos	Minutos	Segundos	-	-
0	0	10	30	Tiempo de espera (solo esta presente el C ₆ H ₁₂ se colecta en un recipiente aparte)	-
10	31	11	30	Disolvente presente: C ₆ H ₁₂ (Fracción que contiene el tolueno aun presente en las resinas totales KU)	-
11	31	42	0	Disolvente presente: mezcla C ₆ H ₁₂ + DCM	1
42	01	54	0	Disolvente presente: Mezcla DCM + Acetona	2
54	01	63	0	Disolvente presente: mezcla Acetona+DCM+ C ₆ H ₁₂	3
63	01	70	0	Acetona	4

Tabla 20. Tiempo de retención (en GPC), peso en gramos y porcentaje en peso de las fracciones obtenidas por HPLC de la MRKU

Fracciones obtenidas de la MRKU (KU-MALOOB-ZAAPM) (KU)			
Fracción-MRKU	Tiempo de retención (min.) (GPC)	Peso (gramos)	% en peso
Mezcla resina-aromáticos.	9.283	0.3082g	-
F1	9.471	0.0961g	31.181%
F2	9.076	0.1021g	33.127 %
F3	9.274	0.0915g	29.688 %
F4	8.642	0.0185g	6.00 %

A continuación se presenta un gráfico que relaciona el tiempo de retención y la absorción de cada fracción, obtenidos por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). **(Ver cromatogramas de GPC 5,6,7,8 y 9 del anexo A).**

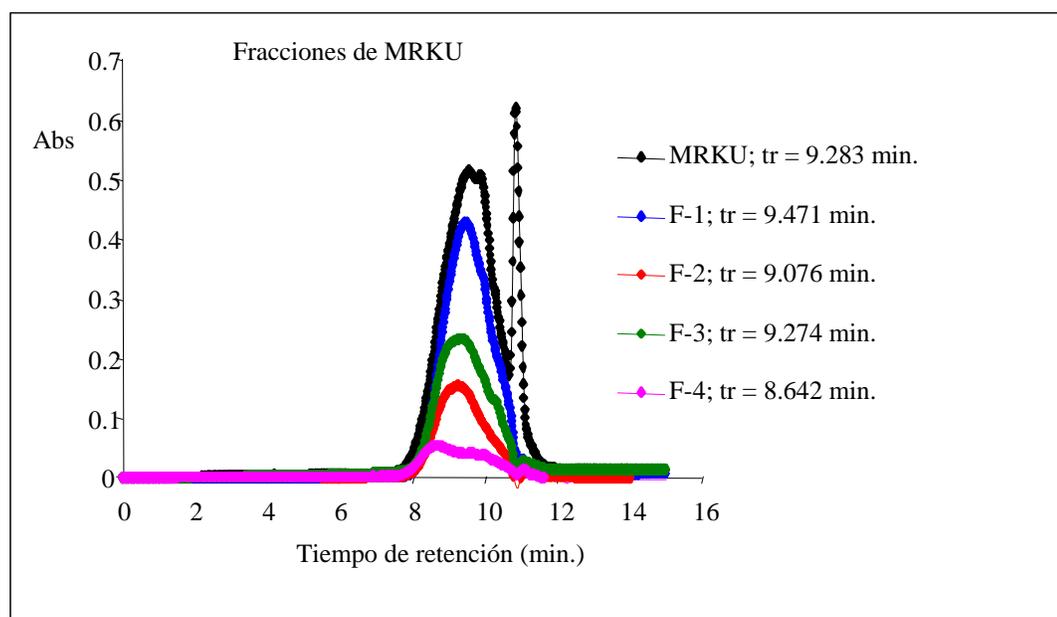


Figura 12. Cromatogramas de GPC correspondientes a las 4 fracciones identificadas en la MRKU.

Como podemos notar, de las cuatro fracciones identificadas el mayor tiempo de retención le corresponde a la 1 (llamada F1). Referente a la fracción 2 y 3 (F2 y F3) presenta t_r semejante, cuya diferencia es de 0.198 min. , así también ocurre para la fracción 1 y la mezcla resina-aromáticos del crudo KU (F1 y MRKU) cuya discrepancia es de 0.188 min. De esta forma las fracciones que eluyen a menor t_r son moléculas más grandes y presentan menos afinidad por la fase estacionaria, no así para las que presentan mayor tiempo de retención ya que estas corresponden a las resinas más pequeñas o bien las que interaccionan más con la fase sólida. Hay que recordar que en el GPC los poros de la columna conveniente son bastante pequeños y que por lo tanto las moléculas grandes pasan de largo sin entrar a éstos (en éste caso la F4 t_r = 8.642 min.). Las moléculas pequeñas tardan más tiempo en pasar a través de la columna porque penetran dentro del gel y por consiguiente deben requerir mayor volumen antes de abandonar la columna. La técnica de GPC presenta problemas al emplearse en la caracterización de los fragmentos de aceite crudo que son polar-poliaromáticos, ésto se debe a la falta de normas en la determinación pesos moleculares y el hecho de que las moléculas de estos fragmentos tienden a adsorberse en la fase estacionaria. Sin embargo, si las muestras se preparan y corren bajo las mismas condiciones de temperatura, concentración, fase móvil y flujo los cromatogramas así obtenidos pueden emplearse de forma cualitativa para mostrar las diferencias en la distribución del tamaño molecular entre los fragmentos. Los grupos funcionales identificados en las cuatro fracciones presentes en la resina total del crudo KU (por la técnica de IR) se presentan a continuación:

Tabla 21. Grupos funcionales identificados por la técnica de IR en la fracción 1 obtenida de la MRKU por HPLC fase normal.

Grupo funcional	Vibración
C-H estiramiento aromático C	3060
Saturados (-CH ₃ y/o -CH ₂ -)	3000-2850 (V _{as} y V _s)
Metilenos (-CH ₂ -)	1462
Metilos. (-CH ₃ -)	1377
C=C conjugado y aromático	2000-1600
Éter (aromático y vinílico)	1275-1200 1075-1020
H-carbono aromático	900-750

Tabla 22. Grupos funcionales identificados por la técnica de IR en la fracción 2 obtenida de la MRKU por HPLC fase normal.

Grupo funcional	Vibración
Saturados (-CH ₃ y/o -CH ₂ -)	3000-2850 (Vas y Vs)
Metilenos (-CH ₂ -)	1464
Metilos. (-CH ₃ -)	1377
Carbonilo (C=O) estiramiento de aldehído	1718
Éter (aromático y vinílico)	1275-1200

Tabla 23. Grupos funcionales identificados por la técnica de IR en la fracción 3 obtenida de la MRKU por HPLC fase normal.

Grupo funcional	Vibración
OH ó N-H	3400
Saturados (-CH ₃ y/o -CH ₂ -)	3000-2850 (Vas y Vs)
Metilenos (-CH ₂ -)	1463
Metilos. (-CH ₃ -)	1377
Carbonilo (C=O) estiramiento de aldehído	1709
Sulfóxido (posible)	1013
Indica que hay más de 4 metilenos lineales.	723

Tabla 24. Grupos funcionales identificados por la técnica de IR en la fracción 4 obtenida de la MRKU por HPLC fase normal.

Grupo funcional	Vibración
OH ó N-H	3400
Saturados (-CH ₃ y/o -CH ₂ -)	3000-2850 (Vas y Vs)
Metilenos (-CH ₂ -)	1463
Metilos. (-CH ₃ -)	1377
Carbonilo (C=O) estiramiento de aldehído.	1709

Las bandas aromáticas; 3060, 1600, 900-750 no aparecen en ninguna de las fracciones obtenidas pero si son observables en la mezcla de resinas e Hc's aromáticos. Ahora bien, de acuerdo a los grupos funcionales identificados, la fracción uno es más aromática en comparación con la fracción 2,3 y 4 que son más polares.

IV. Estudio de las fracciones de la MRKU y de esta última como inhibidores en la precipitación de asfaltenos por la técnica de Transferencia de Energía de Resonancia Fluorescente (FRET).

La técnica de FRET es aprovechada para estudiar la adsorción de las fracciones obtenidas por HPLC fase normal de la MRKU en los asfaltenos, esto en una solución de tolueno-heptano. En el presente estudio se induce el proceso de agregación de los asfaltenos cambiando el volumen de heptano, el cual juega el papel de precipitante de los sólidos orgánicos. Las fracciones de la MRKU (dispersantes) y los asfaltenos son naturalmente fluorescentes aunque esto lo indica ciertamente la técnica usada. Se emplearon concentraciones bajas de asfaltenos y dispersante en la preparación de las soluciones (80 ppm). A la adsorción de las fracciones de las resinas se le dio seguimiento midiendo la energía de transferencia del dispersante (donador de energía) a los asfaltenos KU (aceptor de energía) en presencia del solvente precipitante (heptano) en el que se forman los agregados. Las fracciones de la MRKU juegan el papel de dispersante que estabilizan a los asfaltenos en el aceite crudo. Los espectros de emisión y excitación son una función de la longitud de onda de la radiación, así pues, los primeros se obtienen arreglando la longitud de onda de excitación y los segundos la longitud de onda de emisión.

Con lo anterior, lo primero que se realizó fue determinar las $\lambda_{\text{máximas}}$ detectadas en el espectro de UV-VIS correspondiente a los asfaltenos y resinas totales del crudo KU, esto se realizó preparando dos muestras una correspondiente a la mezcla y otra a los asfaltenos, ambas pertenecientes a las fracciones totales del crudo KU y a una concentración de 5 mg de muestra / 1 ml tolueno (ver la parte VI inciso VI.A. del capítulo metodología). Las longitudes de onda de absorción máxima registradas en el espectro de UV-VIS de cada solución son las siguientes:

Tabla 25. Longitudes de onda de absorción máxima para las fracciones de MRKU y ATKU por UV-VIS *

Fracción	λ máxima (nm)
MRKU	240, 264, 276 y 408.
ATKU	204, 240, 264, 276, 304, 344, 408 y 492.

* Las longitudes de onda máxima registradas entre 190nm y 200nm indica que hay alifáticos. A 408 nm, conocido como SORETS indica que hay posibles porfirinas y estructuras grandes.

Obtenidas las longitudes de onda de absorción máxima convenientes registrarlas en el espectrofluorómetro (Espectrofluorómetro RF-5301 PC Shimadzu) y determinar los espectros de excitación y emisión (fijando la longitud de onda de emisión y excitación respectivamente) de las muestras de la mezcla (dispersante o especie donadora) y asfalteno total (especie receptora) correspondientemente, que se preparan como se indica en el diagrama 4 (ver la parte VI inciso B del capítulo metodología). Elaborados los espectros ya mencionados a las distintas longitudes de onda éstos se empalman se analizan y se determina que el de mejor traslape es el espectro obtenido a una

λ excitación y emisión de 276 nm (Ver fundamento teórico de la técnica de fluorescencia en el anexo B).

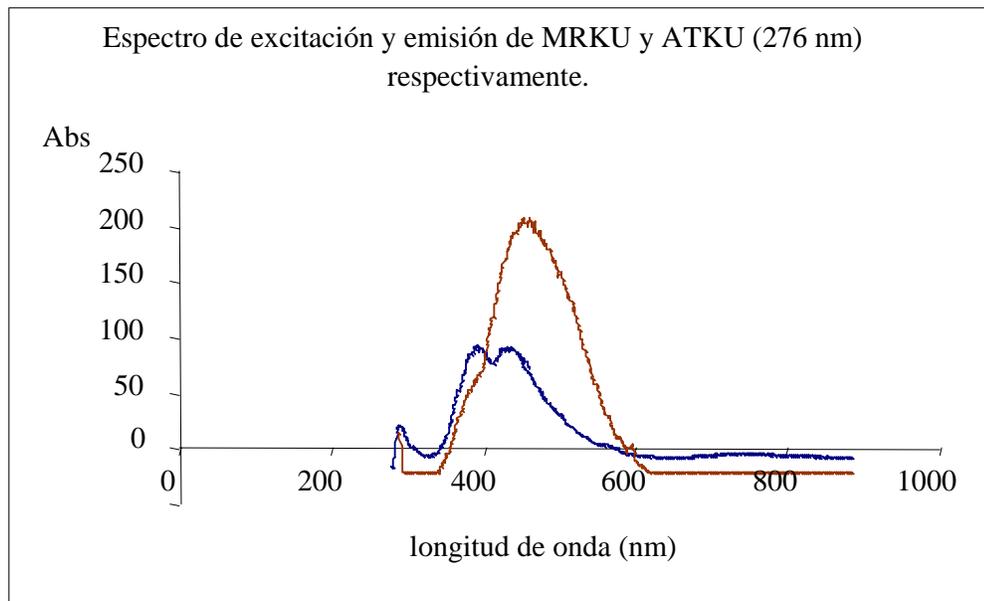


Figura 13. Espectro de excitación y emisión de la MRKU y ATKU respectivamente.

El proceso de FRET se basa en la energía de transferencia producto de la excitación electrónica del donador a moléculas del aceptor que deben estar en la proximidad inmediata. La molécula del donador (que corresponde a la MRKU) está excitada y la emisión del aceptor (que se refiere a los asfaltenos totales del crudo KU) es la registrada en el espectrofluorómetro.

Con la longitud de onda conveniente, que es de 276nm, se fija en el espectrofluorómetro para obtener los espectros de emisión, de las mezclas de interacción del asfalteno total KU con la resina total y fracciones obtenidas de ésta por HPLC, dichas soluciones se preparan como se indica en la parte VI inciso VI.C. del capítulo de metodología. Es importante mencionar que esta parte del estudio tiene como objetivo observar de que manera las resinas, que operan como dispersantes naturales, causan algún efecto sobre los asfaltenos y si ambos tienen grupos cromóforos importantes que les permitan presentar fluorescencia. Lo anterior se logró modificando el volumen de resina de manera progresiva (2,5,5,10,15,20,25,30,35 y 40 μ L) en una solución de tolueno manteniendo constante el volumen de asfalteno (1 μ L), lo que nos indica que la concentración de resina aumenta en la mezcla, mientras que la concentración de la fracción de asfaltenos se mantiene constante en todas las soluciones preparadas.

Así pues, se estudió la interacción entre diversas fracciones de resinas obtenidas del crudo KU con asfaltenos de la misma fuente por energía de transferencia. La MRKU, como se vió anteriormente, fue fraccionada por HPLC lo que permitió obtener 4 fracciones denominadas F1, F2, F3 y F4. El dígito de la resina corresponde a la fracción obtenida con disolventes de menor a mayor polaridad, es decir, la F3 y F4 son las más polares. La fracción 4 no fue estudiada por el método señalado ya que no presenta fluorescencia, lo que indica que no tiene grupos cromóforos importantes. En cuanto a las demás fracciones (F1, F2, F3 y MRKU) todas presentaron fluorescencia y fue posible estudiar su interacción con los asfaltenos del crudo KU. **(Ver cálculos y espectros de fluorescencia de interacción en el anexo C).** Lo anterior fue notorio en los resultados del cálculo del Centro Espectral de Masas (CEM) y la energía de transferencia (ET), el primer parámetro resulta de dividir la sumatoria del producto de la intensidad por la longitud de onda entre la sumatoria de la intensidad, éste nos indica que tan polar o no se encuentra el microambiente que rodea a los asfaltenos. El segundo es un cociente que se obtiene dividiendo el área bajo la curva del espectro de emisión que resulta de la interacción ATKU-MRKU y sus fracciones por separado y a los distintos volúmenes de éstas, entre el área bajo la

curva del espectro de emisión del asfalto total KU en una solución de tolueno y a volumen constante de éste (10L) obtenido anteriormente.

$$CEM = \frac{\int (I \cdot \Delta\lambda)}{\int I}$$

I= Intensidad de fluorescencia

$\Delta\lambda$ =Intervalo de longitud de onda (281-900 nm)

CEM= Centro espectral de masas (nos indica que tan polar es el microambiente alrededor del asfalto).

$$ET = \frac{\text{Área bajo la curva (281-900 nm) del EM de la interacción Asfalto-Resina}}{\text{Área bajo la curva (281-900 nm) del EM del Asfalto.}}$$

EM = Espectro de emisión.

ET= energía de transferencia (nos indica que tanta interacción hay entre el asfalto-resina y es adimensional.)

La energía de transferencia por resonancia es un proceso que ocurre en el estado excitado de la especie donadora. La especie aceptora no necesita ser fluorescente, además de que es importante mencionar que ET no involucra emisión de luz por parte del donador, por lo tanto este parámetro no es resultado de emisión de éste. Ahora bien, la magnitud de esta variable esta determinada por la distancia entre el donador y el aceptor además de la magnitud del traslape espectral de esta forma estas dos especies deben estar dentro de la distancia de Förster.

El centro espectral de masa (CEM) es un dato experimental que nos permite sondear el medio que rodea al cromóforo ya que éste cambia con la polaridad del solvente empleado en el estudio así como con la temperatura a la que se trabajó. Relaciona el cambio de intensidad con la longitud de onda a lo largo de un rango establecido.

Se estudió entonces el efecto del incremento de la concentración de la fracción de resina en la ET con asfaltos, en las tablas 27 y 28 se muestran los resultados producto del cálculo del CEM y ET para todas las interacciones.

Tabla 26. Centro espectral de masas (CEM)

Volume n de Resina (μ L)	Concentració n (mg/ml)	Interacció n ATKU- MRKU	Interacció n ATKU-F1	Interacció n ATKU-F2	Interacció n ATKU-F3	Interacció n ATKU-F4
2.5	0.0065	418.675	407.667	434.847	422.030	392.599
5	0.0125	430.39	418.784	438.421	419.407	393.291
10	0.025	442.504	430.96078	454.073	438.898	394.606
15	0.0375	445.456	442.166	464.689	448.980	402.747
20	0.05	454.917	444.672	470.511	452.209	397.467
25	0.0625	459.906	449.840	474.469	457.074	395.439
30	0.075	464.201	453.514	477.414	463.004	396.112
35	0.0875	498.414	456.694	472.654	465.464	408.202
40	0.1	503.112	458.167	488.580	470.855	400.664

Tabla 27. Energía de transferencia (ET). (Adimensional)

Volúme n de Resina (μ L)	Concentració n (mg/ml)	Interacció n ATKU- MRKU	Interacció n ATKU-F1	Interacció n ATKU-F2	Interacció n ATKU-F3	Interacció n ATKU-F4
2.5	0.0065	0.972	0.477	0.686	0.530	0.751
5	0.0125	1.125	0.568	0.749	0.538	0.516
10	0.025	1.219	1.001	1.226	0.634	0.588
15	0.0375	1.243	1.074	0.956	0.856	0.591
20	0.05	1.191	0.974	0.824	0.744	0.595
25	0.0625	1.240	1.014	0.779	0.731	0.581
30	0.075	1.107	0.995	0.676	0.661	0.673
35	0.0875	0.560	1.079	0.796	0.737	0.472
40	0.1	0.498	1.164	0.632	0.708	0.670

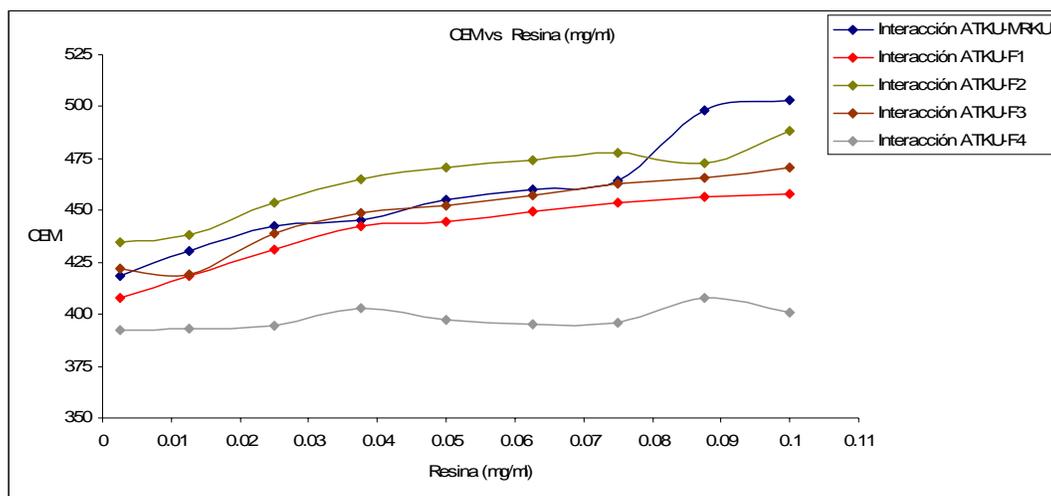


Figura 14. Grafico general de CEM

Para el análisis de CEM nos remitiremos a la figura 14 y tabla 27. En la interacción ATKU-MRKU el centro espectral de masa muestra alteraciones (CM = 418.675 a 503.112 es decir 84.437 unidades de diferencia) conforme se aumenta la concentración de las resinas lo cual nos indica que la polaridad del medio que rodea a los asfaltenos aumentó y éstos permanecerán por más tiempo en solución en presencia del precipitante (en comparación con otras interacciones en estudio cuya diferencia de unidades sea menor) además; si observamos el espectro de IR veremos que los grupos funcionales presentes en la MRKU son aromáticos y polares. Para la interacción ATKU-F1 el centro espectral de masas varía de 407.667 a 458.167 lo que se traduce a una diferencia de 50.5 unidades. Esto nos indica que la polaridad alrededor de los asfaltenos es menor en comparación con la interacción ATKU-MRKU. En relación a los grupos funcionales identificados para la fracción uno nos dice que es más aromática y menos polar de allí que los asfaltenos permanezcan por menos tiempo en solución en presencia del inhibidor natural y el precipitante. Las interacciones ATKU-F2 y ATKU-F3 son muy similares; sus diferencias de CEM son de 53.733 y 48.825 unidades respectivamente lo que nos indica que la polaridad del medio alrededor de los asfaltenos en ambos casos es muy similar al de la ATKU-MRKU, es decir, que tanto el tiempo que permanezcan en solución la fracción de los asfaltenos así como el porcentaje de precipitante empleado para la determinación del ONSET en estos tres casos es muy similar de hecho de acuerdo al estudio de IR, F2 y F3 son fracciones más polares y menos aromáticas en comparación con MRKU, no así

para la interacción de ATKU-F4 que su CEM se mantiene constante mostrando una línea casi horizontal, lo que nos indica que no hay alteraciones en la polaridad del micro-ambiente que rodea a los asfaltenos.

La energía de transferencia se incrementó con la concentración de la fracción de resina respectiva lo cual nos indica que la interacción entre el asfalteno y la resina aumentó. En el caso de la interacción ATKU-MRKU y ATKU-F2, la ET alcanza un máximo a 40 y 30 ppm, respectivamente; para después disminuir a concentraciones mayores. Lo anterior nos indica que hay un máximo de interacción entre los asfaltenos y las resinas mencionadas pero después de cierta concentración, la interacción entre asfaltenos y resinas disminuye. Esto puede deberse a una mayor afinidad entre las resinas y por tanto una mayor interacción entre ellas. En cuanto a la interacción de las fracciones F1 y F3 (ATKU-F1 y ATKU-F3), la ET alcanza un plateau a partir de 40 ppm, lo que indica que los asfaltenos están saturados por las respectivas resinas. La interacción ATKU-F1 muestra un incremento de la ET a partir de 90 ppm lo que indica posiblemente la formación de una multicapa de resinas alrededor de los asfaltenos (ver figura 15).

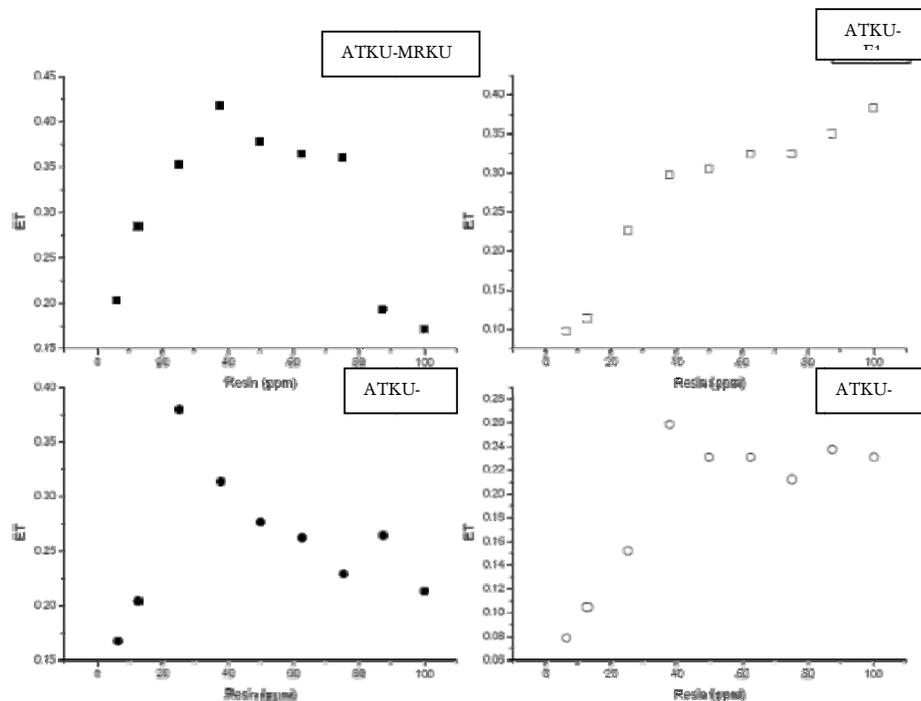


Figura 15. Energía de transferencia (ET) de la interacción entre asfaltenos y MRKU del crudo KU [ATKU] = 80ppm

Efecto de la adición de fracciones de la MRKU en la agregación de asfaltenos por la adición de n-heptano.

El n-heptano es un conocido precipitante de asfaltenos y se utilizó en este estudio para conocer el efecto de la adición de fracciones de resinas en su agregación. Se determinó el efecto del incremento de la proporción de n-heptano en el espectro de UV-Vis de la mezcla asfaleno-resina a $\lambda = 700 \text{ nm}$ (figura 16). Lo anterior nos permitirá conocer el inicio de agregación de los asfaltenos (Ver la parte VII del capítulo de metodología). En el caso de la solución de asfaltenos (800 ppm) en tolueno, se observó una disminución paulatina de la absorbancia hasta una proporción de 50% de n-heptano para una concentración de resina de 94 ppm. Tal comportamiento obedece a un efecto solvocrómico inducido por la presencia de n-heptano en la solución de asfaltenos y que se relaciona con la agregación de los mismos. La gráfica de absorbancia contra la proporción de n-heptano en solución no muestra de manera clara el inicio de agregación de los asfaltenos. Por lo que se decidió efectuar la segunda derivada sobre los datos para de esta manera identificar con mayor claridad el inicio de la agregación.

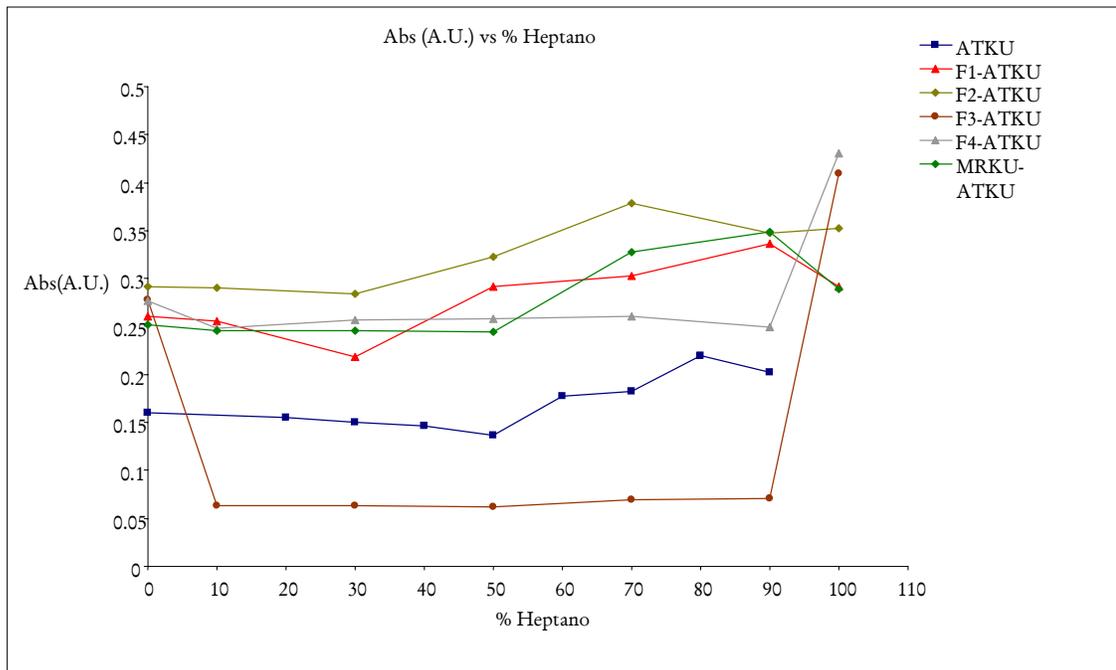


Figura 16. Efecto del incremento de la relación n-heptano/tolueno sobre la absorbancia de asfaltenos y resinas de crudo KU.

Las gráficas de la 2ª derivada de la absorbancia frente al incremento de la proporción de n-heptano en soluciones de asfaltenos y resinas de crudo KU se muestran en la figura 17. En este caso, el análisis matemático permitió observar con mayor claridad los cambios de solubilidad de los asfaltenos debidos al incremento del n-heptano en el cual no son solubles. En el caso de los asfaltenos (ATKU), la absorbancia alcanzó un mínimo a 50% de n-heptano (figura 16) y que corresponde al máximo en la gráfica de la 2ª derivada.

Lo anterior se relaciona con el inicio de la agregación (del ATKU) hasta 90% de heptano (figura 17). Posteriormente se observó un aumento de la 2ª derivada debido a la formación de agregados de asfaltenos de mayor tamaño que dispersan la luz y provocan la disminución de la intensidad (a partir de 90% de n-heptano).

Los asfaltenos en presencia de las fracciones de resina F1, F2 (ATKU-F1, ATKU-F2) y luego MRKU (ATKU-MRKU) muestran un inicio de agregación a 30 % heptano para las dos primeras y de 50 % heptano para la última (figura 16).

Las resinas F1 y F2 provocaron que los asfaltenos inicien su agregación a una menor cantidad de n-heptano y que pueda explicarse por una menor afinidad entre ellos.

La ET obtenida para la resina F2 muestra efectivamente una disminución de la interacción con asfaltenos y que supone una mayor interacción resina-resina que resina-asfalteno (figura 15). En este caso, se observó la formación de agregados que dispersan la luz a 70% n-heptano contra 90% n-heptano en el caso de los asfaltenos sin presencia de resina (figura 17). En el caso de la resina F1, si bien se alcanzó una saturación de los asfaltenos a 94 ppm de resina por la curva de ET, es posible que los agregados asfalteno-resina interactúen entre sí y se asocien. Sin embargo, no se observó en este caso la formación de agregados que dispersen la luz (figura 15). Por otro lado, las resinas F3 y F4 (ATKU-F3, ATKU-F4 de la figura 17) provocaron un efecto distinto a las resinas mencionadas anteriormente. En efecto, se observa una disminución de la 2ª derivada hasta 50% heptano para posteriormente aumentar a mayor proporción el disolvente precipitante. En este caso no se observa el inicio de la precipitación y se cree que estas resinas tienen un efecto estabilizante sobre la agregación de asfaltenos en la solución n-heptano/tolueno ya que el inicio de la agregación se desplaza a una mayor proporción de n-heptano. Aquí sólo se cuenta con la ET para la resina F3 (AT-F3 de la figura 15) que nos indica que los asfaltenos están saturados por la misma a 94 ppm.

En la naturaleza polar de las resinas F3 y F4 puede estar el origen de la mayor estabilidad en la agregación de asfaltenos cuando se comparan con las resinas F1, F2 y MRKU que son de naturaleza menos polar.

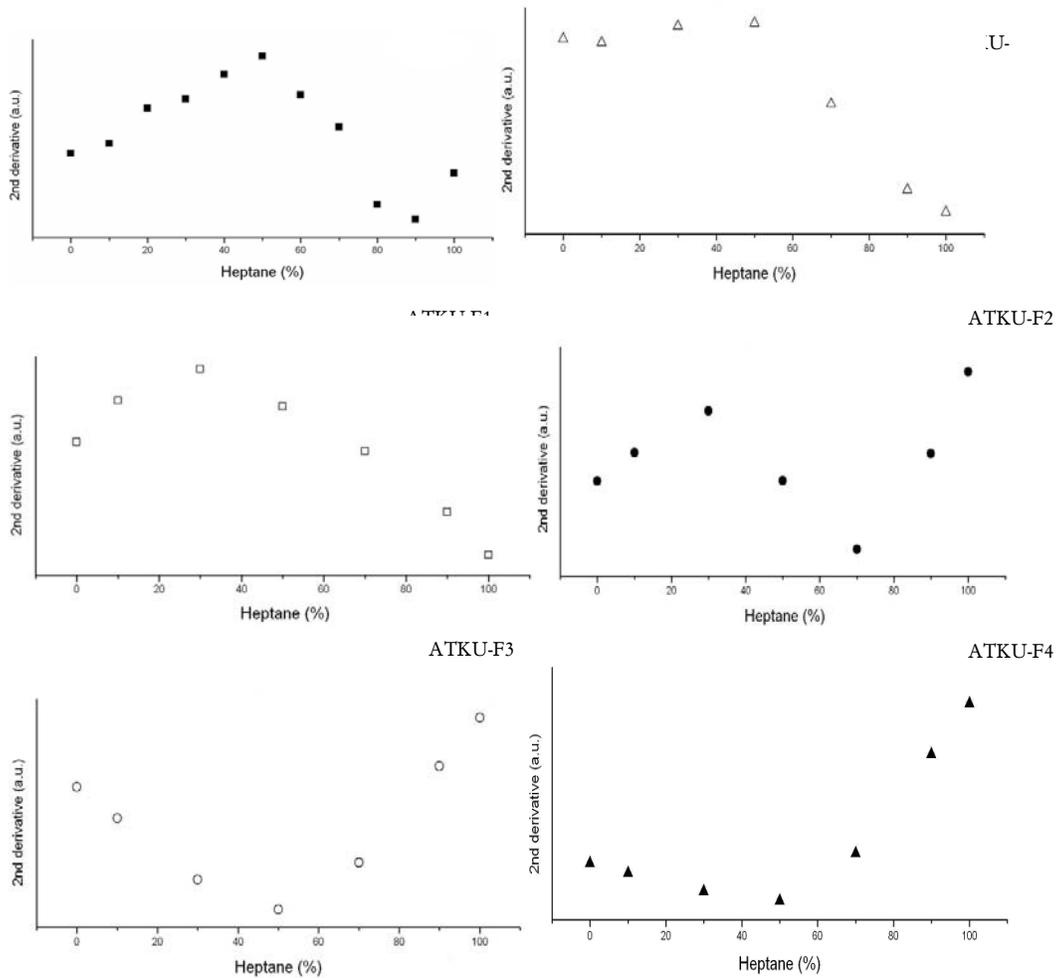


Figura 17. Inicio de la agregación de los asfaltenos. Efecto del incremento de la relación heptano/tolueno sobre la segunda derivada de la absorbancia de asfaltenos y resinas de crudo KU.

CONCLUSIONES

- ❖ Se implementó y optimizó un método de separación de asfaltenos y maltenos (estos últimos contienen las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas totales) provenientes del crudo KU.
- ❖ Se obtuvieron las mezclas de HC's saturados-HC's aromáticos y resinas-HC's aromáticos, a partir del crudo desasfaltado KU (maltenos), por cromatografía en columna abierta empleando como fase móvil n-heptano y tolueno/metanol (30%/70%) respectivamente, se determinó el peso molecular promedio por GPC.
- ❖ La fracción correspondiente a los asfaltenos presenta un tiempo de retención menor (8.181 min.) en relación a la mezcla de resinas e HC's aromáticos (9.283 min.) en GPC lo que indica que la fracción además de tener menor afinidad por la fase sólida, el tamaño de las moléculas es mayor, aunque no considerablemente en comparación con la mezcla. La diferencia de tiempos de retención es de 1.102 min
- ❖ Las resinas del crudo mexicano KU se fraccionaron por HPLC con columna preparativa obteniendo cuatro fracciones, la más abundante fue la fracción 2 (de menor a mayor polaridad) que eluye con la mezcla diclorometano + acetona y que representa un 33% de la resina total, en menor proporción la fracción 4 que eluye con acetona y representa el 6% de la resina total.
- ❖ El método de fraccionamiento por HPLC de la resina total permite obtener fracciones con distintas propiedades químicas.
- ❖ De acuerdo al análisis de espectroscopía de infrarrojo realizado a las 4 fracciones obtenidas y a la resina total, se encuentran grupos funcionales tales como; aminas, cetonas, metilos, metilenos, aromáticos, y éteres característicos de las resinas.
- ❖ La mezcla MRKU y sus fracciones 1,2 y 3 obtenidas por HPLC son fluorescentes lo que permite estudiar su interacción con los asfaltenos usando el espectro de fluorescencia de emisión.

- ❖ La fracción 4 no es fluorescente, pues no se observa cambio alguno en los espectros fluorescentes de emisión y el cálculo de transferencia de energía (ET) así como el de centro espectral de masas (CEM) nos arroja un resultado considerablemente constante lo cual indica que no interactúa de forma óptima con los asfaltenos además de que no modifica la polaridad del micro-ambiente de éstos. Con lo anterior, la técnica de fluorescencia no es aplicable para el estudio de la interacción F4-ATKU.
- ❖ De acuerdo al CEM, la polaridad del micro-ambiente que rodea a los asfaltenos en las interacciones ATKU-MRKU, ATKU-F1, ATKU-F2, ATKU-F3 se ve modificada, lo cual es notorio en los cambios de valor de esta variable.
- ❖ La ET se incrementa con la concentración de la fracción de resina lo cual nos indica que la interacción entre el asfalteno y la resina aumenta. Con lo anterior, la ET en las interacciones ATKU-MRKU y ATKU-F2 indica que hay una mayor afinidad entre las resinas presentes en las mezclas respectivas y por tanto una mayor interacción entre ellas lo cual limita la estabilidad de los asfaltenos a la agregación. En las fracciones F1 y F3 (ATKU-F1 y ATKU-F3), la ET muestra que los asfaltenos están saturados por las respectivas resinas.
- ❖ Los ATKU mostraron un inicio de precipitación a 50 % de n-heptano en ausencia de resinas.
- ❖ Con relación a las cuatro fracciones obtenidas de la MRKU se puede concluir que; para la fracción 1 y 2 el inicio de precipitación de los asfaltenos se observó a una menor proporción de n-heptano con respecto a los asfaltenos en ausencia de resina. Estas resinas no estabilizan adecuadamente a los asfaltenos y puede deberse a su naturaleza no polar con respecto a los asfaltenos. Las fracciones 3 y 4 muestran un efecto estabilizador de la agregación de los asfaltenos en un intervalo de 0-100% heptano. Lo anterior se puede deber al carácter más polar de éstas fracciones de resina en relación a la fracción 1 y 2.

 BIBLIOGRAFÍA

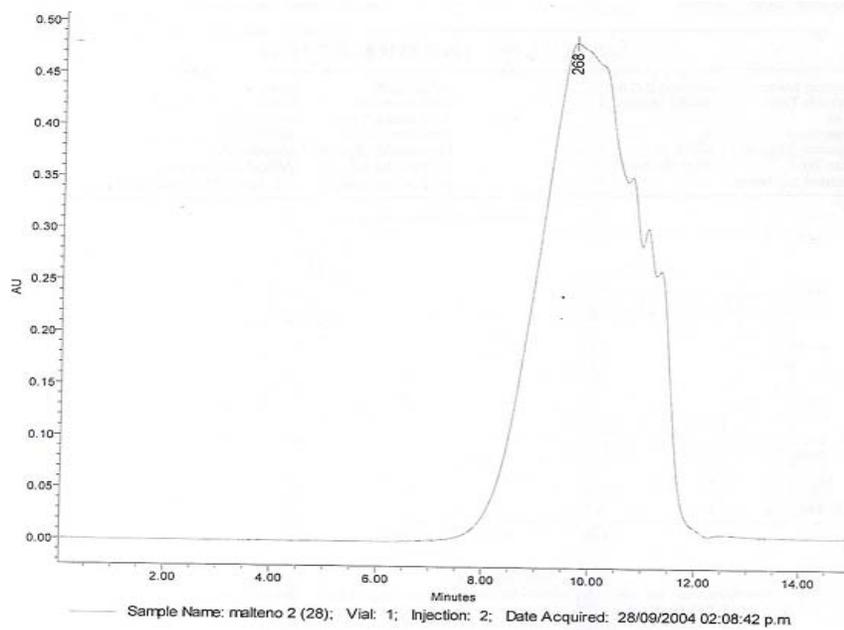
1. Aburto J., Le-Borgne S. Selective Adsorption of Dibenzothiophene Sulfone by an Imprinted and Stimuli-Responsive Chitosan Hydrogel. *Macromolecules*. 2004; 37 (8): 2938-2943.
2. Alayón Mario. Asfaltenos Ocurrencia y Floculación. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Ministerio de Ciencia y Tecnología (PPGEA-FONACIT). Mérida-Venezuela 2004.
3. Andersen, S.I. Concentration Effects in HPLC -SEC Analysis of Petroleum Asphaltenes. *J. Liquid Chromatography*, 15 p. 4065, 1994.
4. Andersen SI., Speight JG. Petroleum Resins: Separation, Character, and role in Petroleum. *Petroleum Science and Technology*. 2001; 19 (1&2): 1-34.
5. Arteaga-Larios F., Consultchi A., Pérez E. Dispersant Adsorption during Asphaltene Aggregation Studied by Fluorescent Resonance Energy Transfer (FRET). *Energy & Fuels*. 2004.
6. Berlman, B.I., Ed. Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds; Academia Press: New Cork 1973.
7. Bouquet M., Bailleul A. Routine method for quantitative ¹³C n.m.r. spectra editing and providing structural patterns. Application to every kind of petroleum fractions including residues and asphaltenes. *Fuel*. 1986; 65: 1240-1246.
8. Buenrostro-González E. Caracterización y modelamiento termodinámico de la precipitación de asfaltenos. Tesis de doctorado. México, UNAM, Facultad de Química 2002.
9. Buenrostro-González E.; Espinosa-Peña, M. Lira-Galeana, C. Characterization of Asphaltenes and Resins from Problematic Mexican Crude Oils. *Pet. Sci & Technol*, 21, p.44 (2001)
10. Carbognani L. H-Bonding. Effects on the Insolubilization of polar Hydrocarbon and Asphaltenes. *Am. Chem. Soc. Prep., Div. Pet. Chem.* 2004; 49 (3): 257-260
11. Carbognani L. Choosing the Appropriate Solvent Mixture for Removal of Asphaltenic Deposits Within oil Production Strings. *Am. Chem. Soc. Prep., Div. Pet. Chem.* 2004; 49 (3): 267-271.
12. García-Hernandez, F. Estudio sobre el control de la Depositación Orgánica en Pozos del Area Cretacica Chiapas-Tabasco. Ingeniería Petrolera, Julio 1989.
13. García-Maetines, J.A.; Buenrostro-González, E. y Lira-Galeana, C. Determination of Molecular Structure os Asphaltenes from Stable and Instable Mexican Crude Oils.

- Presentado en el AIChE, Spring Meeting 1st Internacional Symposium on Characterization of Petroleum Macromolecules I, New Orleans, Marzo 11, (2002).
14. Gawel I., Baginska K. Characterization of deposits collected from residue Hidrotreatment Installation. Am. Chem. Soc. Prep., Div. Pet. Chem. 2004; 49 (3): 265-267.
 15. Goual L., Firoozabadi A. Effect of Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids. AIChE Journal. 2004; 50 (2): 470-479.
 16. Guo X., Adamson DJ., Tinsley J., Pethica BA., Huang JS. Prud'homme RK. Synthesis of Poly(ethylene-butene) Random Copolymers with Hydroxylic Grafts and Effect of polar groups on deposition of wax and Asphaltenes from crude oil. Am. Chem. Soc. Prep., Div. Pet. Chem. 2004; 49 (3): 272-273.
 17. Harris C. Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. Editorial Reverte. 2^a edición; 2001:517-520, 693-725.
 18. Horvath-Szabo G., Masliyah JH., Czarnecki. A Novel. Photometric Technique to Detect the Onset of Asphaltene Precipitation at Low Concentrations: the Effect of Maltenes and Water. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2004; 82: 1089-1095.
 19. Islas-Flores Carlos A., et al. Comparison between open column chromatography and HPLC SARA fractionations. Branch of Molecular Engineering Research, Mexican Institute of Petroleum 2000.
 20. Kaminsky R., Radke CJ. Water Films Asphaltenes, and Wettability Alteration. Society of Petroleum Engineers. 1998; 38: 13-19.
 21. Koots, J.A. y Speight, J.C. Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes. Fuel, 54, p. 179 (1975).
 22. León O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Espidel J., Acevedo S. The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltenes Flocculation. Energy & Fuels. 2001; 15 (5): 1028-1032.
 23. Lima González Pedro A. Caracterización de Fracciones de Petróleo de sus propiedades termodinámicas. UNAM. FES Zaragoza, Ingeniero Químico. Pág. 1,2,3,7-26 y 41-57.
 24. Marques LCC., Monteiro JB., Gonzalez G. Asphaltenes Flocculation in Light Crude Oils: A Chemical Approach to the Problem. Petrobras SA. 1995; 73: 1-8.
 25. Murgich, J.; Rodríguez, J. y Aray, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. Energy & Fuels, 10, p. 68, (1996).
 26. Nellensteyn, F.J. The Colloidal Structure of Bitumens. The Science of Petroleum, Oxford University Press, 4, p. 2760, (1938).

27. Pfeiffer, J.P. y Saal, R.N.J. Asphaltic Bitumen as Colloid System. Presented at the Sixteen Colloid Symposium, Stanford University, California, July 6-8, p. 139 (1939).
28. Pietraru GM., Cramb DT. Changes in Asphaltene Microenvironments Evidenced by Fluorescence Solvatochromism. *Lanmuir*. 2003; 19 (4): 1026-1035.
29. Quattrocchi, O.A.; Abelaira de Andrizzi, S.I. y Laba, R.F. Introducción al HPLC: Aplicación y Práctica. Editado por Cromatografía Merck, Buenos Aires, 1992.
30. Riveros L., Jaimes B., Ranaudo MA., Castillo J., Chirinos J. Determination of Asphaltene and Resin Content in Venezuelan Crude Oils by Using Fluorescence Spectroscopy and Partial Least Squares Regression. *Energy & Fuels*. 2004;63:32-39.
31. Rogel E. Study of the Effect of Resins on Asphaltene Aggregation using a Molecular Thermodynamic Approach. *Am. Chem. Soc. Prep., Div. Pet. Chem.* 2004; 49 (3): 261-264.
32. Salager, J. et al, *Energy & Fuels* 1999, 13, 309-314.
33. Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker, Inc. New York, 1999.
34. Suzuki, T.; Itoh, Y.; Takegami, Y. y Watanabe, Y. Chemical Structure of Tar-sand bitumens by ^{13}C and ^1H R.M.N. Spectroscopy Methods. *Fuel*, 61, p. 402, (1982).
35. Tejeda Flores P. Análisis de un modelamiento termodinámico micelar para la depositación de asfaltenos. Tesis Maestría, México, UNAM. Facultad de Ingeniería, 1997.
36. Yen, T.F. The Colloidal Aspect of a Macrostructure of Petroleum Asphalt. *Fuel Sci & Tech. Int*, 10 (4-6), p 723, (1992).
37. Zendejas García Marcelo R. Determinación de proteína y cuantificación de aminoácidos proteínicos libres y raros por HPLC en cuatro estados de maduración en el fruto Eritrina americana. Facultad de Química UNAM. Licenciatura de Químico en alimentos. México 1996. p. 7-40.

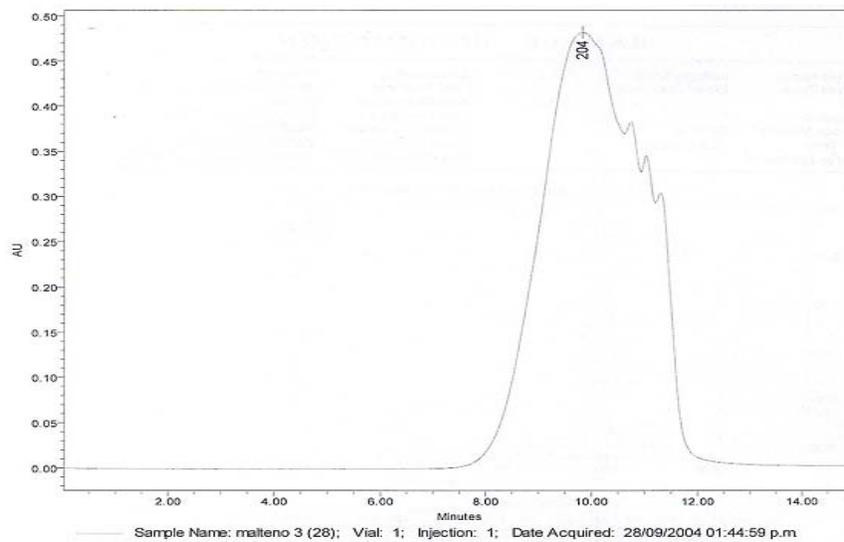
 ANEXOS

ANEXO. A. CROMATOGRAMAS DE GPC Y ESPECTROS DE IR.



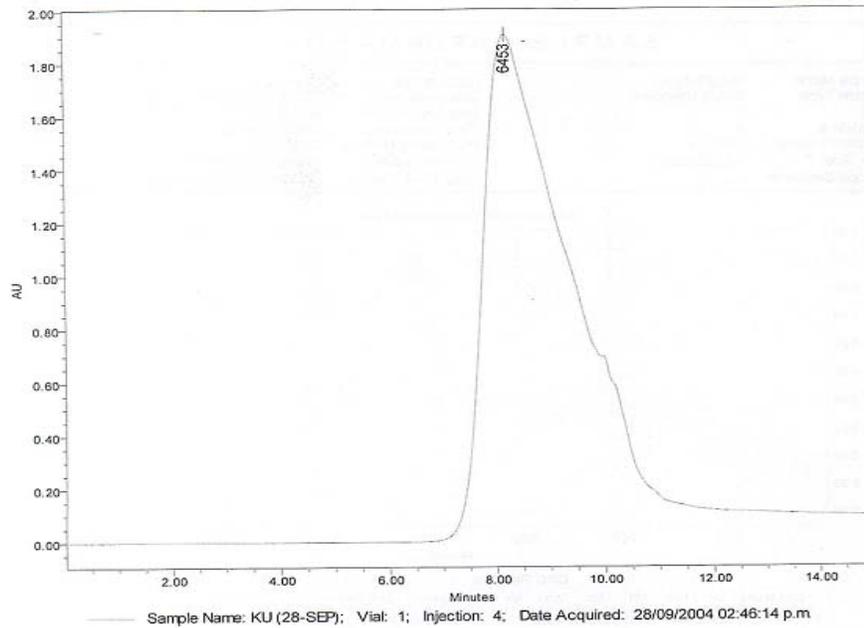
GPC Standards			
Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1 maltene 2 (28)	288	9.659	62798665

Cromatograma GPC 1. Lote 1 de los maltenos del crudo KU



GPC Standards			
Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1 maltene 3 (28)	204	9.829	63107207

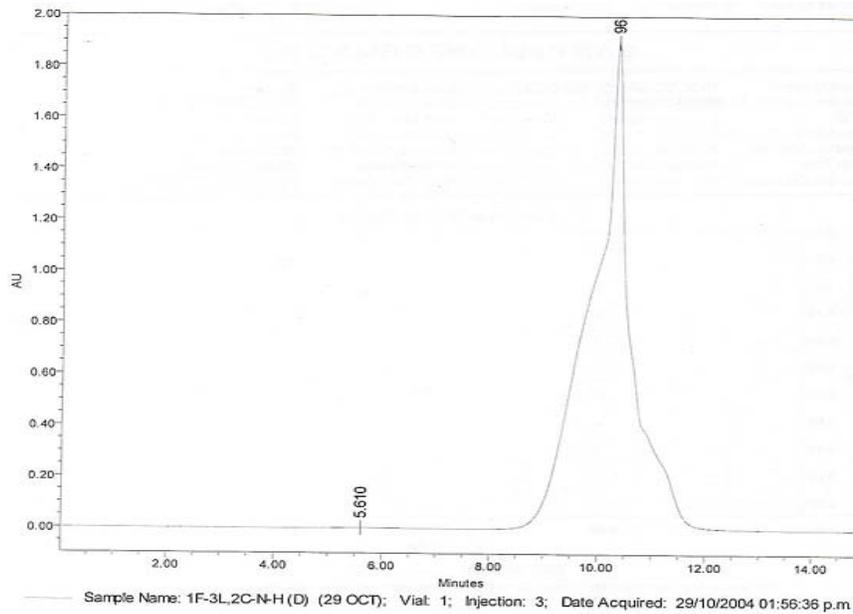
Cromatograma GPC 2. Lote 2 de los maltenos del crudo KU



GPC Standards

	Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1	KU (28-SEP)	6453	8.181	203016826

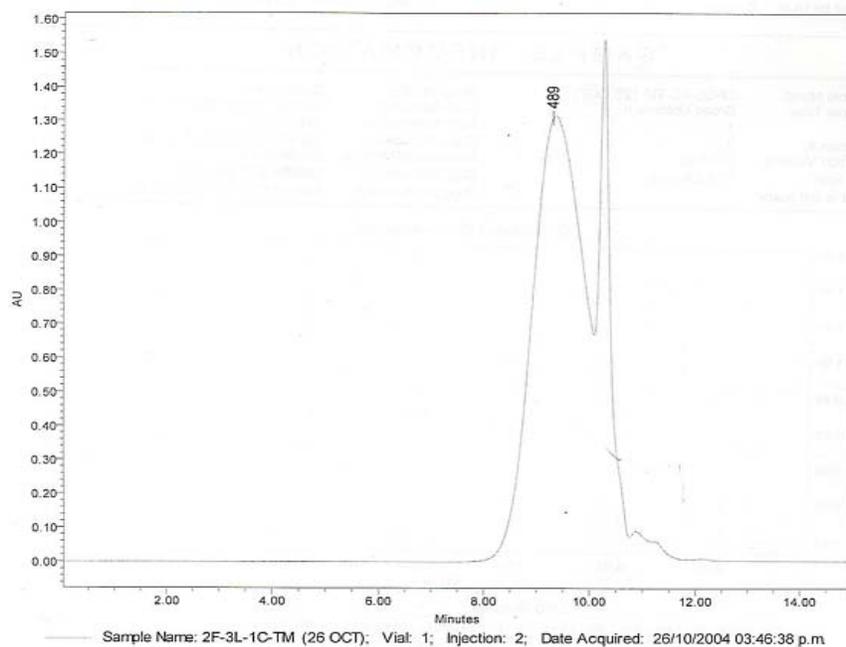
Cromatograma GPC 3. Asfaltenos totales del crudo KU (ATKU)



GPC Standards

	Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1	1F-3L,2C-N-H (D) (29 OCT)		5.610	139946
2	1F-3L,2C-N-H (D) (29 OCT)	96	10.303	97800639

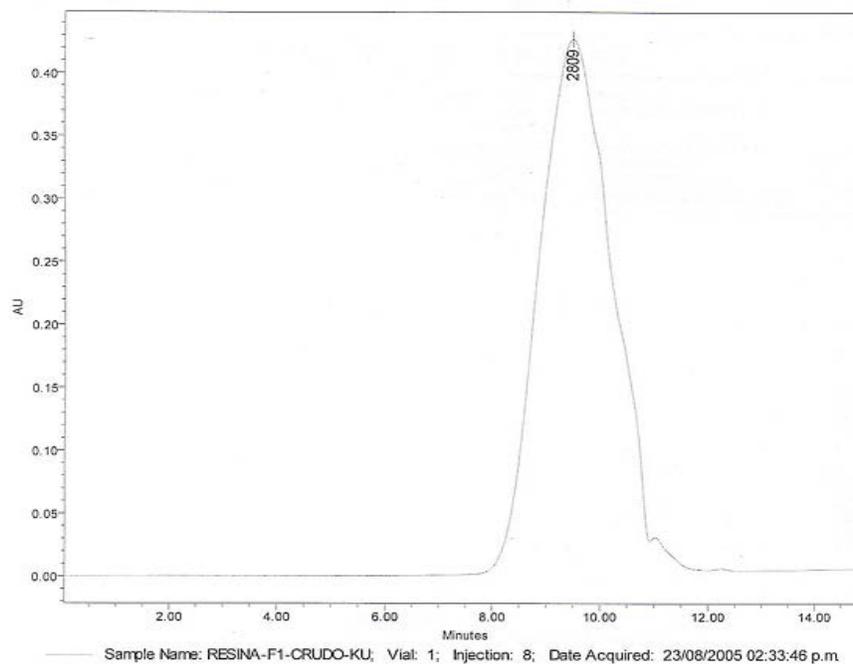
Cromatograma GPC 4. Mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos del crudo KU.



GPC Standards

	Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1	2F-3L-1C-TM (26 OCT)	489	9.283	47366220

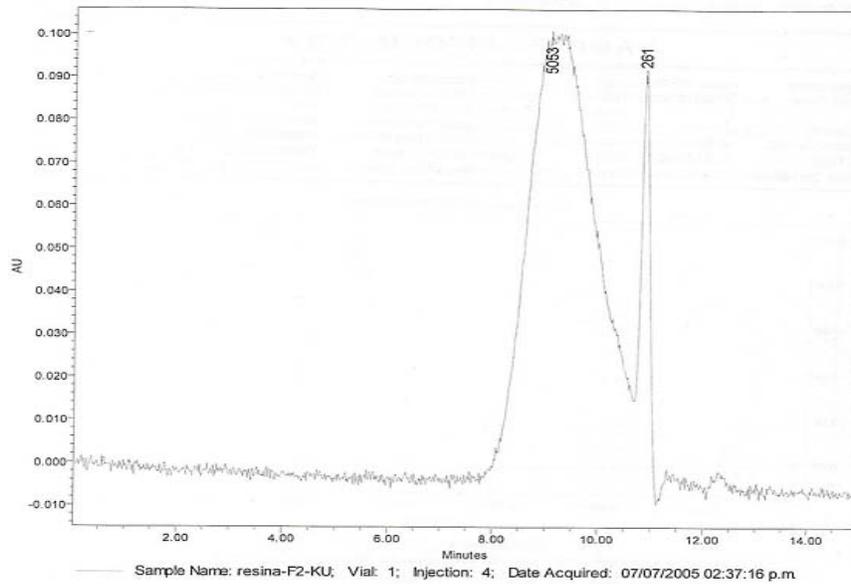
Cromatograma GPC 5. Mezcla de resinas e hidrocarburos aromáticos del crudo KU.
(MRKU)



GPC Standards

	Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1	RESINA-F1-CRUDO-KU	2809	9.471	36920799

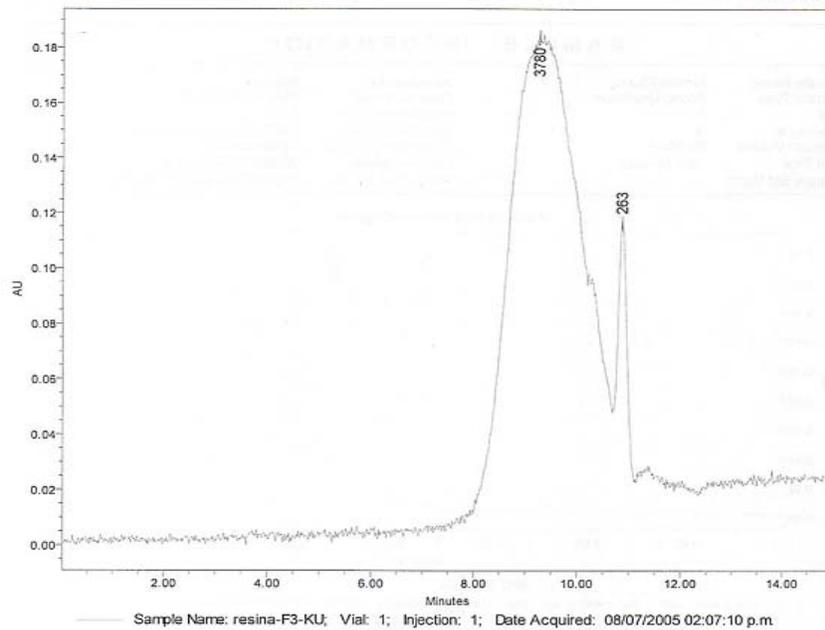
Cromatograma GPC 6. Fracción 1 de MRKU obtenida por HPLC



GPC Standards

	Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1	resina-F2-KU	5053	9.076	7842849
2	resina-F2-KU	261	10.877	844957

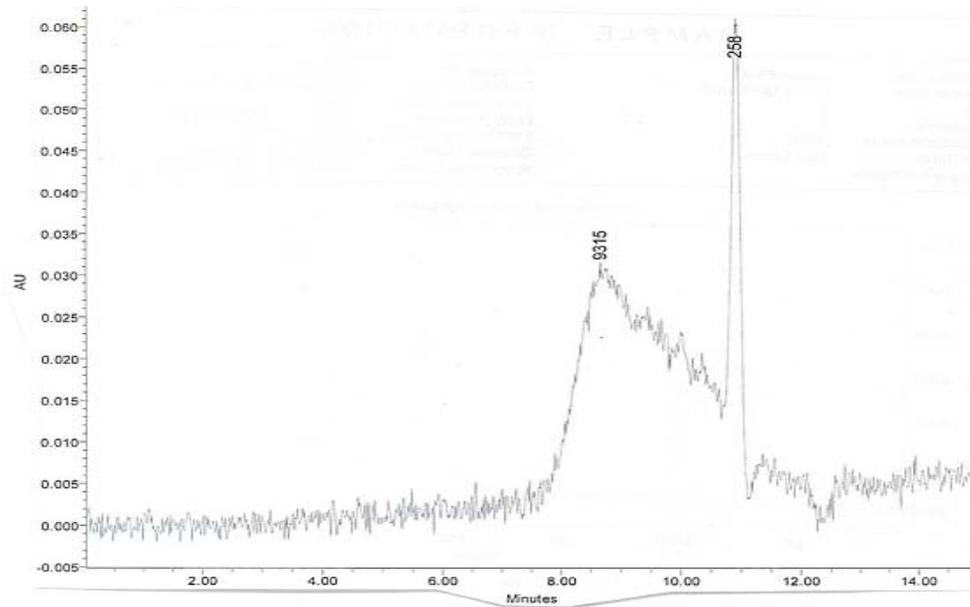
Cromatograma GPC 7. Fracción 2 de MRKU obtenida por HPLC



GPC Standards

	Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1	resina-F3-KU	3780	9.274	12821748
2	resina-F3-KU	263	10.873	805185

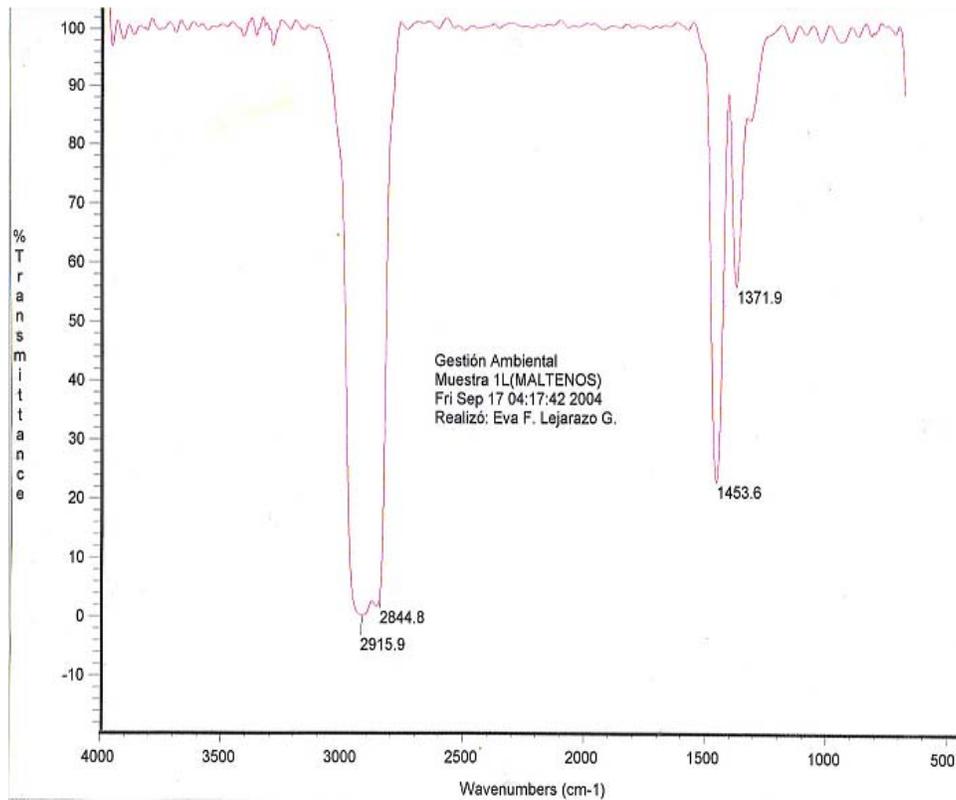
Cromatograma GPC 8. Fracción 3 de MRKU obtenida por HPLC



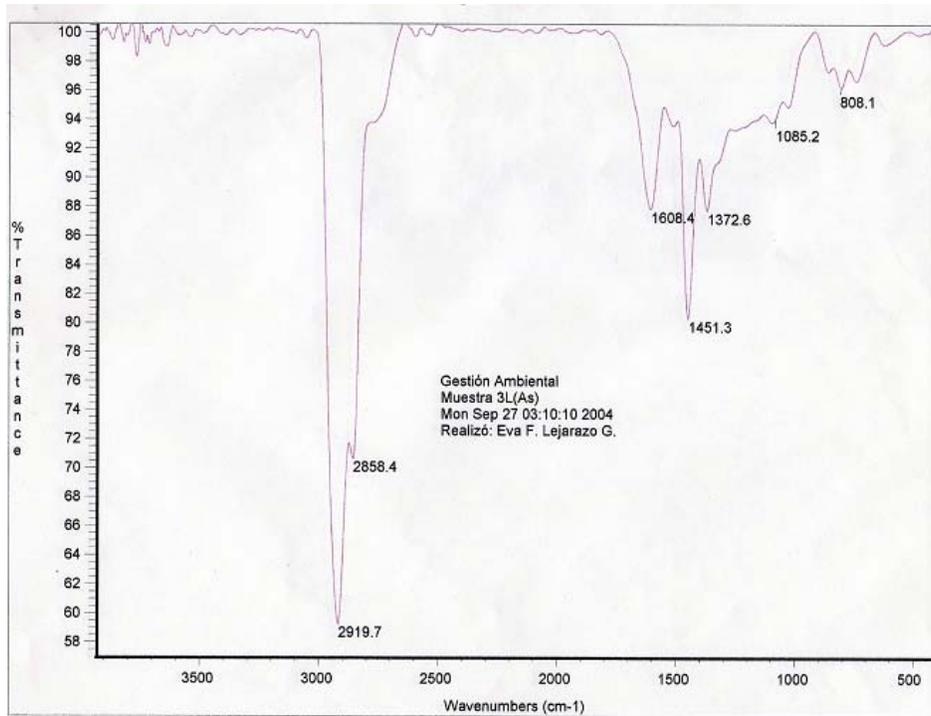
GPC Standards

	Sample Name	Molecular Weight	RT	Area
1	resina-F4-KU	9315	8.642	2244194
2	resina-F4-KU	258	10.883	535527

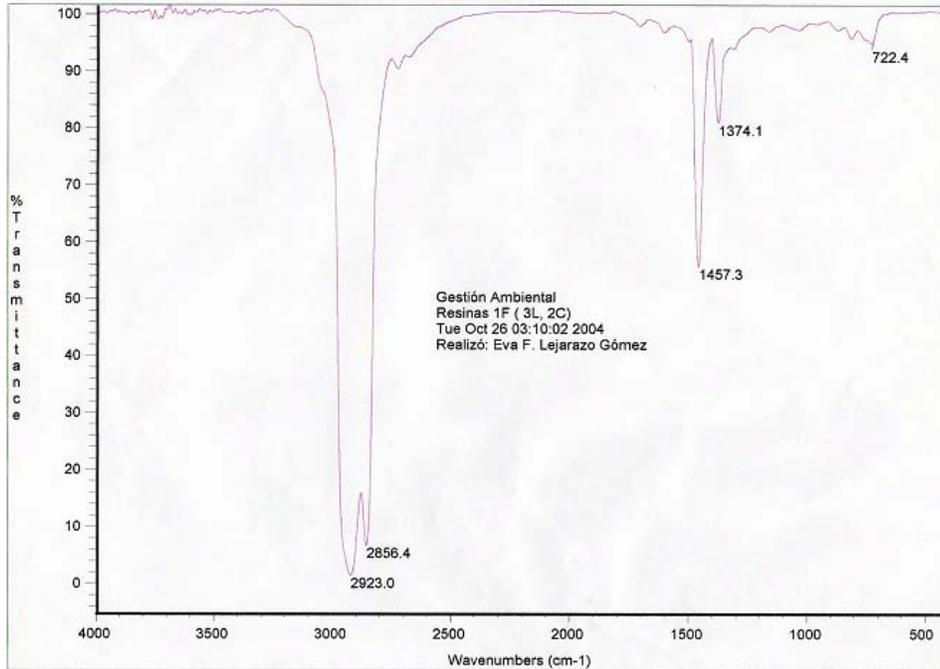
Cromatograma GPC 9. Fracción 4 de MRKU obtenida por HPLC



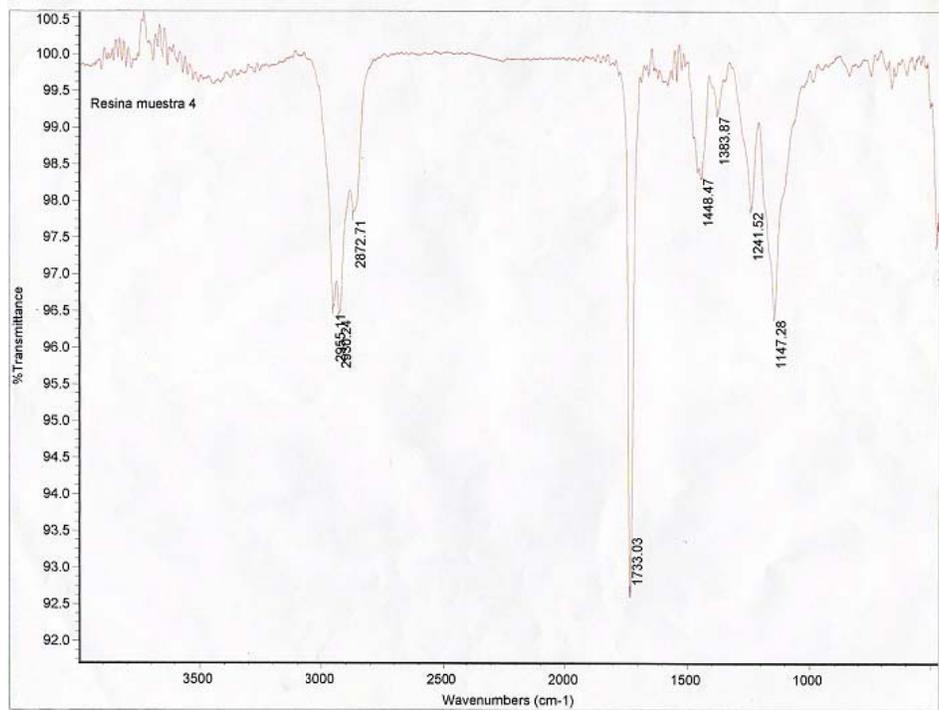
Espectro 1 de IR. Maltenos del crudo KU



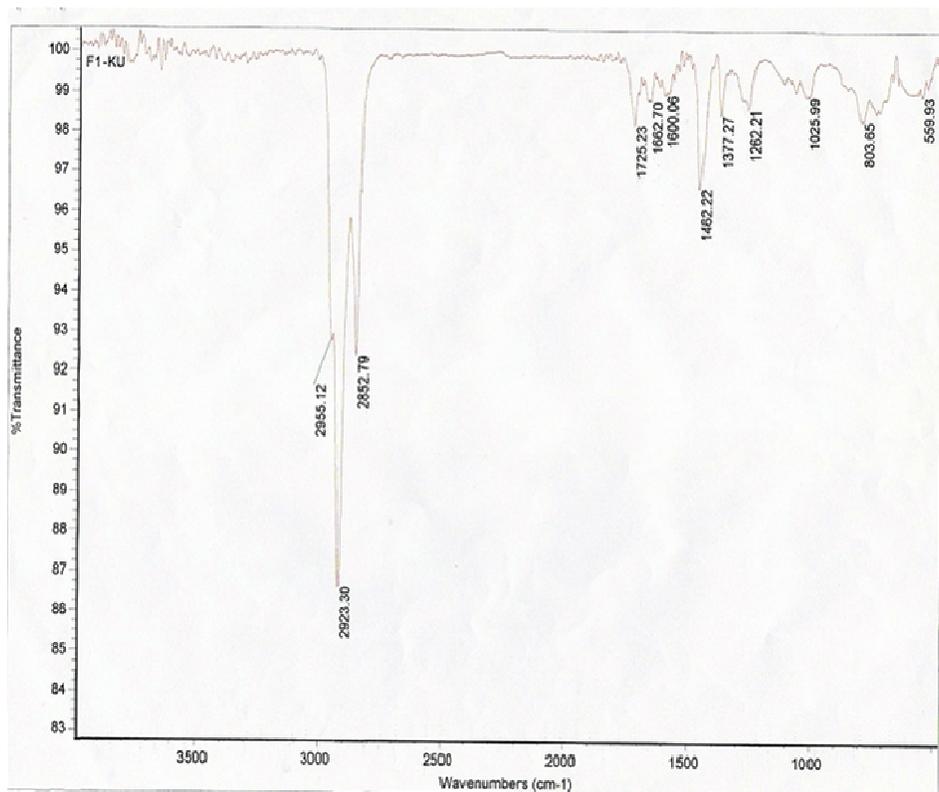
Espectro 2 de IR. Asfaltenos del crudo KU (ATKU)



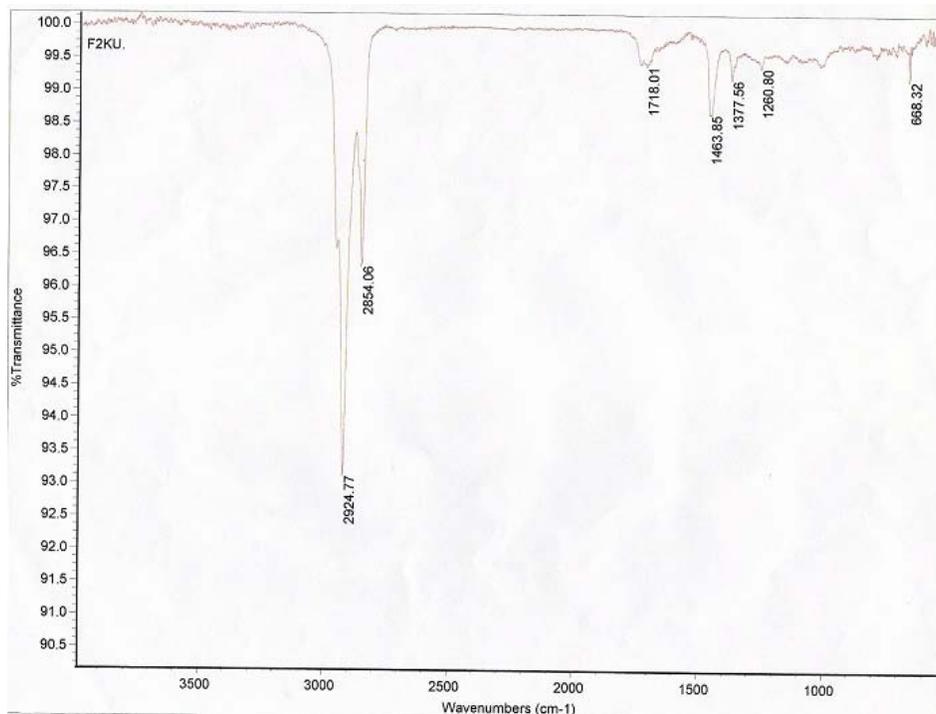
Espectro 3 de IR. Mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos del crudo KU



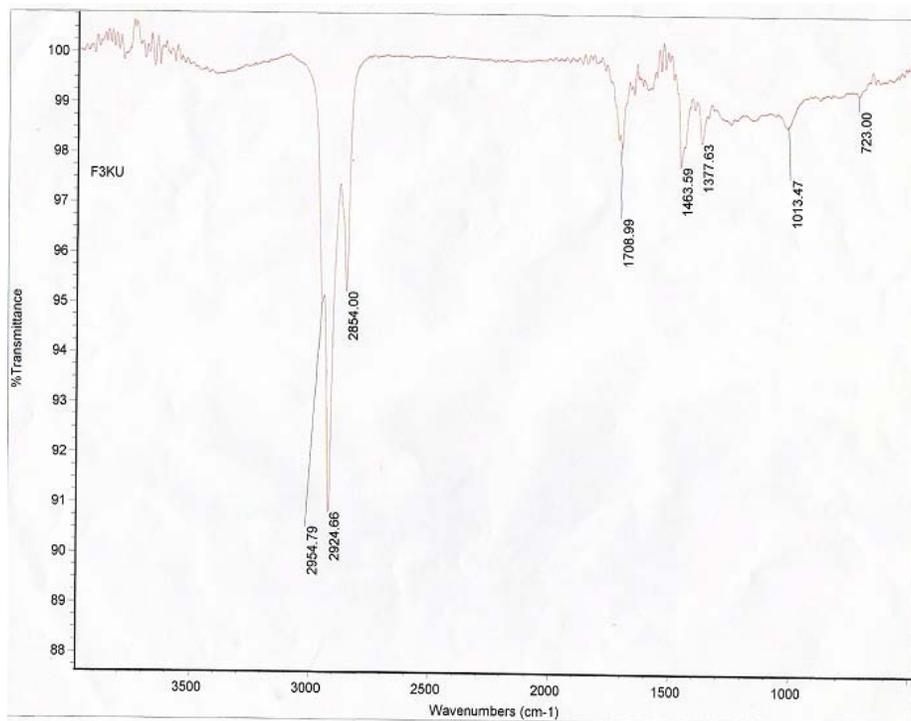
Espectro 4 de IR. MRKU



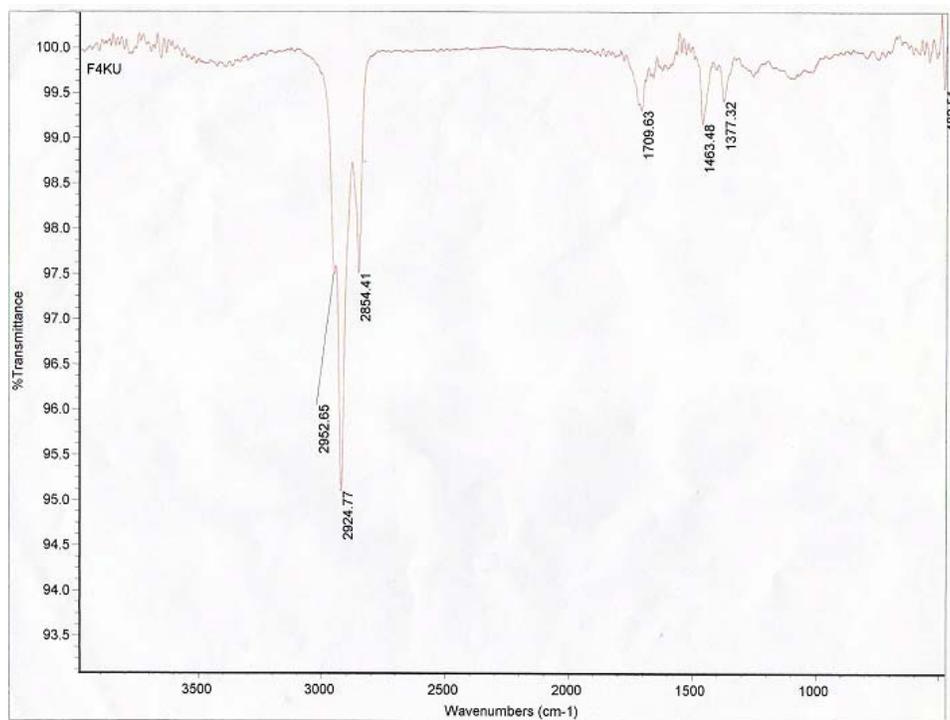
Espectro 5 de IR. Fracción 1 obtenida por HPLC de la MRKU



Espectro 6 de IR. Fracción 2 obtenida por HPLC de la MRKU



Espectro 7. de IR. Fracción 3 obtenida por HPLC de la MRKU



Espectro 8 de IR. Fracción 4 obtenida por HPLC de la MRKU

ANEXO B

FUNDAMENTOS TEORICOS DE LAS TÉCNICAS DE
CARACTERIZACIÓN

1. **Espectroscopia infrarroja (EIR)**⁸. Los estados excitados en las moléculas se producen por la absorción de energía electromagnética de diferentes longitudes de onda. La radiación infrarroja pertenece a energías relacionadas con las vibraciones moleculares. Al introducir una muestra en un espectrofotómetro infrarrojo y exponerla a longitudes de onda de radiación infrarroja continuamente cambiantes (entre 2.5×10^{-3} nm y 10^5 nm o 4000 cm^{-1} a 100 cm^{-1}) absorberá luz cuando la radiación incidente corresponda a la energía de una vibración molecular concreta. Los espectrofotómetros típicos de infrarrojo cubren las regiones de tensión y deformación molecular. La absorción de la radiación se registra y se obtiene, por tanto, un espectro de infrarrojo. Respecto a los instrumentos modernos, éstos registran la absorción de energía en función de las frecuencias decrecientes (energía decreciente), de izquierda a derecha, de ésta manera una unidad relacionada con la frecuencia y que se denomina número de onda se emplea usualmente y se expresa en centímetros elevados a la potencia menos uno (cm^{-1}). La longitud de onda, que aumenta de izquierda a derecha se registra como micras (μ) (Nakanishi, 1972; Pine et al. 1980).

En una molécula los átomos vibran de acuerdo a niveles de energía cuantizados y específicos. De ésta manera en la espectroscopia infrarroja son solo seis los modos de vibración de interés:

- I. Dos de tensión: simétrica y asimétrica
- II. Cuatro de deformación: flexión en el plano, oscilación en el plano, balanceo fuera del plano y torsión fuera del plano.

La radiación infrarroja con números de onda incluidos entre 4000 y 1200 cm^{-1} corresponde a energías de vibraciones de tensión de moléculas orgánicas. Es importante mencionar que ésta parte del espectro de infrarrojo es de particular utilidad para detectar la presencia de grupos funcionales. La región perteneciente a frecuencias inferiores de 1600 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo muestra una cifra abundante de bandas. Existen numerosas bandas o señales que corresponden a deformaciones moleculares, así como combinaciones y sobretonos, esto además de vibraciones de tensión característica de algunos enlaces sencillos. Es ambicioso pretender hacer una interpretación completa de un espectro de infrarrojo ya que existen demasiadas bandas presentes, sin embargo las bandas son características de cada compuesto por lo que a ésta parte del espectro se le llama región de la huella dactilar.

Los espectros infrarrojos se pueden obtener de tres formas:

- I. Sólidas; en pastillas donde se mezcla KBr con la muestra.
- II. Líquidas; en soluciones.
- III. Gaseosas.

2. Cromatografía de exclusión molecular ⁸. Esta técnica, denominada también **cromatografía de filtración por gel** o de **permeación en gel**, separa moléculas por su tamaño, las moléculas grandes pasan más rápidamente que las pequeñas. A diferencia de otros tipos de cromatografía, no hay una interacción atractiva entre la fase estacionaria y el soluto en el caso ideal de una exclusión molecular. En principio, la fase móvil líquida o gaseosa pasa a través del gel poroso. Los poros son bastantes pequeños para excluir a los solutos grandes pero no así los pequeños. Las moléculas grandes pasan de largo sin introducirse en los poros. Las moléculas pequeñas tardan más tiempo en pasar a través de la columna porque penetran dentro del gel y por lo tanto deben requerir mayor cantidad de fase móvil antes de abandonar la columna.

La filtración por gel se usa principalmente para separar moléculas de pesos moleculares significativamente distintos. Para cada una de las fases estacionarias, existe un intervalo dentro del cual se da una relación logarítmica entre el peso molecular y el volumen de elusión, es decir, se puede estimar el peso molecular de una sustancia comparando su volumen de elusión con el de estándares. Sin embargo se debe cuidar la interpretación de resultados ya que las moléculas con el mismo peso molecular, pero de diferente forma, presentan características distintas de elusión.

Una columna para CET (cromatografía de exclusión de tamaño) está rellena de un material polimérico que tiene un alto grado de entrecruzamiento y con gran cantidad de poros de distintos tamaños. La muestra es trasladada a través de la columna mediante una fase móvil. La clasificación por tamaño se lleva cabo gracias al repetido intercambio de moléculas de soluto entre la fase móvil y el líquido detenido dentro de los poros del empaque. El intervalo de tamaños de poro determina las características de separación de la columna. Dependiendo de la tendencia de las moléculas a preferir el disolvente atrapado dentro de los poros, éstas viajarán a lo largo de la columna a distinta velocidad. Las moléculas más pequeñas que pueden entrar a casi todos los poros del empaque prefieren permanecer en éstos, por lo que viajarán remisamente y eluirán hasta el final; las moléculas de tamaño intermedio ingresan a algunos

poros y migran a través de la columna tan rápido como su tamaño les permite, es decir, según la profundidad de penetración en los poros, separándose de acuerdo a su tamaño efectivo en solución (permeación selectiva); y las moléculas más grandes al no poder entrar a los poros más pequeños son excluidas y viajan entre ellos a mayor velocidad a través del volumen muerto de columna impulsadas por la fase móvil de manera que eluirán en el menor tiempo.

La muestra dispersa que sale de la columna es identificada mediante un medidor de índice de refracción o un detector ultravioleta, los cuales presentan una respuesta de la concentración en función del tiempo o volumen de retención. Los perfiles de elusión se convierten en distribuciones de peso molecular mediante una curva de calibración.

Cuando una muestra es una mezcla de moléculas con una gran variedad de tamaños y arreglos estructurales no es posible concretar un peso molecular único y debe indicarse tanto el peso molecular promedio como la distribución de pesos moleculares. La cromatografía de exclusión molecular es capaz de calcular esa distribución y determinar el peso molecular promedio número (M_n), el peso molecular promedio peso (M_w) y la polidispersidad (D).

M_p . Es el peso molecular del componente o fracción más abundante en la mezcla. Existen dos modalidades distintas para promediar el peso molecular, una de ellas resulta de tomar el peso total de la muestra en estudio y dividirlo por el número de moléculas contenidas en ella, éste tratamiento originara a M_n (Quattrocchi et al; 1992). En principio, cualquier metodología que mida una propiedad coligativa medira M_n . Si las moléculas se seleccionan al azar y se clasifican en fracciones de acuerdo a su peso molecular se obtiene M_n . M_n es sensible a cambios en los pesos moleculares bajos de la mezcla

M_w . Resulta de sumar los productos de la masa de cada fracción o especie por su correspondiente peso molecular y dividir el resultado de esta sumatoria entre la masa total de la muestra, éste tratamiento dará origen al peso molecular promedio (Quattrocchi et al; 1992), éste peso molecular puede relacionarse con el área derivada de la integración del cromatograma en una fracción de la muestra en HPLC. M_w se ve afectado frente a la presencia de fracciones que contienen moléculas de alto peso molecular, es decir, depende no solamente de la cantidad de moléculas de cada especie si no del peso de cada una de las especies.

La polidispersidad de una mezcla resulta de dividir M_w entre M_n

$$D = M_w/M_n$$

3. Cromatografía de líquidos de alta resolución. Se puede definir la cromatografía, simplemente como un método físico-químico de separación que se basa en la distribución de los componentes de una mezcla (analito) entre dos fases inmiscibles una fija o estacionaria la cual se encuentra dentro de la columna y una fase móvil que recorre toda la longitud de la columna. En la cromatografía líquida la fase móvil y el analito se encuentran en estado líquido de ahí el nombre de HPLC éstos fluyen a través de la columna que contiene en su interior a la fase estacionaria en la cual los componentes de la mezcla interactúan con la misma y posteriormente son retenidos de forma selectiva por la columna. Esta técnica es ideal para el fraccionamiento de macromoléculas de interés biológico y de compuestos iónicos, la cual se puede emplear para separar proteínas aminoácidos, líquidos etc. La técnica de cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) requiere de instrumental especial que permita trabajar a altas presiones para que se lleve a cabo el fraccionamiento de la muestra en estudio, es primordial para los compuestos que no son suficientemente volátiles para que se les pueda aplicar la cromatografía de gases. Consiste en aplicar un analito y un eluyente por el extremo de una columna abierta, alimentada por gravedad y que contiene una fase estacionaria. Esta técnica se emplea para aislar cantidades del orden de miligramos a gramos de una sustancia, las columnas abiertas se usan para purificar y concentrar muestras, por extracción en fase sólida. La HPLC utiliza una presión elevada para forzar el paso del disolvente por una columna que contiene partículas muy finas consiguiendo así separaciones de gran resolución. Para aumentar la eficacia de la HPLC se consigue disminuyendo el espesor de la fase estacionaria y reduciendo el diámetro de la columna, de tal modo que las moléculas puedan difundirse rápidamente de la fase líquida a la fase estacionaria que recubre la pared. La difusión en líquidos es 100 veces más lenta que en gases. La HPLC se hace en columnas empaquetadas y no en columnas abiertas porque el diámetro es demasiado grande para que lo atravesase una molécula de soluto en poco tiempo.

Dependiendo el tipo de fase fija y de fenómeno físico que provoca la separación la HPLC se divide en tres clases:

- I. **Cromatografía de adsorción:** se emplea una fase estacionaria sólida y una fase móvil líquida o gaseosa, la cual hace referencia a la adhesión de moléculas de gasee o líquidos a la superficie de sólidos porosos. La adsorción es un fenómeno de superficie la cual se da en una mezcla o interpenetración de dos sustancias. El equilibrio entre el estado adsorbido y la solución es la causa de la separación de las fracciones de soluto. La columna empleada en éste tipo de cromatografía utiliza adsorbentes sólidos tales como sílice, sílice gelatinosa y alumina entre otros.
- II. **Cromatografía de reparto:** en ésta cromatografía se emplea como fase estacionaria compuestos unidos químicamente a un soporte sólido de sílica. Se subdivide en; 1) cromatografía en fase normal, aquí la fase fija es polar (como por ejemplo trietilenglicol) y los compuestos menos polares eluyen primero 2) cromatografía en fase reversa, el compuesto unido químicamente es un hidrocarburo alifático y se emplean fases móviles polares, en éste caso las sustancias más polares eluyen primero.
- III. **Cromatografía de intercambio iónico:** en esta clase de cromatografía aniones y cationes se unen covalentemente a la fase estacionaria sólida, comúnmente una resina. Los analitos son retenidos por atracciones electrostáticas por los grupos presentes en la resina (estos son de carga opuesta).
- IV. **Cromatografía por afinidad:** el soluto en fase móvil es atraído hacia grupos específicos que están unidos covalentemente e inmovilizados en la fase estacionaria.

Equipo de HPLC

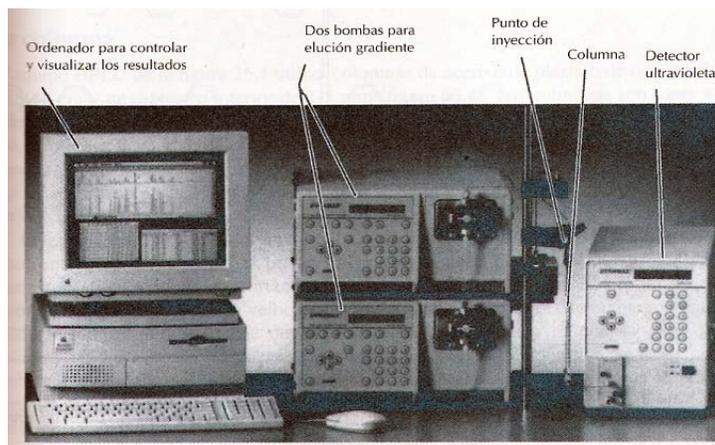


Figura 18. Equipo de HPLC (Harris C. Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. 2001)

- a) **Fase móvil.** Esta fase es la que recorre toda la longitud de la columna disolviendo el analito para que pueda pasar por la fase fija o estacionaria. Debe ser un disolvente o mezcla de éstos con un grado alto de pureza (calidad HPLC) desionizado y filtrado previamente, esto último para evitar que partículas e impurezas tapen y contaminen la columna. Si se trata de una mezcla puede programarse la bomba, siempre y cuando se binaria, para que ésta tome solventes de distintos depósitos en una proporción de porcentaje determinado y así realice la mezcla en una cámara de mezclado integrada. De ésta manera, si al realizar la separación se emplea siempre un solo disolvente como fase móvil se denomina isocrática, sin embargo es cotidiano realizar un gradiente, también conocido como cambio de composición el cual proporciona distintos volúmenes de solvente a lo largo del proceso de la cromatografía, esto para mejorar la eficiencia y acortar la duración del proceso. Estos gradientes de solvente se realizan de forma automática por la bomba.
- b) **Bomba.** Sistema que permite impulsar la fase móvil a través de la columna o fase estacionaria. Las bombas que se emplean comúnmente pueden realizar dos tipos de elusión: **isocrática** en ésta el volumen de la fase móvil se mantiene constante, y en **gradiente** que proporciona distintos volúmenes de solventes. Estas bombas manejan presiones muy altas que van de 0 a 6,000 psi con velocidades de flujo de 0.1 a 10 mL/min, la cual es regulada por un detector de presión colocada en la bomba.
- c) **Inyector.** Existen tres tipos de inyectores.
- Inyector de loop fijo; el volumen del flujo de la muestra se programa de forma constante.
 - Inyector de loop variable; puede inyectar distintas cantidades de muestra.
 - Inyector automatizado; la muestra se coloca dentro de un vial y el equipo toma de forma automática el volumen requerido.
- d) **Columna.** La columna contiene a la fase estacionaria donde se va a llevar a cabo el fraccionamiento de la muestra problema. Estas pueden estar constituidas por sílica alúmina etc. Las columnas son tubos de acero inoxidable cuyo tamaño varía de 2 a 30cm con diámetros de 2 a 9mm. En la fase estacionaria se lleva a cabo la interacción soluto-disolvente lo que permite la separación de cada uno de los componentes de la muestra.

e) **Detector.** Los detectores mas comúnmente empleados en HPLC son:

- Fluorescencia.
- Espectrofotométricos (ultravioleta-visible e infrarrojo).
- Índice de refracción.
- Electroquímicos

El detector esta constituido por una microcelda de cuarzo la cual se considera es la pieza más importante y costosa de todo el equipo. El UV-visible es el detector más utilizado en HPLC debido a que los compuestos tienen al menos una absorbancia en las regiones del UV ó visible. Su fundamento teórico descansa en la ley de Lamber y Beer que relaciona la absorbancia del soluto con su concentración, esto se plantea en la siguiente fórmula:

$$A = \epsilon bc$$

A= absorbancia.

ϵ = absortividad molar.

c= concentración.

b= trayectoria recorrida.

Los detectores de HPLC son no destructivos, por lo que es posible recuperar los productos que salen de él.

f) **Integrador-registrador.** Parte del equipo que permite interpretar la señal ya que muestra el cromatograma obtenido además de los tiempos de retención, las áreas y porcentajes de los componentes contenidos en el analito. Se trata de picos gaussianos y cada uno de ellos corresponde a un componente de la muestra problema. El tiempo de retención (t_r) se mide desde el momento de la inyección de la muestra hasta que aparece el pico máximo en el cromatograma.

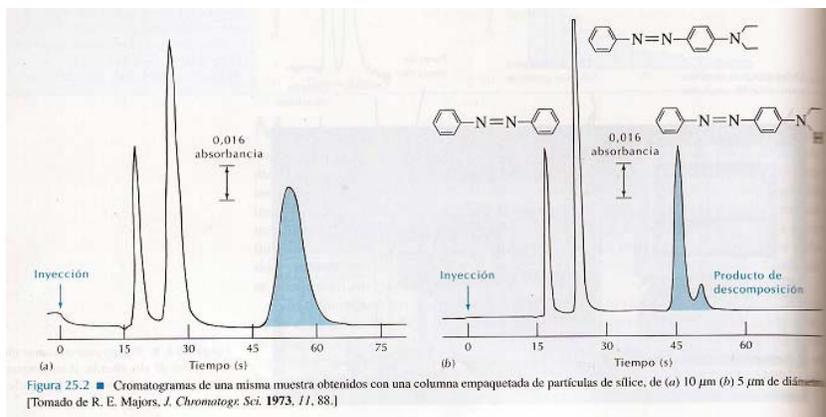


Figura 19. Cromatograma de HPLC (Harris C. Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. 2001)

Parámetros relevantes en HPLC

Rs= Resolución; indica que tan separadas están las fracciones contenidas en una mezcla.

N= Números de platos teóricos; indica la eficiencia de una columna para fraccionar.

K' = Factor de capacidad; indica cuánto interactúa la muestra con la fase estacionaria y móvil. A valores altos de k' se presenta una mejor separación.

t = Factor de coileo; indica la simetría del pico en el cromatograma.

t_r = Tiempo de retención permite identificar el compuesto (analito) ya que cada compuesto tiene un t_r característico. Este parámetro se calcula en minutos y esta en función del flujo con que se trabaja. Cuando uno de éstos parámetros no se cumple, indica que el sistema no está optimizado.

4. FLUORESCENCIA. La luminiscencia es la emisión de fotones de los estados electrónicos excitados. La luminiscencia se divide en dos tipos; fluorescencia y fosforescencia, esto dependiendo de la naturaleza de los estados base y excitados. La absorción de luz eleva la molécula del estado basal a un estado superior electrónicamente excitado. Así pues, en un estado singulete excitado, la orientación del spin del electrón en el orbital de mayor energía está en dirección opuesta a la de un segundo electrón en el orbital de menor energía. Estos electrones, se dice, están apareados. La fluorescencia es la emisión que resulta del regreso del electrón apareado desde su orbital de alta energía (estado singulete excitado) a su orbital de menor energía (estado singulete base). Este regreso del estado excitado al estado basal no requiere que el electrón apareado modifique la orientación de su spin, esto hace que la velocidad de emisión sea extremadamente alta, cercana a 10^8 seg^{-1} , lo que resulta en tiempos de vida de fluorescencia tan cortos como 10^8 seg . La emisión de fluorescencia depende de los diferentes niveles de transición, los que, en las moléculas aromáticas están determinados por

las transiciones $\pi-\pi^*$. Respecto a la fosforescencia, está es la emisión que resulta de la transición entre un estado de diferente multiplicidad, generalmente un estado triplete excitado que regresa a un estado singulete base. Las sustancias que presentan una fluorescencia significativa generalmente poseen electrones deslocalizados formalmente presentes en dobles enlaces conjugados. La fluorescencia depende de la estructura molecular, del disolvente y la concentración.

Fluorescencia de emisión (FEM). Un espectro de emisión se obtiene excitando una muestra con una longitud de onda fija y midiendo la intensidad de la fluorescencia para cada longitud de onda fija en el intervalo del espectro que se desea obtener. La selección de la longitud de onda de excitación comúnmente se hace a partir de longitud de onda a la cual corresponda la absorción máxima en un espectro de absorción UV-VIS; este método de selección de la longitud de onda de excitación no es muy recomendable en el caso de mezclas complejas, debido que a longitud de onda elegida no puede corresponder el coeficiente máximo de absorción de cada uno de los componentes presentes, lo que para ciertos compuestos induce una disminución de la intensidad de fluorescencia. El espectro de emisión tiene la ventaja de que al incrementar en pasos sucesivos la longitud de onda de emisión y el registrar el espectro es posible obtener una idea de la composición de la mezcla, gracias a que conforme aumenta la longitud de onda únicamente los cromóforos que pueden ser excitados mediante longitudes mayores, contribuirán al espectro.

Fluorescencia de excitación (FEX). Éste método consiste en excitar la muestra variando la longitud de onda en el intervalo del espectro deseado, midiendo la intensidad de fluorescencia a una longitud de onda fija. El espectro así obtenido se llama espectro de excitación. Teóricamente la forma del espectro de excitación de una molécula debe ser igual a su espectro de absorción e independiente de la longitud onda a la que se mide la fluorescencia. Éste método tiene muy poca utilidad y no es muy utilizado para la investigación de la estructura aromática de muestras problema.

Relación entre espectros de absorción y de emisión. En general, las radiaciones de fluorescencia y de fosforescencia son de menor energía que la radiación absorbida (la energía de excitación, es decir, las moléculas emiten radiación de longitud de onda mayor que la de la radiación absorbida. La figura 13 muestra que la energía de la emisión es menor que la de absorción, y explica por qué el espectro de emisión es, aproximadamente, como la imagen especular del espectro de absorción. En el espectro de absorción, la longitud de onda λ_0 corresponde a la transición desde el nivel fundamental vibracional de S_0 al nivel vibracional más bajo de S_1 . Los máximos de absorción de mayor energía (menor longitud de onda) corresponden a la transición de S_0 a S_1 , acompañada de absorción de uno o más cuantos de

energía vibracional. En disolventes polares, la estructura vibracional se ensancha tanto que no se aprecia, y solo se observa una banda ancha de absorción. Después de una absorción, la molécula, que ha sido excitada vibracionalmente al nivel S_1 , se relaja de nuevo al menor nivel, antes de emitir radiación. La emisión desde S_1 puede llevar a cualquier nivel vibracional de S_0 . La transición de máxima energía ocurre a λ_0 , siguiendo una serie de picos a mayor longitud de onda. Los espectros de absorción y de emisión se relacionan, aproximadamente, como un objeto a su imagen en un espejo, si el espaciado de los niveles vibracionales no son muy distintos y las probabilidades de las transiciones son parecidas.

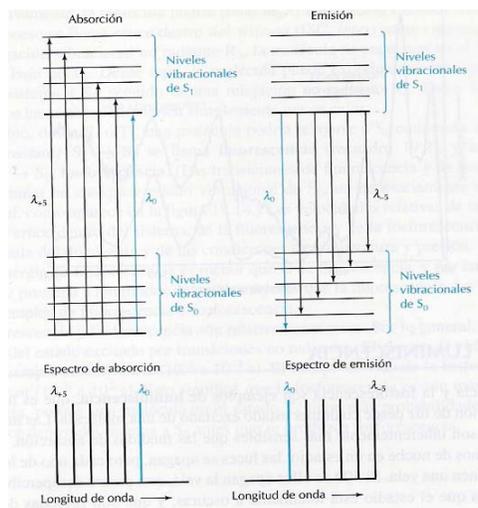


Figura 20. Diagrama de niveles energéticos que explica la estructura de los espectros de absorción y emisión, y por qué uno es, aproximadamente, la imagen especular del otro. En absorción, la longitud de onda λ_0 corresponde a la transición de mínima energía, y λ_{+5} al de máxima energía. En emisión, λ_0 corresponde a la transición de máxima energía y λ_{-5} al de mínima energía. (Harris C. Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2001)

En el espectro de emisión, λ_0 se presenta a una energía algo menor que en el espectro de absorción. La razón se explica en la figura 22. Cuando una molécula absorbe energía se encuentra inicialmente en su estado electrónico fundamental, S_0 . La molécula tiene cierta geometría y solvatación. Supongamos que el estado excitado es S_1 , en un primer momento, cuando una molécula absorbe energía teniendo la geometría y solvatación de S_0 , pero una vez excitada estas condiciones cambian inmediatamente a valores favorables al estado S_1 . Esta re-estructuración debe disminuir la energía de la molécula excitada cuando una molécula en estado S_1 emite fluorescencia vuelve al estado S_0 , pero tiene la geometría y solvatación de S_1 .

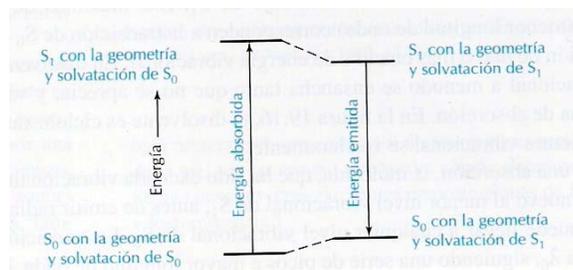


Figura 21. Diagrama que muestra por qué no se superpone exactamente las transiciones λ_0 .
(Harris C. Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2001)

Esta configuración inestable debe tener una energía mayor que la de una molécula S_0 con geometría y solvatación de S_0 . El resultado neto que aparece en la figura 21 es que la energía de emisión λ_0 es menor que la energía de excitación λ_0 . En la figura 23 se muestra una medida de emisión. Se selecciona una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) mediante un monocromador y se observa la luminiscencia a través de un segundo monocromador, colocado de ordinario a 90° respecto a la luz incidente. Si se mantiene la longitud de onda de excitación fija y se registra la radiación emitida, se obtiene un espectro de emisión. Un espectro de emisión es la representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda. En la espectroscopia de emisión, se mide la intensidad de la radiación emitida, y no la fracción de potencia radiante que llega al detector. Debido a que la respuesta del detector varía con la longitud de onda, el espectro de emisión registrado no es un verdadero perfil de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda de emisión. Si se precisa el verdadero perfil, es necesario calibrar el detector teniendo en cuenta la influencia que tiene en la respuesta la longitud de onda.

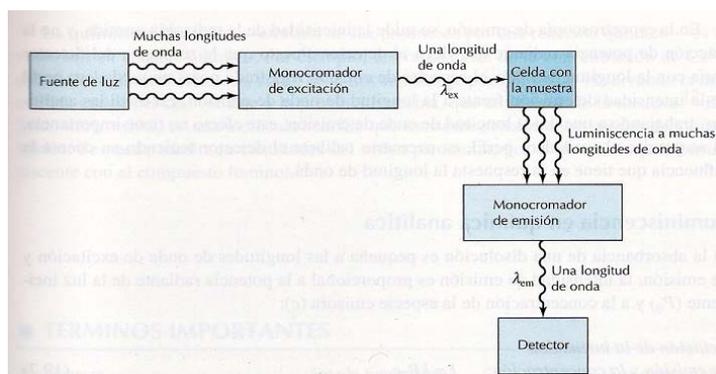


Figura 22. Componentes esenciales para una medida de luminiscencia. Se irradia la muestra a una longitud de onda, y se observa la emisión en un intervalo de longitud de onda. El monocromador de excitación selecciona la longitud de onda de excitación (λ_{ex}), y el monocromador de emisión selecciona una longitud de onda (λ_{em}) para observarla en un momento dado. (Harris C. Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2001)

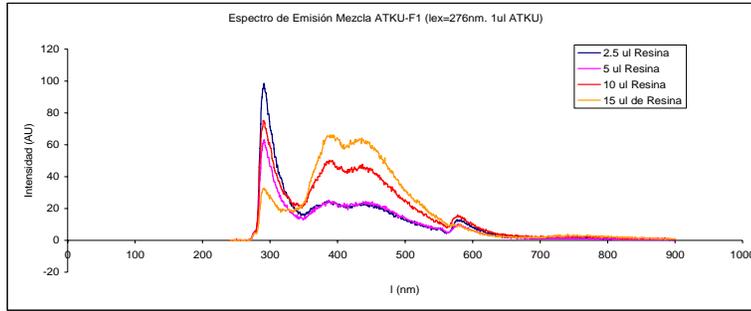
ANEXO C

ESPECTROS DE EMISIÓN A λ EXCITACIÓN = 276nm.

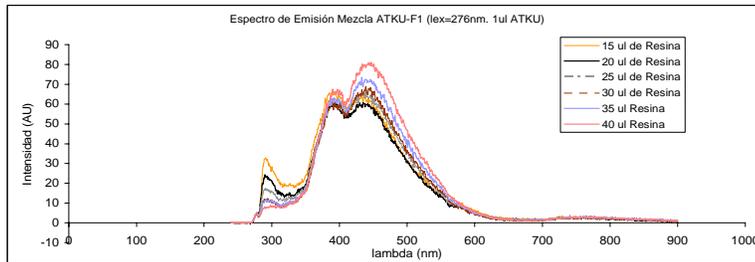
INTERACCIÓN ATKU-MRKU Y FRACCIONES OBTENIDAS POR HPLC
FASE NORMAL, DE ÉSTA ÚLTIMA.

Espetros empalmados de Emisión a $\lambda_{exc}=276\text{nm}$ ($\Delta\lambda=240-900\text{nm}$). Interacción ATKU-Fración 1 de la MRKU

Espetros de volumen de F1 menor a 15 μl . El volumen del ATKU es constante. (1 μl)



Espetros de Emisión de volumen de F1 mayor a 15 μl . El volumen del ATKU es constante. (1 μl)



Los calculos siguientes se realizarón considerando $\Delta\lambda=281-900\text{ nm}$.
Todas las soluciones se llevarón a 2 ml empleando tolueno.

μl F1	μl ATKU	F1 (mg/ml)	% F1	% ATKU	Sumatoria de $\Delta\lambda$ (281-900nm)	Sumatoria de intensidad(I)	Sumatoria de $I \cdot \Delta\lambda$	CEM ($\frac{\sum(I \cdot \Delta\lambda)}{\sum I}$)	Área bajo la curva	ET
0	10 μl	0	0.00%	0.50%				0	10845.5275	1
2,5	1 μl	0.0025	0.13%	0.05%	366110	7547.761	3079727.7	408.031958	5173.0095	0.47697168
5	1 μl	0.0125	0.25%	0.05%	366110	6481.478	2721765.9	419.929822	6477.7145	0.59727058
10	1 μl	0.025	0.50%	0.05%	366110	10864.915	4682352.24	430.96078	10858.9635	1.00123885
15	1 μl	0.0375	0.75%	0.05%	366110	11658.567	5155029.91	442.166684	11655.6395	1.07469549
20	1 μl	0.05	1%	0.05%	366110	10573.201	4701612.34	444.672558	10570.4325	0.97463517
25	1 μl	0.0625	1.25%	0.05%	366110	11003.762	4949933.28	449.840089	11001.481	1.01437952
30	1 μl	0.075	1.50%	0.05%	366110	10820.221	4907122.33	453.514058	10797.7165	0.99559164
35	1 μl	0.0875	1.75%	0.05%	366110	11709.869	5347835.59	456.694741	11707.3375	1.07946225
40	1 μl	0.1	2%	0.05%	366110	12627.882	5785681.99	458.167252	12625.445	1.16411535

Se repetirón los puntos correspondientes a los volúmenes de 2.5 μl y 5 μl de éstos se saco el promedio y la desviación estandar y fue el que se grafico:

Vol. F1	F1 (mg/ml)	Resul. 1	Resul. 2	Promedio	Des. Estan	CEM	Resul.1	Resul. 2	Promedio	Des. Estan	ET
2.5 μl	0.0025	407.302177	408.031958	407.667	0.516	407.667	0.47697168	0.47697168	0.47697168	0	0.47697168
5 μl	0.0125	417.638412	419.929822	418.784	1.62027	418.784	0.53938087	0.59727058	0.56832572	0.040934	0.56832572

Gráfico I. CEM vs F1 (mg/ml)

F1 (mg/ml)	CEM
0.0025	407.667
0.0125	418.784
0.025	430.96078
0.0375	442.166684
0.05	444.672558
0.0625	449.840089
0.075	453.514058
0.0875	456.694741
0.1	458.167252

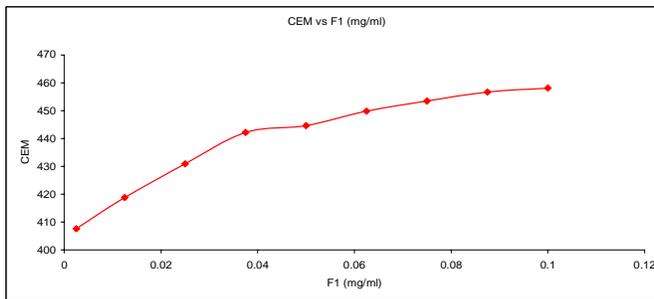
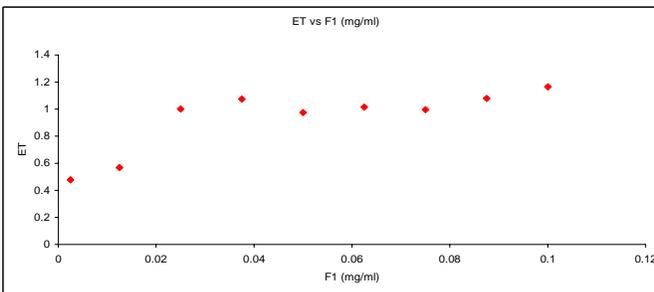
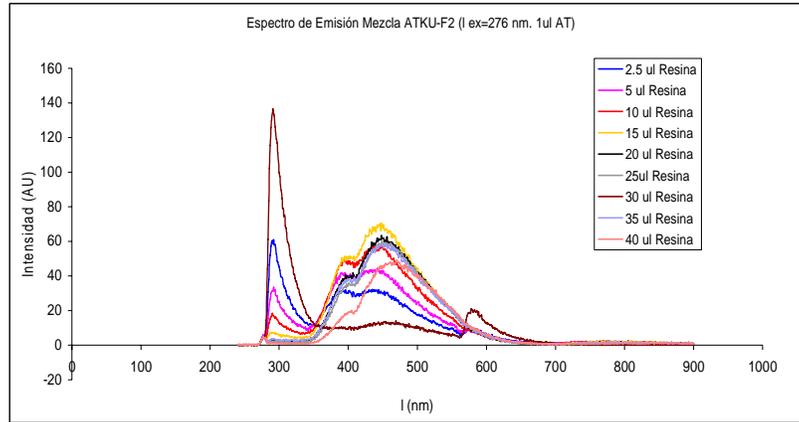


Gráfico II ET vs F1 (mg/ml)

F1 (mg/ml)	ET
0.0025	0.47697168
0.0125	0.56832572
0.025	1.00123885
0.0375	1.07469549
0.05	0.97463517
0.0625	1.01437952
0.075	0.99559164
0.0875	1.07946225
0.1	1.16411535



Espectros empalmados de Emisión a $\lambda_{exc}=276\text{nm}(\Delta\lambda=240-900\text{nm})$. Interacción ATKU-Fración 2 de la MRKU

Los calculos siguientes se realizarán considerando $\Delta\lambda=281-900\text{ nm}$.
 Todas las soluciones se llevarán a 2 ml empleando tolueno

$\mu\text{l F2}$	$\mu\text{l ATKU}$	F2 (mg/ml)	% F2	% ATKU	Sumatoria de $\Delta\lambda(281-900\text{ nm})$	Sumatoria de Intensidad (I)	Sumatoria de $I \cdot \Delta\lambda$	CEM $(\sum(I \cdot \Delta\lambda) / \sum I)$	Área bajo la curva	ET
0	10 μl	0	0.00%	0.50%				0	10845.5275	1
2.5	1 μl	0.0025	0.13%	0.05%	366110	7449.494	3191965.88	428.480898	7445.159	0.68647274
5	1 μl	0.0125	0.25%	0.05%	366110	8096.967	3608197.78	445.623377	8093.602	0.74626172
10	1 μl	0.025	0.50%	0.05%	366110	9240.786	4225135.17	457.226817	13858.2815	1.27778769
15	1 μl	0.0375	0.75%	0.05%	366110	10371.127	4819351.1	464.689238	10369.0185	0.95606401
20	1 μl	0.05	1%	0.05%	366110	8945.903	4209151.55	470.511647	8944.28	0.82469755
25	1 μl	0.0625	1.25%	0.05%	366110	8451.599	4010026.91	474.469613	8450.0165	0.77912453
30	1 μl	0.075	1.50%	0.05%	366110	7341.337	3504860.14	477.414419	7339.558	0.67673592
35	1 μl	0.0875	1.75%	0.05%	366110	8642.368	4084853.42	472.654418	8640.6625	0.79670283
40	1 μl	0.1	2%	0.05%	366110	6853.979	3348723.55	488.580947	6851.776	0.63176051

Se repetirán los puntos correspondientes a los volúmenes de 2.5 μl y 5 μl de F2 de éstos se sacó el promedio y la desviación estandar y fue el que se gráfico:

Vol. F2	F2 (mg/ml)	Resul. 1	Resul. 2	Promedio	Des. Estan	CEM	Resul.1	Resul. 2	Promedio	Des. Estan	ET
2.5 μl	0.0025	441.214062	428.480898	434.84748	9.0037	434.84748	24.0029416	0.68647274	12.3447072	16.48723	12.3447072
5 μl	0.0125	431.219018	445.623377	438.421198	10.1854	438.421198	0.75340476	0.74626172	0.74983324	5.05E-03	0.74983324
10 μl	0.025	450.919253	457.226817	454.073035	4.46012	454.073035	1.17549547	1.27778769	1.22664158	0.07233	1.22664158

Gráfico I. CEM vs F2 (mg/ml)

F2 (mg/ml)	CEM
0.0025	434.84748
0.0125	438.421198
0.025	454.073035
0.0375	464.689238
0.05	470.511647
0.0625	474.469613
0.075	477.414419
0.0875	472.654418
0.1	488.580947

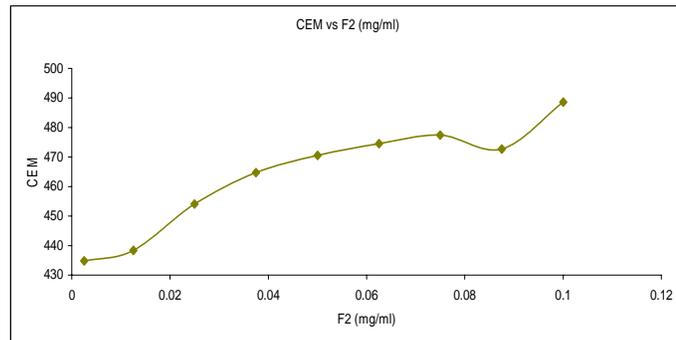
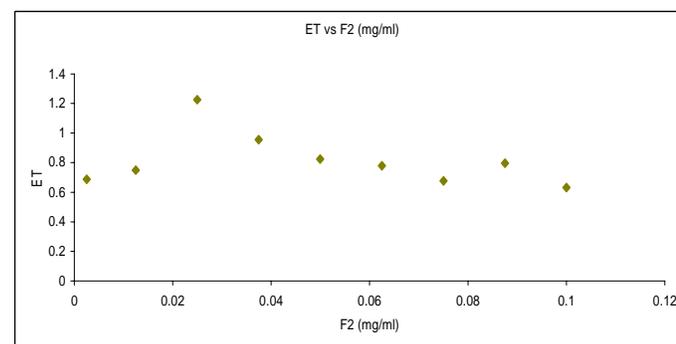
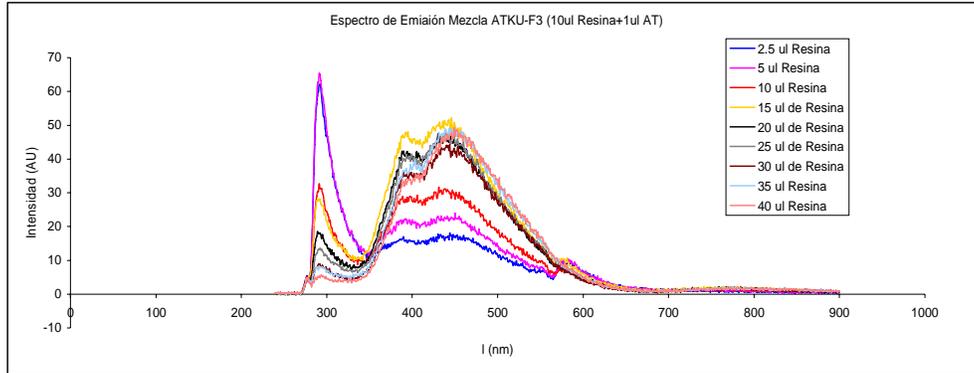


Gráfico II ET vs F2 (mg/ml)

F2 (mg/ml)	ET
0.0025	0.68647274
0.0125	0.74983324
0.025	1.22664158
0.0375	0.95606401
0.05	0.82469755
0.0625	0.77912453
0.075	0.67673592
0.0875	0.79670283
0.1	0.63176051



Espectros empalmados de Emisión a $\lambda_{exc}=276nm(\Delta\lambda=240-900 nm)$. Interacción ATKU-Fracción 3 de la MRKU



Los calculos siguientes se realizarón considerando $\Delta\lambda= 281 - 900 nm$.
 Todas las soluciones se llevarón a 2 ml empleando tolueno.

μl F3	μl ATKU	F3 (mg/ml)	% F3	% ATKU	Sumatoria de $\Delta\lambda(281-900 nm)$	Sumatoria de Intensidad (I)	Sumatoria de $I \cdot \Delta\lambda$	CEM ($\Sigma(I \cdot \Delta\lambda) / \Sigma I$)	Área bajo la curva	ET
0	10 μl	0	0.00%	0.50%				0	10845.5275	1
2.5	1 μl	0.0025	0.13%	0.05%	366110	5501.592	2305412.81	419.044671	5497.738	0.50691292
5	1 μl	0.0125	0.25%	0.05%	366110	6366.025	2686049.61	421.935134	6362.498	0.58664717
10	1 μl	0.025	0.50%	0.05%	366110	6307.09	2792117.04	442.694973	6304.6525	0.58131359
15	1 μl	0.0375	0.75%	0.05%	366110	9295.148	4173336.98	448.980154	9291.8865	0.85674823
20	1 μl	0.05	1%	0.05%	366110	8068.724	3648751.33	452.209213	8066.221	0.74373708
25	1 μl	0.0625	1.25%	0.05%	366110	7934.893	3626833.87	457.074074	7932.7155	0.73142736
30	1 μl	0.075	1.50%	0.05%	366110	7177.225	3323086.45	463.004358	7175.1445	0.66157635
35	1 μl	0.0875	1.75%	0.05%	366110	7994.641	3721219.97	465.464299	7992.6675	0.73695516
40	1 μl	0.1	2%	0.05%	366110	7680.029	3616183.95	470.855507	7677.868	0.70792942

Se repetirón los puntos correspondientes a los volúmenes de 2.5 μl y 5 μl de éstos se saco el promedio y la desviación estandar y fue el que se gráfico:

Vol. F3	F3 (mg/ml)	Resul. 1	Resul. 2	Promedio	Des. Estan	CEM	Resul.1	Resul. 2	Promedio	Des. Estan	ET
2.5 μl	0.0025	425.015886	419.044671	422.030279	4.2223	422.030279	0.55389178	0.50691292	0.53040235	0.0332	0.53040235
5 μl	0.0125	416.88065	421.935134	419.407892	3.574	419.407892	0.48995307	0.58664717	0.53830012	0.0684	0.53830012
10 μl	0.025	435.102562	442.694973	438.898768	5.3686	438.898768	0.68777332	0.58131359	0.63454346	0.0753	0.63454346

Gráfico I . CEM vs F3 (mg/ml)

F3 (mg/ml)	CEM
0.0025	422.030279
0.0125	419.407892
0.025	438.898768
0.0375	448.980154
0.05	452.209213
0.0625	457.074074
0.075	463.004358
0.0875	465.464299
0.1	470.855507

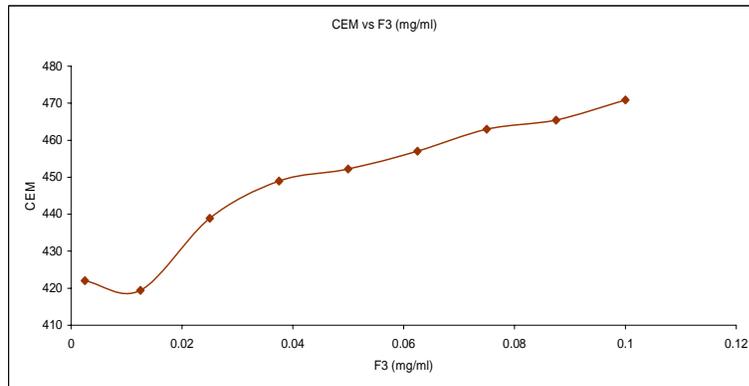
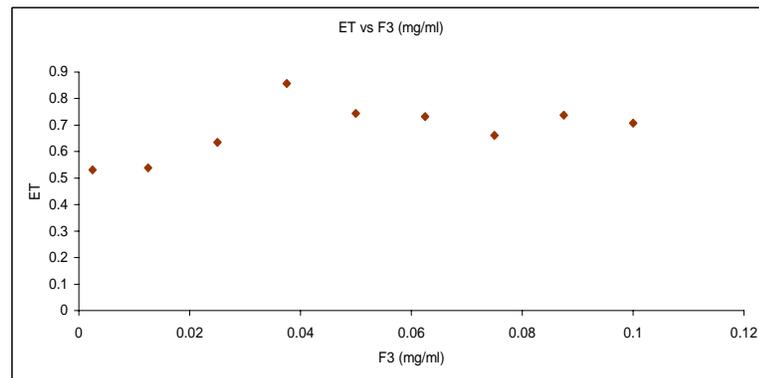
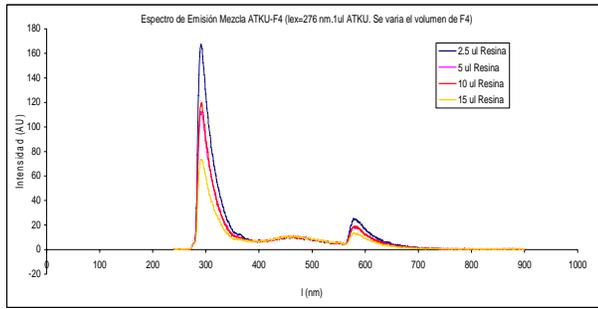


Gráfico II ET vs F3 (mg/ml)

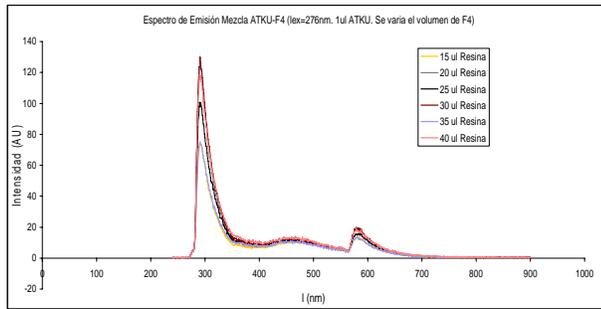
F3 (mg/ml)	ET
0.0025	0.53040235
0.0125	0.53830012
0.025	0.63454346
0.0375	0.85674823
0.05	0.74373708
0.0625	0.73142736
0.075	0.66157635
0.0875	0.73695516
0.1	0.70792942



Espetros empalmados de Emisión a $\lambda_{exc}=276nm(\Delta\lambda=240 - 900 nm)$. Interacción ATKU-Fracción 4 de la MRKU
 Espetros de volumen de F4 menor a 15 μl . El volumen del ATKU es constante. (1 μl)



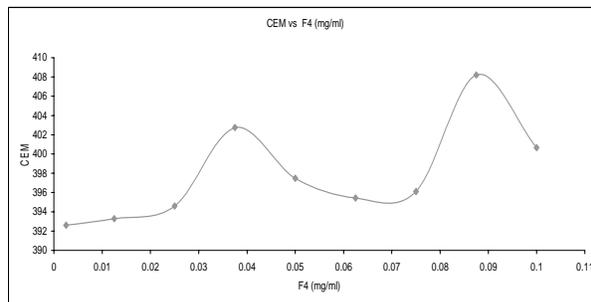
Espetros de Emisión de volumen de F4 mayor a 15 μl . El volumen del asfalto es constante. (1 μl)



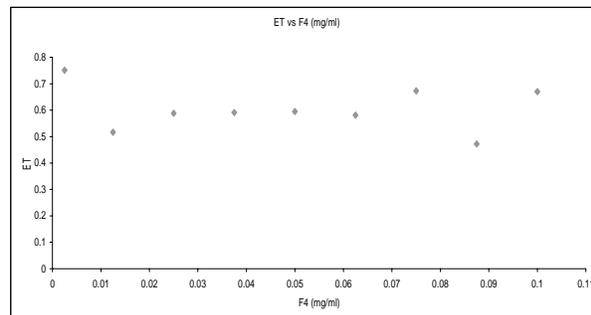
Los calculos siguientes se realizarán considerando $\Delta\lambda=281 - 900 nm$
 Todas las soluciones se llevarán a 2 ml empleando tolueno

ul F4	ul ATKU	F4 (mg/ml)	% F4	% ATKU	Sumatoria de $\Delta\lambda(281-900 nm)$	Sumatoria de Intensidad (I)	Sumatoria de $F_{\Delta\lambda}$	CEM (2) $(\sum(I \cdot \Delta\lambda) / \sum I)$	Área bajo la curva	ET(2)	CEM (1)	ET (1)	Des.Es. CEM	Prom CEM	Des.Es.ET	Prom ET
0	10 μl	0	0.00%	0.50%					10845.5275	1						
2.5	1 μl	0.0025	0.13%	0.05%	366110	8335.744	3229022.47	387.370638	8327.1955	0.76779995	397.828412	0.7341056	7.3947	392.599	0.023825	0.7509527
5	1 μl	0.0125	0.25%	0.05%	366110	6402.578	2552383.64	398.649363	6395.404	0.58968123	387.933579	0.44360378	7.5772	393.2914	0.1032923	0.51664251
10	1 μl	0.025	0.50%	0.05%	366110	6477.473	2577341.23	397.89301	6471.5495	0.59670214	391.319809	0.5803176	4.6479	394.6064	0.0115856	0.588509
15	1 μl	0.0375	0.75%	0.05%	366110	4964.255	2038897.22	410.71565	4959.9195	0.45732395	394.780049	0.72472579	11.2682	402.747	0.1890816	0.591025
20	1 μl	0.05	1%	0.05%	366110	6761.267	2680406.96	396.436603	6754.6665	0.62280664	398.49851	0.56677105	1.4586	397.467	0.039623	0.594788
25	1 μl	0.0625	1.25%	0.05%	366110	6098.828	2448198.98	401.421221	6093.1905	0.56181597	389.458482	0.5999905	8.4589	395.4398	0.0269934	0.5809032
30	1 μl	0.075	1.50%	0.05%	366110	7252.235	2886095.3	397.959429	7245.5495	0.66806797	394.26609	0.67773283	2.61158	396.1127	6.83E-03	0.6729004
35	1 μl	0.0875	1.75%	0.05%	366110	5125.351	2092180.15	408.202316	5120.9995	0.47217616	0	0	0	408.202316	0	0.47217616
40	1 μl	0.1	2%	0.05%	366110	7279.3	2916552.27	400.663837	7273.4995	0.67064507	0	0	0	400.663837	0	0.67064507

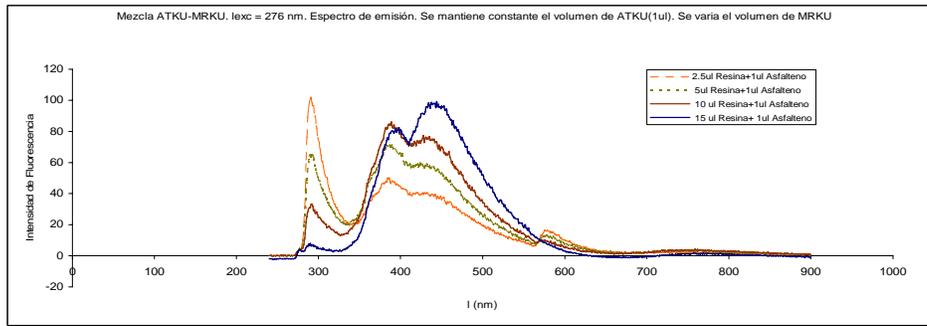
Gráfica I. CEM vs F4 (mg/ml)



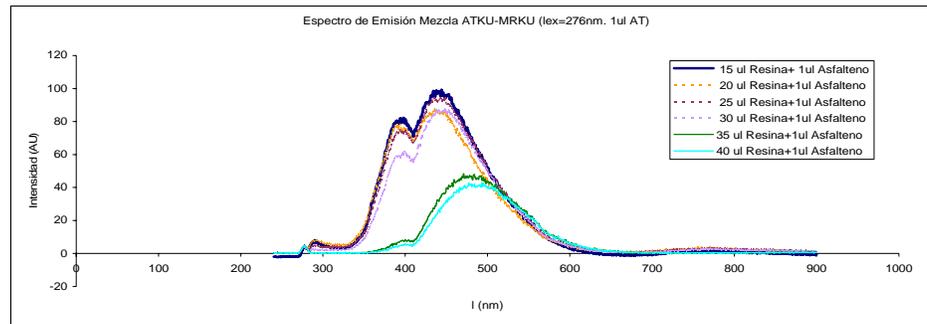
Gráfica II. ET vs F4 (mg/ml)



Espetros de Emisión a $\lambda_{exc} = 276\text{nm}$ ($\Delta\lambda = 240 - 900\text{ nm}$). Interacción ATKU-MRKU
 Espetros de volumen de resina menor a 15 ul. El volumen de asfalto es constante de 1ul



Espetros de volumen de MRKU mayor a 15 ul. El volumen del Asfalto es constante de 1ul.



Los calculos siguientes se realizarón considerando $\Delta\lambda = 281 - 900\text{ nm}$.
 Todas las soluciones se llevarón a 2ml empleando tolueno.

ul MRKU	ul ATKU	MRKU (mg/ml)	% MRKU	% ATKU	Sumatoria de $\Delta\lambda(281-900\text{ nm})$	Sumatoria de intensidad (I)	Sumatoria de $I^2\Delta\lambda$	CEM ($\Sigma(I^2\Delta\lambda) / \Sigma I$)	Área bajo la curva	ET
0	10 ul	0	0.00%	0.50%	366110	10544.03	4414525.86	418.675	10945.5275	1
2.5	1ul	0.0025	0.13%	0.05%	366110	12202.391	5251796.88	430.39	12205.4	1.12538556
5	1ul	0.0125	0.25%	0.05%	366110	13228.452	5853648.81	442.504	13225.4	1.21943354
10	1ul	0.025	0.50%	0.05%	366110	13489.767	6009101.1	445.456	13491.5	1.243969
15	1ul	0.0375	0.75%	0.05%	366110	12924.17	5879428.98	454.917	12921.8	1.19144043
20	1ul	0.05	1%	0.05%	366110	13452.2	6186748.24	459.906	13453.43	1.2404588
25	1ul	0.0625	1.25%	0.05%	366110	12008.813	5574505.77	464.201	12009.4	1.10731359
35	1ul	0.0875	1.75%	0.05%	366110	6080.703	3030711.46	498.414	6079.194	0.5605255
40	1ul	0.1	2%	0.05%	366110	5408.834	2721249.73	503.112	5407.2	0.4985649

Gráfico I. CEM vs MRKU (mg/ml)

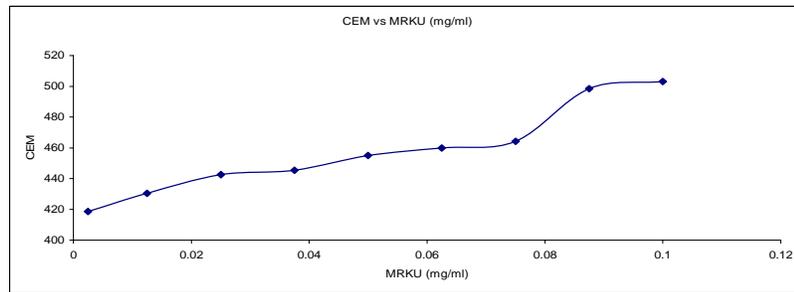


Gráfico II. ET vs MRKU (mg/ml)

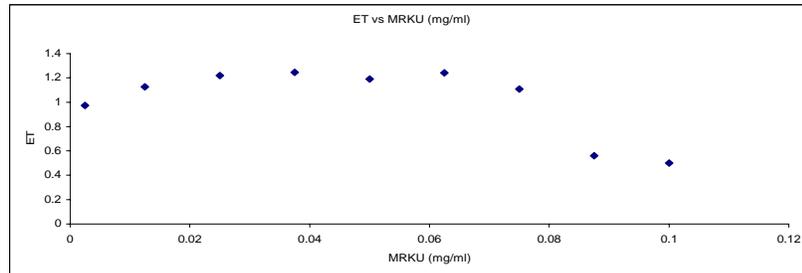


GRAFICO GENERAL. ET vs RESINA (mg/ml)

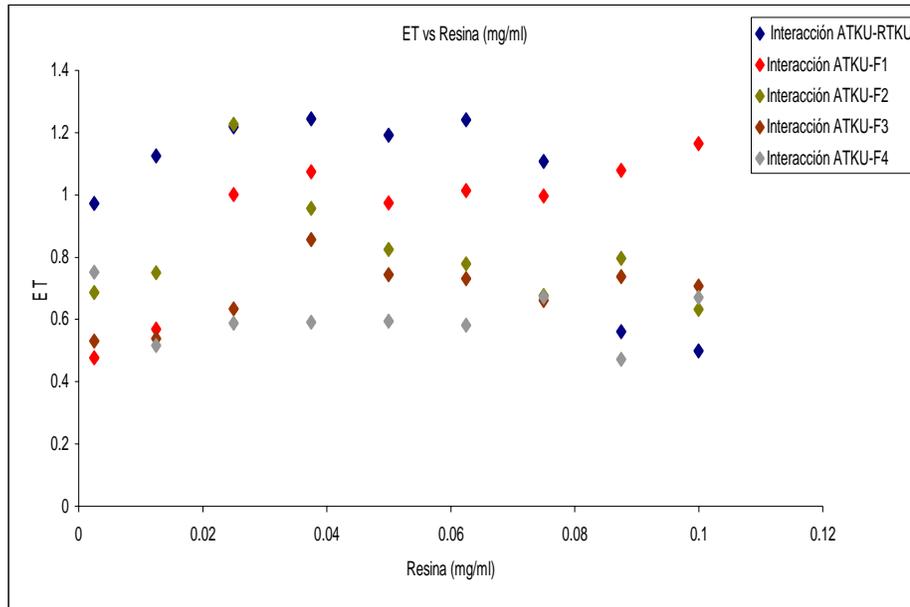
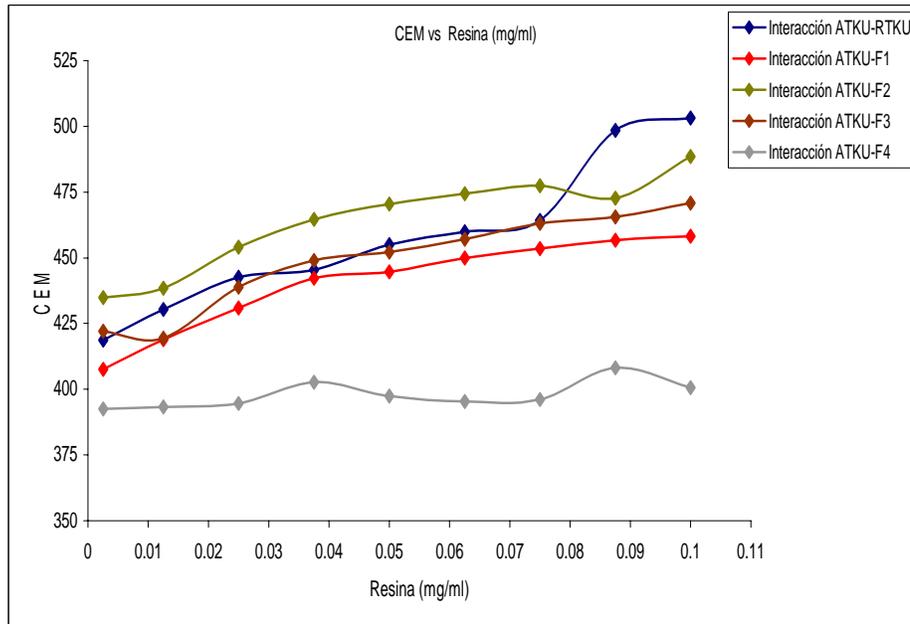


GRAFICO GENERAL. CEM vs RESINA (mg/ml)



FACTOR CORRIENTE DE CALIFORNIA

Peridium spinipes



Botriostobus auritus-australis

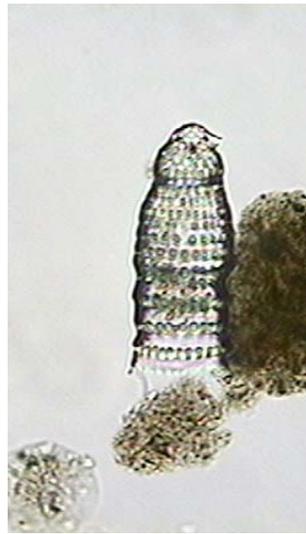


100 μ

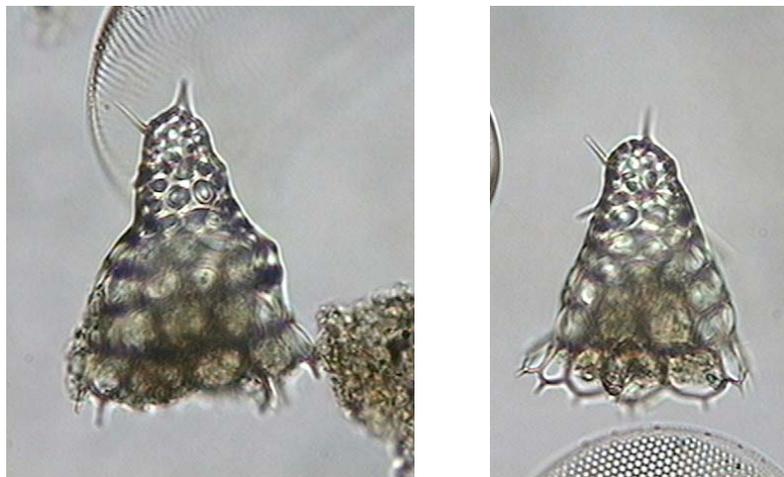


FACTOR CORRIENTE DE CALIFORNIA

Siphocampe lineata



Cycladophora davisiana



100 μ

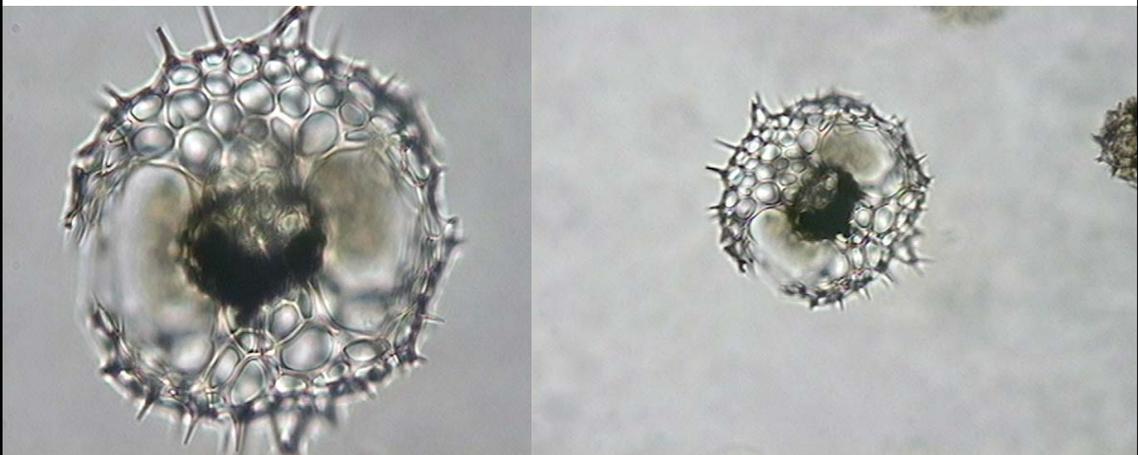


FACTOR ECUATORIAL

Dydymocirtis tetralthalamus



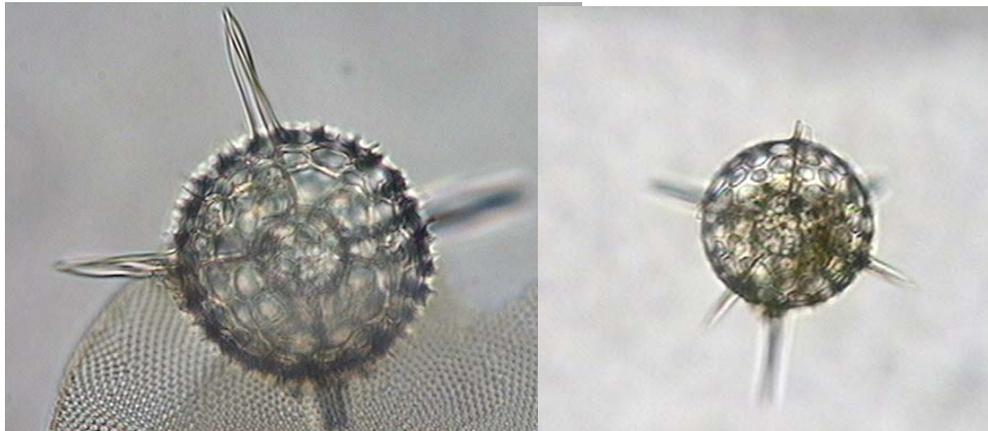
Tetrapyle octacantha



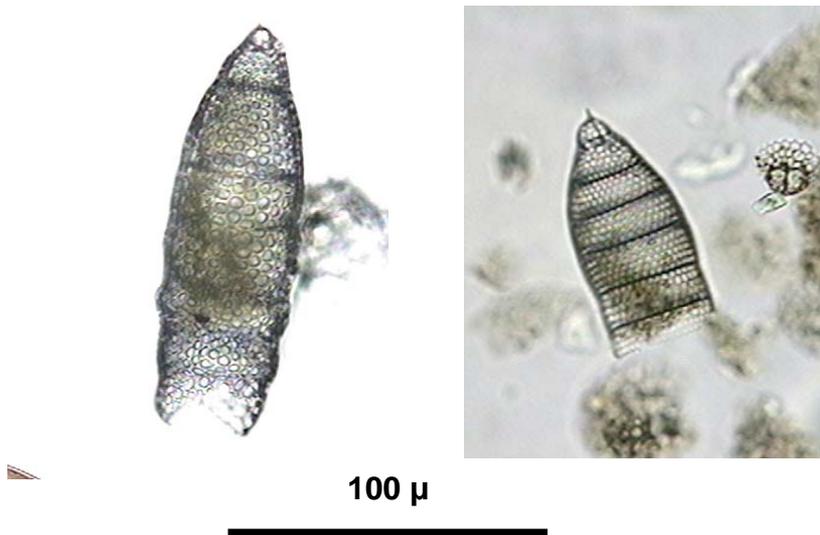
100 μ

FACTOR FRENTE OCEANICO

Hexocontium sp. cf. H. giganteum

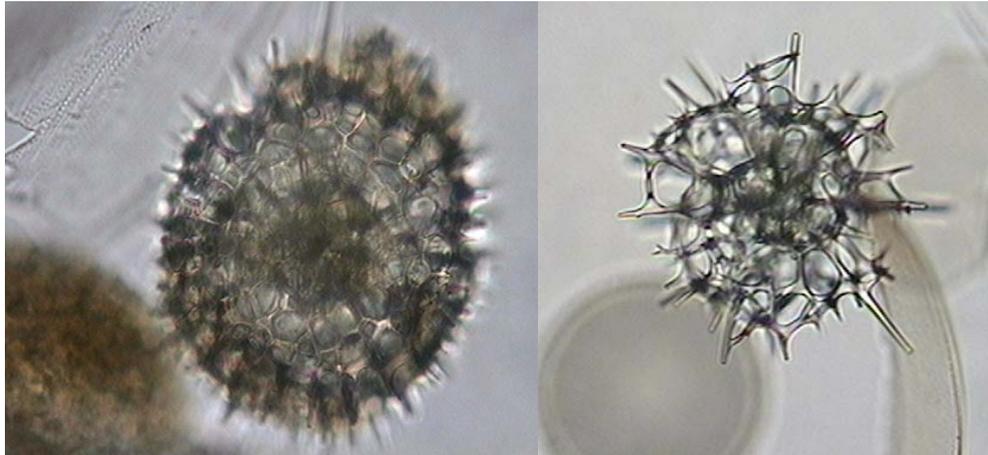


Eucyrtidium hexagonatum



FACTOR FRENTE OCEANICO

Porticium pylonium



Larcopyle bueschlii



100 μ