



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**“ELUCIDACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR PROMEDIO
DE FRACCIONES PESADAS EN CRUDOS MEXICANOS”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL
P R E S E N T A:
JENNIFER MUÑOZ HERNÁNDEZ

ASESORES:

DR. EDUARDO BUENROSTRO GONZÁLEZ

DR. RODOLFO GÓMEZ BALDERAS

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

OCTUBRE **2015**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Carta de Votos Aprobatorios

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación y todas las oportunidades.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la beca y apoyo para la realización del presente trabajo.

A Exxon Mobil por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

A los laboratorios que realizaron o prestaron sus equipos para las técnicas de caracterización necesarias para la realización de este trabajo, como el L10 de la UIM y el Instituto de Química.

A los miembros del jurado que revisó el trabajo por sus comentarios para enriquecer la tesis.

A mi asesor Eduardo Buenrostro González por sus aportaciones y guía.

A Rodolfo Gómez Balderas por aceptar la asesoría de la tesis.

A Jorge Francisco Ramírez Pérez por el apoyo para la realización de los espectros de RMN.

A Eliseo Avella Moreno que sin conocerme y a la distancia compartió su conocimiento.

A mis colegas Alberto Reyes del Oso y Víctor Jesús Figueroa Caballero por la asesoría en el uso de herramientas computacionales para la escritura de esta tesis, especialmente a Víctor por el apoyo brindado durante los trámites de titulación.

A mi motor...

la ciencia y el conocimiento

mi gran pasión...

la química

Por los placeres y la vida

CONTENIDO

GLOSARIO	VI
RESUMEN	XII
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUCCIÓN	1
REFERENCIAS	4
2 PROBLEMA DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN	5
2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
2.2 HIPÓTESIS	5
2.3 OBJETIVO	5
2.4 JUSTIFICACIÓN	5
3 ANTECEDENTES	7
3.1 PETRÓLEO	7
3.2 FRACCIÓN DE HPPAP	9
3.2.1 ASFALTENOS	9
3.2.2 RESINAS	13
3.3 ESTRUCTURAS MOLECULARES PROMEDIO	15
3.4 METODOLOGÍAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS	15
REFERENCIAS	20
4 ESTADO DEL ARTE	23
REFERENCIAS	26
5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	27
5.1 ANÁLISIS SARA	27
5.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	27
5.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONIZACIÓN POR ELECTROSPRAY	31
5.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	35
5.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	40
5.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	46
5.7 ANÁLISIS ELEMENTAL	48
REFERENCIAS	51
6 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	53
6.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES CRUDOS	53
6.2 OBTENCIÓN DE LA FRACCIÓN DE HPPAP	53

6.3	ANÁLISIS ELEMENTAL	56
6.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	56
6.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	57
6.6	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE FLUORESCENCIA	60
6.7	ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONIZACIÓN POR ELECTROSPRAY	62
6.8	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	66
6.9	CONSTRUCCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES PROMEDIO	77
	REFERENCIAS	98
7	CONCLUSIONES	100
	ÍNDICE DE TABLAS	102
	ÍNDICE DE FIGURAS	103
	APÉNDICE A	105

GLOSARIO

A	Amperio, unidad de intensidad de corriente eléctrica del S. I.
A	Asfaltenos
Å	ångström, unidad de longitud S. I., $1 \text{ Å} = 10^{-10}$ metros
AA	Anillos aromáticos
AAS	Atomic absorption spectroscopy (espectroscopia de absorción atómica)
AC	Asfaltenos del crudo constituciones
A _{NFA}	Anillo benzenafténico fusionado a anillos aromáticos
APCI	Atmospheric-pressure chemical ionization (ionización química a presión atmosférica)
API	American Petroleum Institute, medida de densidad para crudos o sus fracciones comparada con el agua
APPI MSI	Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry imaging (espectrometría de masas por fotoionización a presión atmosférica con técnica imaging)
APR	Asfaltenos del crudo poza rica
Ar	Anillo aromático
ASTM	American Standards for Testing and Materials
ATR	Attenuated total reflectance (reflectancia totalmente atenuada)
B	Boro
CA, C _A	Carbonos de anillos aromáticos (carbonos aromáticos),
C _{AAr}	Carbono aromático sustituido por carbono aromático
C _{ABN}	Carbonos aromáticos enlazados a anillos benzenafténicos
C _{ACAl}	Carbonos aromáticos enlazados a una cadena alquílica
C _{AdOH}	Carbonos aromáticos unidos a oxígeno diferente de hidroxilo
CAH, C _{AH}	Carbono aromático unido a hidrógeno
C _{AMe}	Carbonos aromáticos pueden estar enlazados a metilos
C _{AN}	Carbono aromático unido a nitrógeno
C _{AO}	Carbono aromático unido a oxígeno
C _{AOH}	Carbonos aromáticos unidos a hidroxilo
CAP3	Carbono aromático periférico con conectividad de tres
C _{ASA}	Carbono aromático unido a carbono saturado
C _{ASAl}	Carbonos aromáticos con sustituyentes alquilo
C _{AST}	Carbono aromático unido a azufre tiofénico
C _{Asust}	Carbonos aromáticos sustituidos
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CGS	Sistema de unidades centímetro, gramo, segundo.
CH	Metino
C-H	Enlace carbono hidrógeno
CH ₂	Metileno
CH _{2,y}	Metileno interno en posición gama o más lejano a un anillo aromático y al extremo de una cadena alquílica con seis o más átomos.
CH _{2,α,ar}	Metilenos en posición alfa a un anillo aromático
CH _{2,α,r}	Metilenos en posición alfa a una ramificación
CH _{2,β,ar}	Metilenos en posición beta a un anillo aromático
CH _{2,β,r}	Metilenos en posición beta a una ramificación

CH ₃	Metilo
CH _{3,CA}	Metilo unido a carbono aromático
CH _{3,r}	Metilo ramificado en cadenas alquílicas
CH _{3,r}	Fracción atómica de metilo ramificado en cadenas alquílicas
CH _{3,ter}	Metilo terminal en cadenas alquílicas
CH _{3,ter}	Fracción atómica de metilo terminal en cadenas alquílicas
CH _r	Metinos ramificados
CI	Chemical ionization (ionización química)
C _{Int}	Carbonos internos (se dividen en CAP3, CY, C _{AST} , C _{AN} y los C _{AAr})
Cm	Centímetro, unidad de longitud, 1 centímetro = 10 ⁻³ metros
C _N	Carbonos nafténico
CO ₂	Dióxido de carbono
C _p	Carbono parafínico
Crudo C	Constituciones
Crudo PR	Poza rica
CS, Cs	Carbonos alifáticos (carbonos saturados)
CS ₂	Disulfuro de carbono
ċ _{sal}	Número promedio de carbonos por sustituyente alquilo
C _t	Carbono total
CY	Carbono aromático compartido por tres anillos
Da	Daltons, unidad de masa unificada, 1 dalton = 1/12 masa de C ¹²
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer (incremento de la sensibilidad sin distorsión por transferencia de polarización)
DEPT 135	DEPT con parámetro de ángulo de pulso igual a 135°
DII	Desacoplamiento intermitente inverso (inverse gated decoupling)
Dinas	Unidad de sistema CGS para fuerza, 1 dina = 1 gcm/s ² = 10 ⁻⁵ Kgm/s ² = 10 ⁻⁵ N
DRX	Difracción de rayos equis.
Dyn	Dina
E	Error absoluto
e-	Electrón
EC	Elemental composition (composición elemental)
EFS	Espectros de fluorescencia sincrona
EMP	Estructuras moleculares promedio
EOR	Enhanced oil recovery
Er	Error relativo
ESI	Electrospray ionization (ionización por electrospray o electronebulización)
ESI FT-ICR	Electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry imaging (espectrometría de masas por ionización por electrospray y resonancia de ion cyclotron con transformada de Fourier con técnica imaging para visualizar las moléculas).
MSI	
ESR	Electronic spin resonance (resonancia de espín electrónico)
F	Flúor
Fa	Factor de aromaticidad
FAB	Fast atom bombardment (bombardeo con átomos rápidos)
FCS	Fluorescence correlation spectroscopy (Espectroscopía de correlación de

	fluorescencia)
FD	Fluorescence depolarization (despolarización de fluorescencia)
FE	Fluorescencia de emisión
FES	Fluorescence emission spectrometry (espectrometría de emisión de fluorescencia)
FEx	Fluorescencia de excitación
FID	Free induction decay (Señal de caída libre) señal en el dominio del tiempo.
FIMS	Field ionization mass spectrometry (espectrometría de masas por ionización de campo)
FS	Fluorescencia sincrona
FT IR	Infrared Fourier transform (infrarrojo con transformada de Fourier)
G	Gramos, unidad de masa, sistema CGS
GC/MS	Gas chromatography/mass spectrometry (cromatografía de gases con espectrometría de masas)
GPC	Gel permeation chromatography (cromatografía de permeación en gel)
H	Horas
H/C	Relación atómica hidrógeno/carbon
HA, H _A	Hidrógenos unidos a carbonos de anillos aromáticos (hidrógenos aromáticos)
H _{A+OH}	Hidrógenos aromáticos y unidos a OH
HAPB	Hidrocarburos aromáticos policíclicos bencenoides
H _{ar}	Hidrógenos unidos a carbonos de anillos aromáticos
H _N	Hidrógeno nafténico
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HPLC	High-performance liquid chromatography (cromatografía líquida de alta resolución)
HPP	Hidrocarburos poliaromáticos polares
HPPAP	Hidrocarburos poliaromáticos polares de alto peso molecular: resinas y asfaltenos.
HRMS	High resolution mass spectrometry (espectrometría de masas de alta resolución)
HS, H _S	Hidrógenos unidos a carbonos alifáticos (hidrógenos saturados),
H _t	Hidrógeno total
<i>h_v</i>	Fotón
Hz	Hertz, unidad de frecuencia S. I.
H _α	Hidrógeno unido a carbono alifático adyacente a anillo aromático
H _β	Hidrógeno unido a carbono alifático en posiciones beta de anillo aromático
H _γ	Hidrógeno unido a carbono alifático en posiciones más allá de beta o más lejano de un anillo aromático
H _{γ, β} ,	Hidrógeno unido a carbono alifático no adyacente a anillo aromático
\bar{l}_{cal}	Longitud promedio de las cadenas alquílicas
I _i	Intensidad de la señal en MS
IMP	Instituto mexicano del petróleo
IR	Infrared (Infrarrojo)

IT	Interfacial tensión, surface tension (Tensión interfacial)
J	Constante de acoplamiento
KV	Kilovoltios, 1 kilovoltio = 10^3 voltios
L	Litro, unidad de volumen aceptado por S. I.
LDI	Laser desorption/ionization (láser desorción-ionización)
LDMS	Laser desorption mass spectrometry (espectrometría de masas por desorción láser)
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
M	Concentración molar
m/z	Relación masa/carga
$M^{•+}$	Ión molecular
MALDI	Matrix-asisted laser desorption/ionization (desorción-ionización láser asistida por matriz)
MALDI	Desorción- ionización láser asistida por matriz
mbpce	Millones de barriles de petróleo crudo equivalente
Mg	Miligramos
MHz	Megahercio, unidad del S. I. de frecuencia, 1 megahercio = 10^6 hercios, 1 hercio = 1 ciclo/segundo = 1 s^{-1}
M_i	Relación masa carga del espectro de masas
min	Minuto
mL	Mililitros, 1 mililitro = 10^{-3} litros
Mn	Masa número
Mol	Unidad del S. I. para cantidad de sustancia, 1 mol = 6.022×10^{23} unidades elementales
MS	Mass spectrometry (espectrometría de masas)
N	Nitrógeno
Ni	Níquel
nm	Nanómetros, unidad de longitud S. I., 1 nanómetro = 10^{-9} metros
N_{pir}	Nitrógeno de tipo piridínico
N_t	Nitrógeno total
O	Oxígeno
OH	Número de hidroxilos
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting Countries
O_t	Oxígeno total
P	Fosforo
p. eb.	Punto de ebullición
PD	Plasma desorption (desorción plasma)
PDMS	Plasma desorption mass spectrometry (espectrometría de masas por desorción plasma)
PEMEX	Petróleos mexicanos
pH	Potencial de hidrógeno
PM	Peso molecular
PMP	Peso molecular promedio
PMPn	Peso molecular promedio número
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
PRM	Procesos de recuperación mejorada

R	Resinas
RC	Resinas del crudo constituciones
RF	Radiofrecuencia
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RPR	Resinas del crudo poza rica
RSD	Relative standard deviation (coeficiente de variación)
S	Azufre
s	Segundo
S. I.	Sistema internacional de unidades
S _{Al}	Sustituyentes alquilo
SANS	Small- angle neutron scattering (dispersión de neutrones de ángulo)
SARA	Simplificación de la composición del crudo Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Metodología para fraccionar el aceite crudo en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos
SAXS	Small Angle X-ray Scattering (dispersión de rayos X en ángulo pequeño)
SEC	Size exclusion chromatography (cromatografía de exclusión por tamaños)
SIMS	Secondary ion mass spectrometry (espectrometría de masas de iones secundarios)
S _{Sul}	Azufre de tipo sulfuro
ST	Surface tension (tensión superficial)
S _t	Azufre total
S _{TIO}	Azufre de tipo tiofénico
STM	Scanning tunneling microscope (microscopia de barrido de tunelaje)
TAN	Número total ácido
TBN	Número total básico
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Time of flight (tiempo de vuelo)
Torr	Torrighelli, unidad equivalente de presión de 1 milímetro de mercurio 1 torrighelli = 133.32 pascales
TR FD	Time-resolved fluorescence depolarization (despolarización de fluorescencia con resolución temporal)
TS	Thermofogging spectrometry (termonebulización espectrometría)
UV-VIS	Ultravioleta visible
V	Vanadio
V	Voltio, unidad derivada del S. I. de potencial eléctrico, fuerza electromotriz y tensión eléctrica.
<i>ν_n</i>	Frecuencia de las señales nucleares
VPO	Vapor pressure osmometry (osmometría de presión de vapor)
<i>ν_s</i>	Frecuencia de salida
X	Heteroátomos
Δ	Delta; escala de desplazamiento químico
μL	Microlitros, 1 microlitro = 10 ⁻⁶ litros
μm	Micrometros, 1 micrometro = 10 ⁻⁶ metros
Ms	Microsegundos, 1 microsegundo = 10 ⁻⁶ segundos

π	Electrones involucrado en un enlace π (enlace covalente que resulta del traslape de orbitales)
Σ	Sumatoria
σ	Grado de sustitución aromática
σ^2	Varianza
Φ	Índice de condensación
$\Delta\lambda$	Diferencia entre dos longitudes de onda
α	Posición alfa
λ	Longitud de onda
%	Porcentaje
%I	Porcentaje de integración
*	Todos los tipos de C o H marcados con asterisco se refieren a la fracción atómica de dicho elemento.
*C _A	Factor de aromaticidad
*CAH	Fracción atómica de carbonos aromáticos unidos a hidrógeno
*CAP3	Fracción atómica de carbonos AP3
*CAP3+CAH	Fracción atómica de carbonos AP3 más fracción atómica de carbonos aromáticos unidos a hidrógeno
*CY	Fracción atómica de carbonos Y
*CY+CAH	Fracción atómica de carbonos Y más fracción atómica de carbonos aromáticos unidos a hidrógeno
*H _{α}	Fracción atómica de hidrógeno unido a carbono alifático adyacente a anillo aromático
*H _{β}	Fracción atómica de hidrógeno unido a carbono alifático en posiciones beta de anillo aromático
*H _{γ}	Fracción atómica de hidrógeno unido a carbono alifático en posiciones más allá de beta de un anillo aromático o más lejano
°	Grados angulares
°C	Grados centígrados
²⁵² Cf	Isótopo de Californio

RESUMEN

En este trabajo se realizó la elucidación de modelos hipotéticos de estructuras moleculares promedio representativas de la fracción de aceite crudo insoluble en heptano, conocida como hidrocarburos poliaromáticos polares de alto peso molecular (HPPAP), presentes en crudos mexicanos. La construcción de los modelos se realizó a partir de la integración e interpretación de la información molecular obtenida de su caracterización mediante las siguientes técnicas analíticas: Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, Análisis Elemental, Espectrometría de Masas de Ionización por Electro spray, Espectroscopia de Infrarrojo, Espectroscopia de Emisión de Fluorescencia y Espectroscopia de Absorción Atómica.

Para simplificar el estudio del crudo y contar con un esquema estándar, éste se considera compuesto por cuatro fracciones principales: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, formando un sistema coloidal donde la fase dispersa está compuesta de asfaltenos y resinas, moléculas de HPPAP, y el medio dispersante es la matriz aceitosa constituida de hidrocarburos saturados y aromáticos.

Los HPPAP fueron obtenidos aplicando la metodología SARA propuesta por Buenrostro González (2002), con algunas adaptaciones a los materiales y equipos disponibles, optimizando el procedimiento para obtener cantidades de muestra suficientes para la caracterización.

Los HPPAP son un tema de interés actual por los serios problemas que causan en las etapas de proceso de producción y refinación del petróleo, evidentemente estos problemas tienen un impacto económico, de modo que un conocimiento profundo de su estructura es fundamental para entender sus propiedades fisicoquímicas y el desarrollo de tecnología para una explotación y refinamiento más eficiente de los crudos y de sus residuos pesados. Sin embargo, debido a que los HPPAP son una mezcla polidispersa y no una sustancia pura; además, de que la identidad y proporción de los compuestos que los forman está determinada por la fuente orgánica que origina el aceite, es necesaria la obtención de una estructura molecular promedio de los HPPAP específicamente contenidos en los crudos mexicanos que sea representativa y confiable para su posterior uso en el desarrollo de nuevas investigaciones o tecnología.

Los modelos se construyeron integrando los datos de la caracterización tomando en cuenta la relación existente entre los elementos topológicos y ciertas consideraciones respecto a la distribución de electrones π en la estructura carbonada.

ABSTRACT

Elucidation of hypothetic models of average molecular structures representatives in fraction for indissoluble crude oil in heptane, known as Polar Polyaromatic Hydrocarbons of High Molecular Weight (HPPAP for its acronym in English) present in Mexican oils. Models construction was carried out in this work from the integration and interpretation of molecular information obtained through its characterization by analytical techniques: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Elemental Analysis, Electrospray Ionization Mass Spectrometry, Infrared Spectroscopy, Fluorescence Emission Spectroscopy and Atomic Absorption Spectroscopy.

To simplify the study of the crude and have a standard scheme, it is considered to formed of four main fractions: saturates, aromatics, resins and asphaltenes, forming a colloidal system in which the disperse phase consists of asphaltenes and resins, polar polyaromatic hydrocarbons of high molecular weight (HPPAP), and the dispersion medium is oily matrix consisting of saturated and aromatics.

The HPPAP were obtained by applying the SARA methodology of Buenrostro González (2002), with some adaptations to materials and equipment available, optimizing the process to obtain sufficient quantities of the samples to carry out characterization techniques.

The HPPAP are a topic of current interest, because knowledge of its structure is essential for understanding their physicochemical properties and the development of technology for the exploitation and refinement of the crudes and more efficient use of heavy residues. However, because the HPPAP are a polydisperse mixture, and not a pure substance, in addition, that the identity and the proportion of the compounds that form is determined by the organic source of the oil, is necessary obtain an average molecular structure of the HPPAP specifically content in the Mexican crudes, representative and reliable for later use in further research or the development of technology.

Models were constructed by characterization data integration according to the relationship between topological elements and some considerations regarding the distribution of π electrons on the carbon skeleton.

1 INTRODUCCIÓN

Hoy por hoy una de las preocupaciones mundiales es que las reservas de hidrocarburos en el mundo descienden cada vez más y proporcionalmente aumenta su demanda, debido a que la población crece exponencialmente (OPEC, 2013). Más de la mitad de la energía que se utiliza a nivel mundial proviene del petróleo, en México la cifra aproximada es 80% y aun implementando energías alternas no es factible prescindir del petróleo.

A nivel mundial se estima que el promedio de recuperación final de los yacimientos es de apenas 35%. Generalmente, se hace la distinción entre períodos durante la explotación de un yacimiento: la recuperación primaria y la recuperación secundaria; hoy en día con el aumento del precio del petróleo a principios de los años 70, se agregó una tercer etapa llamada “Procesos de Recuperación Mejorada” (PRM) o EOR (por sus siglas en inglés) (Speight, 2007).

A continuación se muestra en la **Tabla 1**, un resumen de los principios bajo los cuales opera cada etapa y el porcentaje de recuperación obtenido:

Tabla 1 Tipos de recuperación del petróleo (Speight, 2007)

Tipo de Recuperación	Descripción	Porcentaje de Recuperación
Primaria	El petróleo drena naturalmente por la presión entre el pozo y el yacimiento.	10-15
Secundaria	Se inyecta un fluido al pozo más barato que el petróleo: gas natural, nitrógeno, agua, etc.	25-30
Terciaria	Métodos térmicos (inyección de vapor, combustión); métodos químicos (solventes, CO ₂ , microemulsiones, tensoactivos, álcalis, agua viscosa, polímeros).	60-80

Particularmente en México, muchos de sus campos se encuentran cerca del final de la etapa de recuperación secundaria y los recién descubiertos producen aceite crudo pesado, los yacimientos son naturalmente fracturados lo que incrementa la dificultad para la extraer el petróleo en las etapas secundaria y terciaria. Esta última ésta en proceso de implementación, y los porcentajes presentados en **la Tabla 1** son optimistas en comparación con la recuperación que se da en el país.

Por otro lado las tecnologías desarrolladas en otros países no son adecuadas para las características y condiciones de extracción, transporte y procesamiento de los aceites crudos mexicanos.

Al 1° de Enero del 2012, las reservas probadas se ubicaron en 13,810.3 millones de barriles de petróleo crudo equivalente (mbpce) con una composición de 72.6% de aceite, 17.7% de gas seco equivalente, 8.0% de líquidos de planta y 1.7% de condensados. La reserva probada de aceite está integrada por 61.0% de aceite pesado, 27.9% de crudo ligero y

11.1% de petróleo superligero (PEMEX, 2012). De este modo, al estudiar el aceite pesado y ligero se cubre 88.9% de las reservas probadas.

En la medida en que se realicen trabajos de investigación para el más completo y profundo conocimiento y caracterización del petróleo, será posible comprender su comportamiento y plantear estrategias para disminuir o eliminar las dificultades que presenta desde su extracción hasta su procesamiento, ya que la generación de ciencia es la base para el desarrollo de tecnología.

Con base en estudios realizados, hoy el petróleo es considerado un sistema coloidal cuya fase dispersa está compuesta de asfaltenos y resinas, y donde el medio dispersante es la matriz aceitosa constituida de hidrocarburos saturados y aromáticos. La estabilidad coloidal del petróleo puede ser alterada por factores tales como la abundancia relativa de sus diferentes fracciones y los cambios físicos o químicos de sus constituyentes durante las diversas etapas de producción y refinación. García Martínez (2004) menciona que la precipitación de los asfaltenos depende de la estabilidad coloidal del petróleo, la cual está influenciada, entre otros factores, por la presión, la temperatura, la naturaleza y contenido de los asfaltenos y las propiedades del medio dispersante. Pueden precipitar por caída de presión, disolución del aceite con fracciones ligeras, efectos de turbulencia, disminución del pH, presencia de superficies de metal cargadas y cualquier cosa que separe las resinas.

Desde el punto de vista tecnológico, la solubilidad de los asfaltenos es la propiedad física más importante debido a que su precipitación causa severos problemas operativos en cada etapa de procesamiento y manipulación del petróleo, ya que, además de mermar la eficiencia de los procesos, la prevención y remoción de los depósitos incrementa considerablemente el costo operacional. En los yacimientos, los asfaltenos llegan a obstruir los canales en la roca del yacimiento a través de los cuales el aceite fluye y la tubería de producción de los pozos; en los tanques de almacenamiento son responsables de la formación de lodos; en el caso de los procesos de refinación tienden a formar coque y, debido a su alto contenido de heteroátomos y trazas de metales, a desactivar y envenenar los catalizadores, así como tapar los equipos de procesamiento. Este comportamiento tiene un impacto económico negativo en los campos de producción del país.

Aunque no existe una amplia bibliografía específicamente acerca de la elucidación de la estructura molecular de los HPPAP en crudos mexicanos, en los últimos quince años se han realizado intensos trabajos de investigación (Suárez Dominguéz, *et al.*, 2002; Buenrostro González, *et al.*, 2001; Buenrostro González, 2002; García Martínez, 2004; Lira Galeana y Duda, 2006; Trejo Zarraga, 2006; Morgan, *et al.*, 2010 y Leyva, 2013) para hacer frente a este problema, algunas de los temas abordados son los inhibidores de agregación, catalizadores para el hidrotreatmento de la fracción pesada del crudo, dispersantes, modificadores de la mojabilidad, modelos termodinámicos o matemáticos para representar el comportamiento de los asfaltenos, herramientas como anillos magnéticos de cerámica, recubrimientos, por mencionar algunos, se entiende que gran parte de estos arduos trabajos busca caracterizar detalladamente los crudos y la construcción de moléculas promedio nos

acerca a tener un mejor entendimiento a nivel molecular de la estructura de los HPPAP, por ende de su comportamiento y el del crudo.

REFERENCIAS

- Buenrostro González, E. (2002). *Caracterización y Modelo Termodinámico de la precipitación de asfaltenos*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.
- Buenrostro González, E., Espinoza Peña, M., & Lira Galeana, C. (2001). *Pet. Sci & Technol.*, 19 (3-4), 299-316.
- García Martínez, J. A. (2004). *Una aproximación a la estructura molecular de asfaltenos separados de aceites crudos mexicanos*. Tesis maestría, UNAM, Ciudad de México.
- Leyva, C., Ancheyta, J., Berruco, C., & Millán, M. (2013). *Fuel Processing Technology*, 106, 734-738.
- Lira Galeana, C., & Duda, Y. (2006). *Fluid Phase Equilibria*. 241 (1-2), 257-267.
- Morgan, T. J., George, A. P., Álvarez Rodríguez, M., Millán, M., Herodes, A. A., & Kandiyoti, R. (2010). *Journal of Chromatography*, A1217 (24), 3804-3818.
- OPEC. (2013). *World Oil Outlook*. Recuperado el 17 de Julio de 2015, de http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO_2013.pdf
- PEMEX. (2012). *PEMEX Exploración y Producción. Las reservas de hidrocarburos de México*. Recuperado el 31 de Julio de 2015, de http://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/Libro%20Reservas%202012.pdf
- Speight, J. G. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. E. U.: CRC Press.
- Suaréz Domínguez, E. J., Betancour Mar, J., Nieto Villar, J., Palacio Pérez, A., Izquierdo Kulich, E., & Llanos Pérez, J. (2013). *Revista Cubana de Química*, 15 (3), 311-317.
- Trejo Zarraga, F. (2006). *Cambios estructurales en los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.

2 PROBLEMA DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los hidrocarburos poliaromáticos polares de alto peso molecular (HPPAP) son un tema de interés actual, ya que un conocimiento profundo de su estructura permite tener un mayor entendimiento de su comportamiento, lo que representa una importante contribución para otras investigaciones y el desarrollo de tecnología para una explotación y refinamiento más eficiente de los crudos y de sus residuos pesados. Sin embargo, la tarea no es sencilla debido a que los HPPAP no son una sustancia pura sino una mezcla polidispersa de gran variedad de tipos estructurales con diferente polaridad y peso molecular, además de que la identidad y proporción de los compuestos que los forman está determinada por la fuente orgánica que origina el aceite. Por lo anterior, es importante la obtención de una estructura molecular promedio representativa de los HPPAP contenidos específicamente en los crudos mexicanos que pueda utilizarse como modelo de esta fracción en el desarrollo de tecnologías que resuelvan los problemas donde dicha fracción está involucrada.

2.2 HIPÓTESIS

Estudios previos con diferentes técnicas analíticas han demostrado, que tanto los asfaltenos como las resinas son una mezcla polidispersa de compuestos poliaromáticos condensados, con heteroátomos y sustituyentes alquilo. Entonces, es posible llegar a modelos de estructuras que representen en una molécula promedio a la fracción de hidrocarburos poliaromáticos polares de alto peso molecular (HPPAP) de petróleos mexicanos, a partir de la integración de datos obtenidos mediante diversas técnicas analíticas, tomando en cuenta, tanto la relación existente entre los elementos topológicos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, y ciertas consideraciones respecto a la distribución de electrones π en la estructura carbonada de dichos compuestos.

2.3 OBJETIVO

Proponer modelos de estructuras moleculares promedio representativos de la fracción de Hidrocarburos Poliaromáticos Polares de Alto Peso molecular (HPPAP) en crudos mexicanos aplicando una metodología basada en diferentes técnicas analíticas como análisis elemental, resonancia magnética nuclear y espectroscopia de masas, entre otras, para ayudar a la comprensión del comportamiento fisicoquímico de dichos crudos.

2.4 JUSTIFICACIÓN

Las propiedades características de las fracciones polares más pesadas del petróleo, (conocidas como asfaltenos y resinas) como lo es la baja solubilidad de los asfaltenos y su tendencia a precipitar hacen de estos componentes, el origen de varios de los problemas tecnológicos de mayor impacto económico en la industria del petróleo pues modifican la

mojabilidad de la roca de mojable al agua a mojable al aceite haciendo más difícil la recuperación del aceite adherido a la roca, al agregarse incrementan la viscosidad del crudo lo que a su vez causa la obstrucción de los poros en el yacimiento, tuberías, equipos y dificulta su movilización de un sitio a otro, durante el procesamiento del crudo suelen envenenar los catalizadores por su alto contenido en metales y azufre, cuando se utilizan solventes para disolverlos generan residuos tóxicos, por mencionar algunas de las dificultades. Por otra parte, las resinas de menor peso molecular, participan en el mecanismo coloidal que mantiene a los asfaltenos dispersos en el aceite, por lo que la construcción de modelos estructurales de ambas fracciones del petróleo crudo ayudará a tener un mejor entendimiento a nivel molecular del comportamiento de los HPPAP y del crudo como primer etapa en la generación de estrategias que permitan eliminar o disminuir los problemas en la industria petrolera asociados a dichas fracciones.

3 ANTECEDENTES

3.1 PETRÓLEO

La palabra Petróleo deriva del latín *petra* y *oleum*, que literalmente significa "aceite de piedra", es el término utilizado para describir una gran variedad de líquidos ricos en hidrocarburos que se han producido en rocas sedimentarias acumulándose en depósitos subterráneos en forma de gases, líquidos, sólidos y semi-sólidos. El Petróleo (también llamado aceite crudo) varía dramáticamente en color, olor y la variedad de sus propiedades refleja la diversidad de su origen.

El petróleo crudo es un fluido extremadamente complejo cuya composición varía de acuerdo con la edad geológica, localización y profundidad de los yacimientos. De forma general se ha establecido que el petróleo es una mezcla de estructuras parafínicas, nafténicas, aromáticas y en muy baja proporción oleofínicas, con pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales como el vanadio; cuya composición cambia de acuerdo al punto de ebullición (Speight, 1970; 2002).

Para simplificar el estudio del crudo y contar con un esquema estándar que permita caracterizarlo, éste se considera compuesto por cuatro fracciones constituidas por diferentes clases de compuestos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Estos tipos de compuestos se encuentran presentes en el petróleo en una gran variedad de tipos estructurales con diferente polaridad y peso molecular, interaccionando de tal manera que forman un sistema coloidal, de acuerdo con el modelo propuesto por Pfeiffer y Saal (1940).

En este modelo, los asfaltenos, compuestos de alto peso molecular, alta polaridad y carácter predominantemente aromático, se encuentran rodeados por resinas adsorbidas en su superficie, formando así micelas cuyo núcleo son los asfaltenos. Las resinas, sustancias menos aromáticas que los asfaltenos y de polaridad semejante a la de ellos, actúan como agentes peptizantes permitiendo una transición gradual y continua, entre el núcleo asfáltico y los constituyentes aromáticos y saturados. Así, el petróleo es un sistema complejo, en el cual cada fracción interacciona con las otras para mantener su estabilidad, véase la *Figura 1*.

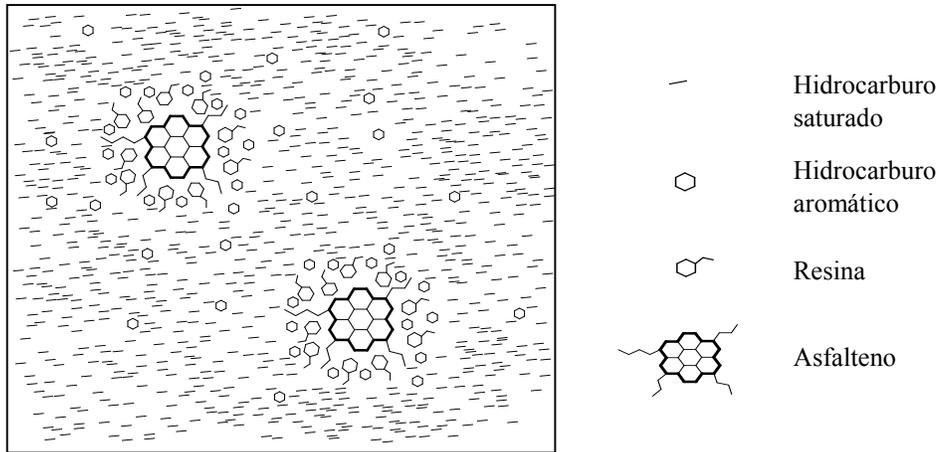


Figura 1 Modelo Colidal del petróleo (Pfeffer y Saal, 1940)

Dado que es difícil clasificar las fracciones constituyentes del petróleo con base en sus características estructurales o químicas, éstas se definen de manera operativa. Speight (1999) propuso que el petróleo crudo se puede separar en seis fracciones, como se muestra en la **Figura 2**.

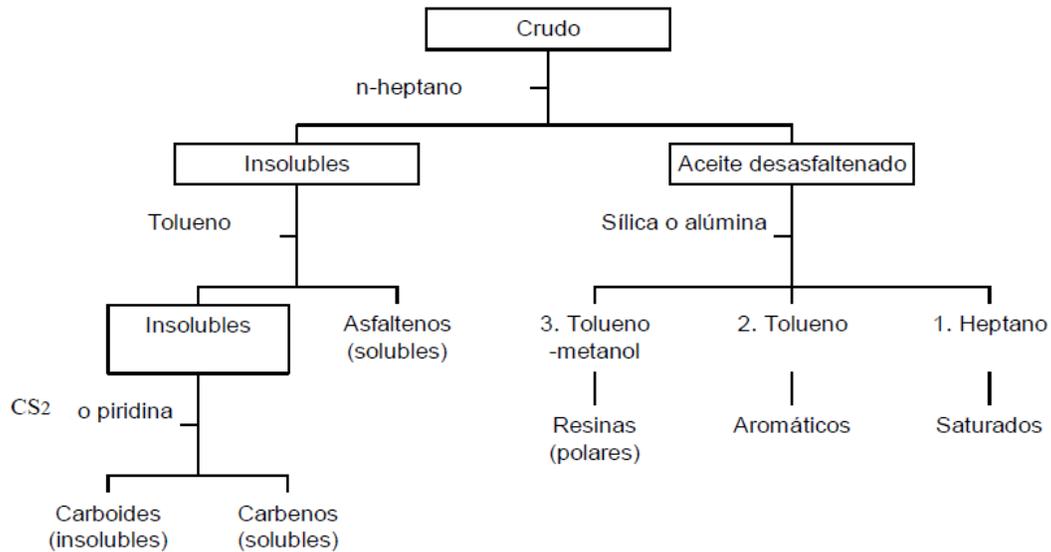


Figura 2 Fraccionamiento del crudo por solubilidad y adsorbentes (Speight, 1999)

En base a este esquema o similares se han desarrollado las metodologías para la obtención de resinas y asfaltenos y el análisis SARA, aprovechando las propiedades de solubilidad y polaridad de las diferentes fracciones del petróleo.

3.2 FRACCIÓN DE HPPAP

Se denominan Hidrocarburos Poliaromáticos Polares de Alto Peso molecular a aquellas fracciones del crudo que cumplen con dichas características fisicoquímicas, en general como en el capítulo anterior se indicó el petróleo es una mezcla de hidrocarburos, sin embargo no todos ellos son poliaromáticos, polares ni de peso molecular elevado, los asfaltenos son la fracción más pesada del crudo, sus peso molecular promedio varía mucho dependiendo de la técnica empleada y es causa de su naturaleza de agregación, oscila desde los 700 g/mol hasta los 30000 g/mol y junto con las resinas de pesos menores en el rango de 900 g/mol son los más polares debido a su contenido de grupos funcionales con los heteroátomos oxígeno, nitrógeno, azufre e incluso metales como el vanadio y níquel, por otro lado sus estructuras son parecidas en general pueden estar formadas por uno o varios sistemas de anillos aromáticos peri o kata condensados (ver la **Figura 3.**) sustituidos en la periferia por cadenas alifáticas, sistemas nafténicos y los grupos funcionales antes mencionados.

Las resinas son menos aromáticas que los asfaltenos y de acuerdo con Buenrostro González (2002) pueden ser consideradas un paso intermedio en la gradual y continua transición entre los cúmulos de asfaltenos, altamente polares y el aceite esencialmente no polar.

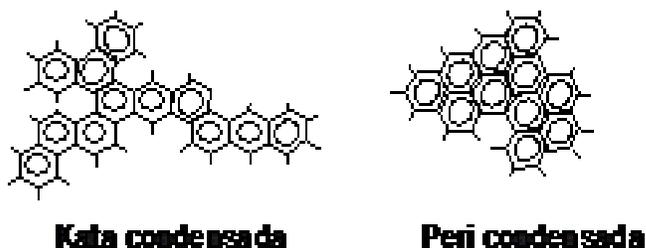


Figura 3 Tipos formas de condensación de los sistemas de anillos aromáticos (Yen y Erdman, 1962)

3.2.1 ASFALTENOS

La palabra asfalteno fue propuesta por J. B. Boussingault, en 1837 en Francia, para describir los componentes de algunos bitúmenes encontrados al este de dicho país (Proskuriakov y Drabkin, 1984).

Debido a su complejidad no es posible definir los asfaltenos químicamente de manera precisa y puesto que los problemas operativos en la producción y refinación del petróleo están relacionados con la solubilidad, se ha resuelto definirlos por sus características de solubilidad y conforman la fracción del petróleo que precipita del crudo mediante la adición de un disolvente no polar con tensión superficial menor a 25 dinas/cm a 25°C algunos disolventes no polares que cumplen con esta especificación son las naftas de petróleo, éter de petróleo, *n*-pentano, isopentano y *n*-heptano (Speight, 1999), ya que los asfaltenos son solubles en algunos disolventes polares con tensión superficial arriba de 25 dinas/cm a 25

°C como el disulfuro de carbono, piridina, tetrahidrofurano y diclorometano. Según Speight (1984) el agente precipitante que suele utilizarse es *n*-heptano, en una proporción de al menos 30 mililitros por gramo de petróleo, para obtener un asfalteno estable en cuanto a composición química.

Una definición actual bastante empleada a nivel industrial y en investigación es la establecida por las normas norteamericanas ASTM D-3279 y ASTM D-4124, establecen que los asfaltenos son la fracción insoluble en 30 o más mililitros de heptano normal por gramo de material original, pero soluble en benceno o tolueno.

Físicamente, los asfaltenos son sólidos amorfos de color café oscuro a negro, sin punto de fusión definido, que se pueden romper o pulverizar; y son termolábiles. La composición elemental de los asfaltenos aislados de diferentes crudos alrededor del mundo varía en intervalos muy estrechos. El contenido de carbono reportado es de 82-85 %, mientras que el de hidrógeno es de 8 % (Trejo Zarraga, 2006), la relación atómica H/C se encuentra en el intervalo de 1.10-1.20, el contenido de heteroátomos presenta variaciones apreciables; la proporción de oxígeno varía de 0.3 a 4.9 %, la de azufre, de 0.3 a 10.3 %, mientras que la de nitrógeno se encuentra entre 0.6 y 3.3 % (Speight, 1999; Shirikoff, *et al.*, 1997 y Andersen, 1990).

Con respecto a las estructuras de los asfaltenos, se construyen a partir de diversas técnicas analíticas y en base a ello más el modo de obtención de los asfaltenos y el criterio del investigador se reportan estructuras muy diversas. En la bibliografía se encuentran estructuras que poseen desde 8-10 anillos aromáticos condensados y conectados con otras estructuras mediante enlaces con azufre o mediante cadenas alquílicas. Una molécula promedio puede contener hasta 40 y 70 anillos aromático sin los cuales se encuentran diversos heteroátomos como S, N, O, Ni y V principalmente.

Los metales como Ni y V se encuentran tanto en el crudo como en el interior de los asfaltenos. Ambos metales tienden a formar parte de complejos denominados porfirinas. La concentración de vanadilporfirinas en asfaltenos según Trejo Zarraga (2006) es de tres a cinco veces mayor que en el crudo, pero el contenido de vanadio que forma parte de los asfaltenos representa sólo entre 6 y 10% del contenido total de vanadio en el crudo. El níquel en los asfaltenos está presente en su mayoría en estructuras de tipo no porfirínico. Buenrostro y colaboradores (2001) mencionan que los metales, como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en la fracciones asfálticas son difíciles de integrar a la estructura del asfalteno pues aún se desconoce si éstas son parte o no de la estructura de los asfaltenos.

Según Mejilholm (2000) las porfirinas de vanadio se pueden distinguir al usar un espectrofotómetro en la región que comprende los 570 nm mientras que las porfirinas de níquel aparecen en la región de 550 nm. Otros autores como Ochiai (1984) mencionan que las porfirinas aparecen en una banda característica denominada banda de Soret en los 410 nm.

A continuación en la **Figura 4-10** se presentan algunos ejemplos de las estructuras moleculares promedio obtenidas para los asfaltenos.

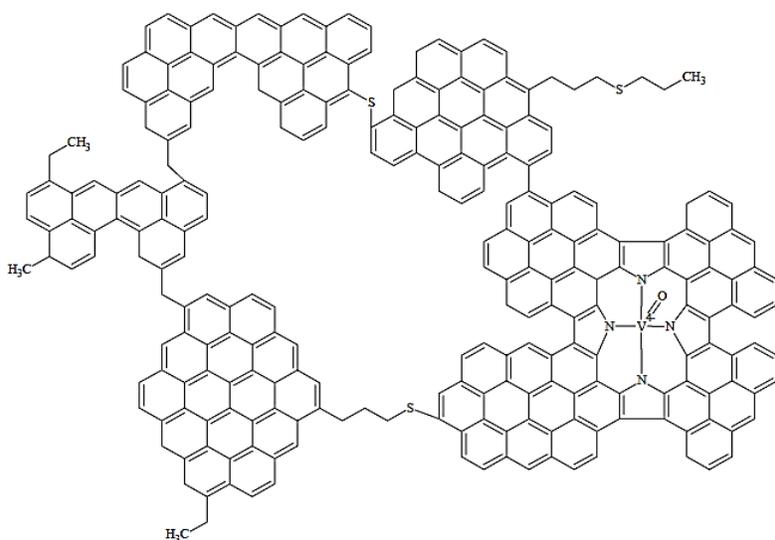


Figura 5 Estructura de asfalto (Beaton y Bertolacini, 1991)

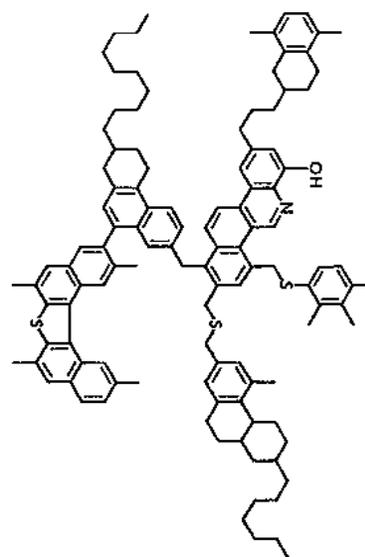


Figura 4 Estructura de asfalto (Speight, 1994)

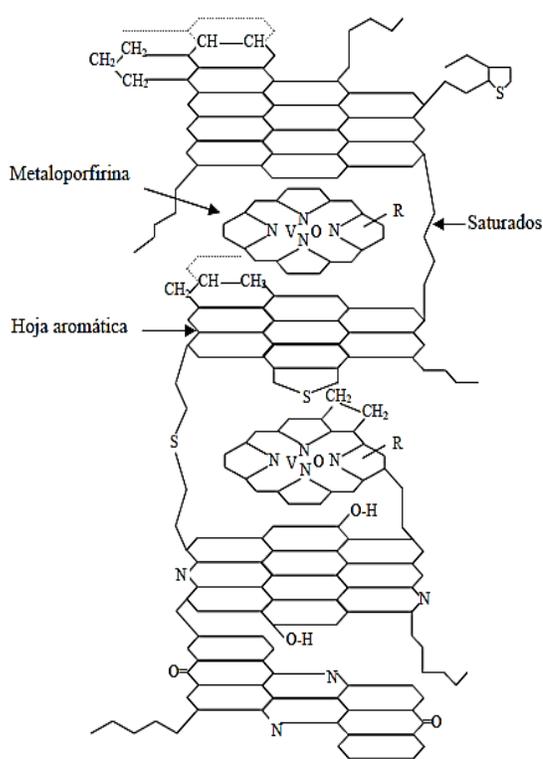


Figura 6 Estructura de asfalto (Altamirano, et al., 1986)

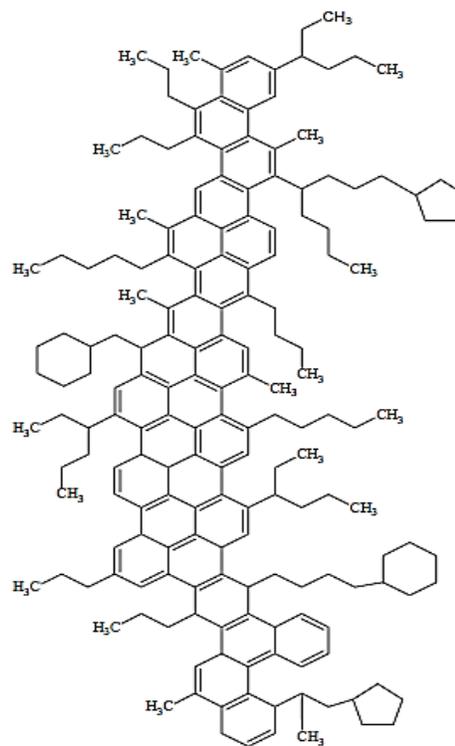


Figura 7 Estructura de asfalto (Speight y Moschopedis, 1976)

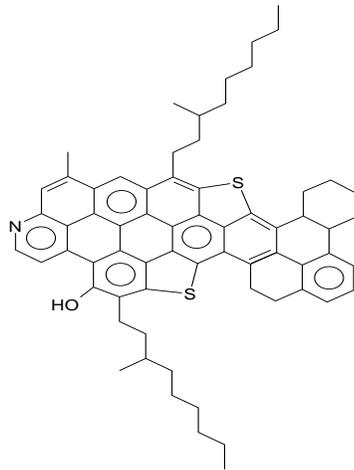


Figura 8 Estructura de asphalteno (García Martínez, et al. 2002)

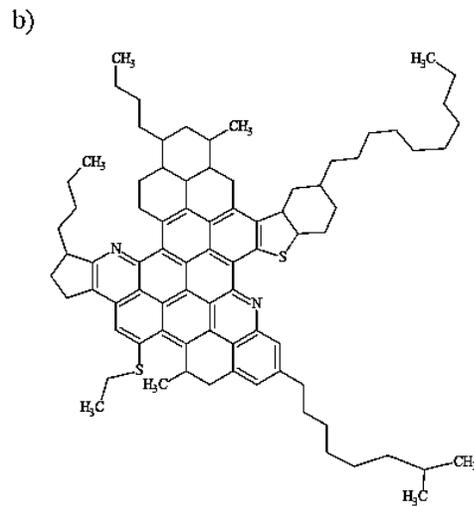
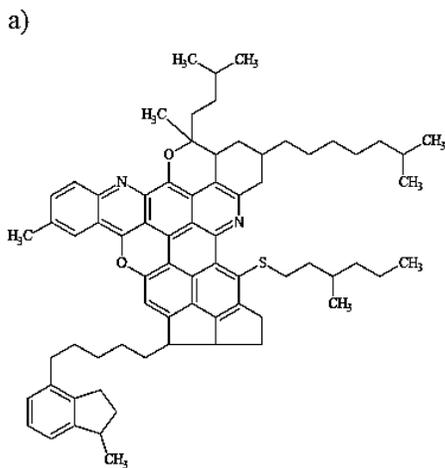


Figura 9 Estructura de asphalteno a) California y b) Venezuela (Speight y Moschopedis, 1979)

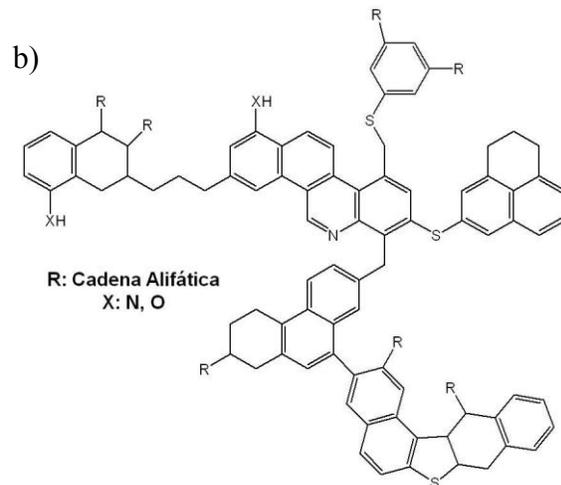
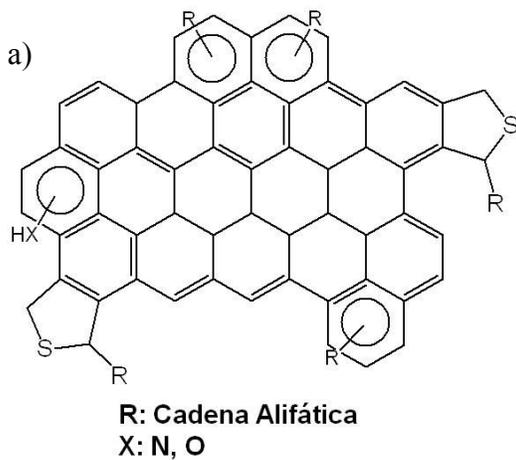


Figura 10 Estructura de asphalteno a) Continental b) Archipiélago (Borges, et al., 2014)

Es evidente la diversidad en las estructuras propuestas, Beaton y Bertolacini (1991) **Figura 4** propusieron otra estructura hipotética en la cual aparecen núcleos aromáticos enlazados mediante cadenas alquílicas laterales o puentes de azufre. Este modelo también involucra a las porfirinas, cuyo núcleo está formado por Ni ó V enlazándose con N. En la **Figura 5** se muestra la estructura de Speight (1994) es una estructura de bajo peso molecular muy polar, con cadenas alifáticas y núcleos aromáticos enlazados por cadenas alquílicas o puentes de azufre, la estructura de asfaltenos de crudo Maya es presentada en la **Figura 6** por Altamirano y colaboradores (1986) su representación gráfica es poco común sin embargo tiene las mismas características tipológicas que la estructura de Beaton y Bertolacini (1991), la **Figura 7** es la representación de los asfaltenos de un crudo de Irak se ve una estructura katacondensada formada por al menos 20 anillos aromáticos, **Figura 8** muestra la estructura de García Martínez y colaboradores (2002) proviene de un crudo de tipo Maya es más pequeña que la mayoría, en la **Figura 9** de un crudo de California y Venezuela de Speight y Moschopedis (1979) la primer estructura muestra significativas diferencias en el acomodo de los heteroátomos y en la **Figura 10** se muestra la estructura más reciente en la cual las cadenas alifáticas se representan con R y los heteroátomos con X para generar varias posibilidades de arreglos.

Como anteriormente fue mencionado en la industria petrolera los asfaltenos ocasionan serios problemas debido a su tendencia a flocular y precipitar durante las etapas de producción, almacenamiento, transportación y refinación del petróleo. Esto ha conducido a la comunidad científica a interesarse en la elucidación de la estructura molecular de los asfaltenos; pues de la fracción únicamente se ha podido aislar e identificar algunas de sus moléculas como las llamadas porfirinas, estructuras que poseen anillos formados por hidrocarburos y que en el centro poseen un metal como el hierro o el vanadio (Esteves, *et al.*, 2007). Las fracciones son caracterizadas en términos de las propiedades promedio de las miles de diferentes moléculas con diferente polaridad y peso molecular que la componen. Así, la caracterización estructural de los asfaltenos es un desafío que se ha abordado en términos de una estructura promedio (Artok, *et al.*, 1999; Altamirano, *et al.*, 1986 y Ali, *et al.*, 1990).

3.2.2 RESINAS

Al igual que los asfaltenos debido a su complejidad no se pueden definir químicamente, pero si en términos de solubilidad, las resinas son la fracción del petróleo crudo insoluble en propano líquido y butanos líquidos pero soluble en heptano normal a condiciones ambientales (Koots y Speight, 1975).

Desde el punto de vista cromatográfico son la fracción soluble en heptano que no puede ser desadsorbida de sílica o arcillas con heptano (Speight, 1999).

Físicamente son materiales oscuros, semisólidos, muy viscosos, de gran adherencia, de alto peso molecular y cuya composición depende del líquido precipitante empleado, se oxidan fácilmente al contacto con el aire y en ausencia de éste a temperaturas entre 260 y 300°C según Javier López (2009) puede ocurrir la transición a asfaltenos. Su composición

elemental de C, H, O y N varía relativamente poco de una muestra a otra, excepto en lo que respecta al azufre. El contenido de carbono reportado es de 70-85 %, mientras que el de hidrógeno es de 9-11%, la relación atómica H/C se encuentra en el intervalo de 1.1-1.4, esta relación es mayor que en los asfaltenos indicio de que las resinas presentan menor carácter aromático que los asfaltenos; el contenido de heteroátomos presenta variaciones apreciables; la proporción de oxígeno varía de 0.6 a 7.2 %, la de azufre, de 0.4 a 10.1 %, mientras que la de nitrógeno se encuentra entre 0.2 y 0.5 % (Speight, 1999).

Se ha investigado poco acerca de la estructura molecular de las resinas; sin embargo, existe evidencia de la presencia de una gran variedad de moléculas distintas que van desde moléculas polares, no aromáticas de bajo peso molecular (pirroles, tiofenos, ácidos carboxílicos) pasando por las metaloporfirinas de V y Ni hasta moléculas poliaromáticas polares y no polares con sustituciones alifáticas, muy semejantes a la clase de moléculas que pueden encontrarse entre los asfaltenos (Buenrostro González, 2002).

Algunos ejemplos de las estructuras moleculares promedio reportadas en la literatura para las resinas se muestran en las **Figuras 11 y 14**.

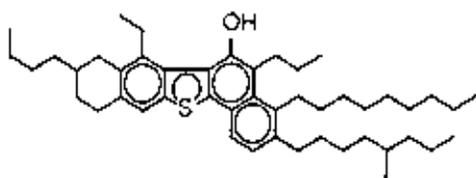


Figura 12 Estructura de resina
(Suzuki et al., 1982)

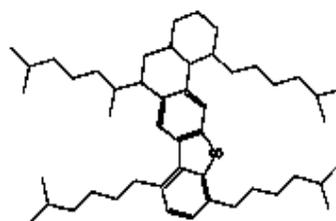


Figura 11 Estructura de resina
(Murgich et al., 1996)

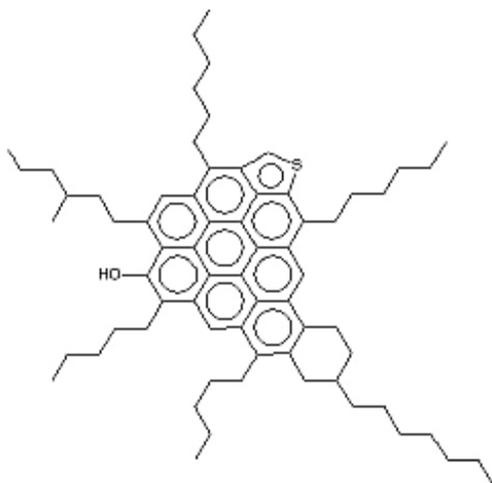
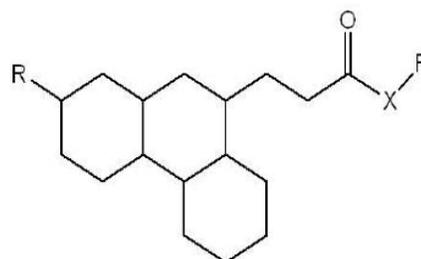


Figura 14 Estructura resina
(Navarro, et al., 2004)



R: Cadena Alifática
X: N, O

Figura 13 Estructura de resina
(Borges, et al. 2014)

En todas las figuras se observa que la cantidad de anillos fusionados disminuye considerablemente y por tanto su tamaño y peso molecular, por otro lado las estructuras presentan la forma de condensación kata y no peri (a excepción de la **Figura 13**) como es más común en los asfaltenos. En las **Figuras 11-14** muestran estructuras con largas cadenas alifáticas que ya no unen más sistemas aromáticos como en los asfaltenos, en la **Figura 14**, el autor nuevamente hace uso de X para los heteroátomos y R para los grupos alifáticos para generar posibilidades de arreglos.

De acuerdo con Buenrostro González (2002) es probable que las resinas se asocien con los asfaltenos mediante un mecanismo de intercambio electrónico donador-aceptor, a través de la formación de puentes de hidrógeno (Speight, *et al.*, 1976; Speight, 1994 y Murgich, 2002) o a través del reconocimiento molecular entre el área aromática de la resina con la del asfalteno (Murgich, 2002). Por lo que, el grado de aromaticidad y la proporción de heteroátomos en las resinas pueden ser factores importantes en su capacidad para dispersar las partículas de asfaltenos (Koots y Speight, 1975).

3.3 ESTRUCTURAS MOLECULARES PROMEDIO

El concepto de estructura promedio se basa en la construcción de una molécula representativa de todos los compuestos presentes en la fracción de asfaltenos mediante el empleo de parámetros moleculares promedio obtenidos por diferentes técnicas analíticas, los cuales indican la distribución estadística de los elementos estructurales de la fracción. De acuerdo con esta idea, se asume que las técnicas analíticas empleadas para generar los datos tienen igual sensibilidad a la propiedad molecular en cualquier medio ambiente de la mezcla y que, por lo tanto, los datos analíticos contenidos en los parámetros moleculares promedio representan una propiedad estructural promedio de los HPPAP (Storm, *et al.*, 1994).

3.4 METODOLOGÍAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS

Los primeros estudios de caracterización estructural de asfaltenos efectuados por resonancia magnética nuclear de protón (RMN¹H) (Ferris, *et al.*, 1967 y Speight, 1970) y difracción de rayos X (DRX) (Dickie y Yen 1967 y Yen, *et al.*, 1961) condujeron a la conclusión, prevaleciente en la actualidad, de que los asfaltenos son una mezcla polidispersa formada por compuestos poliaromáticos condensados con cadenas alquílicas y anillos nafténicos como sustituyentes, que contiene heteroátomos en su estructura (García Martínez, 2004).

La RMN¹H, tiene como inconveniente que los detalles de la estructura carbonada de la molécula son obtenidos por inferencia de los datos extraídos de los protones que se encuentran en su periferia y esta limitación se eliminó mediante el empleo de la resonancia magnética nuclear de carbono trece (RMN¹³C) que permite la observación directa de la estructura de carbono, y por lo tanto una identificación más confiable de estos átomos en diferentes ambientes químicos. La RMN de ¹³C permite obtener información confiable de

los carbonos cuaternarios, los cuales son abundantes en los compuestos poliaromáticos condensados. Actualmente, el uso combinado de la RMN de ^1H y ^{13}C permite obtener datos más precisos de los parámetros estructurales promedio (Ralston, *et al.*, 1996). Por otro lado la DRX es empleada para identificar los grupos funcionales presentes en la molécula. Otras técnicas analíticas usadas hoy en día para elucidar la estructura de los asfaltenos son absorción óptica, espectroscopia molecular de fluorescencia, difracción de neutrones a pequeños ángulos, espectroscopia de masas, ultracentrifugación, microscopía de sonda de barrido, hidrogenación, oxidación, entre otras (Groenzin y Mullins., 2000; Branco, *et al.*, 2001).

Para generar estructuras promedio que representen a los asfaltenos es necesario conocer su peso molecular y el número de anillos aromáticos que constituyen su región aromática polinuclear condensada. La importancia de estas características moleculares radica en el hecho de que el valor del peso molecular se utiliza en la determinación de la fórmula molecular, mientras que la definición del número y del arreglo espacial de los anillos aromáticos fusionados se encuentra asociada con la estabilidad y reactividad de los asfaltenos (García Martínez, 2004).

La determinación del peso molecular de los asfaltenos ha sido problemática y controversial (Speight, *et al.*, 1985 y Wiehe, 1992). La dificultad de esta tarea radica en su alta tendencia de agregación y baja volatilidad, ya que la primera característica mencionada afecta las técnicas tradicionales de medición de peso molecular, como la osmometría de presión de vapor (VPO) y la cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). Mientras que su baja volatilidad afecta a la eficacia de la espectrometría de masas (MS) técnica relativamente moderna en la que las moléculas de fase condensada se van a convertir a las moléculas en fase gaseosa y eficaz ionizado antes de la medición. A causa de tales complicaciones los primeros experimentos efectuados reportaron valores muy diversos, en el intervalo de 1000 a 50000 daltons (Da), dependiendo del método empleado en la determinación (Dickie y Yen, 1967).

En general, la VPO, basada en propiedades coligativas, genera valores altos de peso molecular debido a la agregación de asfaltenos y la MS tiende a subestimarlos debido a que los resultados están en función de los compuestos de bajo peso molecular que son volátiles en las condiciones de presión y temperatura en las que opera el espectrómetro de masas, en tanto que la SEC produce valores intermedios pero tiene el inconveniente de carecer de estándares de peso molecular conocido, y con naturaleza química similar a la de los constituyentes de los asfaltenos, que puedan utilizarse como compuestos de calibración (Oian, *et al.*, 2007).

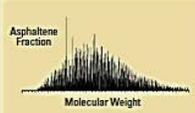
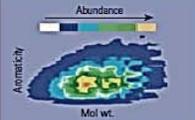
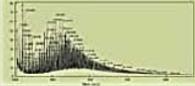
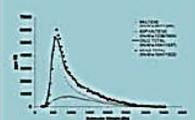
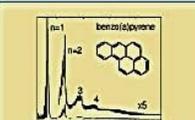
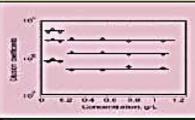
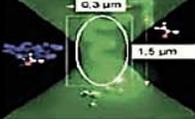
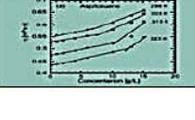
En respuesta a las necesidades mencionadas, se han desarrollado técnicas analíticas que minimizan estas interferencias como lo son: MS por ionización de campo (FIMS), MS por desorción láser (LDMS), MS por desorción plasma (PDMS), ionización por electrospray (ESI), desorción-ionización láser asistida por matriz (MALDI), láser desorción-ionización (LDI), depolarización de fluorescencia (FD), entre otras (Herod, *et al.*, 2007).

Los resultados obtenidos por FIMS y LDMS han sugerido que el peso molecular se encuentra alrededor de 1000 Da (Miller, *et al.*, 1998) Y el estudio de asfaltenos por depolarización de fluorescencia efectuado por Groenzin y Mullins (2000) ubica el peso molecular de asfaltenos en el intervalo de 500-1000 Da.

Algunas investigaciones sugieren que dos de las técnicas más adecuadas para los estudios de asfaltenos son la desorción-ionización láser (LDI) y la desorción-ionización láser asistida por matriz (MALDI) con tiempo de vuelo (TOF). Sin embargo, los resultados obtenidos en diversos laboratorios no son comparables, en algunos casos, la mayor parte de la relación masa-carga (m/z) se encuentra por debajo de 1000, y en otros se encuentra muy por encima de 1000. Los datos de desorción plasma (PD) son más autoconsistentes en el sentido de que la mayor parte de los valores de m/z se encuentran siempre por debajo de 1000 (Strausz, 2002).

En cuanto al número de anillos aromáticos que conforman la región aromática policondensada de los asfaltenos, existen reportes en la literatura que señalan que el número de ellos va desde cuatro hasta setenta y que pueden encontrarse distribuidos en dos o más sistemas aromáticos unidos por enlaces alquilo o sulfuro (Ali, *et al.*, 1990; Artok, *et al.*, 1999; Christopher, *et al.*, 1996; Speight, 1970 y Storm, *et al.*, 1994). Strausz (1992) publicó una estructura promedio, para los asfaltenos Alberta, con diecisiete sistemas aromáticos los cuales contienen desde uno hasta doce anillos aromáticos. Estudios por RMN (Calemma, *et al.*, 1995) dispersión de rayos X en ángulo pequeño (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) (Pollack y Yen, 1970), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) y de fluorescencia (Mullins, *et al.*, 1992; Mullins y Zhu., 1992), sugieren que el número promedio de anillos fusionados en la región aromática de los asfaltenos es menor de diez. Ralston y colaboradores (1996) indicaron, con base en estudios de emisión de fluorescencia, que la región de anillos fusionados en los asfaltenos puede contener uno o dos sistemas aromáticos con un número de cuatro a diez anillos cada uno. Groenzin y Mullins (2000) publicaron que el diámetro de una molécula promedio de asfaltenos, considerando su eje más largo, se encuentra entre 12 y 24 Å. Por otra parte, el empleo de STM, por Zajac (1994), señaló que la dimensión más larga del núcleo poliaromático en asfaltenos se encuentra en el intervalo de 8.5-12.3 Å (García Martínez, 2004). En la **Tabla 2** (Mullins, *et al.*, 2007) se muestran más dimensiones para los asfaltenos obtenidas por diferentes técnicas analíticas.

Tabla 2 Técnicas que arrojan resultados consistentes para el peso y tamaño molecular de los asfaltenos (Mullins O.C., et. al., 2007)

Ícono gráfico	Nombre del método	Descripción breve	Peso molecular o tamaño molecular	Referencia
	Espectrometría de masa por ionización de campo (FI-MS)	Se ionizan asfaltenos vaporizados en una probeta, atravesando un campo eléctrico de alta energía. Su relación de masa a carga se utiliza para generar un espectro de masa	800 g/mol	Boduszynski, referencia 4
	Espectrometría de masa con ionización por electrodispersión y resonancia a ciclotrones de Fourier (ESI FT-ICR MS)	Este método de ionización, que recibió el Premio Nobel, evapora el solvente a partir del soluto, permitiendo que las moléculas muy grandes pasen a la fase vapor	Mayormente entre 400 y 800 g/mol, con un rango que oscila entre 300 y 1,400 g/mol	Rodgers y Marshall, referencia 4
	Espectrometría de masa con fotoionización a presión atmosférica (APPI MS)	Las muestras nebulizadas en gas son ionizadas con luz para medir la relación de masa a carga de los asfaltenos	750 g/mol, con un rango que oscila entre 400 y 1,200 g/mol	Merdrignac et al, referencia 4
	Espectrometría de masa por desorción de campo/ionización de campo (FD-FI MS)	Una muestra de asfalto depositada sobre una superficie tipo aguja es desorbida e ionizada cuando se aplica calor y un alto campo eléctrico. Se utiliza la relación entre carga iónica y masa para generar el espectro de masas	~ 1,000 g/mol con una distribución general	Qian et al, referencia 4
	Ionización por desorción láser (LDI)	Un pulso de láser sobre una muestra de asfalto sólida crea una pluma convectiva de gas. Se requieren pulsos de láser de bajo poder y densidades de gas bajas para lograr precisión	800 a 1,000 g/mol	Hortal et al, referencia 4
	Despolarización de fluorescencia con resolución temporal (TRFD)	Las constantes de difusión rotacional de las moléculas de asfaltenos en solución se miden mediante la detección de la tasa de decaimiento de la polarización inducida	~ 2 nm de diámetro, correspondiente a 750 g/mol con un rango que oscila entre 500 y 1,000 g/mol	Groenzin y Mullins, referencia 5
	Difusión magnética nuclear	Las moléculas de asfaltenos se difunden en un campo de NMR. El tiempo de difusión está relacionado con el tamaño molecular	~ 2.6 nm de diámetro. Algunos dímeros, o pares de moléculas, arrojan el tamaño más grande	Freed et al, referencia 5
	Espectroscopia de correlación de fluorescencia (FCS)	Los coeficientes de difusión de traslación de las moléculas fluorescentes conducen a una escala de longitud, correspondiente a un radio hidrodinámico equivalente a una esfera	~ 2.4 nm de diámetro, correspondiente a 750 g/mol. Más pequeño para los asfaltenos contenidos en el carbón	Andrews et al, referencia 5
	Difusión por dispersión de Taylor	El coeficiente de difusión de traslación de las moléculas en el flujo laminar se relaciona con el tamaño molecular	~ 1.4 nm de diámetro, para los asfaltenos contenidos en el carbón (igual que Groenzin y Mullins, referencia 5)	Wargadalam et al, referencia 5

El reto que hoy en día enfrentan los investigadores es emplear las técnicas analíticas, para obtener datos que al ser tratados adecuadamente desemboquen en estructuras que sean confiables para representar la fracción asfáltica del petróleo, en la **Tabla 3** se muestran los trabajos de investigación realizados a partir de 1950 al 2001 acerca de la elucidación estructural de los asfaltenos y las técnicas empleadas.

Tabla 3 Resumen de los estudios sobre la caracterización estructural de los asfaltenos (Ancheyta, et al., 2002)

Autor y año	Técnica	Objetivo
Wong y Yen 2000	ESR	Para examinar la capacidad de potencia de microondas a disociar petróleo asfaltenos macroestructuras
León <i>et al.</i> 2000	ST, EC, VPO, RMN ¹³ C	Para el estudio de los aspectos relacionados con la deposición y composición de asfaltenos de aceites crudos
Shirikoff <i>et al.</i> 1997	XRD	Reporte estructural de la caracterización de asfaltenos de Arabia Saudita
Buenrostro <i>et al.</i> 2001	FD, FES, RMN ¹³ C, IR	Explorar sobre la caracterización estructural de asfaltenos
Yarranton, <i>et al.</i> 2000	VPO, IT	Estudiar la masa molar y las tensiones interfaciales solvente-agua de los asfaltenos
Groenzin y Mullins 2000	FD	Inspeccionar el tamaño molecular de una amplia gama de asfaltenos.
Domin <i>et al.</i> 1999	SEC, PDMS, VPO, LDMS, MALDI	Examinar y comparar las distribuciones de peso molecular
Artok <i>et al.</i> 1999	GC/MS, GPC, RMN ¹ H y ¹³ C, MALDI, TOF	Elucidación de la distribución de carbonos alifáticos
Peramanu <i>et al.</i> 1999	VPO, GPC, EC, RMN ¹³ C	Analizar el peso molecular de asfaltenos y su composición
Miller <i>et al.</i> 1998	VPO, SEC, EC, SANS, RMN ¹³ C, LDMS, HRMS	Separar y caracterizar asfaltenos Mayas en dos fracciones
McLean y Kilpatrick 1997	FTIR, RMN ¹³ C	Determinar y comparar la composición de asfaltenos de cuatro tipos de crudos
Fuhr <i>et al.</i> 1991	VPO, RMN ¹³ C	Estudio de las propiedades de los asfaltenos precipitados en función del solvente y la temperatura

ESR, Resonancia de espín electrónico. ST, Tensión superficial. EC, Composición elemental, VPO, Osmometría de presión de vapor. RMN ¹H y ¹³C, Resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono. XRD, Difracción de rayos X. FD, Despolarización de fluorescencia. FES, Espectrometría de emisión de fluorescencia. IR, Infrarrojo. IT, Tensión interfacial. SEC, Cromatografía de exclusión por tamaño. PDMS, Espectrometría de masas por desorción de plasma. LDMS, Espectrometría de masas por desorción láser. MALDI, Desorción- ionización láser asistida por matriz. GC/MS, Cromatografía de gases con espectrometría de masas. GPC, Cromatografía de permeación en gel. TOF, Tiempo de vuelo. SANS, Dispersión de neutrones de ángulo. HRMS, Espectrometría de masas de alta resolución. FTIR, Infrarrojo con transformada de Fourier.

REFERENCIAS

- Ali, L. H., Al-Ghannam, K. A., & Al-Rawi, J. M. (1990). *Fuel*, 69, 519-521.
- Altamirano, J. J., *et al.* (1986). *Rev. Ins. Mex. Pet.*, (18), 32-44.
- Ancheyta, J., *et al.* (2002). *Energy & Fuels*, 16,, 1121-1127.
- Andersen, S. I. (1990). *Petroleum Asphaltenes and Related Molecules*. Tesis doctorado, Technical University of Denmark, Dinamarca.
- Artok, L., Su, Y., Hirose, Y., Hosokawa, M., Murata, S., & Nomura, M. (1999). *Energy & Fuels*, 13, 287-296.
- Beaton , W. L., & Bertolacini, R. J. (1991). *Catalysis Reviews-Science and Engeneering*, 33 (3-4), 281-317.
- Borges, B., del Carpio, E., Urbina de Navarro, C., & Ortega, N. (2014). *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 34 (2) 218-229.
- Branco, V., *et al.* (2001). *Energy & Fuels*, 15, 972-978.
- Buenrostro González, E. (2002). *Caracterización y Modelo Termodinámico de la precipitación de asfaltenos*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.
- Buenrostro González, E., Espinoza Peña, M., & Lira Galeana, C. (2001). *Pet. SCi & Technol.*, 19 (3-4), 299-316.
- Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., & Montanari, L. (1995). *Energy & Fuels*, 9, 225-230.
- Christopher, J., *et al.* (1996). *Fuel*, 75, 999-1008.
- Dickie, J. P., & Yen, T. F. (1967). *Anal. Chem.*, 39, 1847-1852.
- Domin, M., *et al.* (1999). *Energy & Fuels*, 13, 552-557.
- Esteves, I., Escobar, M., Da Silva, A., & Azuje, V. (2007). *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.*, 30, 391-405.
- Ferris, S. W., Black, E. P., & Clelland, J. B. (1967). *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop*, 5, 127-132.
- Fuhr, B. J., *et al.* (1999). *Energy & Fuels*, 13, 3360-3387.
- García Martínez, J. A., Buenrostro González, E., & Lira Galeana, C. (2002). Determination of Molecular Structure of Asphaltenes from stable and unestable Mexican Crude Oils. *AlChe, Spring Meeting 1st International Symposium on Characterization of Petroleum Macromolcules I*. New Orleans.
- Groenzin, H., & Mullins, O. C. (2000). *Energy & Fuels*, 14, 667-684.

- Herod, A. A., Bartle, K. D., & Kandiyoti, R. (2007). *Energy & Fuels*, 21, 2176-2203.
- Javier López, P. (2009). *Métodos aplicados en la prevención de la precipitación y uso de inhibidores en el tratamiento de asfaltenos*. Tesis licenciatura, UNAM, Ciudad de México.
- Koots, J. A., & Speight, J. G. (1975). *Fuel*, 54, 179-186.
- León, O., Rogel, E., Espidel, J., & Torres, G. (2000). *Energy & Fuels*, 14, 6-10.
- McLean, J. D., & Kilpatrick, P. L. (1997). *Energy & Fuels*, 11, 570-585.
- Mejlholm, M. (2000). *Characterization and Stability of Asphaltenes during Hydrotreatment*. Tesis doctorado, University of Denmark, Dinamarca.
- Miller, J. T., Fisher, R. B., Thiyagarajan, P., Winans, R. E., & Hunt, J. E. (1998). *Energy & Fuels*, 12, 1290-1298.
- Mullins, O. C., *et al.* (2007). *Oilfield Review Autumn*, 19, 2-28.
- Mullins, O. C., & Zhu, Y. (1992). *Appl. Spectros.*, 46, 354-356.
- Mullins, O. C., Mitra-Kirtley, S., & Zhu, Y. (1992). *Appl. Spectros.*, 46, 1405-1411.
- Murgich, J. (2002). *Pet. Sci. & Technol.*, 13, 1029-1036.
- Murgich, J., Rodríguez, J., & Aray, Y. (1996). *Energy & Fuels*, 20, 68-74.
- Navarro, L., Álvarez, M., Grosso, J. L., & Navarro, U. (2004). *Ciencia y Tecnología del Futuro*, 2(5), 53-67.
- Ochiai, E. I. (1984). *Química Bioinorgánica*. Barcelona: Reverté.
- Oian, K., Edwards, E. K., Siskin, M., Olmstead, N. W., Mennito, S. A., & Dechert, J. G. (2007). *Energy & Fuels*, 21, 1042-1047.
- Peramanu, S., Pruden, B., & Rahimi, P. (1999). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3121-3130.
- Pfeiffer, J. P., & Saal, R. (1940). *Physical Chemistry*, 44 (2), 139-149.
- Pollack, S. S., & Yen, T. F. (1970). *Anal. Chem.*, 42, 623-629.
- Proskuryakov, A. E., & Drabkin, D. A. (1984). Moscú: Mir.
- Ralston, C. Y., Mitra Kirtley, S., & Mullins, E. C. (1996). *Energy & Fuels*, 10, 623-630.
- Shirikoff, J. W., Siddiqui, M. N., & Ali, M. F. (1997). *Energy & Fuels*, 11 (3), 561-565.
- Speight, J. G. (1970). *Fuel*, (1), 76-90.
- Speight, J. G. (1984). *The chemical nature of petroleum asphaltenes*. Francia: Editions Technip.
- Speight, J. G. (1994). *Asphaltenes and Asphalts. Developments in Petroleum Science*. E. U.: T. F. Yen y G. V. Chilingarian editors, Elsevier Science.

- Speight, J. G. (1999). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. E. U.: Marcel Dekker Inc.
- Speight, J. G. (2002). *Handbook of petroleum product analysis*. E. U.: John Wiley & Sons, Inc.
- Speight, J. G., & Moschopedis, S. E. (1979). *Preprints ACS Division of Fuel Chemistry*, 24 (4), 910-923.
- Speight, J. G., Moschopedis, S. E., & Fryer, J. F. (1976). *Fuel*, 55 (3), 227-232.
- Speight, J. G., Wernick, D. L., Gould, K. A., Overfield, R. E., Rao, B. M., & Savage, D. W. (1985). *Revue de L'Institut Francais du Petrole*, 40, 51-61.
- Storm, D. A., Edwards, J. C., DeCanio, S. J., & Sheu, E. Y. (1994). *Energy & Fuels*, 8, 561-566.
- Strausz, O. P. (2002). *Energy & Fuels*, 16, 809-822.
- Suzuki, T., Itoh, Y., Takegami, Y., & Watanabe, Y. (1982). *Fuel*, 61, 402-412.
- Trejo Zarraga, F. (2006). *Cambios estructurales en los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.
- Wiehe, I. A. (1992). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 530-536.
- Wong, G. K., & Yen, T. F. (2000). *J. Pet. Sci. Eng.*, 28, 55-64.
- Yarranton, H. W., Alboudwarej, H., & Jakher, R. (2000). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2916-2924.
- Yen, T. F., Erdman, J. G., & Pollack, S. S. (1961). *Anal. Chem.* 11, 1587-1594.
- Yen, T. F., & Erdman, J. G. (1962). *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.*, 7 (1) 5-18.
- Zajac, G. W., Sethi, N. K., & Joseph, J. T. (1994). *Scan. Micros.*, 8, 463-470.

4 ESTADO DEL ARTE

Speight y Moschopedis (1981) propusieron una estructura hipotética que constaba de 12 anillos aromáticos condensados para los asfaltenos provenientes del crudo extrapesado Athabasca. Dichas estructuras estaban unidas a cadenas alifáticas, estructuras nafténicas y presentaban enlaces con heteroátomos.

Beaton y Bertolacini (1991) propusieron otra estructura hipotética en la cual aparecen núcleos aromáticos enlazados mediante cadenas alquílicas laterales o puentes de azufre. Este modelo también involucra a las porfirinas, cuyo núcleo está formado por Ni ó V enlazándose con N.

La longitud de las cadenas alquílicas ha sido objeto de varios estudios. Mediante técnicas espectroscópicas se determinó que la longitud de dichas cadenas variaba de 3 a 6 átomos de carbono (Mojelsky, *et al.*, 1992). Otros estudios realizados mediante reacciones de pirolisis de asfaltenos revelaron que la longitud de las cadenas alquílicas era de hasta 30 carbonos enlazadas en forma covalente al núcleo de la unidad asfalténica (Speight, 1981; Savage y Klein, 1989).

Los estudios efectuados para describir la estructura molecular de los asfaltenos se basan en técnicas analíticas de resonancia magnética nuclear y espectroscopia, de modo que resulta difícil establecer un modelo único.

Bestougeff y Byramjee (1994) establecieron que las características principales de los asfaltenos es su esqueleto formado por átomos de carbono e hidrógeno. De acuerdo con sus resultados, los asfaltenos están constituidos por un núcleo aromático, estructuras nafténicas y cadenas laterales. Toda molécula de asfalteno se caracteriza por presentar estos tres elementos estructurales.

Shirikoff y colaboradores (1997) establecieron que los asfaltenos son estructuras poliaromáticas condensadas con constituyentes heteroatómicos, alquílicos y cicloalquílicos. Sus estudios mediante difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear mostraron que los asfaltenos tienden a apilarse entre sí. Los autores determinaron para el caso de los asfaltenos de crudos árabes, que el número de capas aromáticas apiladas en una micela fue de 8 aproximadamente.

Los asfaltenos estudiados presentaron distintas relaciones atómicas H/C, los valores altos de esta relación indican la presencia de cadenas alquílicas lineales largas y de tipo alifático, mientras que un valor bajo indica la presencia de un gran número de anillos aromáticos y una carencia notable de carbono alifático ya que predomina el de tipo aromático. El factor de aromaticidad es una buena medida de qué tan aromática es una estructura de asfaltenos y se define como la relación entre el número de carbonos aromáticos respecto al número total de carbonos. Miller y colaboradores (1998), mediante el uso de técnicas de difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear, propusieron que la molécula de los asfaltenos posee en su núcleo 6 anillos aromáticos con grupos alquílicos unidos a él con una longitud de 8 carbonos.

Aproximadamente el 25% de todo el azufre se encuentra en el núcleo aromático junto con la mayoría del nitrógeno y oxígeno. Los asfaltenos se asocian entre sí formando micelas. Mullins y Groenzin (1999) estudiaron el tamaño de los asfaltenos mediante técnicas de despolarización fluorescente. El diámetro de las moléculas de asfaltenos estuvo comprendido entre 12 y 24 Å con un peso molecular estimado entre 500 y 1000 g/mol que corresponde a estructuras aromáticas con 7 anillos en su núcleo.

En 2004 García Martínez realiza una aproximación a la estructura molecular de asfaltenos de aceites crudos mexicanos, con una metodología basada en el uso de técnicas analíticas y definición de la estructura carbonada de los hidrocarburos aromáticos policíclicos bencenoides (HAPB) mediante la aplicación de la regla Y, concluyendo que la principal diferencia entre las estructuras de los asfaltenos Maya y Puerto Ceiba radica en el sistema poliaromático.

En los últimos años se trabajó en menor medida en la parte experimental de la construcción de las estructuras moleculares promedio para reforzar mejor los modelos existentes con química teórica, las mayores dificultades a las que se enfrenta el investigador son la obtención de un peso molecular promedio (PMP) confiable y establecer las condiciones óptimas para obtener espectros de RMN con buena resolución, hasta el 2012 en algunos trabajos aún se empleaba la osmometría de presión de vapor (VPO) para calcular el PMP sin embargo tiene la desventaja de sobreestimarlos porque los asfaltenos tienden a agregarse, entonces surgió el uso de la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) pero se encontró dificultad en hallar estándares con peso molecular conocido y naturaleza química similar a los asfaltenos, así que al final se encontró que la mejor técnica para la determinación del PMP fue la espectrometría de masas (MS) (que en el capítulo 5.3 discutiremos a fondo sus variantes y sus mejores resultados para las fracciones pesadas del crudo) Trejo realizó en 2006 la caracterización de asfaltenos provenientes de productos de hidrotratamiento empleando tanto la SEC como la MS específicamente con desorción laser (LDMS por sus siglas en inglés) y matriz asistida laser desorción/ionización (MALDI por sus siglas en inglés), junto con otras técnicas como rayos X y RMN, encontrando que efectivamente SEC tiende a subestimar el PMP.

Todos los autores concluyen en que la RMN es fundamental para obtener una estructura confiable, en el 2011 Avella Moreno realizó una investigación muy completa en la aplicación de RMN para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo, donde establece una metodología clara y los puntos críticos para la obtención de espectros de RMN con buena resolución.

En 2013 Chávez Miyauchi propone el más reciente modelo de asfalteno para el crudo mexicano Ku, a partir del análisis elemental, RMN ^1H y ^{13}C , y espectrometría de masas de ionización por electrospray obteniendo la fórmula $\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{NOS}$, con un peso de 750.043 Da y la estructura que se muestra en la **Figura 15**.

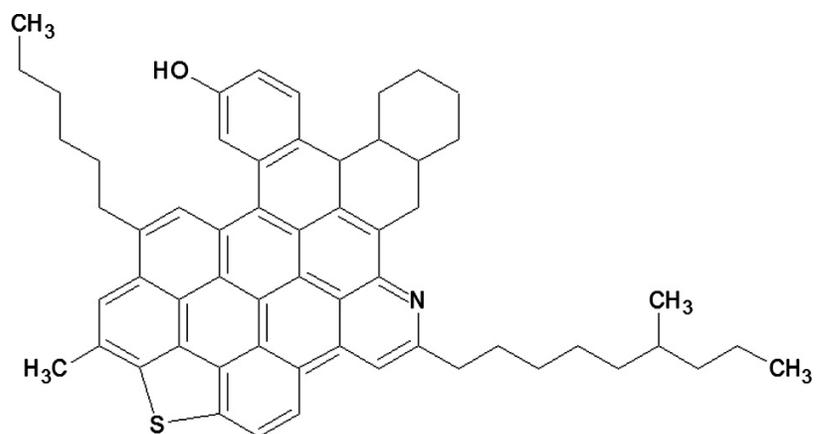


Figura 15 Arreglo final de la estructura molecular promedio de asfaltenos mexicanos Ku (Chávez Miyauchi, 2013)

REFERENCIAS

Avella Moreno, E. (2011). *Tesis doctorado, Aplicación de RMN para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX)*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.

Beaton, W. L., & Bertolacini, R. J. (1991). *Catalysis Reviews-Science and Engeneering*, 33 (3-4), 281-317.

Bestougeff, M. A., & Byramjee, R. J. (s.f.). *Asphaltenes and Asphalts. Deveelopments in Petroleum Science*. E. U.: T. F. Yen and G. V. Chilingarian Editors Elsevier Science.

Chávez Miyauchi, T. E. (2013). *Desing of New Multifunctional Compounds Applied to the Development of Flow Improvers for Hevy and Extra- Hevy Crude Oil*. Tesis doctorado, Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México.

García Martínez, J. A. (2004). *Una aproximación a la estrucutura molecular de asfaltenos separados de aceites crudos mexicanos*. Tesis maestría, UNAM, Ciudad de México.

Miller, J. T., Fisher, R. B., Thiyagarajan, P., Winans, R. E., & Hunt, J. E. (1998). *Energy & Fuels*, 12, 1290-1298.

Mojelsky, T. W., Ignasiak, T. M., Frakman, Z., McIntyre, D. D., Lown, E. M., & Montgomery, D. S. (1992). *Energy & Fuels*, 6 (1), 83-96.

Mullins, O. C., & Goenzin, H. (1999). *Preprints ACS Division of Fuel Chemistry*, 44 (4) 728-732.

Savage, P. E., & Klein, M. T. (1989). *Chem. Eng. Sci.*, 44 (2), 393-404.

Shirikoff, J. W., Siddiqui, M. N., & Ali, M. F. (1997). *Energy & Fuels*, 11 (3), 561-565.

Speight, J. G., & Moschopedis, S. E. (1981). *Chemistry of asphaltenes. Advances in chemistry*. E. U.: M. Joan Compostock series editor.

Trejo Zarraga, F. (2006). *Cambios estructurales en los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.1 ANÁLISIS SARA

Como antes fue mencionado, para simplificar su estudio el petróleo crudo se considera constituido de cuatro fracciones: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (por su acrónimo SARA), y en base a esta premisa se ha desarrollado una metodología basada en el uso de disolventes y medios adsorbentes para fraccionar el petróleo crudo obteniendo cantidades considerables de cada fracción. La secuencia de separación consiste en dos etapas: primero la separación de los insolubles en heptano y posterior eliminación de carboides, carbenos y otras impurezas insolubles en tolueno o diclorometano para la recuperación y cuantificación de asfaltenos.

La segunda parte corresponde a la separación y cuantificación de los saturados, aromáticos y las resinas, para lo cual el adsorbente más empleado es la sílica gel. De manera general, la separación se puede describir en los siguientes pasos: la fracción que eluye o sale primero con disolventes no polares (como heptano, pentano o hexano) es la de los hidrocarburos saturados, debido a que es la fracción que menos interactúa con el material adsorbente, la siguiente fracción es los hidrocarburos aromáticos, empezando por los monoaromáticos, para recuperarla en su totalidad es preciso cambiar a un solvente aromático como tolueno. Los hidrocarburos polares o resinas se recuperan en la etapa final, ya que esta es la fracción retenida con mayor fuerza en el adsorbente, se utilizan disolventes polares como diclorometano, cloroformo o mezclas de tolueno con metanol.

Otra técnica para la separación del crudo, es el análisis SARA por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés) (Islas Flores, *et al.*, 2005).

5.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

El fenómeno de resonancia magnética nuclear (RMN) está basado en la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias (4-900 MHz) por algunos núcleos de moléculas cuando se someten a la acción de un campo magnético intenso. No todos los núcleos de los elementos son susceptibles al fenómeno de la resonancia ya que para que estos la presenten, sus núcleos deben tener un momento magnético resultado del movimiento rotacional del espín nuclear en un eje imaginario. Los núcleos completamente esféricos tienen una distribución de carga uniforme y presentan espín con número cuántico cero lo que implica que no tienen componente de espín neto por eso se dice que no tienen la propiedad de espín, en cambio los núcleos que no son esféricos presentan espín nuclear con números de cero hasta $9/2$, pues la carga no está uniformemente distribuida.

Los núcleos con masas atómicas impares, presentarán señal de resonancia: ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , etc. Los núcleos con masa par pero número atómico non, también presentarán señal de resonancia, por ejemplo: $^2\text{H}^1$, $^{10}\text{B}^5$ y $^{14}\text{N}^7$. Los núcleos con masa par y

número atómico par ($^{12}\text{C}^6$, $^{16}\text{O}^8$, etc.) no presentan señal en la resonancia e incluso núcleos que reúnen las características antes mencionadas no dan señales de RMN.

Los cuatro núcleos que han sido de mayor interés son ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P , su número cuántico de espín es $1/2$, por lo tanto cada núcleo tiene dos estados de espín o componente de momento angular: $+1/2$ y $-1/2$, también cada núcleo posee carga originando un campo magnético orientado con el eje de giro del espín. Cuando este tipo de núcleos se someten a un campo magnético externo su momento magnético se orienta de forma paralela o antiparalela con dirección al campo aplicado, dependiendo del estado de su espín. En ausencia de campo magnético las energías de los estados son idénticas, es decir, en un conjunto de átomos (H, C, etc.) hay un número idéntico de núcleos con el estado $+1/2$ y $-1/2$, pero cuando hay un campo magnético externo con energía que iguala la diferencia de energía entre los dos estados del espín los núcleos tienden a orientarse al estado de menor energía: $+1/2$, precisamente este cambio en la orientación de los espines (condición de resonancia) emite una señal de radiofrecuencia detectada y digitalizada por el equipo de RMN para dar como resultado bandas en el espectro, el cual está formado por una serie de máximos y mínimos que representan la fuerza de los campos magnéticos de los núcleos.

Al colocar una molécula en un campo magnético, los electrones de cada átomo también producen pequeños campos magnéticos que se oponen al campo aplicado, de modo que cada átomo de la molécula percibirá un campo efectivo específico, resultado del campo aplicado y su entorno molecular, normalmente el campo resultante es menor y se dice que el núcleo está apantallado, éste comportamiento origina el desplazamiento químico (δ) que en el espectro de RMN se refleja como desplazamiento relativo: posición de un pico en el espectro resultado de la resonancia que experimenta un núcleo específico.

Otros términos importantes son el acoplamiento: interacción de un núcleo con los grupos de núcleos adyacentes y electrones de los enlaces; la constante de acoplamiento (J): espacio entre picos o componentes de una banda (medido en hercios), resultado del fenómeno de acoplamiento; multiplicidad: número de picos o desdoblamientos de una banda, es igual al número de n núcleos equivalentes magnéticamente en los átomos vecinos más uno (regla de multiplicidad $n+1$) y el área bajo cada pico es proporcional al número de átomos correspondientes al desplazamiento químico.

En el espectro de RMN el eje de las ordenadas expresa la absorción (para la cual no se utilizan unidades) y el eje de las abscisas que señala el campo magnético en megahercios (MHz) o partes por millón (ppm), esta segunda unidad es muy utilizada a fin de evaluar núcleos específicos, ya que al emplear un patrón interno el desplazamiento químico (δ , que es adimensional) se puede expresar como desplazamiento relativo en ppm con la clara ventaja de que para un pico determinado el desplazamiento químico tendrá siempre el mismo valor independientemente de que el instrumento sea de 200 o 500 MHz, lo que no ocurre en un espectro que expresa el campo magnético en unidades de frecuencia pues cuanto mayor es la frecuencia del instrumento más aumenta el desplazamiento químico.

En la RMN de ^{13}C e ^1H , el patrón empleado es el tetrametilsilano [TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$] ya que es soluble en muchos líquidos orgánicos, se elimina fácilmente de las muestras por

destilación (p. eb. 27°C), todos sus protones son idénticos lo que el espectro registra como un único pico agudo, su constante de apantallamiento es más grande que para la mayoría de los núcleos debido a que el silicio es relativamente electropositivo, no es efectivo atrayente de los electrones de los átomos adyacentes y el apantallamiento que causan estos electrones sobre el núcleo en cuestión es muy grande. Por eso la señal de TMS aparece en el extremo derecho del espectro, bien separada del resto de los pico de interés y se le asigna el valor de cero ppm a su correspondiente desplazamiento químico.

El análisis de RMN se lleva a cabo colocando la muestra (normalmente en solución) en un tubo situado entre los polos de un potente imán, el tubo está rodeado por una bobina transmisora/receptora y se hace girar rápidamente con un sistema de turbina de aire, para promediar las posibles orientaciones espaciales de las moléculas, ver la **Figura 16**. Durante el análisis por RMN, se perturban energéticamente los núcleos mediante una combinación del campo magnético aplicado y la radiación de radiofrecuencia que se controla mediante un cristal sintetizador de radiofrecuencia (RF). La frecuencia de salida (ν_s) pasa por el pulsador, el detector, la bobina transmisora y la muestra (en ese orden) posteriormente de la muestra se obtiene una señal de caída libre de inducción (FID por sus siglas en inglés) que no es más que la frecuencia de las señales nucleares (ν_n) en el dominio del tiempo puesto que el pulsador emite la radiación periódicamente en intervalos de tiempo cortos (μs), esta señal FID es recogida por la misma bobina que ahora sirve como receptor, pasa al amplificador y el detector que determina la diferencia entre ν_s y ν_n , la señal resultado se digitaliza y almacena en un ordenador, mediante el programa de transformada de Fourier se obtienen las señales nucleares en el dominio de las frecuencias que son las bandas del espectro de RMN.

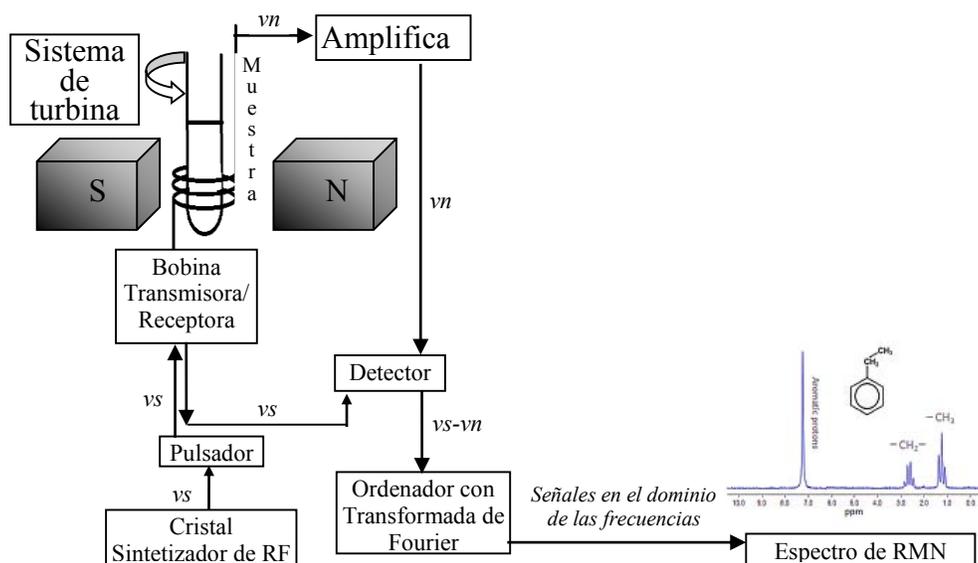


Figura 16 Diagrama de Espectrómetro de RMN con Transformada de Fourier

Entre las aplicaciones más importantes de la espectroscopia de RMN se encuentra la determinación estructural de moléculas con base en sus desplazamientos químicos. Investigaciones previas han obtenido resultados satisfactorios en el análisis estructural del petróleo, sus componentes y derivados, pues con la RMN es factible identificar y establecer proporciones de los diferentes átomos de carbono e hidrógeno en una molécula problema, a partir de dicha información es posible inferir con precisión la estructura de sistemas aromáticos polinucleares como los asfaltenos y las resinas.

En general, los tipos de protones (hidrógenos) en las fracciones de petróleo pueden subdividirse en tres tipos: unidos a carbonos de anillos aromáticos (H_{ar}), hidrógenos unidos a carbonos alifáticos (carbonos de grupos CH_3 , CH_2 o CH) adyacentes (α), a un posible anillo aromático (H_α); e hidrógenos unidos a carbonos alifáticos no adyacentes a anillos aromáticos $H_{\gamma, \beta}$, (Brown y Ladner, 1960; Clutter *et al.*, 1972, Dereppe *et al.*, 1978; Dickinson, 1980). Otra propuesta (Yen y Erdman, 1962; Speight, 1970) subdivide los hidrógenos en cinco: los ya mencionados H_{ar} e H_α ; hidrógenos unidos a carbonos en anillos nafténicos (H_N), hidrógenos unidos a carbonos alifáticos en posiciones β a un posible anillo aromático (H_β) e hidrógenos unidos al carbono de grupos metil (CH_3) en posiciones más allá de β de un posible anillo aromático (H_γ). Posteriormente otros autores incluyeron a los H_N dentro de los H_β (Gillet *et al.*, 1981; Rongbao *et al.*, 1988 y Calemma *et al.*, 1995). En la **Tabla 4** según Buenrostro González (2002) señala los desplazamientos químicos que diferentes autores asignan a cada tipo de protón.

Tabla 4 Desplazamientos químicos del espectro de RMN de protones (1H) (Referidos a TMS en 0 ppm en una escala de 0 a 10) (Buenrostro González, 2002)

	H_γ	H_β		H_α	H_o	H_{ar}
Rongbao <i>et al.</i> , (1988)	1.05 - 0.5	2.0 - 1.05		4.0 - 2.0	-----	9.5 - 6.0
Dickinson, (1980)		2.0 - 0.5		4.0 - 2.0	-----	9.0 - 6.0
Gillet <i>et al.</i> , (1981)	1.0 - 0.5	1.85 - 1.0		4.5 - 1.85	6.3 - 4.5	9.3 - 6.3
Yen y Erdman (1962b)*	0.92 - 0.8	H_N 1.8 - 1.4	H_R 1.35 - 1.0	2.9 - 1.9	-----	8.0 - 6.0
Speight, J.G. (1970)*	1.4 - 0.5	H_N 2.2-1.4	H_R 1.8 - 0.9	3.4 - 1.7	-----	8.5 - 6.3
* En estos artículos, los desplazamientos están referidos a TMS en 10 ppm, los aquí presentados están convertidos a la nueva referencia, 0 ppm. H_R corresponde a los protones de carbonos de CH_2 , CH de cadenas alquílicas en posiciones distintas de α a un anillo aromático y CH_3 no terminales. TMS.- Tetrametilsilano						

La RMN del ^{13}C muestra que los asfaltenos del petróleo tienen aproximadamente entre 40 y 50% de carbonos aromáticos, esto significa que casi la mitad del carbono total forma parte de anillos aromáticos, suposiciones lógicas como la anterior inferidas a partir de los resultados de RMN de ^{13}C e 1H y la aplicación de fórmulas (que se estudiarán a detalle en el apartado desarrollo experimental y resultados), proveen al investigador de información

suficiente acerca de los tipos de hidrógenos y carbonos que constituyen la molécula como para construir un modelo promedio bastante realista representativo de la fracción de asfaltenos o resinas.

5.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONIZACIÓN POR ELECTROSPRAY

En general la espectrometría de masas (MS) está basada en la obtención de iones a partir de moléculas en fase gaseosa mediante diferentes procesos de ionización de la muestra; una vez obtenidos estos iones son acelerados por un campo eléctrico lo que provoca una dispersión de los mismos de acuerdo con su masa y su carga, posteriormente se detectan y se produce el espectro de masas.

La ionización de la muestra se consigue por bombardeo con un haz de electrones que da lugar a la pérdida de un electrón del analito y a la formación de un ión molecular, el proceso se puede expresar: $M + e^- \rightarrow M^{*+} + 2e^-$

Donde la especie cargada es un ión radical denominado ion molecular y tiene el mismo peso molecular que la molécula problema.

La colisión entre los electrones energéticos y las moléculas del analito les proporcionan en general suficiente energía para dejarlas en el estado excitado (ión molecular). Posteriormente se produce la relajación mediante la fragmentación de los iones moleculares que dan lugar a iones de masas más bajas y por ende sus fragmentos desprendidos cargados normalmente positivamente.

Los iones una vez acelerados por el campo eléctrico pasan por una rendija donde salen de acuerdo con su relación masa carga (m/z) para ser detectados en el analizador de masas, la capacidad de este dispositivo para distinguir entre masas se expresa como resolución.

El espectrómetro de masas esencialmente está conformado por un sistema de entrada de la muestra, la fuente de iones, un acelerador, el analizador y el detector, todos estos componentes bajo un sistema de vacío para mantener bajas presiones (10^{-8} a 10^{-4} torr) ya que las partículas cargadas, incluidos los electrones interactúan con los componentes de la atmósfera y son destruidos.

El sistema de entrada sirve para introducir una pequeña cantidad de muestra (micromol o menos) que se convierte al estado gaseoso por calentamiento a unos 400°C . La fuente de iones junto con el analizador clasifican en categorías a los espectrómetros.

Las fuentes de iones se pueden categorizar en dos básicamente: fuentes de fase gaseosa (Impacto de electrones, EI; Ionización química, CI e Ionización por campo, FI) y fuentes de desorción (Desorción por campo, FD; Ionización por electronebulización, ESI; Desorción asistida por una matriz, MALDI; Desorción por plasma, PD; Bombardeo con átomos rápidos, FAB; De iones secundarios, SIMS e Ionización por termonebulización, TS). En las primeras primero se volatiliza la muestra y luego se ioniza por lo que las muestras están restringidas a compuestos térmicamente estables que tengan puntos de ebullición menores

aproximadamente 500°C y pesos moleculares menores de alrededor de 10³ Daltons, mientras que en las segundas fuentes mencionadas la muestra en estado sólido o líquido se transforma directamente a iones, por lo que son aplicables a muestras no volátiles, térmicamente inestables y pesos moleculares mayores de 10⁵ Daltons. Por estas entre otras razones comentadas en el apartado 2.4 en los métodos para la caracterización de los asfaltos basados en investigaciones previas, algunas categorías de la MS son descartadas para efectuar el análisis de los HPPAP. Con base en ello y los medios disponibles la técnica considerada más apta para el estudio aquí realizado es la ESI.

La fuente de iones por electronebulización o electroespray, se realiza en condiciones atmosféricas de presión y temperatura, en un instrumento como el de la **Figura 17**. La solución de la muestra se bombea a través de una aguja capilar de acero inoxidable a un flujo de microlitros por minuto (µL/min), la aguja se mantiene a un potencial de 3-6 kilovoltios (KV) con respecto al electrodo cilíndrico que rodea dicha aguja. La niebla de finas gotitas cargadas (aerosol) resultante pasa a la cámara de desolvatación donde se evapora el disolvente por lo que su tamaño disminuye y su densidad de carga aumenta, produciéndose la desorción de iones en la atmósfera gaseosa, el proceso se denomina evaporación iónica. Los iones son de carga múltiple y los valores de m/z son suficientemente bajos para ser analizados en un instrumento cuadrupolo con un intervalo de 1500 o menos.

El analizador puede ser: de sector magnético, de tiempo de vuelo, de doble enfoque, de trampa de iones o cuadrupolar, dependiendo la resolución necesaria, pero el último mencionado es apto para la ESI, su funcionamiento se basa en cuatro cilindros de paralelos que actúan como electrodos, las barras opuestas se conectan eléctricamente: un par se está unido al polo positivo de fuente variable de corriente continua y el otro par se une al terminal negativo, además se aplican a cada par de barras potenciales variables de corriente alterna de radiofrecuencia, que están desfasadas 180°. Para obtener el espectro los iones se aceleran en el espacio entre las barras mediante un potencial entre 5 y 10 V. Entre tanto, las tensiones de corriente continua y de corriente alterna se incrementan simultáneamente, mientras se mantiene constante su relación. Solo los iones el valor de m/z dentro de un intervalo limitado alcanzara el detector. El detector generalmente está constituido por un cátodo emisor que al recibir el impacto producido por los iones emite electrones, que son acelerados hacia un dinodo el cual emite varios electrones más al recibir el impacto de cada electrón. Este proceso se repite varias veces hasta obtenerse una cascada de electrones que llega al colector lográndose una corriente fuertemente amplificada, ésta puede amplificarse de nuevo por procedimientos electrónicos y se lleva a al sistema registrador.

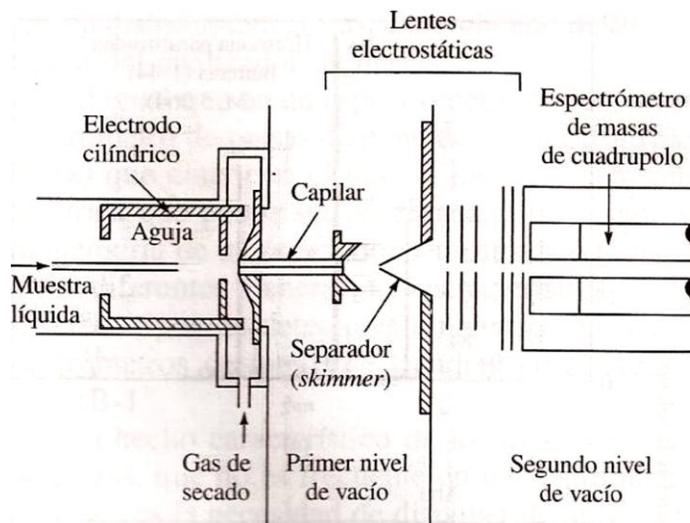


Figura 17 Ionización por Electronebulizador (Skoog, 2001)

En un espectro de masas el eje “x” representa la abundancia relativa de los iones y en el eje “y” la relación m/z , el pico más alto se denomina pico base y se le asigna el valor cien de forma arbitraria, el resto de los picos tendrá entonces un porcentaje relativo al pico base. El pico con el mayor valor de la relación m/z es el ión molecular y tiene el mismo peso molecular que la molécula. Los diferentes picos que aparecen en el espectro dependiendo de cómo se fragmenta la molécula, resultarán siempre igual bajo las mismas condiciones y se conoce como patrón de fragmentación.

En general el equipo de MS y específicamente el equipo de ionización por electroespray se pueden representar como en la **Figura 18**.

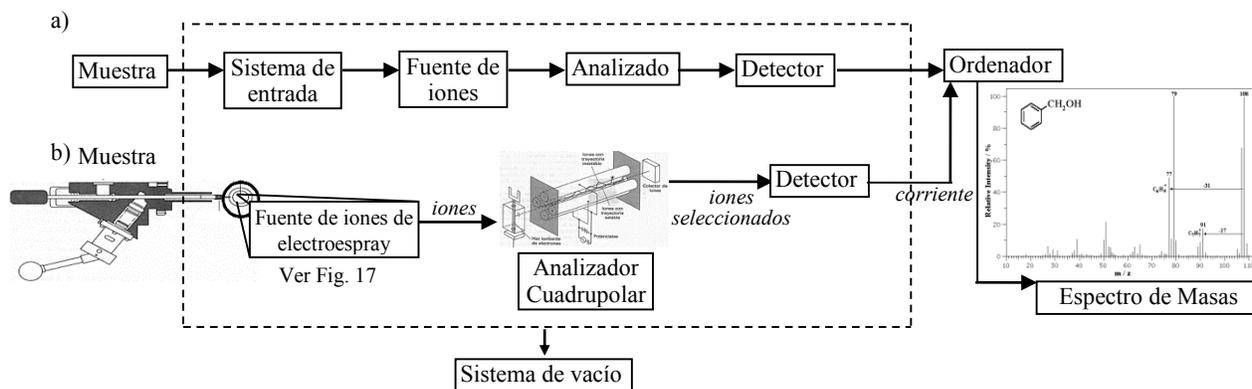


Figura 18 Diagrama del espectrómetro de masas a) General y b) ESI

Como en el diagrama se muestra los espectrómetros de masas suelen trabajar bajo condiciones de vacío para lograr una presión determinada, en el caso de la ESI la presión y temperatura son condiciones atmosféricas.

Las aplicaciones de la MS son muy amplias, se usa sobre todo para la identificación de sustancias y la determinación de pesos moleculares, en el estudio de las fracciones del crudo es de gran utilidad para obtener un peso molecular (PM) confiable a partir del cual en combinación con los resultados del análisis elemental proveen la fórmula empírica de la molécula problema.

Después de descartar las técnicas de VPO y SEC por sobre o subestimar los valores del PMP de los HPPAP la espectrometría de masas resulta ser la mejor técnica para la tarea en cuestión sin embargo sus variantes poseen ventajas y desventajas debido a que depende de la eficacia en la volatilidad de la muestra, se muestran un cuadro comparativo en la **Tabla 5**.

Tabla 5 Variantes de EM por su fuente de Iones

MS	Características	
FI (Ionización de campo)	Sonda recubierta de muestra, ionización por potencial elevado y puede calentarse con la corriente.	Muestra en solución, volátil y no termolábil.
PD (desorción plasma)	Ionización mediante el bombardeo como resultado de la fisión nuclear de un adecuado núcleo (^{252}Cf)	Muestra sólida, no termolábil.
LDI (desorción-ionización láser)	En una superficie-sonda, un láser provoca la sublimación y produce iones.	Sin solución, excelente placa o muestras volátiles.
MALDI (desorción-ionización láser asistida por matriz)	Muestra y matriz en una superficie-sonda, un láser provoca la sublimación y produce iones.	Sin solución, PM mayores a 1000 Da y adecuada matriz.
ESI (Ionización por electrospray)	Solución de muestra pasa por una aguja capilar con potencial elevado, se produce el electrospray, se vaporiza el solvente y quedan los iones.	La muestra debe solubilizarse y se ionizan mejor las muestras polares.
APCI (ionización química a presión atmosférica)	Se ioniza cuando el flujo de gas de la muestra es calentado y entra a una cámara con gas reactivo (amoníaco).	Muestra en solución, ligeramente termolábiles, adecuado gas reactivo. PM menores a 1500 Da.

Como en el apartado 3.4 se comentó los resultados obtenidos por MS en la determinación del peso FI (Ionización por campo) y LD (Desorción láser) han sugerido que el peso molecular se encuentra alrededor de 1000 Da (Miller, *et al.*, 1998), la LDI (Desorción-ionización láser) y la MALDI (Desorción- ionización láser asistida por matriz) con tiempo de vuelo (TOF) suelen evaluarse como los mejores métodos sin embargo, los resultados obtenidos en diversos laboratorios no son comparables, en algunos casos, la mayor parte de la relación masa-carga (m/z) se encuentra por debajo de 1000, y en otros se encuentra muy por encima de 1000. Los datos de MS PD (Desorción de plasma) son más auto-consistentes en el sentido de que la mayor parte de los valores de m/z se encuentran siempre por debajo de 1000 (Strausz, 2002).

5.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

La fluorescencia como otras técnicas analíticas espectrofotométricas se basa en la interacción entre radiación electromagnética (normalmente en la región ultravioleta o visible, 160-780nm) y la materia, para obtener un parámetro relacionado con la emisión o absorción de dicha energía, el fenómeno ocurre a nivel electrónico en moléculas o átomos.

En sí los métodos ópticos en los que las moléculas del analíto se excitan para dar una especie cuyo espectro de emisión suministra información para el análisis, se denominan procedimientos luminiscentes y son importantes porque presentan amplios intervalos de respuesta lineal y su sensibilidad es inherente, con límites de detección del orden de partes por billón (ppb) mucho menores que los de la espectroscopia de absorción (ppm), pero son menos aplicados que éstos últimos porque el número de especies que absorben es mucho mayor que el de las especies que presentan luminiscencia tras la absorción. La luminiscencia puede definirse como la emisión de fotones de los estados electrónicos excitados, sus métodos engloban la quimioluminiscencia, fosforescencia y fluorescencia.

La diferencia entre los tres fenómenos radica en cómo se llevan a cabo las transiciones electrónicas o como se obtienen las especies excitadas; en la quimioluminiscencia la especie excitada se forma en el curso de una reacción química a diferencia de la fosforescencia y fluorescencia donde se obtiene únicamente mediante la absorción de fotones.

A su vez la fluorescencia se diferencia de la fosforescencia en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no conllevan un cambio en el espín del electrón y como consecuencia presenta una vida corta ($<10^{-5}$ s), mientras la fosforescencia tiene lugar cuando la emisión está acompañada de un cambio en el espín del electrón, al cual hace que la radiación se mantenga aún después de acabada la irradiación, a menudo varios segundos.

Para comprender mejor ambos fenómenos es necesario tener claro el concepto de los estados excitados: singulete y triplete, en el primero de ellos los electrones están apareados (tienen direcciones opuestas) y en el segundo los electrones están desapareados (tienen direcciones paralelas). En la **Figura 19** hay una representación de los estados. Las propiedades de una molécula en los estados difieren considerablemente, en estado triplete

excitado: la molécula es paramagnética, la transición a este estado es menos probable y dura segundos (s); en el estado singulete excitado: la molécula es diamagnética, la transición es más probable y dura 10^{-8} a 10^{-5} s.

Hay un tercer estado que no participa en los fenómenos luminiscentes se le llama doblete y corresponde al estado fundamental de los radicales libres ya que el electrón puede tomar dos direcciones.

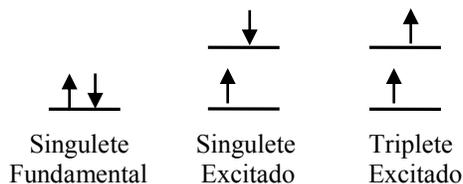


Figura 19 Estados singulete y triplete

Cuando mediante radiación (luz) los electrones de una molécula pasan de un estado singulete fundamental a un estado singulete excitado por la absorción de energía y posteriormente los electrones promocionados regresan del orbital de mayor energía (estado singulete excitado) al de menor (estado singulete fundamental) se emite una cantidad de energía que da origen a la fluorescencia. Este mismo proceso produce la fosforescencia pero la transición es de un estado singulete fundamental a un estado triplete excitado.

Las transiciones electrónicas asociadas a la emisión de fluorescencia son procesos menos energéticos que $\sigma^* \rightarrow \sigma$, usualmente son transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$ y $n \rightarrow \pi^*$, dependiendo cual sea la menos energética, por eso la fluorescencia más intensa y útil se obtiene de compuestos con grupos funcionales aromáticos, que poseen electrones deslocalizados y enlaces dobles conjugados, como las resinas y los asfaltenos.

Las moléculas emiten menos energía que la suministrada para lograr la excitación, así que el máximo de la banda de excitación está a menor longitud de onda (mayor energía) que el máximo de la banda de emisión, a la diferencia entre los máximos de las bandas de excitación y emisión se le conoce como desplazamiento de Stokes.

El espectro de fluorescencia tiene en la componente “x” la intensidad relativa normalmente expresada como Absorbancia (o Transmitancia), y en la “y” la longitud de onda del desplazamiento de las bandas expresado en nanómetros (nm). Los espectros que se pueden obtener son:

a) Fluorescencia de emisión (FE). Se obtiene excitando una muestra con una longitud de onda fija y midiendo la intensidad de la fluorescencia para cada longitud de onda 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 puede no corresponder al coeficiente máximo de

absorción de cada uno de los componentes presentes, lo que para ciertos compuestos induce una disminución de la intensidad de su fluorescencia. Pero el espectro de emisión tiene la ventaja de que al incrementar sucesivamente la longitud de onda de emisión y 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. (Buenrostro González, 2002)

b) Fluorescencia de excitación (FEx). 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. En teoría, la forma del espectro de excitación de una molécula debe ser igual a su espectro de absorción e independiente de longitud de onda a la que se mide la fluorescencia. Este método no es muy utilizado en general y tiene poca utilidad para la investigación de la estructura aromática de las fracciones de asfaltenos y resinas. (Buenrostro González, 2002)

c) Fluorescencia sincrónica (FS). Esta técnica proporciona la mejor indicación de la distribución de las moléculas de una mezcla en base a sus diferentes estructuras aromáticas. El espectro obtenido con esta técnica resulta de registrar el espectro de longitudes de onda de emisión de la muestra al mismo tiempo que se varía la longitud de onda de luz de excitación, manteniendo constante la diferencia entre ambas longitudes de onda (parámetro $\Delta\lambda$) (Vo-Dinh, 1981, Andersen, 1990). La selección del valor de $\Delta\lambda$ es comúnmente empírica y debe determinarse para cada aplicación, el valor recomendado de $\Delta\lambda$ es aquel que genere la mayor resolución en la estructura del espectro (Vo-Dinh, 1981). Andersen (1990) recomienda valores de $\Delta\lambda=20$ nm para estudiar mezclas de asfaltenos. La técnica de FS puede disminuir los efectos de la superposición de numerosos espectros de las diferentes especies y/o la propia naturaleza monótona o sin rasgos distintivos del espectro individual, ya que puede generar: un efecto de estrechamiento del ancho de banda, una simplificación del perfil espectral y una reducción de la superposición de los espectros como resultado del confinamiento de la región de longitud de onda ocupada por cada espectro individual (Buenrostro González, 2002). Con lo que se incrementa la selectividad, uno de los principales problemas en las técnicas espectroscópicas al trabajar con mezclas multicomponentes.

Los fluorómetros o espectrofluorímetros (**Figura 20**) están compuestos básicamente de una fuente de radiación que puede ser una lámpara de arco de xenón o mercurio, uno o dos monocromadores para seleccionar la radiación específica deseada para la excitación y captar la radiación de la fluorescencia, una cubeta portadora de la muestra en solución que normalmente se coloca en una celda de cuarzo rectangular de 1 cm de largo por 1 cm de ancho, el fotodetector y el ordenador.

Así la muestra es colocada en una celda perfectamente limpia, la lámpara irradia luz dirigida al monocromador de excitación que emite la luz (energía) específica para excitar a la muestra, cuando la muestra recibe la energía, comienzan las transiciones electrónicas y emite la energía del paso del estado excitado al estado de menor energía, ésta pasa al monocromador de emisión con la finalidad de observar la respuesta sin interferencias y con

un ángulo recto, llegando al detector cada fotón incide en el fotocátodo, los tubos multiplicadores hacen un recuento de fotones ya que la potencia radiante es proporcional al número de impulsos por unidad de tiempo, la señal de salida se amplifica y pasa al ordenador, obteniendo así el espectro de fluorescencia.

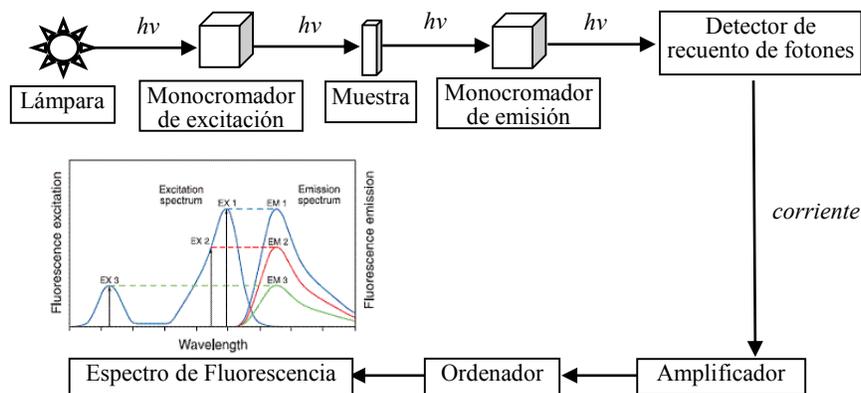


Figura 20 Diagrama de un Espectrofluorímetro

Las aplicaciones de la fluorescencia están restringidas al relativo poco número de especies que la presentan como aquellos que poseen estructuras aromáticas, se pueden identificar y cuantificar (ppb), en el estudio de los hidrocarburos poliaromáticos con anillos unidos en secuencia lineal se ha encontrado un incremento en la longitud de onda y en la intensidad de la fluorescencia conforme aumenta el número de anillos y de dobles enlaces conjugados, también incrementa del benceno al antraceno y cae rápidamente para hidrocarburos aromáticos con más de tres anillos en línea recta. Cuando las estructuras aromáticas crecen en una dimensión, la energía de transición disminuye y la banda se mueve hacia longitudes de onda mayores, ejemplo de esto es la siguiente serie de aromáticos (Guilbault, 1973; Andersen, 1990): benceno (270 nm), naftaleno (313 nm), antraceno (375 nm) y tetraceno (511 nm). Y cuando el sistema de anillos es ramificado (no sustituido), se observa un desplazamiento al azul en la longitud de onda. La fluorescencia de los compuestos formados por cinco anillos cambia desde el rojo hasta el violeta conforme se acorta la longitud de la cadena de anillos, es decir, conforme su vuelven más pericondensados. Así la fluorescencia del coroneno (7 anillos), el cual no tiene más de 3 anillos en línea recta, es azul – violeta muy similar a la del antraceno (Guilbault, 1973). En resumen, se ha encontrado que las moléculas de sistemas de anillos aromáticos conjugados emiten incrementando el valor de la longitud de onda proporcionalmente con el tamaño del cromóforo en el sentido de longitud (no en el sentido de número de anillos).

La sustitución de grupos funcionales donadores de electrones, tales como NH_2 , OH y alquilo, directamente sobre el anillo aromático produce un corrimiento del espectro al rojo (Andersen, 1990).

El pico alrededor de los 410 nm puede corresponder a la llamada banda de Soret debida a las porfirinas de vanadio y de níquel las cuales han sido reportadas como parte de la

fracciones de asfaltenos y resinas, y son de los compuestos naturales con mayor fluorescencia (Schultz, *et al.*, 1981; Yen, 1972; Yokota *et al.*, 1986 y Andersen, 1994). Estas son excitadas en longitudes de onda del espectro visible y emiten fluorescencia en el rojo y en el infrarrojo, sus longitudes de excitación van de 405, 415, 435 y de emisión 500, 618, 605 (Guilbault, 1973).

Por medio del espectro de FE es posible tener una idea del tipo de sistema de anillos aromáticos que constituye la estructura de los asfaltenos y las resinas.

Una contribución más al estudio de los HPPAP se ha conseguido con los espectros de FS, según los trabajos de Katoh *et al.*, (1980), Andersen (1990) y Benkhedda *et al.*, (1992); Buenrostro González (2002) resumió sus resultados en una tabla (**Tabla 6**) donde se expresan diferentes bandas de FS de una variedad de hidrocarburos poliaromáticos policíclicos (HPP).

Tabla 6 Picos máximos de fluorescencia sincrona de varios HPP ($\Delta\lambda=20\text{ nm}$) (Buenrostro González, 2002)

Compuesto	Bandas de máxima intensidad (nm)
Tolueno 1 ^(a)	283
Naftaleno 2 ^(a)	303
Fluoranteno 3 ^(c)	400
Antraceno 4 ^(a)	361 380
Fenantreno 5 ^(a)	333 345 363 378
Pireno 6 ^(a)	347 360
Criseno 7 ^(a)	321 342 362
Benzo[a]pireno 8 ^(b)	409
Perileno 9 ^(a)	431 442
Tetraceno 10 ^(b)	473 500
Coroneno 11 ^(a)	415

(a) Andersen, 1990
(b) Benkhedda *et al.*, 1992
(c) Katoh *et al.*, 1980

De acuerdo con las bandas de máxima intensidad de HPP mostradas en la **Tabla 6**, Buenrostro González (2002) estableció intervalos aproximados de espectros de FS para diferentes conformaciones de estructuras aromáticas que se expresan en la **Tabla 7**:

Tabla 7 Intervalos aproximados de bandas de fluorescencia sincrona para algunas estructuras aromáticas (Buenrostro González 2002)

1 anillo	2 anillos	3 anillos y 4 en ángulo	4 anillos en línea, 5 pericondensados y 6 catacondensados
280 – 300	300 – 340	340 – 400	400 – 500

Haciendo algunas correcciones la tabla quedaría de la siguiente manera:

1 anillo	2 anillos	3 y 4 anillos en ángulo, kata o pericondensados	4 anillos en línea, 5 peri y katacondensados o 7 katacondensados
280 – 300	300 - 340	340 – 400	400 – 500

De este modo al analizar un espectro de FS es factible asignar las bandas de máxima intensidad, situarlas en un intervalo de la **Tabla 7** y relacionar su FS con un tipo de sistema de HPP.

5.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo (IR), tiene su fundamento en la interacción de radiación electromagnética (en la región del infrarrojo, 0.78-1000 μm o números de onda 12800-10 cm^{-1}) y la materia, para obtener un parámetro relacionado con los cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados vibracionales y rotacionales a otros.

La espectroscopia IR se divide en tres categorías de acuerdo a la región espectral: el infrarrojo lejano (aproximadamente 200-10 cm^{-1} o 50-1000 μm) región de microondas, posee una baja energía, provoca cambios en los niveles rotacionales (cambios en la velocidad de rotación de una molécula), tiene poca aplicación; el infrarrojo medio (aproximadamente 4000-200 cm^{-1} o 2.5 a 15 μm) conlleva transiciones vibracionales fundamentales (cambios en el momento dipolar con valores en el número cuántico vibracional entre 0 y 1), es la región más utilizada; y el infrarrojo cercano (12800-4000 cm^{-1} o 0.78-2.5 μm) puede excitar sobretonos (cambios en el momento dipolar con valores en el número cuántico vibracional hasta ± 2.3) y vibraciones fundamentales.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración y/o rotación natural.

Las moléculas polares, naturalmente se encuentran vibrando lo que produce una constante variación en su momento dipolar y a su vez produce un campo eléctrico. Este campo puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación (IR), cuando la frecuencia de radiación coincide con la frecuencia de vibración natural de la molécula, entonces se da una

transferencia de energía y cambia la vibración natural de la molécula; la consecuencia es la absorción de la energía (radiación IR) que se registra para obtener un espectro infrarrojo.

Los cambios que experimenta la molécula con la absorción de radiación IR son: en los niveles rotacionales, en sus vibraciones y una combinación de estos. Las vibraciones se dividen en dos categorías básicas: tensión (cambios en la distancia en el interatómica en el eje de enlace: simétrica y asimétrica) y flexión o deformación (cambio en el ángulo entre dos enlaces: balanceo en el plano, tijera en el plano, aleteo fuera del plano y torsión fuera del plano), ver *Figura 21*.

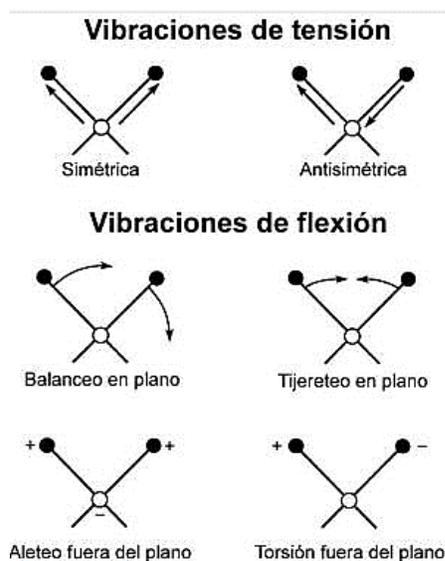


Figura 21 Tipos de vibraciones moleculares (+ indica un movimiento del plano de la página hacia el lector y - alejándose del lector) (Skoog, 2001)

Estas vibraciones se pueden combinar y dar como resultado lo que se denomina acoplamiento vibracional su consecuencia es la no especificación de la posición de una banda atribuida a un grupo funcional en el espectro. En las moléculas más grandes y complejas hay gran cantidad de vibraciones que pueden interactuar entre sí, además en algunas ocasiones un fotón excita simultáneamente dos modos de vibración y se pueden encontrar bandas de combinación. Otro aspecto importante es que se considera que en las moléculas cambia periódicamente la energía potencial (de la vibración) al fluctuar las distancias entre las masas (lo que ocurre con transiciones de números cuánticos 0 y 1), sin embargo al considerar las repulsiones electrostáticas las fuerzas restauradoras del movimiento pueden aumentar o disminuir, el movimiento no es periódico y es cuando las transiciones del número cuántico vibracional toma valores ± 2 o ± 3 , que son las responsables de la aparición de sobretonos al doble o triple de la frecuencia de la banda fundamental. En general dado que los niveles vibracionales están igualmente espaciados, para una vibración molecular determinada sólo tendría que observarse una banda de absorción.

En el espectro de IR, la ordenada representa la intensidad de la absorción en porcentaje de transmitancia o absorbancia (menos usado) y la abscisa representa la frecuencia de la radiación, en una unidad proporcional a la frecuencia que es el número de onda expresado en centímetros recíprocos (cm^{-1}), la preferencia por esta unidad se debe al tamaño poco adecuado de las unidades de frecuencia en el orden de 10^{13} Hz.

La parte del espectro infrarrojo entre 4000 y 1200 cm^{-1} es de particular utilidad para detectar la presencia de grupos funcionales. La región del espectro infrarrojo de frecuencias inferiores a 1200 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} muestra en general un número abundante de bandas, vibraciones características de algunos enlaces sencillos, deformaciones moleculares, así como algunos sobretonos y combinaciones, por lo tanto la combinación de estas distintas interacciones dependen de la estructura del esqueleto completo de la molécula. Debido a su complejidad rara vez es posible la interpretación exacta en esta región, pero conduce a la singularidad para fines de identificación, de ahí el nombre de esta región: huella dactilar.

El IR medio es el más empleado para análisis cuali y cuantitativos, especialmente para la investigación estructural de compuestos orgánicos y especies bioquímicas, también para la identificación de materiales con bases de datos. El espectro de IR proporciona información acerca de los grupos funcionales que presenta el compuesto problema.

Respecto a la instrumentación, actualmente se utilizan dos tipos de equipos:

a) Los dispersivos, generalmente utilizan como elemento dispersor de la luz, redes de difracción o prismas de refracción. En estos instrumentos el espectro se obtiene irradiando la muestra con luz infrarroja proveniente de una fuente adecuada (filamento de Nernst: fuente continúa con infinitas frecuencias de luz) y la luz transmitida por la muestra es discriminada o analizada en sus diferentes longitudes de onda o frecuencia mediante una red de difracción (o un prisma). El detector mide la intensidad promedio de la radiación para cada longitud de onda separada, que corresponde a la señal analítica. Esta señal se amplifica y el espectro se obtiene registrando la intensidad promedio de luz transmitida para cada longitud de onda (o intervalo de longitudes de onda) separada. La resolución del espectro dependerá de la calidad del monocromador entre otras variables; de la velocidad con la cual se mueve la red y del detector. El espectro es obtenido punto a punto y son llamados espectros en el dominio de la frecuencia.

b) No dispersivos, estos no poseen red de difracción o prismas, utilizan un interferómetro que produce el fenómeno de interferencia de la luz. En estos instrumentos la luz proveniente de la fuente llega a un interferómetro que genera el interferograma de la fuente, el cual al incidir sobre la muestra y producirse absorción de radiación por parte de ésta, permite obtener el interferograma de la muestra, esta señal analítica es detectada y amplificada. El interferograma corresponde a la medida de la intensidad de luz transmitida en función del tiempo, es una señal muy compleja, que contiene todas las frecuencias e intensidades de la luz transmitidas por la muestra en función del tiempo. La interpretación o resolución del interferograma (o espectro en el dominio del tiempo) se realiza matemáticamente utilizando la transformación de Fourier, por medio del ordenador, para obtener el espectro en el dominio de la frecuencia o espectro convencional.

Dentro de estas categorías principales hay más subtipos de espectrómetros de IR, dependiendo el uso deseado. Para muestras sólidas se emplea la espectrometría de reflexión en el IR medio, específicamente para muestras que presentan dificultades como baja solubilidad, películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos, se diseñó la espectrometría de reflectancia totalmente atenuada (ATR), fundamentada en que cuando un haz pasa de un medio más denso a uno menos denso, se produce una reflexión, la radiación que penetra se denomina onda evanescente. Si el medio menos denso absorbe la radiación evanescente, se produce una atenuación del haz en las longitudes de onda de las bandas de absorción y es el fenómeno que se conoce como ATR.

En el equipo de ATR la muestra se coloca entre dos caras opuestas de materiales cristalinos transparentes con alto índice de refracción (mezcla de bromuro de talio/yoduro de talio, o seleniuro de germanio y zinc), ajustando adecuadamente el ángulo incidente, la radiación experimenta múltiples reflexiones internas donde tiene lugar la absorción y la atenuación antes de pasar al cristal del detector y obtener el espectro. En la **Figura 22** se muestra un diagrama de un espectrómetro de IR en general y de ATR.

Los espectros de ATR presentan los mismos picos que los espectros de absorción ordinarios, pero sus intensidades son diferentes.

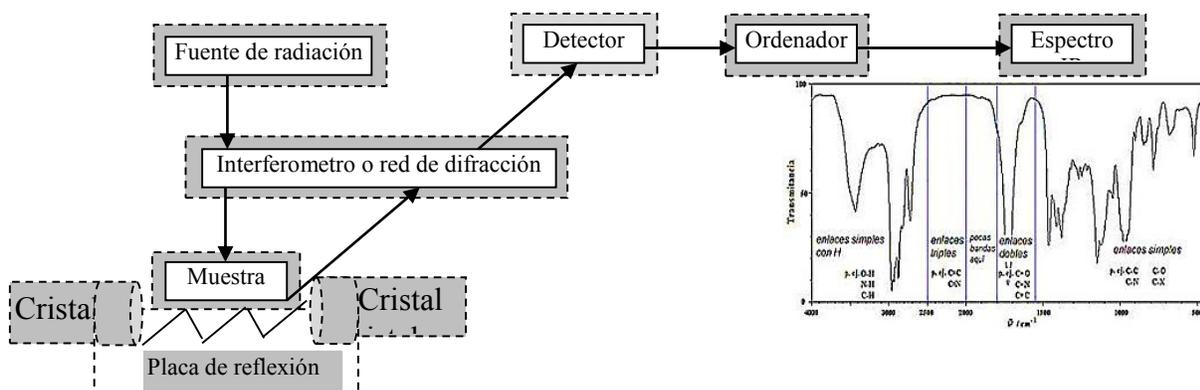


Figura 22 Diagrama del espectrómetro de IR ----- ATR — General

Se trate de un solo compuesto o de una mezcla, la espectroscopia infrarroja ofrece valiosa información acerca del esqueleto C-H y demás grupos funcionales del petróleo y otros materiales carbonaceos, razón por la cual ha sido utilizada extensivamente en la caracterización de las moléculas presentes en asfaltenos y resinas (Yen y Erdman, 1962; Hasan *et al.*, 1988; Christy *et al.*, 1989; Scotti y Montanari, 1998 y Speight, 1999) cuyo espectro infrarrojo muestra una serie de bandas bien definidas. También se emplea para establecer diferencias entre las fracciones del crudo.

En la **Tabla 8** se resumen las bandas que pueden ser importantes para el estudio del petróleo y sus fracciones, especialmente de asfaltenos y resinas, según Buenrostro González (2002).

**Tabla 8 Bandas más comunes en el espectro infrarrojo de fracciones de petróleo
(Buenrostro González, 2002)**

Vibración	Picos (cm ⁻¹) [†]		Límites aproximados de las bandas (cm ⁻¹) [‡]
OH libre (tensión)	3650 – 3500		
Enlace de H (-OH, NH-):poliméricos (intermoleculares) y NH libre de aminas y amidas	Banda ancha		3500 – 3200
C-H Aromático (tensión)	3030		3100 – 3000
CH ₃ (tensión asimétrica)	2950		
CH ₂ (tensión asimétrica)	2920		
CH ₃ (tensión simétrica)	2872		
CH ₂ (tensión simétrica)	2850		
S-CH ₂ (tensión)			2700 – 2630
Ester (R-COO-R, Ar-COO-Ar)	1735		1750 – 1730
Cetona (CO)	1715		1735 – 1705
Aldehído (CHO)	1725		1730 – 1690 [†] 1740 – 1730 [‡]
Ácido R-COOH	Monómero 1760	Dímero 1710 1300- 1200 1690	Región de tensión C=O del grupo carbonilo: 1750 – 1640
Ar-COOH	1720		
Amidas (N-H) primaria -CONH ₂ secundaria -CONHR terciaria -CONRR	Libre 1690 1680 1650	Asociada 1650- 1640 1655 1650	
Quinonas (OC-ciclo-CO)	1650		
C=C conjugado	1600		1640 – 1590
Nitro (tensión simétrica N=O)			1600 – 1480
CH ₃ o CH ₂ (deformación)	1460		
S-CH ₂ (deformación)	1420		
CH ₃ (deformación)	1379		
Nitro (tensión asimétrica N=O)			1400 – 1300
Aminas C-N aromáticas (Ar-N) alifáticas (R-N)			1360 – 1250 1230 – 1030
Ester (tensión C-O)	Dos picos: ~1300 y ~1050		1300 – 1180
Eter (C-O-C) Alifático Aromático			1150 – 1070 1275 – 1200
Sulfóxido	1034		1060 – 970
C-H aromático (deformación) Hidrógenos adyacentes por anillo aromático:			900 – 700
1			900 – 860
2			860 – 800
3			810 – 750
			770 – 735

4		770 – 730 o 710 – 690
5		
Cadenas (CH ₂) _n n >= 4	731	
†Nakanishi, (1972). *Pine <i>et al.</i> , (1982); Speight, (1999); Sjoblom <i>et al.</i> , (1998)		

Otro factor útil en la construcción de las moléculas de HPPAP a partir del espectro de IR, son las Bandas de deformación del enlace C-H en anillos aromáticos ya que los asfaltenos generalmente presentan tres bandas igualmente espaciadas centradas alrededor de 865, 815 y 760 cm⁻¹ debidas a las vibraciones de deformación fuera del plano de C-H aromáticos. Estas bandas son importantes en la descripción de la forma de los sistemas de anillos aromáticos, su número y posición se explica al considerar los enlaces C–H adyacentes de un anillo aromático como un sistema de osciladores acoplados entre sí, pero no acoplados a los de los anillos vecinos. Cuando en una molécula todos los anillos aromáticos protonados tienen el mismo número de hidrógenos adyacentes, el espectro IR sólo muestra una banda, la cual aparece en un número de onda específico dependiendo del número de hidrógenos adyacentes. Por ejemplo, la banda 1 que aparece a 880 ± 20 cm⁻¹ representa a los hidrógenos aislados; la banda 2 en 830 ± 20 cm⁻¹ corresponde a dos hidrógenos adyacentes; la banda 3 a 780 ± 20 cm⁻¹ corresponde a tres; la banda 4 en 740 ± 20 cm⁻¹ a cuatro; y la banda 5 en 700 ± 20 cm⁻¹ a cinco. Esto permite deducir, con suficiente exactitud, el arreglo estructural del sistema aromático. Pero si el número de hidrógenos adyacentes en dos o más anillos varía, aparecerán múltiples bandas, y la cantidad de ellas dependerá del número de situaciones diferentes. Para representar los diferentes arreglos de hidrógenos por anillo presentes en una sustancia, así como para indicar el orden de los números correspondientes a la designación de cada banda, se utiliza el “número tipo” (Yen y Erdman, 1962; Yen *et al.*, 1984). La **Figura 19 a**), muestra la existencia de una correlación lógica entre la configuración estructural y el número tipo. A los arreglos aromáticos altamente simétricos les corresponden “números tipo” de dos dígitos, por ejemplo: circular, 12; triangular, 13; policíclico lineal 14. Por otra parte, a sistemas irregulares kata- o peri- condensados les corresponden números tipo de tres dígitos: 124 y 123 respectivamente (Yen *et al.*, 1984). En muchos casos el número tipo es muy útil para describir el esqueleto aromático, en la **Figura 19 b**), aparecen ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos con su fórmula estructural y su número tipo correspondiente; sin embargo, en los casos de sustancias donde algunos de los hidrógenos periféricos son remplazados por carbonos alifáticos o nafténicos y donde existe más de un tipo de grupo aromático, no es posible hacer una deducción totalmente segura de la forma del arreglo aromático a partir únicamente del “número tipo”.

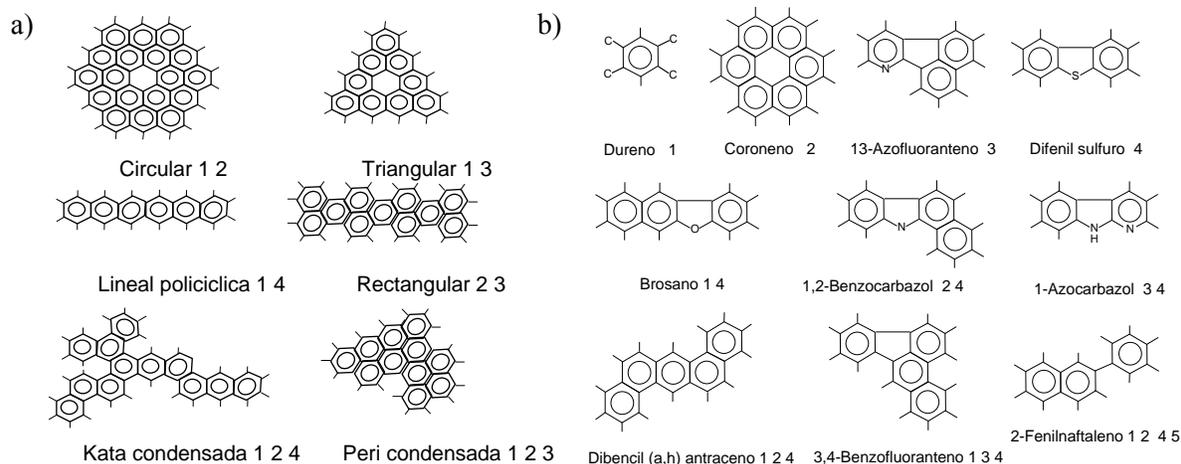


Figura 23 Geometrías aromáticas según el número de protones adyacentes (Yen y Erdman, 1962)

Bajo estas deducciones lógicas a partir de espectro de IR es posible tener una idea del tipo de sistema de anillos aromáticos presente en la molécula y complementando los resultados de todas las técnicas analíticas es factible obtener resultados bastante cercanos a la realidad.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El fundamento de la espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) consiste en hacer incidir un haz luminoso de determinada longitud de onda sobre átomos libres en estado fundamental, provocando la absorción de energía misma que se mide y se relaciona con la concentración del analito.

Los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda), en general cada longitud de onda se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular. Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

La especie atómica se logra por atomización de la muestra, y los procedimientos utilizados para obtener los átomos libres en estado fundamental diferencian las técnicas y los instrumentos. La técnica más empleada es la absorción atómica con flama o llama, en ella se nebuliza la muestra mediante el flujo de gas oxidante mezclado con gas combustible (por ejemplo óxido nitroso-acetileno o aire-acetileno, dependiendo de la mezcla se alcanzan diferentes temperaturas) y se transporta a una llama donde tienen lugar una serie de procesos: el primero es la desolvatación, en el que se evapora el disolvente hasta producir

un aerosol molecular, se volatilizan los restos de disolvente produciendo moléculas gaseosas, luego la disociación de la mayoría de las moléculas produce un gas atómico y finalmente los átomos se ionizan en su mayoría. La radiación atraviesa los átomos y viene la absorción.

Los métodos analíticos basados en la absorción atómica son potencialmente muy específicos, ya que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0.002 a 0.0005 nm) y las energías de transición electrónica son específicas de cada elemento.

Como fuente de radiación se suelen utilizar las lámparas de cátodo hueco que consisten en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico cerradas herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está constituido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal. Una parte de estos átomos se excitan con la corriente que pasa a través de ellos y, de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes del vidrio (el diseño cilíndrico del cátodo aumenta la probabilidad de que la redepositación sea en el cátodo y no sobre el vidrio).

La configuración de un equipo de Absorción atómica con llama mostrada en la **Figura 24** sería la lámpara de cátodo hueco del metal a analizar para emitir la energía de longitud específica, fuente de radiación, la sonda introductora de la muestra (en solución), la llama donde se da el proceso de atomización para obtener los átomos libres en estado fundamental, la luz de la fuente los atraviesa hasta llegar al monocromador y al detector, la señal es amplificada y por medio de la diferencia de energía irradiada y la energía de salida, en el ordenador obtenemos la cantidad de absorción. Para calcular el contenido de un analito en una muestra se realizan curvas de calibración en las zonas donde se obtienen respuestas lineales, la medida de absorción de la muestra se interpola dentro de la curva y por medio de la ley de Lambert-Beer se relaciona la propiedad en este caso la absorción con la concentración.

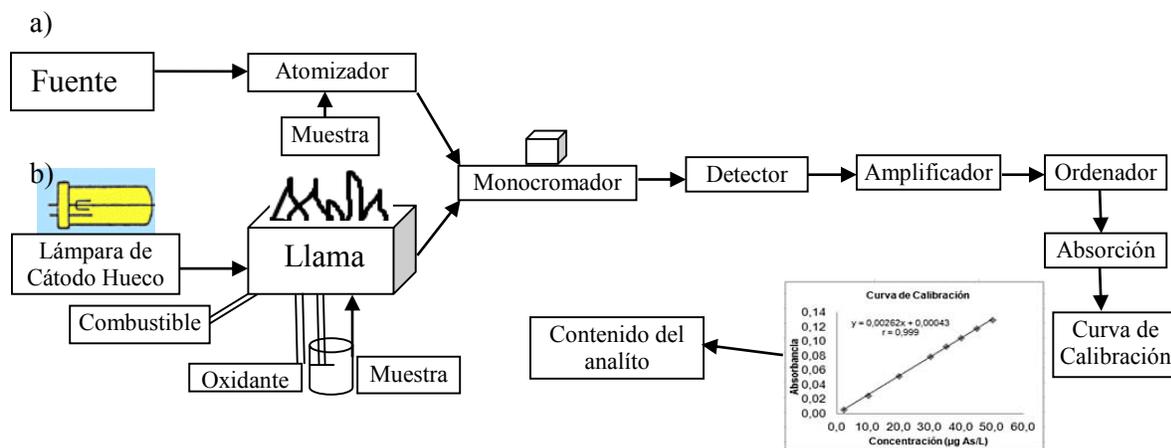


Figura 24 Diagrama de espectrómetro de Absorción Atómica a)General y b)Atomización con llama y lámpara de cátodo hueco

Las aplicaciones de la AAS son muchas por su selectividad, se emplea en la determinación cuantitativa de casi todo el sistema periódico, con este método se determina el contenido de metales, que en los asfaltenos, son predominantemente Ni y V.

El contenido de metales varía dependiendo de la estructura de los asfaltenos. Los metales como Ni y V tienden a formar parte de complejos denominados porfirinas. La concentración de vanilporfirinas en asfaltenos según Trejo Zarraga (2006) es de tres a cinco veces mayor que en el crudo, pero el contenido de vanadio que forma parte de los asfaltenos representa sólo entre 6 y 10% del contenido total de vanadio en el crudo. El níquel en los asfaltenos está presente en su mayoría en estructuras de tipo no porfirínico. Buenrostro y colaboradores (2001) mencionan que los metales, como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en la fracciones asfálticas son difíciles de integrar a la estructura del asfalto.

En general se ha observado que los asfaltenos presentan mayor contenido de V que de Ni y que los crudos pesados contienen más metales que los ligeros.

5.7 ANÁLISIS ELEMENTAL

Es una técnica empleada para determinar el contenido de los elementos más comunes en compuestos orgánicos como: carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno. Su fundamento es la oxidación a elevadas temperaturas ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$) de los compuestos orgánicos convirtiendo a los elementos de interés en moléculas gaseosas, que se separan en una columna cromatográfica o en absorbentes específicos. La muestra se convierte en una mezcla de dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, nitrógeno elemental y óxidos de nitrógeno. Después de unos dos a seis minutos una corriente de helio arrastra los productos a un horno donde cobre caliente reduce los óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental y elimina el oxígeno en forma de óxido de cobre, con óxido de cobre adicional el monóxido de carbono se convierte en dióxido, los halógenos se eliminan mediante un

relleno de lana de plata, la mezcla homogénea se analiza en una serie de detectores de conductividad térmica. En la **Figura 25** se muestra el diagrama de un analizador elemental.

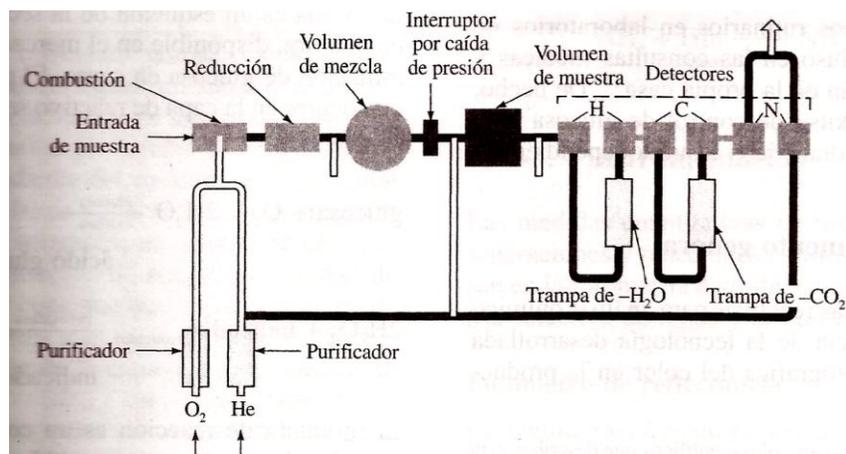


Figura 25 Analizador elemental de C, H y N (Skoog, 2001)

Como ya se había comentado anteriormente en el estudio de los asfaltenos el análisis elemental proporciona información de la aromaticidad de la estructura a partir de la relación H/C, y junto con el resultado de peso molecular brinda la fórmula empírica.

Las diferencias que existen en la composición elemental de los asfaltenos se deben a la naturaleza del aceite crudo. En la **Tabla 10** se presentan las propiedades típicas de los asfaltenos obtenidos a partir de distintos crudos (Speight, 1999), en la **Tabla 9** Shirikoff y colaboradores (1997) estudiaron crudos provenientes de Arabia Saudita, y Andersen (1990) estudio otros tipos de crudos (**Tabla 11**) al observar los resultados aun cuando el origen del crudo sea diferente, los resultados del análisis elemental muestra valores parecidos.

Tabla 9 Análisis elemental de los asfaltenos provenientes de crudos árabes (Shirikoff, et al., 1997)

Análisis Elemental	Asfaltenos provenientes de crudos árabes			
	Berri	Ligero	Medio	Pesado
C, %peso	83.17	83.65	84.23	85.05
H, %peso	8.28	8.31	7.76	7.24
N, %peso	0.84	0.65	0.75	0.27
S, %peso	7.18	6.41	6.30	6.30
O, %peso	0.53	0.98	0.96	1.12
Relación H/C	1.19	1.18	1.10	1.02

Tabla 10 Composición elemental de asfaltenos de diferentes lugares geográficos (Speight, 1999)

Origen	Composición elemental, % peso					Relación atómica			
	C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	79.0	8.0	1.0	3.9	8.1	1.21	0.011	0.037	0.038
	79.5	8.0	1.2	3.8	7.5	1.21	0.013	0.036	0.035
	82.3	7.7	2.3	1.3	6.4	1.13	0.024	0.012	0.029
	86.8	10.2	1.3	1.1	0.6	1.41	0.013	0.010	0.003
	88.5	8.2	1.6	1.4	0.3	1.11	0.015	0.012	0.001
Irán	83.7	7.8	1.7	1.0	5.8	1.19	0.017	0.009	0.026
	83.8	7.5	1.4	2.3	5.0	1.07	0.014	0.021	0.022
Kuwait	81.8	8.1	0.9	1.7	7.5	1.18	0.017	0.0090	0.026
	82.2	8.0	1.7	0.6	7.6	1.07	0.0140	0.021	0.022
México	81.4	8.0	0.6	1.7	8.3	1.18	0.006	0.016	0.038
E. U.	82.9	8.9	2.3	---	6.5	1.29	0.024	---	0.029
	84.5	7.4	0.8	1.7	5.6	1.05	0.008	0.015	0.025
	85.5	8.1	3.3	1.8	1.3	1.14	0.033	0.016	0.006
	88.2	8.1	1.7	1.3	0.6	1.10	0.017	0.011	0.003
	88.6	7.4	0.8	2.7	0.5	1.00	0.008	0.023	0.002
Venezuela	81.1	7.8	0.2	4.2	6.7	1.15	0.002	0.039	0.031
	81.2	7.9	2.0	2.0	6.9	1.17	0.021	0.018	0.032
	83.5	8.3	1.0	1.5	2.7	1.19	0.010	0.013	0.012
	84.7	8.0	0.9	1.0	5.5	1.13	0.009	0.009	0.024

Tabla 11 Composición elemental de asfaltenos (Andersen, 1990)

Elemento	Origen del crudo		
	Kuwait	Mar del Norte	Alemania
C, % peso	82.89	86.66	86.40
H, % peso	8.79	8.90	11.95
N, % peso	0.78	1.20	0.38
S, % peso	6.58	1.10	0.54
O, % peso	0.96	2.14	0.73

REFERENCIAS

- Andersen, S. I. (1990). *Petroleum Asphaltenes and Related Molecules*. Tesis doctorado, Technical University of Denmark, Dinamarca.
- Andersen, S. I. (1994). *J. Liquid Chromatography*, 15, 4065-4073.
- Benkhedda, Z., & Landais, P. (1992). *Energy & Fuels*, 6, 166-171.
- Brown, J. K., & Ladner, W. R. (1960). *Fuel*, 39, 87-95.
- Buenrostro González, E. (2002). *Caracterización y Modelo Termodinámico de la precipitación de asfaltenos*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.
- Buenrostro González, E., Espinoza Peña, M., & Lira Galeana, C. (2001). *Pet. Sci & Technol.*, 19 (3-4), 299-316.
- Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., & Montanari, L. (1995). *Energy & Fuels*, 9, 225-230.
- Christy, A. A., Dahl, B., & Kvalheim, O. M. (1989). *Fuel*, 68, 430-438.
- Clutter, D. R., Petrakis, L., Stenger, R. L., & Jensen, R. K. (1972). *Anal. Chem.*, 44, 1395-2002.
- Dereppe, J. M., Moreaux, C., & Castex, H. (1978). *Fuel*, 57, 435-440.
- Dickinson, E. M. (1980). *Fuel*, 59, 290-298.
- Gillet, S., Rubini, P., Delpuech, J. J., Escalier, J. C., & Valentin, P. (1981). *Fuel*, 60, 221-301.
- Guilbault, G. G. (1973). *Practical Fluorescence*. E. U.: Marcel Dekker Inc.
- Hasan, M. U., Siddiqui, M. N., & Arab, M. (1988). *Fuel*, 67, 1131-1138.
- Islas Flores, C., Buenrostro González, E., & Lira Galeana, C. (2005). *Energy & Fuels*, 19, 2080-2088.
- Katoh, T., Yokoyama, S., & Sanada, Y. (1980). *Fuel*, 59, 845-851.
- Miller, J. T., Fisher, R. B., Thiyagarajan, P., Winans, R. E., & Hunt, J. E. (1998). *Energy & Fuels*, 12, 1290-1298.
- Rongbao, L., Zengmin, S., & Bailing, L. (1988). *Fuel*, 67, 565-571.
- Scotti, R., & Montanari, L. (1998). *Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FT-IR, NMR y EPR*. E. U.: E. Y. Plenum Press.
- Selucky, M. L., Kim, S. S., Sinner, F., & Strausz, O. P. (1981). *Adv. in Chem.* , 195, 83-94.
- Shirikoff, J. W., Siddiqui, M. N., & Ali, M. F. (1997). *Energy & Fuels*, 11 (3), 561-565.

- Skoog, D. A., Nieman, T. A., & Holler, J. H. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (5a ed.). España: McGraw-Hill.
- Speight, J. G. (1970). *Fuel*, (1), 76-90.
- Speight, J. G. (1999). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. E. U.: Marcel Dekker Inc.
- Strausz, O. P. (2002). *Energy & Fuels*, 16, 809-822.
- Trejo Zarraga, F. (2006). *Cambios estructurales en los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.
- Vo-Dinh, T. (1981). *Synchronous Excitation Spectroscopy In: Modern Fluorescence Spectroscopy*. E. U.: Wehry, E. L. Plenum Press.
- Yakota, T., Scriven, F., Montgomery, D. S., & Strausz, O. P. (1986). *Fuel*, 65, 1142-1149.
- Yen, T. F., Wu, W. H., & Chilingalar, G. V. (1984). *Energy Sources*, 7, 203-209.
- Yen, T. F. (1972). *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.*, 17 (4), 102-116.
- Yen, T. F., & Erdman, J. G. (1962). *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.*, 7 (1) 5-18.

6 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

6.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES CRUDOS

El análisis SARA se llevó a cabo de acuerdo al método SAR, SAT, AROM, POL ASTM D2007-03, la gravedad API se determinó con el método ASTM D287-92, mientras que el número ácido y básico total con el método: TAN ASTM D-664 y TBN ASTM D-2896, respectivamente, los resultados son resumidos en la *Tabla 12*.

Tabla 12 Propiedades de los aceites PR y C

Aceite crudo	% Peso				(mgKOH/Kg)		°API
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	TAN	TBN	
Poza rica (PR)	41.07	36.66	20.32	1.97	0.13	1.43	31
Constituciones (C)	15.82	28.54	33.79	21.86	0.09	2.19	18

De acuerdo con la clasificación por grados API el crudo PR es ligero y el C es pesado, lo que es congruente con su contenido de resinas y asfaltenos pues el aceite C contiene alrededor de once veces más asfaltenos que el aceite PR. En cuanto a sus números totales ácido y básico ambos tienen notablemente más componentes básicos.

6.2 OBTENCIÓN DE LA FRACCIÓN DE HPPAP

La obtención de los HPPAP se llevó a cabo en los laboratorios del IMP, empleando los siguientes procedimientos.

Para la obtención de los asfaltenos consistió en la precipitación de éstos con heptano, en una proporción 1 g de crudo/25 mL heptano, filtrado a vacío, re-disuelto en diclorometano (1 g de asfaleno/9 g diclorometano) y reprecipitados con heptano (solución de 1 g de asfaleno en 9 g de diclorometano, llevar a 1 L con heptano) para eliminar impurezas este ciclo se realizó tres veces, y finalmente un lavado exhaustivo en equipo soxhlet con heptano (1 g asfaleno/20 mL heptano por 24 h.). El procedimiento se describe detalladamente en el diagrama de la *Figura 26*.

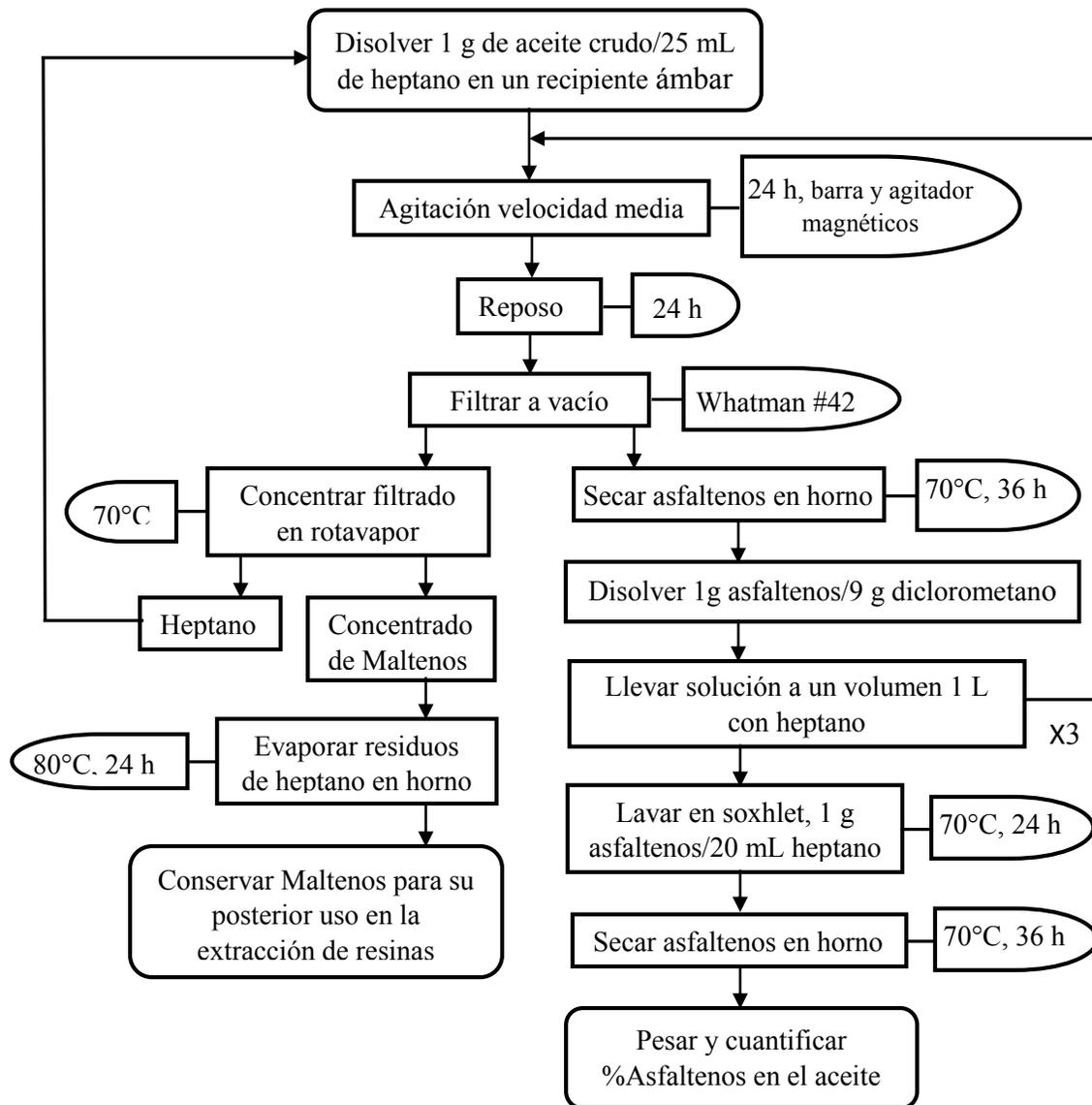


Figura 26 Diagrama del procedimiento para la obtención de asfaltenos

Para la obtención de las resinas, del filtrado de los asfaltenos se obtienen los maltenos, esto es el aceite crudo “desasfaltado” (que contiene las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas), estos se concentran, se diluyen con una mezcla de hexano-heptano 1:1 (1 g de malteno concentrado/150 mL de mezcla hexano-heptano). La nueva solución se mezcla con una arcilla conocida como tierra de Fuller para que en ésta se adsorban las resinas o fracción de hidrocarburos polares (1 g de malteno concentrado/10 g de tierra de Fuller), después de 24 h en contacto con agitación, la mezcla se filtra y la tierra de Fuller se lava en equipo soxhlet con hexano para remover los restos de aceite (1 g tierra de Fuller/2 mL hexano por 2 h), posteriormente se lava con un disolvente polar, en este caso

cloroformo, para extraer las resinas adsorbidas (1g de tierra de Fuller/2 mL cloroformo.por 6 h) La solución de resinas obtenida en el lavado con cloroformo se concentra en rotavapor y se lleva a sequedad. El procedimiento se describe detalladamente en el diagrama de la **Figura 27**.

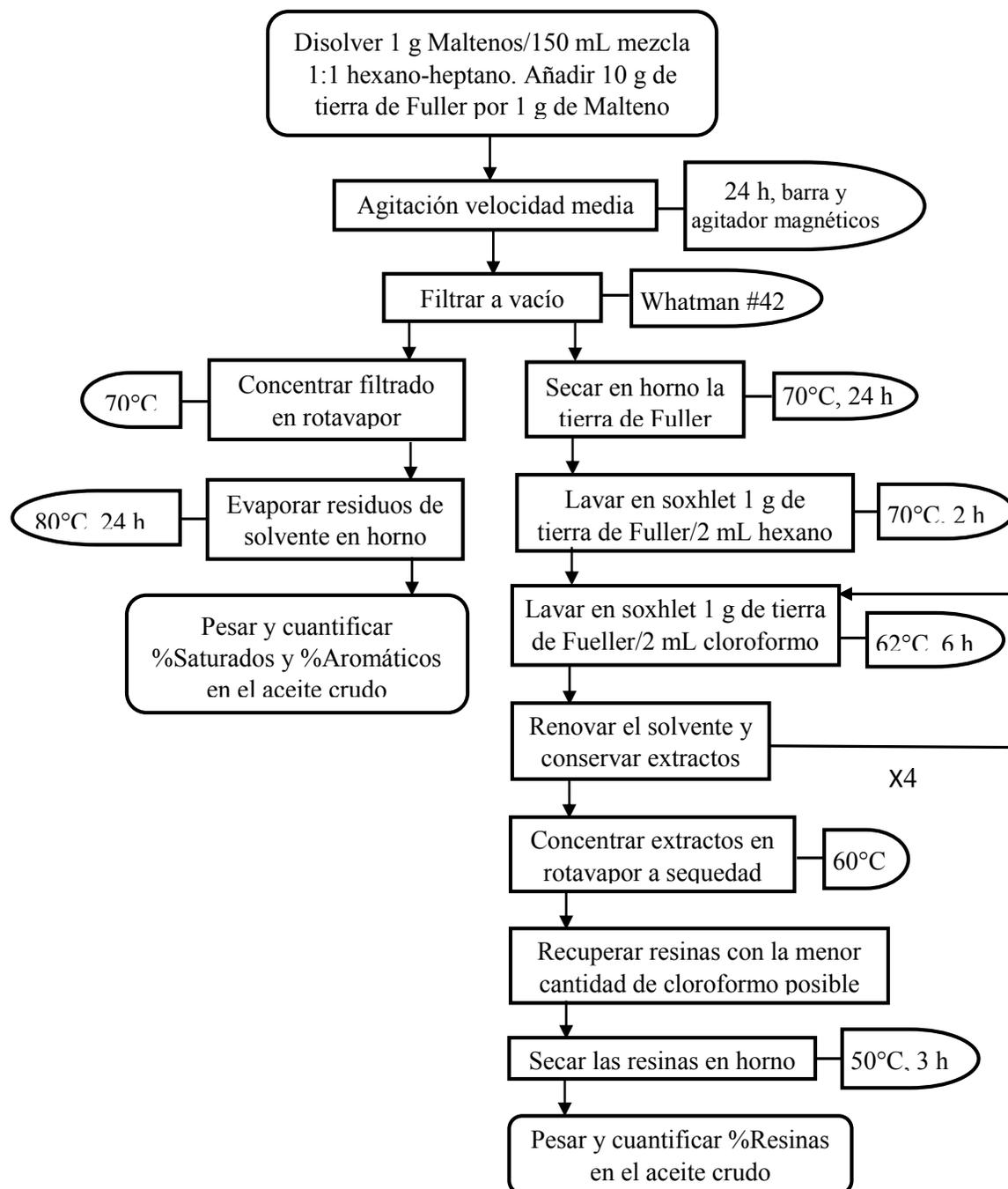


Figura 27 Diagrama del procedimiento para la obtención de resinas

6.3 ANÁLISIS ELEMENTAL

La determinación de la composición elemental de las fracciones se llevó a cabo en los laboratorios del IMP utilizando la técnica descrita en el capítulo 5 con los métodos CHN ASTM D-5291 y S ASTM D-1552. El contenido de oxígeno fue calculado por diferencia del 100% de la muestra menos la composición obtenida de C, H, N y S.

Tabla 13 Análisis elemental de C, H, N y S de los HPPAP

Muestra	%Peso						Relación atómica			
	C	H	N	O	S	N ₂ O y S	H/C	N/C	O/C	S/C
APR	82.24	9.42	1.01	1.29	6.04	8.34	1.3745	0.0105	0.0118	0.0275
AC	83.37	9.23	0.93	0.60	5.87	7.40	1.3285	0.0096	0.0054	0.0264
RPR	82.75	9.56	1.21	0.72	5.76	7.69	1.3800	0.0144	0.0065	0.0289
RC	81.83	9.07	1.54	0.75	6.81	9.10	1.3301	0.0161	0.0069	0.0312

Respecto a los resultados del análisis elemental, mostrados en la **Tabla 13**, se aprecia que la relación atómica H/C en los asfaltenos y resinas del crudo PR es parecida a la de las respectivas fracciones del crudo C. En el capítulo 4 y 5.7 se habló acerca de esta relación como indicio del grado de sustitución alifática de los sistemas aromáticos, así como de la longitud de las cadenas alifáticas ligadas a los anillos aromáticos, por lo que la relación disminuye cuando la molécula presenta mayor carácter aromático. En este caso el análisis elemental no revela una diferencia significativa en la aromaticidad de los asfaltenos y resinas de ambos crudos a pesar de que uno se considera crudo pesado y el otro ligero. En los asfaltenos y resinas de ambos crudos se esperaría que los asfaltenos tengan una relación H/C menor que las resinas por tener mayor carácter aromático, sin embargo sus valores son muy similares en las fracciones de ambos aceites.

Al observar el contenido de heteroátomos tal y como reportan estudios previos (Speight, 1999; Shirikoff. *et al.*, 1997; Andersen, 1990 y Trejo Zarraga, 2006) el contenido es muy variable, las resinas del crudo C presentan el mayor contenido de N, O y S, pero en las fracciones del crudo PR el comportamiento se invierte siendo los asfaltenos los que poseen más heteroátomos. Esta característica nos habla del carácter polar que puede presentar la molécula.

6.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La determinación del contenido de metales se realizó en los laboratorios del IMP, con la metodología ASTM D5863-00.

Tabla 14 Contenido de Ni y V en los HPPAP por espectroscopia de Absorción Atómica

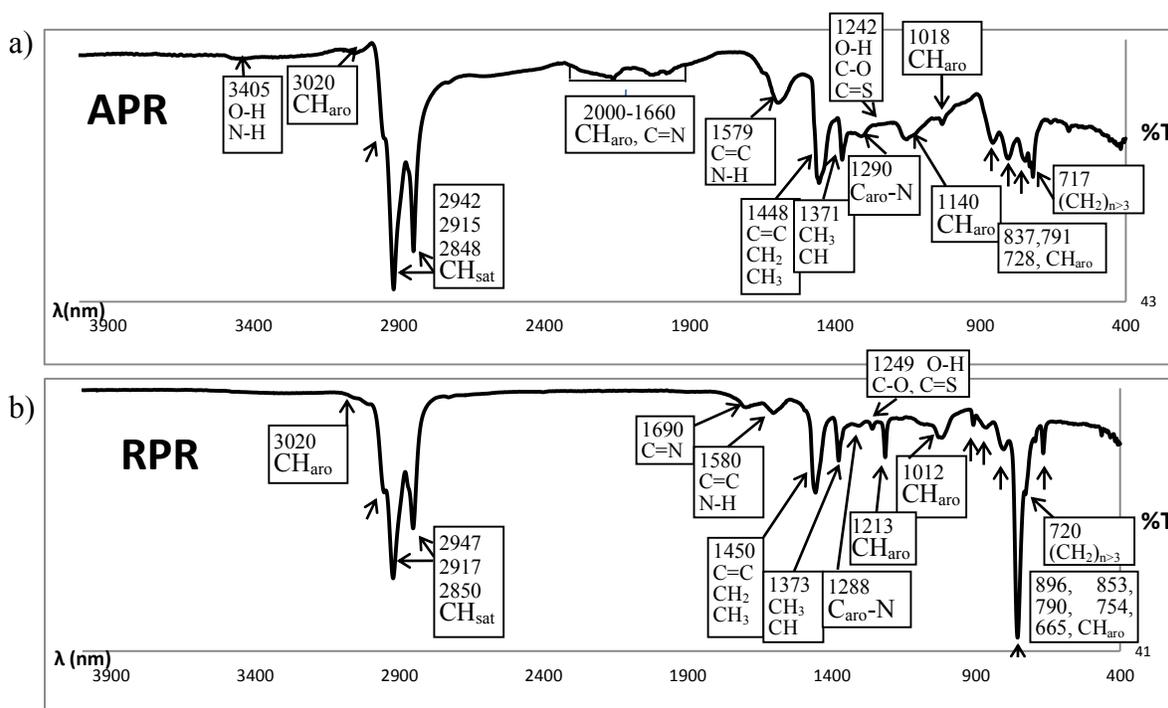
Muestra	Ni (ppm peso)	V (ppm peso)
APR	228.90	982.00
RPR	<0.005	32.45
AC	231.70	912.20
RC	6.54	111.20

Comúnmente los asfaltenos tienen mayor contenido de vanadio que de níquel, lo que se observa en el análisis de metales en las muestras de la **Tabla 14**, los asfaltenos presentan alrededor de cuatro veces más contenido de vanadio que de níquel, las resinas tienen también menos níquel y en general presentan los menores contenidos de ambos metales.

De acuerdo a la literatura (Ancheyta, *et al*, 2002 y Trejo Zarraga, 2006) los crudos más pesados suelen presentar mayor contenido de metales, así como el crudo constituciones es más pesado que el Poza rica y en presenta ligeramente mayor contenido de níquel y vanandio, pero la diferencia no es superior a 20 ppm. Algo importante es que hay una relación entre el contenido de heteroátomos y metales, lo que es muy notable en las resinas RC, que como se mencionó antes tienen alto contenido de O, N y S, y presentan también un contenido elevado de Ni y V (en comparación con las resinas RPR). Es común que los metales estén atraídos por los heteroátomos de las fracciones pesadas del petróleo.

6.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros se obtuvieron en el laboratorio 10 de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. En un equipo Frontier L1280032 FT-IR con ATR, en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} .



(Continúa la figura en la pág. siguiente)

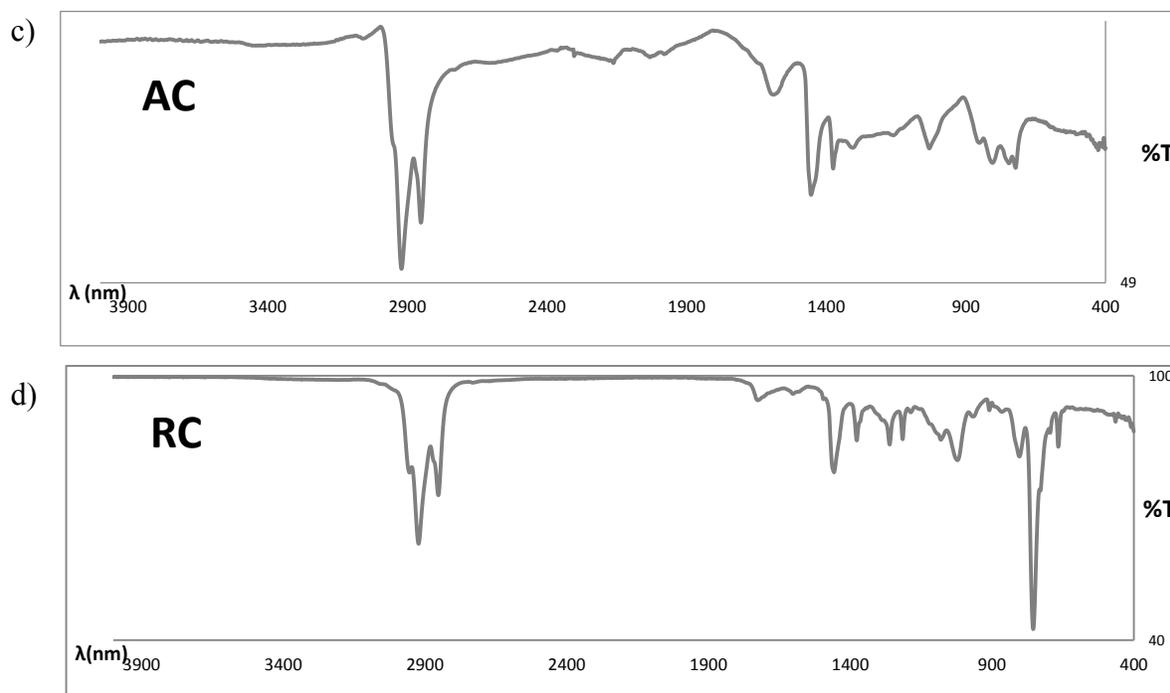


Figura 28 Espectros de Infrarrojo: a) APR, b) RPR, c) AC y d) RC

Nota: La interpretación de las bandas del espectro de los AC es la misma que para los APR, y a su vez las RC tiene una interpretación de su espectro igual a la de las RPR, se evitó marcar nuevamente cada banda para que el lector tenga una mejor apreciación del espectro.

Los espectros de IR de los HPPAP se muestran en la **Figura 28**, se observan diferencias entre los espectros de asfaltenos y resinas, en la zona de $2000-1660\text{ cm}^{-1}$ donde aparece un sobretono a causa de las deformaciones fuera del plano características del patrón de sustitución, las bandas que se observan únicamente en los asfaltenos corresponden a una trisustitución(1,2,3) o pentasustitución (1,2,3,4,5) de fenil, en este caso fenil se interpretaría como cada anillo que conforma el sistema aromático. En la zona de $1300\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ también hay algunas diferencias en las intensidades y ligeramente en la posición de las bandas, nuevamente las bandas más características de cada espectro (por ejemplo $1213, 1012\text{ cm}^{-1}$ RPR; contra $1140, 1018\text{ cm}^{-1}$ APR) se deben a vibraciones carbono-hidrógeno de los anillos aromáticos, debido a que las resinas y los asfaltenos tienen un arreglo y sistema aromático diferente sus dipolos en especial en estos átomos (C e H aromáticos) también lo son, lo que se observa en estas bandas del espectro. Finalmente por el mismo motivo se encuentran diferencias claras en la zona de flexiones de deformación fuera del plano en hidrógenos adyacentes a anillos aromáticos de $900\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$, resulta factible que las resinas posean anillos con menos sustituciones que los asfaltenos, lo que se refleja en la intensa banda de 754 cm^{-1} (RPR y RC) típica de monosustitución de fenil y las débiles bandas de $837-717\text{ cm}^{-1}$ (APR y AC) típicas de polisustitución. Entre los espectros de asfaltenos no hay diferencias considerables, así como tampoco entre los espectros de resinas.

Las bandas en 3405cm^{-1} se atribuyen a la tensión O-H de fenol formando puentes de hidrógeno por ello la banda esta desplazada hacia frecuencias menores y una posibilidad más escasa es que pertenezca a la tensión N-H, esta banda no se aprecia en los espectros de resinas. En 2942 (A) y 1947 (R) cm^{-1} aparece la tensión asimétrica del grupo metilo, 2915 (A) y 2917 (R) cm^{-1} se atribuye a la tensión asimétrica de los grupos metilenos y tensión de metinos, 2848 (A) y 2850 (R) cm^{-1} a la tensión simétrica de los metilos y metilenos.

La banda de 1690cm^{-1} , solo evidente en los espectros de resinas, puede deberse a la tensión de nitrógeno con doble enlace a carbono (como en una piridina), es posible que la banda esté presente en los asfaltenos pero traslapada con el sobretono ($2000\text{-}1660\text{cm}^{-1}$ deformaciones fuera del plano C-H).

La banda 1579 (A) y 1580 (R) cm^{-1} se atribuye a las tensiones entre dobles enlaces de carbono, puede estar traslapada la banda de flexión N-H.

El duplete de las tensiones C=C aparece en 1448 (A) y 1450 (R) cm^{-1} y se encuentra traslapada con las bandas de flexión de tijera de metilenos y deformación asimétrica de metilos.

En 1371 (A) y 1373 (R) cm^{-1} se observan las deformaciones simétricas de metilos y las deformaciones de metinos.

La señal de 1290 (A) y 1288 (R) cm^{-1} confirma la presencia de un grupo piridínico con la presencia de carbono aromático con enlace sencillo a nitrógeno (vea la banda de 1690cm^{-1} C=N).

1242 (A) y 1249 (R) cm^{-1} es una señal que se puede atribuir a varios grupos, pero lo más factible es que sea propia de las flexiones carbono-hidrógeno aromáticos fuera del plano, traslapada con las posibles bandas de flexión fuera del plano O-H, tensiones C-O y C=S.

El par de señales de 1140 a 1012cm^{-1} y el conjunto de señales de 896 a 665cm^{-1} pertenecen a las flexiones en el plano y fuera de él (respectivamente) de carbonos aromáticos enlazados a hidrógeno.

Por último la banda apenas observable en 720cm^{-1} (R) (por su traslape con las señales antes mencionadas) y 717cm^{-1} (A) la originan el balanceo de metilenos enlazados en un número mayor a tres en cadenas largas.

A continuación toda la información se resume en la **Tabla 15**.

Tabla 15 Bandas en los espectros de IR de HPPAP

Tipo y Bandas de Vibración (cm^{-1})			Bandas en la Muestra (cm^{-1})			
			AC	APR	RC	RPR
O-H t (3550-3200) en puentes	N-H t (3400-3200)		3405	3405	-	-
CH ₃ t as (2960)			2942	2942	2947	2947
CH ₂ t as (2925)	CH t (2890)		2915	2915	2917	2917
CH ₃ t s (2870)	CH ₂ t s (2850)		2848	2848	2850	2850

CH _{arom} d sobretono fdp (2000-1660)	C=N t (1690-1640)		2000-1660	2000-1660	1690	1690
C=C t (1600-1500)	N-H f (1580-1490)		1579	1579	1580	1580
C=C t (1500-1400)	CH ₂ (1470-1445) f tijera	CH ₃ d as (1460-1445)	1448	1448	1450	1450
CH ₃ d s (1380)	CH d (1340)		1371	1371	1373	1373
C _{aro} -N t (1360-1250)			1290	1290	1288	1288
O-H f fdp (1250)	C-O t (1200) C=S t (1200)	CH _{arom} f p (1275-1175)	1242	1242	1249	1249
CH _{arom} f p (1175-1070) (1020-960)			1140 1018	1140 1018	1213 1012	1213 1012
CH _{arom} f fdp (900-650)			837, 791, 728	837, 791, 728	896, 853, 790, 754, 665	896, 853, 790, 754, 665
(CH ₂) _{n>3} balanceo (720)			717	717	720	720

t (tensión), as (asimétrica), s (simétrica), d (deformación), fdp (fuera del plano), f (flexión), p (en el plano).

6.6 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE FLUORESCENCIA

Los espectros de los HPPAP en tolueno a una concentración de 5 mg/L, fueron obtenidos en un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS 50B, corregidos con un blanco de Tolueno. Los espectros de emisión de fluorescencia sincrona (FS) fueron obtenidos con un $\Delta\lambda$ igual a 20 nm. Se muestran a continuación en la **Figura 29**.

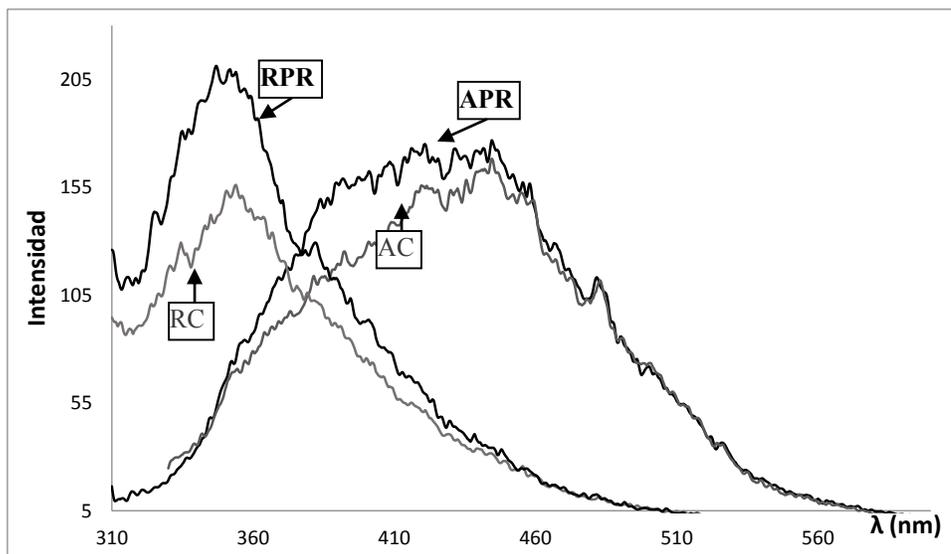


Figura 29 Espectros de Emisión de Fluorescencia Sincrona para la fracción de HPPAP

Claramente se observa que los espectros de asfaltenos son diferentes de los espectros de las resinas, los asfaltenos absorben a longitudes de onda mayores que las resinas, además aunque las soluciones fueron preparadas a la misma concentración, las fracciones del crudo PR presentan mayor intensidad, lo que está relacionado con mayor cantidad de electrones π . Complementaria de los espectros es la **Tabla 16**, que muestra las bandas de mayor intensidad en los espectros de fluorescencia síncrona.

Tabla 16 Bandas de mayor intensidad de los EFS de las fracciones de HPPAP

Muestra	Banda (nm)						
APR	421.5	423.5	436	443	445	433	
AC	418.5	421.5	432.5	442	445		
RPR		343.5	347.5	353.5	354.5	357.5	
RC	431.5	432.5	345.5	353	354.5	357	360

Negritas (bandas de mayor intensidad)

De acuerdo con la **Tabla 6** y **7** (comentada en el capítulo 5.4 de espectroscopia de fluorescencia) que muestra los intervalos aproximados de bandas de fluorescencia para algunas estructuras aromáticas (Buenrostro González, 2002), al identificar las bandas de mayor intensidad obtenidas en los HPPAP y comparar con los principios empíricos establecidos, las bandas de los asfaltenos 400-500 nm se encuentran en la región de sistemas peri o katacondensados de cinco anillos y katacondensados de siete anillos (**Figura 30 b**), los cuatro anillos en línea se descartan totalmente ya que no son estructuras típicas de las fracciones estudiadas, mientras que las resinas presentan sus bandas de mayor intensidad en la región de 340-400 nm para tres y cuatro anillos en ángulo, kata o pericondensadas [**Figura 30 a**] lo que nos habla de estructuras más pequeñas.

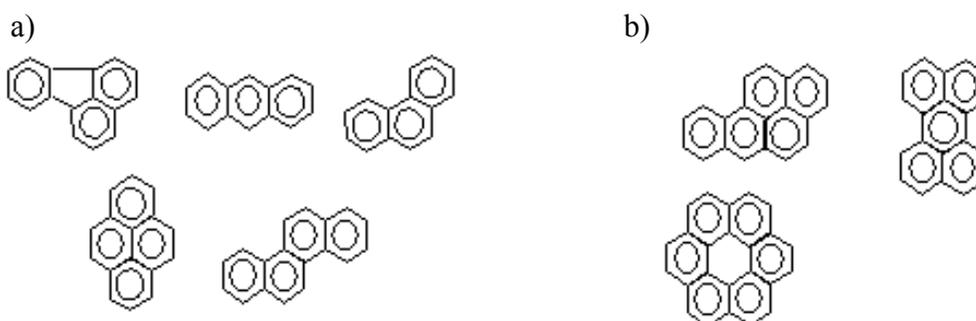


Figura 30 Arreglo de sistemas aromáticos encontrados para los HPPAP a partir de FS: a) Resinas y b) Asfaltenos

6.7 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONIZACIÓN POR ELECTROSPRAY

Los espectros fueron obtenidos en el Instituto de Química con un equipo Bruker con trampa de iones, analizador Esquire 2000, fuente de ionización de electrospray y detector de captura de electrones, los datos fueron procesados en el sistema MIDAS, las muestras fueron introducidas a un flujo de 0.5 $\mu\text{L}/\text{min}$, a una concentración de 1 mg de muestra/mL de mezcla Tolueno-metanol (1:1) y las condiciones de operación fueron las siguientes: voltaje de la aguja capilar 1500-4500 V, corriente del capilar 4A, octopolo operado a 1.8 MHz pico a pico, amplitud RF 170 V, en diferentes intervalos de m/z , usando nitrógeno como gas de secado. Y fueron obtenidos en modo positivo y negativo, se muestran en la **Figura 31-34**.

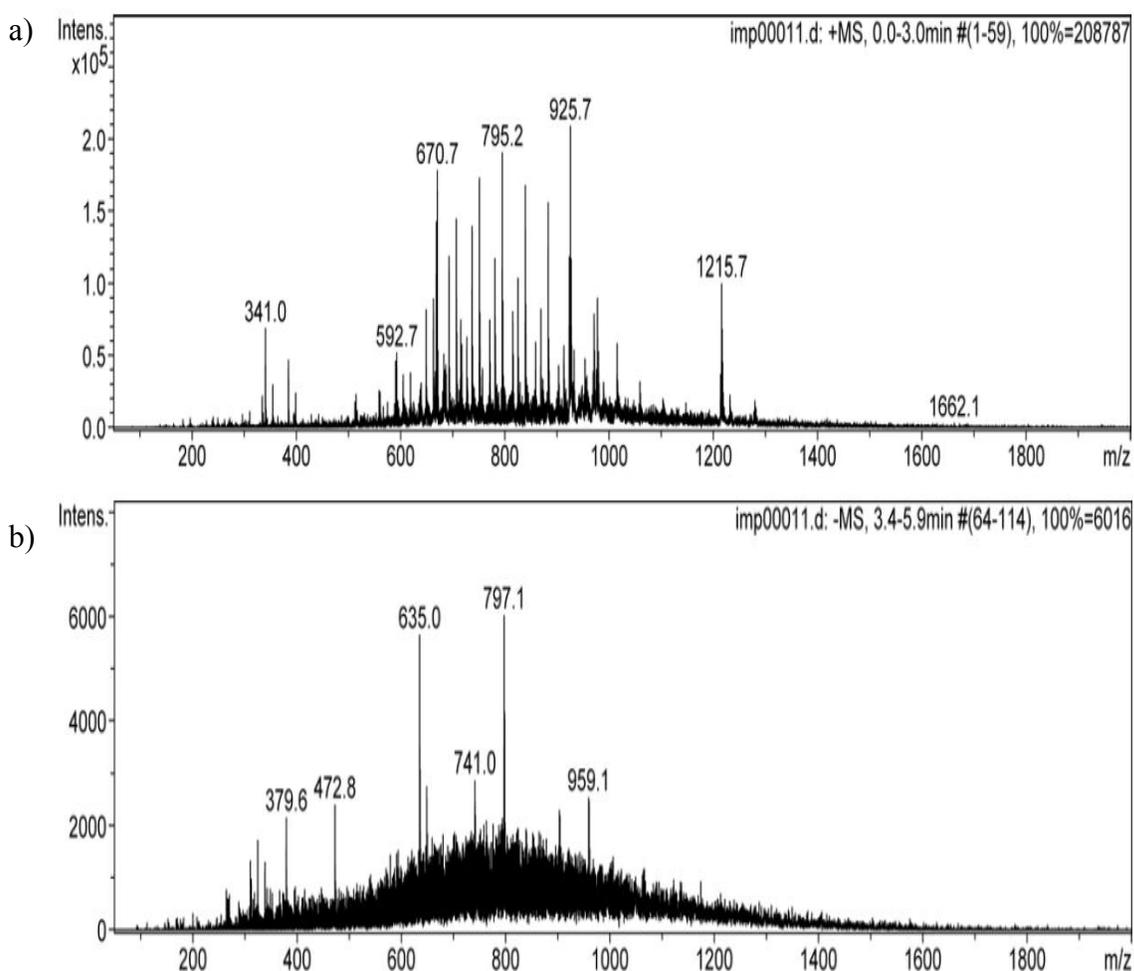


Figura 31 Espectros de Masas de Ionización por Electrospray APR: a) modo positivo (+) y b) modo negativo (-)

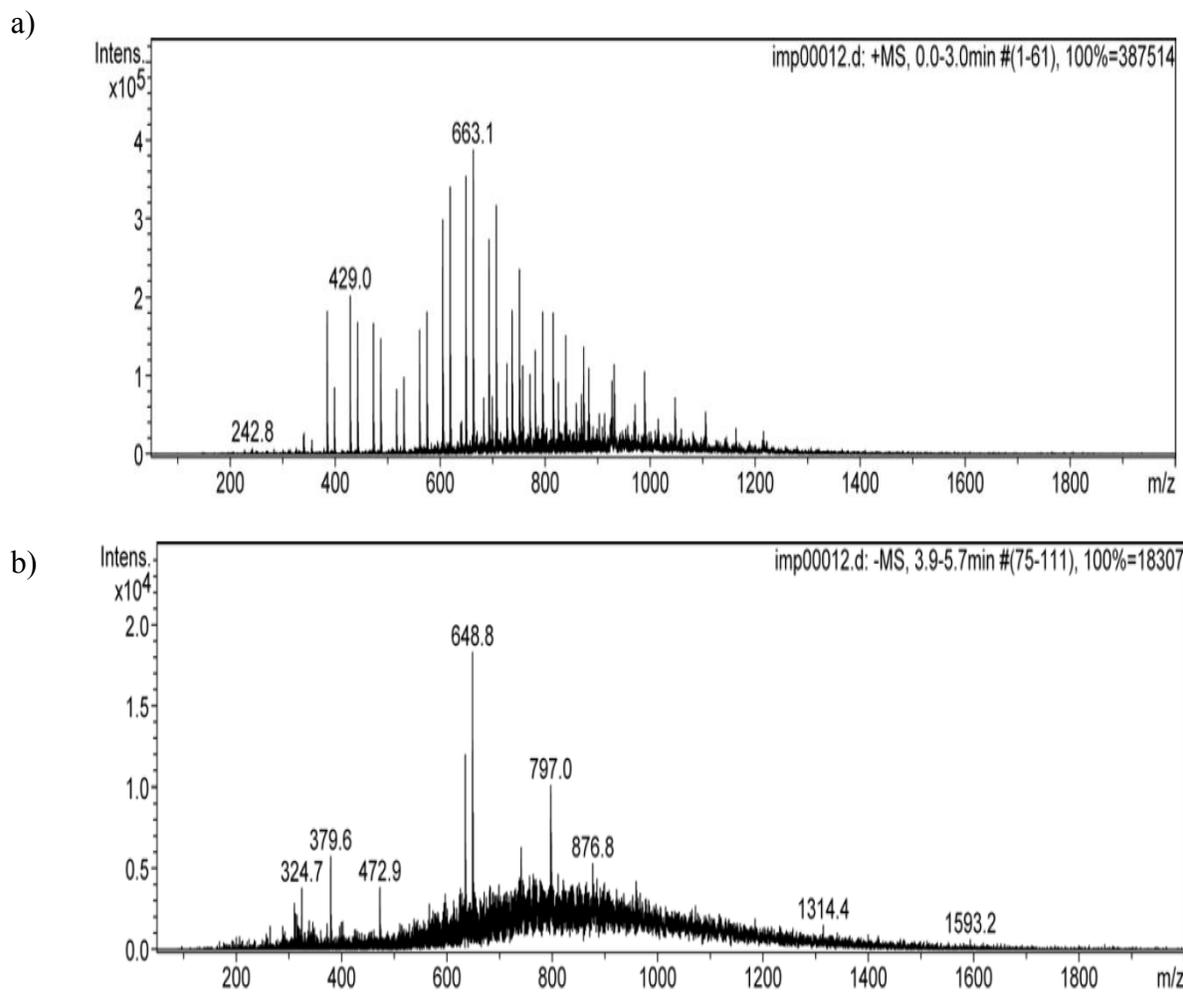
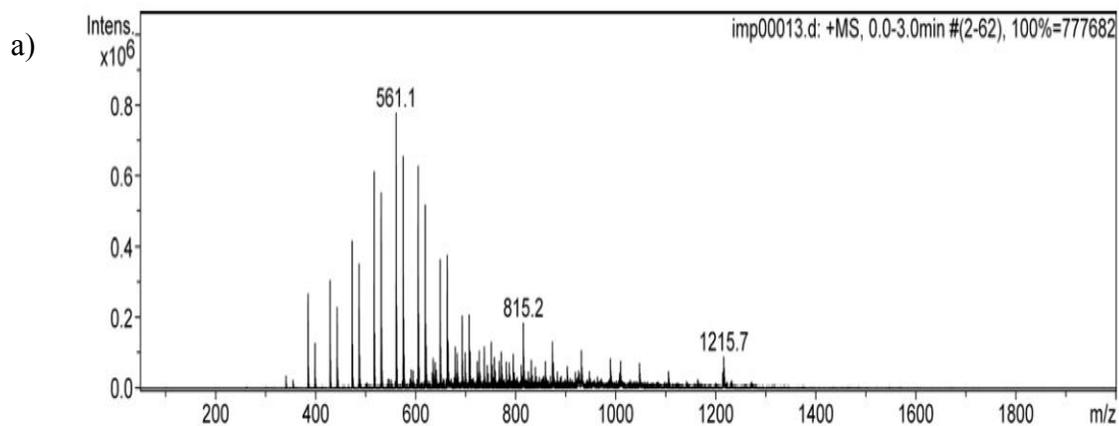


Figura 32 Espectros de Masas de Ionización por Electro spray AC: a) modo positivo (+) y b) modo negativo (-)



(Continúa la figura en la pág. siguiente)

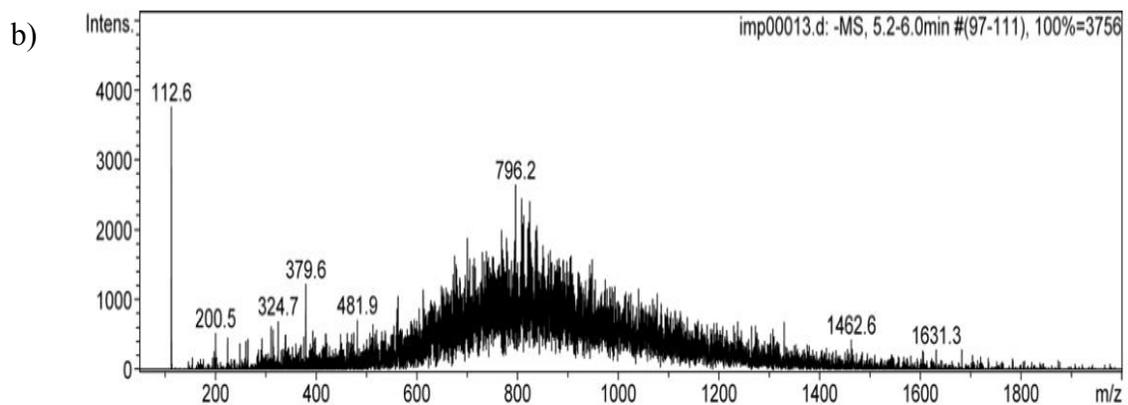


Figura 33 Espectros de Masas de Ionización por Electro spray RPR: a) modo positivo (+) y b) modo negativo (-)

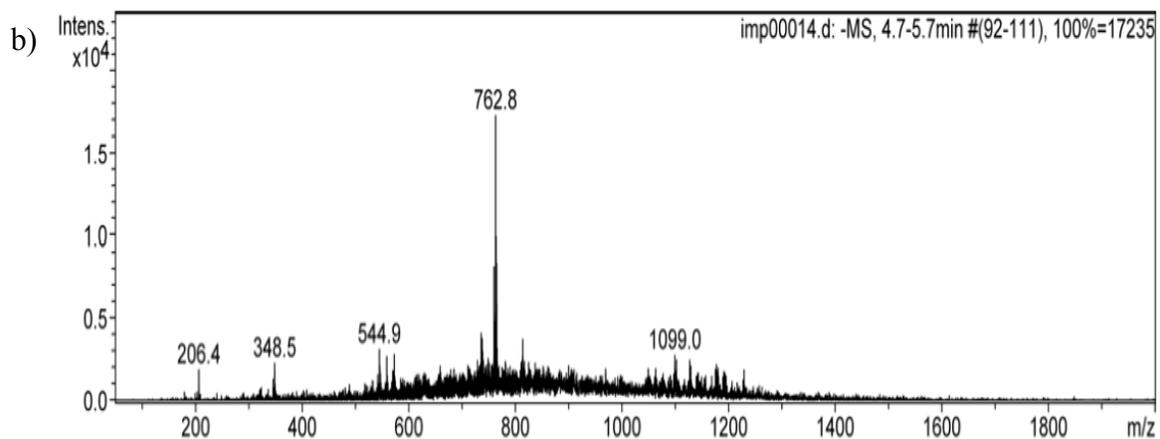
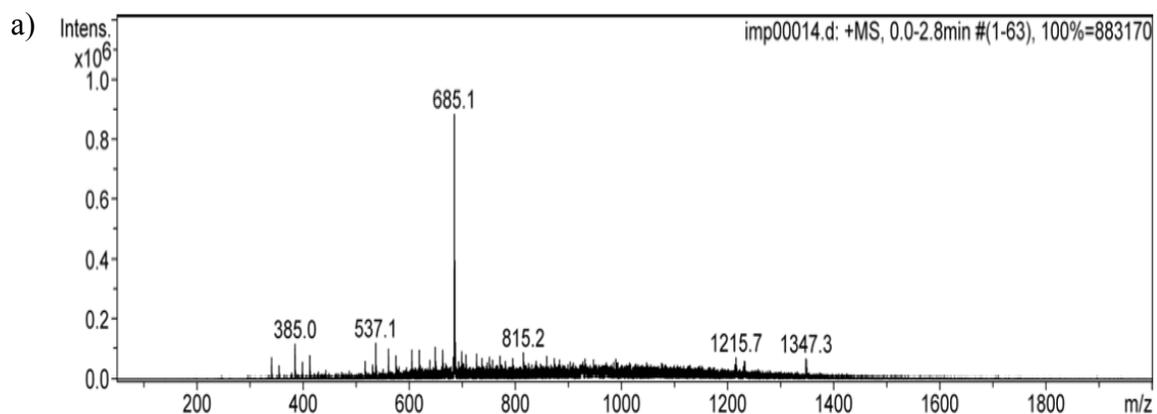


Figura 34 Espectros de Masas de Ionización por Electro spray RC: a) modo positivo (+) y b) modo negativo (-)

Como se observa en los espectros, los asfaltenos y resinas tuvieron una mayor ionización y más homogénea en el modo negativo, en general la bibliografía indica que el modo negativo es ideal para determinar especies básicas en una muestra y el modo positivo para determinar especies ácidas; sin embargo, en el estudio de las fracciones del petróleo la interpretación suele ser en sentido inverso ya que en ocasiones se añade un compuesto a las muestras para mejorar la desprotonación o protonación de las especies ácidas y básicas respectivamente, por ejemplo ácido acético para protonar las especies básicas y favorecer: $[M]+H^+ \rightarrow [M+H]^+$ donde el producto es medido en modo positivo (pues detecta cargas positivas) o hidróxido de amonio para especies ácidas y favorecer: $[M]-H^+ \rightarrow [M+H]^-$ donde el producto es medido en modo negativo (detecta cargas negativas).

Sin embargo, en este caso para la obtención de los espectros antes mostrados no se utilizó ningún reactivo adicional por lo que el modo ideal para medir las muestras resultó ser el negativo pues al observar el número ácido y básico total de los crudos notamos que hay un elevado contenido de especies básicas frente a las ácidas (en ambos crudos de 10 a 20 veces más componentes básicos que ácidos) propiedad que se trasmite a sus fracciones, de ahí que exista más ionización en los espectros en modo negativo, pues las especies básicas generan más cargas negativas que cargas positivas provenientes de los componentes ácidos en el modo positivo.

Para la obtención del peso molecular promedio de estas fracciones, el cual sirve de marco para delimitar el tamaño de la estructura promedio hipotética del HPPAP, se empleó la siguiente fórmula:

$$PMP_n = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i} \quad (1)$$

Donde: PMP_n = peso molecular promedio número

I_i =Intensidad $i \rightarrow n$

M_i = Relación masa carga $i \rightarrow n$ (en el modo positivo m/z corresponde a la masa del ion molecular más uno por lo que cada valor debe ser corregido sustrayendo uno y en el modo negativo sumando uno).

Los resultados se encuentran en la **Tabla 17**:

Tabla 17 PMP de los HPPAP por MS-IE

Muestra	PMP (Da) Número
A PR (+)	906.1
A PR (-)	825.1
A C (+)	912.6
A C (-)	871.5
R PR (+)	725.1
R PR (-)	870.9
R C(+)	914.2
R C(-)	870.7

Los PMP obtenidos a partir de los espectros de masas en modo negativo (por lo antes comentado) son los que se utilizarán en el proceso de construcción de los modelos de moléculas promedio, se esperaban mayores pesos en los asfaltenos que en las resinas, sin embargo los resultados son muy parecidos, incluso las resinas del crudo PR tienen mayor peso que sus asfaltenos, pero así como en la literatura en general se establece que las resinas tienen menor tamaño y menor aromaticidad que los asfaltenos, también se encuentran publicaciones que aseguran no es común pero es posible que las resinas tengan mayores pesos moleculares (Layrisse, *et al.*, (1984) y Navarro, *et al.*, 2004).

La mayoría de las características de las fracciones del crudo como contenido de heteroátomos, metales y peso molecular, dependen totalmente del origen del crudo y por ello son sumamente variables.

A partir del peso molecular promedio y los porcentajes del análisis elemental se obtiene la fórmula molecular de cada fracción, **Tabla 18**. Basta con multiplicar el porcentaje de cada elemento por el peso molecular promedio y dividir entre cien para obtener la cantidad del elemento en cuestión. Este resultado se divide entre el peso molecular del elemento para obtener el número de átomos y establecer la fórmula molecular aproximada de la fracción.

Tabla 18 Fórmulas moleculares de los HPPAP

Muestra	PMP	%Peso					Átomos					Fórmula Molecular
		S	C	H	N	O	C _t	H _t	S _t	N _t	O _t	
APR	825.1	6.04	82.24	9.42	1.01	1.29	56.5	77.4	1.6	0.6	0.7	C ₅₇ H ₇₇ S ₂ NO
AC	871.5	5.87	83.37	9.23	0.93	0.60	60.5	80.4	1.6	0.6	0.3	C ₆₁ H ₈₀ S ₂ NO
RPR	870.9	5.76	82.75	9.56	1.21	0.72	60.1	83.3	1.6	0.8	0.4	C ₆₀ H ₈₃ S ₂ NO
RC	870.7	6.81	81.83	9.07	1.54	0.75	59.4	79.0	1.9	1.0	0.4	C ₅₉ H ₇₉ S ₂ NO

6.8 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La realización de los espectros fue hecha en el laboratorio de resonancia magnética nuclear del área de síntesis química y electroquímica del IMP, en un equipo Bruker NanoBay AVANCE III HD de 300 MHz, en una frecuencia de 200 MHz, las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado (CDCl₃ 99.8%-d) para obtener una concentración de 90 mg/mL. Las condiciones de operación para cada espectro se muestran a detalle en la **Tabla 19**.

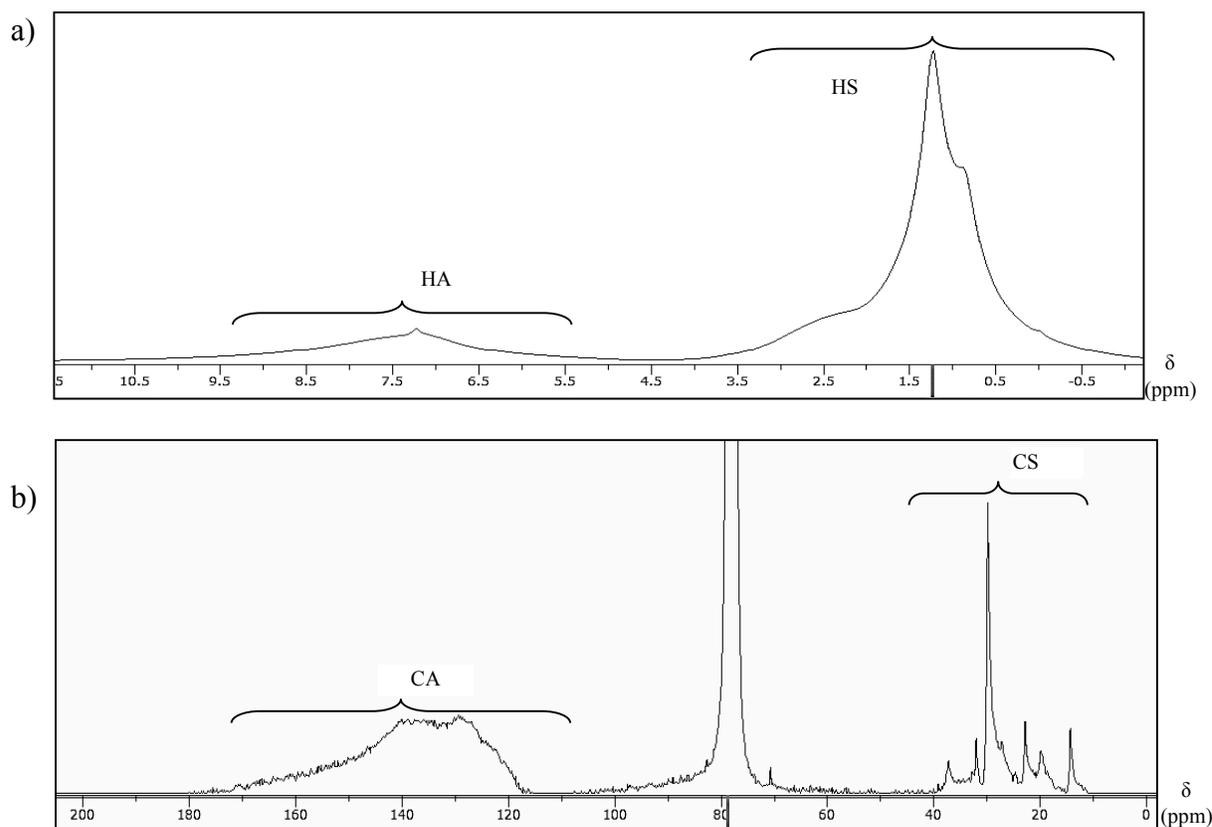
Tabla 19 Especificaciones y condiciones para la obtención de los espectros de RMN

Espectro	Condiciones y/o especificaciones
¹ H	Pulso 45°, tiempo de adquisición 1.3 s, tiempo de retardo 2 s, amplitud espectral 4500 Hz, 16 K puntos de datos y 64 scans.
¹³ C DII	Pulso 90°, tiempo de adquisición 1.3 s, tiempo de retardo 2 s, amplitud espectral 12 062 Hz, 32 K puntos de datos y 66 600 scans. Adición de 0.05 M de acetilacetato de cromo [Cr (acac) ₃] como agente relajante.
¹³ C DEPT	Pulso 90°, tiempo de adquisición 1.3 s, tiempo de retardo 2 s, amplitud espectral 12 062 Hz, 32 K puntos de datos y 25 200 scans. El ángulo de transferencia de polarización fue de 135°. Adición de 0.05 M de acetilacetato de cromo [Cr (acac) ₃] como agente relajante.

Según Avella Moreno (2011), quien realizó una revisión de publicaciones especializadas hechas de 1972 a 2006, menciona: “aunque la resonancia magnética nuclear se viene aplicando desde hace más de medio siglo con este fin, aun no existe consenso entre los autores en lo relativo a las condiciones adecuadas para la adquisición, el procesamiento y la interpretación de los espectros para hacer la caracterización estructural mediante cuantificación de núcleos por integración y asignación de señales en los espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C de petróleos, carbones y sus fracciones derivadas”.

Para este trabajo se tomó como base las condiciones estudiadas y probadas por Avella Moreno (2011) y García Martínez (2004), ambos con resultados satisfactorios, a partir de ahí se propusieron las condiciones para la obtención de los espectros de las fracciones de asfaltos y resinas estudiadas, pero previamente tales condiciones fueron puestas a prueba con una mezcla estándar de composición conocida formada de compuestos aromáticos que poseen grupos funcionales y estructuras que están presentes en las fracciones de HPPAP, esto como validación del método. En el **Anexo 1** se muestra la composición de la muestra así como la desviación estándar relativa entre los resultados reales y los medidos.

A continuación en las **Figuras 35 y 36** se muestran los espectros de RMN para los APR y AC, respectivamente.



(continúa figura en la pág. siguiente)

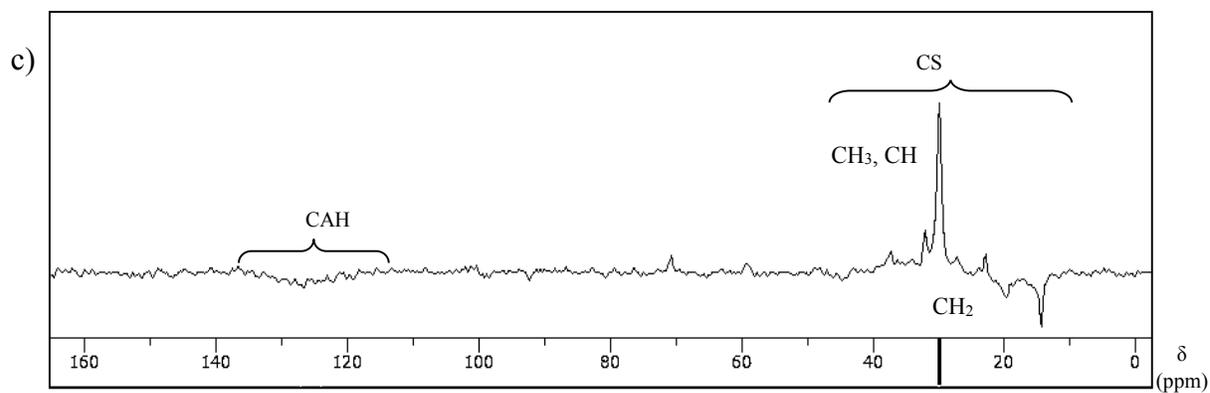
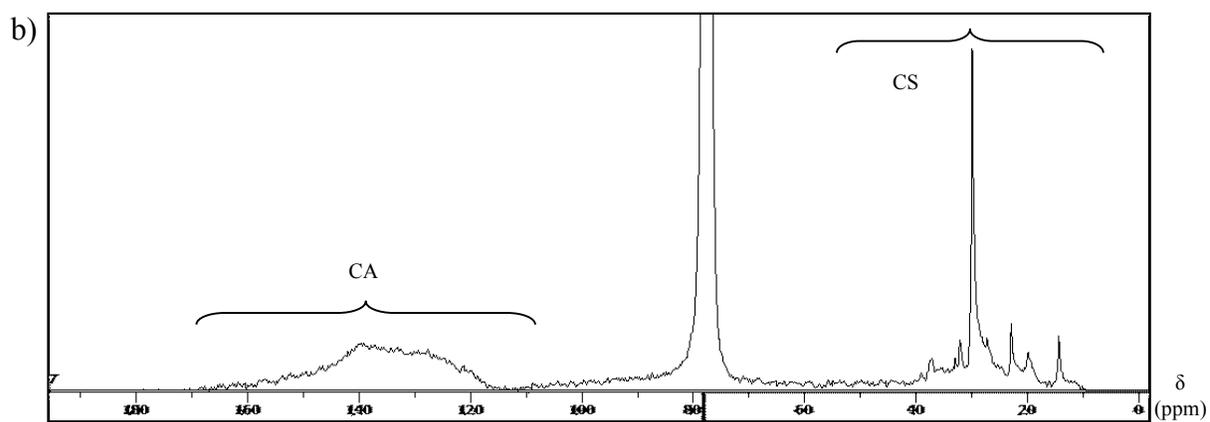
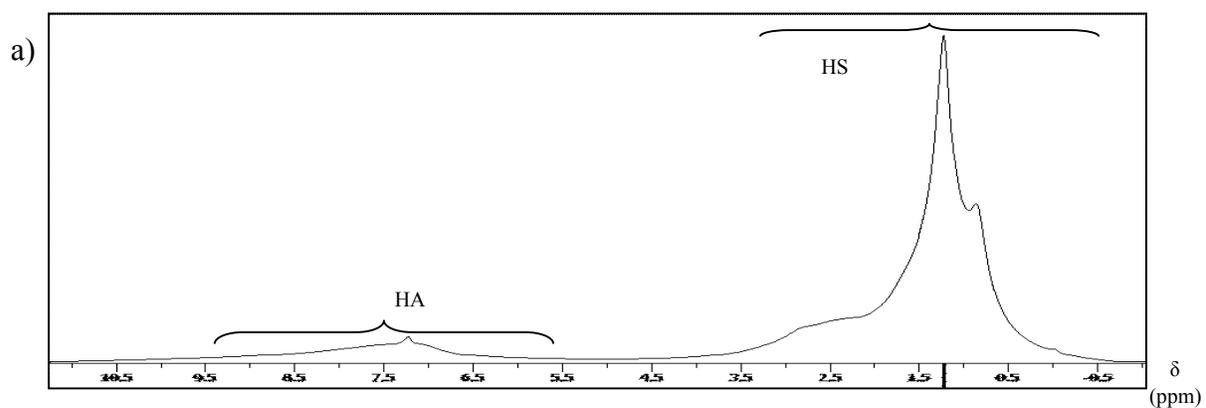


Figura 35 Espectros de RMN para APR: a) ¹H, b) ¹³C DII y c) DEPT 135. HA (hidrógenos aromáticos) HS (hidrógenos saturados), CA (carbonos aromáticos), CS (carbonos saturados), CH₃ (metilos), CH₂ (metilenos) y CH (metinos)



(continua fig. en la pág. siguiente)

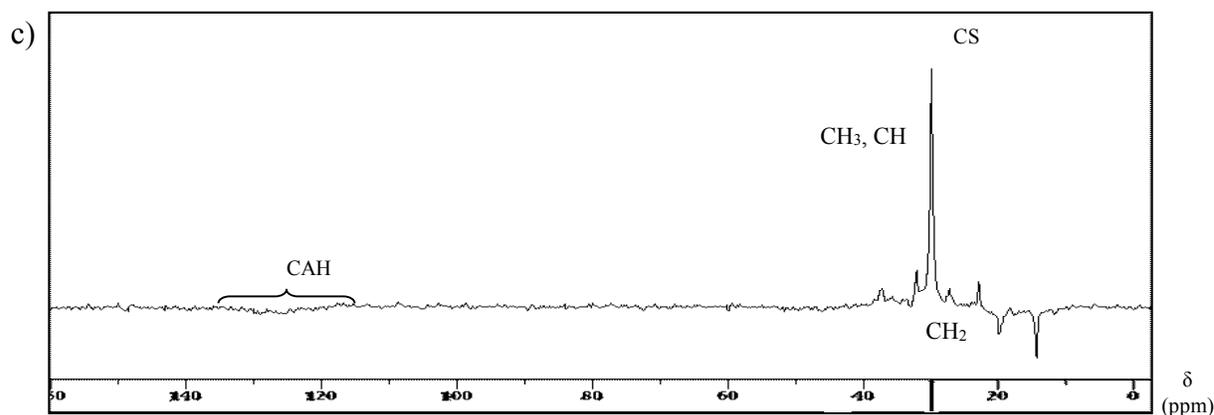


Figura 36 Espectros de RMN para AC: a) ^1H , b) ^{13}C DII y c) DEPT 135 HA (hidrógenos aromáticos) HS (hidrógenos saturados), CA (carbonos aromáticos), CS (carbonos saturados), CH_3 (metilos), CH_2 (metilenos) y CH (metinos)

Nota: las FID fueron procesadas con el software SpinWorks 4.0, gratuito de la Universidad de Manitoba, haciendo transformada de Fourier, con apodización por función exponencial (LB=5) en los espectros de ^{13}C . La línea base se ajustó manualmente para obtener la más confiable integración de las señales y el cero de la escala δ se calibró con la señal del TMS.

Como el lector podrá darse cuenta a lo largo de este trabajo se presentaron resultados para cuatro muestras (APR, AC, RPR y RC); sin embargo en este apartado sólo se muestran los espectros de RMN para los asfaltenos ya que por acotación del alcance de esta tesis y disponibilidad del equipo de RMN no se obtuvieron los espectros para las resinas.

En los espectros antes mostrados se observa que claramente hay dos zonas una donde aparecen los núcleos de átomos aromáticos y otra donde aparecen los saturados, a partir de diferentes estudios previos como los que hemos comentado de García Martínez (2004) y Avella Morales (2011), se han establecido intervalos de desplazamientos químicos donde se atribuyen las señales a un tipo específico de carbono o hidrógeno, a continuación en la **Figura 37** se esquematizan con claridad la clasificación de carbonos e hidrógenos que es necesario conocer para su posterior uso en el tratamiento de los datos de los espectros, y el empleo de fórmulas para la obtención de todos los parámetros que constituyen la descripción del modelo hipotético de molécula promedio para los AC y APR.

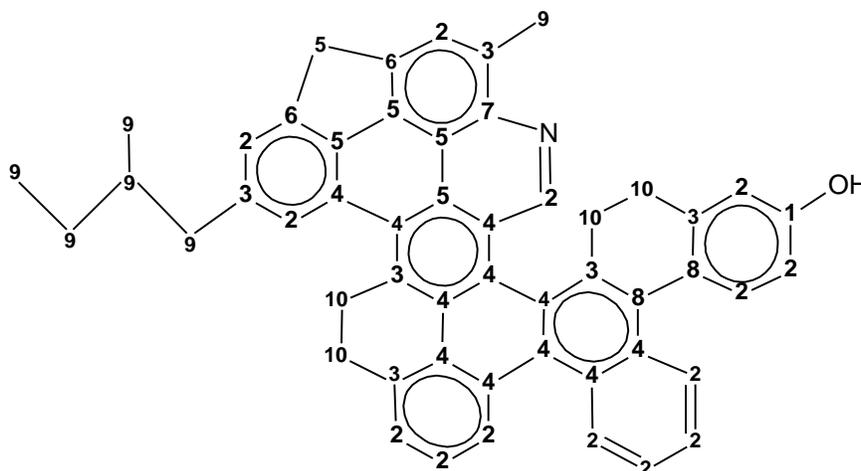


Figura 37 Clasificación de los tipos de carbonos e hidrógenos en HPPAP
1, C_{AO} (carbono aromático unido a oxígeno); 2, C_A (carbono aromático); 3, C_{ASA} (carbono aromático unido a carbono saturado); 4, C_{AP3} (carbono aromático periférico con conectividad de tres); 5, C_Y (carbono aromático compartido por tres anillos); 6, C_{AST} (carbono aromático unido a azufre tiofénico); 7, C_{AN} (carbono aromático unido a nitrógeno); 8, C_{AAr} (carbono aromático sustituido por carbono aromático); 9, C_p (carbono parafínico) y 10, C_N (carbonos nafténico).

Una vez que se tiene bien clara la clasificación de los carbonos e hidrógenos, en la **Tabla 20** se muestran los intervalos que se emplearon en este trabajo para integrar las señales de los espectros de RMN y calcular las proporciones atómicas que constituirán la molécula promedio de los APR y AC.

Tabla 20 Intervalos de integración para los espectros de RMN

Espectro	Clase de átomo	δ (ppm)
¹ H	H _{A+OH} (aromáticos y unidos a OH)	10.0-5.5
	H _S (saturados)	-0.5-4.5
	H _γ	-0.5-1.0
	H _β	1.0-2.0
	H _α	2.0-4.5
¹³ C DII	C _A (carbono aromático)	160-110
	C _S (carbono saturado)	60-10
	CY+CAH	100-126.4
	CAP3+CAH	126.4-133.4
	CH _{3,ter}	14.3*
	CH _{3,r}	19.8*
	CH _{3,CA}	22.8*
CH _{2,y}	29.8*	
¹³ C DEPT	CAH (carbono aromático unido a H)	100-126.4
	CAH	126.4-133.4

Nota: los valores de desplazamiento químico que no aparecen como intervalo (*), son bandas anchas definidas con la máxima intensidad en el valor dado, para su integración se considera toda la banda.

Para integrar, el procesamiento de la FID de cada muestra se repitió tantas veces como fue necesario hasta obtener una suma promedio de las integrales de la muestra con un coeficiente de variación (RSD) menor o igual a 3 %.

Una vez que se realizan las integraciones en los intervalos antes mencionados, se procede al tratamiento de los datos, para obtener el porcentaje de integración se emplea la siguiente fórmula:

$$\%Integración = \%I_{(clase\ de\ C\ o\ H)} = \frac{Valor\ de\ integración}{\sum Valores\ de\ todas\ las\ Integraciones\ (correspondientes)} \quad (2)$$

Nota: cuando se habla de todos los valores correspondientes se hace referencia a los valores que pertenecen a un mismo conjunto de átomos por ejemplo los valores de integración de hidrógenos aromáticos y saturados forman el 100% de su conjunto, los carbonos saturados y aromáticos el 100% de otro conjunto.

A partir del porcentaje de integración se obtiene la fracción atómica (que se puede identificar por tener un asterisco) y a su vez la cantidad de átomos de ese tipo, con las fórmulas:

$$Fracción\ atómica = *(clase\ de\ C\ o\ H) = \frac{\%I_{(clase\ de\ C\ o\ H)}}{100} \quad (3)$$

$$Número\ de\ Átomos = (clase\ C\ o\ H) = *(clase\ de\ C\ o\ H) \times Cantidad\ Total\ del\ elemento \quad (4)$$

Nota: La cantidad total del elemento (C_1) es el total de átomos de cada elemento en la fórmula de la fracción en cuestión y se puede obtener de la **Tabla 18**.

Los parámetros calculados a partir de las integraciones se resumen en la **Tabla 21**.

Tabla 21 Valores de integración, % de Integración, Fracción atómica y número de átomos para clases de C e H determinadas en los espectros de RMN de APR y AC

APR					
δ (ppm)	Clase de átomo	Valores de Integración	% I	Fracción atómica	# Átomos
10.0-5.5	H _{A+OH}	0.526	14.63	0.15	11.25
-0.5-4.5	H _S	3.072	85.37	0.85	65.70
-0.5-1.0	H _γ	0.790	21.96	0.22	16.90
1.0-2.0	H _β	1.662	46.19	0.46	35.54
2.0-4.5	H _α	0.620	17.23	0.17	13.26
160-110	C _A	20.751	65.36	0.65	36.93
50-10	C _S	11.000	34.64	0.35	19.57

14.3	CH _{3,ter}	0.799	0.07	0.03	1.42
19.8	CH _{3,r}	0.811	0.07	0.03	1.44
22.8	CH _{3,CA}	1.059	0.10	0.03	1.88
29.8	CH _{2,y}	3.689	0.34	0.12	6.56
100-126.4 DII	CY+CAH	3.95	19.04	0.19	10.76
126.4-133.4 DII	CAP3+CAH	5.68	27.37	0.27	15.47
100-126.4 DEPT	CAH	1.00	25.45	0.25	2.76
126.4-133.4 DEPT	CAH	2.93	74.55	0.75	8.09
AC					
δ_c (ppm)	Clase de átomo	Valores de Integración	% I	Fracción atómica	# Átomos
10.0-5.5	H _{A+OH}	0.520	11.67	0.12	9.29
-0.5-4.5	H _S	3.936	88.33	0.88	70.35
-0.5-1.0	H _Y	1.211	27.17	0.27	21.64
1.0-2.0	H _{β}	1.945	43.66	0.44	34.77
2.0-4.5	H _{α}	0.780	17.50	0.18	13.94
160-110	C _A	27.967	57.38	0.57	34.72
50-10	C _S	20.769	42.62	0.43	25.78
14.3	CH _{3,ter}	1.161	0.06	0.02	1.44
19.8	CH _{3,r}	1.478	0.07	0.03	1.83
22.8	CH _{3,CA}	1.707	0.08	0.04	2.12
29.8	CH _{2,y}	7.401	0.36	0.15	9.19
100-126.4 DII	CY+CAH	5.59	19.99	0.20	12.09
126.4-133.4 DII	CAP3+CAH	6.64	23.73	0.24	14.36
100-126.4 DEPT	CAH	1.00	43.85	0.44	3.99
126.4-133.4 DEPT	CAH	1.28	56.15	0.56	5.11

A partir de estos valores por fórmulas lógicas es posible deducir otros parámetros importantes para la construcción de las estructuras.

$$\text{Factor de aromaticidad} = Fa = *C_A \quad (5)$$

Carbonos unidos a oxígeno:

$$C_{AO} = \text{oxígeno total} = O_t \quad (6)$$

Estudios previos consideran que el 60% del oxígeno presente en los HPPAP está en forma de hidroxilos fenólicos (Gawel ,1987; SchWager, *et al.*, 1983) y el resto como éteres aromáticos, o carbonilo, en base a esto:

$$\text{Carbonos aromáticos unidos a hidroxilo} = C_{AOH} = OH = O_t \times 0.6 \quad (7)$$

$$\text{Carbonos aromáticos unidos a oxígeno diferente de hidroxilo} = C_{AdOH} = 1 - C_{AOH} \quad (8)$$

Carbonos aromáticos unidos a hidrógeno:

$$C_{AH} = H_A = (H_t \times *H_{AOH}) - OH \quad (9)$$

Los carbonos aromáticos con sustituyentes alquilo (puede ser una cadena alquílica, grupo metilo o anillo benzonafténico) se calculan aplicando la aproximación alfa (Williams, 1958) que es muy utilizada en la caracterización de mezclas complejas derivadas del petróleo y que establece que la relación H/C de los carbonos saturados α al anillo aromático es la misma en el resto de los carbonos saturados. De ahí basta con dividir el número total de carbonos saturados entre el número de posiciones sustituidas para conocer el número promedio de carbonos por sustituyente alquilo, sabiendo que la relación H/C se relaciona directamente con el contenido de hidrógeno y que esta relación es igual en el resto de los carbonos:

$$\text{Número promedio de C por sustituyente alquilo} = \hat{C}_{sal} = \frac{*H_{\alpha} + *H_{\beta} + *H_{\gamma}}{*H_{\alpha}} \quad (10)$$

El número de sustituyentes alquilo que es igual a los carbonos aromáticos con sustituyentes alquilo:

$$S_{Al} = C_{ASAI} = \frac{C_S}{\hat{C}_{sal}} \quad (11)$$

Como los sustituyentes pueden ser diferentes los carbonos aromáticos pueden estar enlazados a una cadena alquílica (C_{ACAI}), metilos (C_{AMe}) o anillos benzonafténicos (C_{ABN}), así que:

$$S_{Al} = C_{ACAI} + C_{AMe} + C_{ABN} \quad (12)$$

Los carbonos aromáticos con cadenas alquílicas son equivalentes a los metilos terminales obtenidos de las integraciones:

$$C_{ACAI} = CH_{3,ter} \quad (13)$$

Los carbonos aromáticos enlazados a metilo son equivalentes a los metilos unidos a carbonos aromáticos obtenidos de las integraciones:

$$C_{AMe} = CH_{3,CA} \quad (14)$$

Y como los valores de S_{Al} , C_{ACAI} y C_{AMe} ya son conocidos, podemos calcular los C_{ABN} por diferencia:

$$C_{ABN} = S_{Al} - C_{ACAI} - C_{Ame} \quad (15)$$

Como por cada dos C_{ABN} hay un anillo benzonafténico fusionado a anillos aromáticos (A_{NFA}):

$$A_{NFA} = \frac{C_{ABN}}{2} \quad (16)$$

La suma de C_{AO} , C_{AH} y C_{ASAI} , nos da el valor de los carbonos aromáticos sustituidos:

$$C_{Asust} = C_{AO} + C_{AH} + C_{ASAI} \quad (17)$$

De la diferencia entre los C_A y los C_{Asust} , se obtienen los carbonos internos:

$$C_{Int} = C_A - C_{Asust} \quad (18)$$

Como los C_{AInt} están formados por los CAP3, CY, C_{AST} , C_{AN} y los C_{AAr} . De los cuales los CY y CAP3 son muy importantes ya que determinan el acomodo de los anillos aromáticos para formar el núcleo aromático, de ahí que han sido estudiados ampliamente por autores como Artok y colaboradores (1999) y Hamaguchi & Nishizawa (1992), siendo el primer autor quién señaló con mayor precisión que los carbonos AP3 y Y aparecen sobrepuestos en la región de los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno (100-130ppm), los Y de 100 a 126.4 ppm y los AP3 de 126.4 a 133.4 ppm.

Así que para poder separar los C_{AH} de los CY y CAP3 se hace uso del experimento DEPT 135 en el cual se suprimen las resonancias de los carbonos cuaternarios (categoría de los CY y CAP3). Así al integrar las mismas zonas en los espectros de ^{13}C DEPT 135 y DII se obtienen:

$$CY+CAH_{(100-126.4ppm\ DII)} = C_t \times (*CY+CAH) \quad (19)$$

$$CAP3+CAH_{(126.4-133.4ppm\ DII)} = C_t \times (*CAP3+CAH) \quad (20)$$

$$CAH_{(100-126.4ppm\ DEPT\ 135)} = C_{AH} \times *CAH_{(100-126.4ppm\ DEPT\ 135)} \quad (21)$$

$$CAH_{(126.4-133.3ppm\ DEPT\ 135)} = C_{AH} \times *CAH_{(26.4-133.4ppm\ DEPT\ 135)} \quad (22)$$

Las $*CAH$ se multiplican por C_{AH} en vez de C_t debido a que son la fracción exclusiva de los carbonos aromáticos unido a hidrógeno mientras que los $CY+CAH$ y $CAP3+CAH$ son fracción del contenido total de carbono.

Finalmente al restar los CAH se conoce el contenido de CY y CAP3:

$$CY = CY+CAH_{(100-126.4ppm\ DII)} - CAH_{(100-126.4ppm\ DEPT\ 135)} \quad (23)$$

$$CAP3 = CAP3+CAH_{(126.4-133.4ppm\ DII)} - CAH_{(126.4-133.3ppm\ DEPT\ 135)} \quad (24)$$

Estudios de asfaltenos por espectroscopia de absorción de rayos X de borde cercano han mostrado que el azufre se distribuye en 80% tiofénico y 20% sulfuro (Klemm, 1990), mientras que el nitrógeno se puede hallar variablemente en forma piridínica y pirrólica (Mitra-Kirtley, *et al.*, 1993), pero con base en los espectros de IR que no tienen fuertes bandas para el enlace N-H, se propone que todo el nitrógeno está en forma piridínica.

$$S_{TIO} = S_t \times 0.8 \quad (25)$$

$$S_{Sul} = I - S_t \quad (26)$$

$$N_{pir} = N_t \quad (27)$$

Ahora considerando que pueden presentarse por igual las formas benzotiofeno que dibenzotiofeno y quinolina que acridina, el número promedio de C_A cuaternarios enlazados a azufre y nitrógeno es 1.5:

$$C_{AST} = S_{TIO} \times 1.5 \quad (28)$$

$$C_{AN} = N_t (\text{o } N_{pir}) \times 1.5 \quad (29)$$

Los C_{AAr} se pueden calcular ahora con la diferencia entre los C_{Alnt} y los valores ya conocidos de $CAP3$, CY , C_{AST} , C_{AN} :

$$C_{AAr} = C_{Alnt} - CAP3 - CY - C_{AST} - C_{AN} \quad (30)$$

La longitud promedio de las cadenas alquílicas se estima de la siguiente manera:

$$\bar{I}_{cal} = \frac{*CH_{2,\alpha}}{*CH_{3,ter}} + 5 + \frac{*CH_{3,r}}{*CH_{3,ter}} \quad (31)$$

Debido a que los metilenos están relacionados con los metilos terminales al igual que la proporción de metilo ramificado con metilos terminales y se añaden cinco unidades para considerar ramificaciones, los carbonos en posiciones α y β a un punto de ramificación y al anillo aromático (CH_r , $CH_{2,\alpha,r}$, $CH_{2,\beta,r}$, $CH_{2,\alpha,ar}$ y $CH_{2,\beta,ar}$). Pero de acuerdo con esta definición $CH_{3,ter}$ es equivalente a $CH_{2,\alpha,r}$, $CH_{2,\beta,r}$, $CH_{2,\alpha,ar}$ y $CH_{2,\beta,ar}$; y el valor de $CH_{3,r}$ a CH_r .

Como los carbonos parafínicos (C_p) refieren a todos los carbonos de las cadenas alquílicas y los $CH_{3,CA}$:

$$C_p = [(\bar{I}_{cal} + \frac{*CH_{3,r}}{*CH_{3,ter}}) \times C_{ACAl}] + CH_{3,CA} \quad (32)$$

Como los carbonos saturados únicamente se constituyen de C_p y carbonos nafténicos (C_N):

$$C_N = C_s - C_p \quad (33)$$

Por último, para el sistema de anillos aromáticos (AA), el índice de condensación (Φ) indicativo del grado de condensación del núcleo aromático y el grado de sustitución aromática (σ) están definidos de la siguiente forma:

$$AA = \frac{C_A - C_{Asust}}{2} + 1 \quad (34)$$

$$\Phi = \frac{C_{Alnt}}{C_A} \quad (35)$$

$$\sigma = \frac{(S_{Al} + C_{AO})}{C_{Asust}} \quad (36)$$

A continuación en las **Tablas 22 y 23** se muestran los parámetros para la construcción de las estructuras moleculares promedio de los APR y AC.

**Tabla 22 Parámetros estructurales
EMP AC**

Molécula promedio AC		
Mn	871.5	
C	60.50	$C_{61}H_{80}NOS_2$
H	79.64	
N	0.58	
O	0.33	
S _{Tio}	1.28	
S _{sul}	0.32	
C _A	34.72	
	C _{Asust}	14.53
	C _{AH}	9.10
	C _{ACAl}	1.44
	C _{Ame}	2.12
	C _{ABN}	1.55
	C _{AOH}	0.20
	C _{AdOH}	0.13
	CA _{int}	20.18
	CAP3	9.25
	CY	8.10
	C _{AST}	1.91
	C _{AN}	0.87
	C _{AAr}	0.05
CS	25.78	
	C _p	22.18
	CH _{3, ter}	1.44
	CH _{3, r}	1.83
	CH _{2, α, r}	1.44
	CH _{2, γ}	9.19
	CH _{2, β, ar}	1.44
	CH, r	1.83
	CH _{2, α, ar}	1.44
	CH _{2, β, r}	1.44
	CH _{3, CA}	2.12
	C _N	3.60
OH		0.20
H _A		9.29
H _S		70.35
	H _α	13.94
	H _β	34.77
	H _γ	21.64
S _{Al}		5.11
AA		11.09
A _{NFA}		0.77
H/C		1.32
Fa		0.57
c _{sal}		5.05
I _{cal}		12.65
Φ	índice de condensación	0.58
Σ	grado de sustitución	0.37

**Tabla 23 Parámetros estructurales
EMP APR**

Molécula promedio APR		
Mn	825.1	
C	56.50	$C_{57}H_{77}NOS_2$
H	76.95	
N	0.59	
O	0.67	
S _{Tio}	1.24	
S _{sul}	0.31	
C _A	36.93	
	C _{Asust}	16.55
	C _{AH}	10.86
	C _{ACAl}	1.42
	C _{Ame}	1.88
	C _{ABN}	1.73
	C _{AOH}	0.40
	C _{AdOH}	0.27
	CA _{int}	20.37
	CAP3	7.37
	CY	8.00
	C _{AST}	1.87
	C _{AN}	0.89
	C _{AAr}	2.25
CS	19.57	
	C _p	18.45
	CH _{3, ter}	1.42
	CH _{3, r}	1.44
	CH _{2, α, r}	1.42
	CH _{2, γ}	6.56
	CH _{2, β, ar}	1.42
	CH, r	1.44
	CH _{2, α, ar}	1.42
	CH _{2, β, r}	1.42
	CH _{3, CA}	1.88
	C _N	1.13
OH		0.40
H _A		11.25
H _S		65.70
	H _α	13.26
	H _β	35.54
	H _γ	16.90
S _{Al}		5.03
AA		11.19
A _{NFA}		0.86
H/C		1.36
Fa		0.65
c _{sal}		3.89
I _{cal}		10.63
Φ	índice de condensación	0.55
σ	grado de sustitución	0.33

6.9 CONSTRUCCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES PROMEDIO

A partir de los parámetros mostrados en las *Tablas 22 y 23* inicia la construcción de las estructuras, el primer paso [*Figuras 38-44, a)*] es disponer los CY de forma que generen el número de anillos que posee la molécula, suele ser la forma más condensada, y también que generen regiones bahía para insertar diferentes grupos como S tiofénico, anillos nafténicos y un acomodo especial del nitrógeno piridínico y el fenol ya que por evidencias del espectro de IR se considera que el hidrógeno fenólico está en un equilibrio constante con el nitrógeno piridínico formando puentes de hidrógeno, puesto que no se observan bandas muy fuertes del enlace N-H u O-H pero si de las C=N y C-O.

El segundo paso [*Figuras 38-44, b)*] es dibujar los anillos alrededor de los CY, en caso de hacer falta anillos se añaden de forma que ya no generen CY (forma katacondensada: lineal o zig-zag) y si es posible también den lugar a otras regiones bahía, hay que tener en cuenta que si hay C_{AAr} se añadirá un anillo por cada par por lo que deben ser restados al sistema aromático, por otro lado si sobran anillos se debe formar la estructura más condensada posible (por ejemplo para dos CY cuatro AA, para cuatro CY seis AA, para ocho CY siete AA así consecutivamente), los acomodos en forma pericondensada son los más compactos por ejemplo el coroneno, si aún con este acomodo sobran anillos se tendrán que reducir también el número de CY.

El tercer paso [*Figuras 38-41, c)*] consiste en añadir al sistema aromático los anillos en forma de fenilo que hacen falta para tener el número correcto de C_{AAr} .

El cuarto paso [*Figuras 38-41, d); y 41-44, c)*] es colocar los sextetos resonantes en los hexágonos que contienen CY (todos deben ser incluidos) y cuando exista más de una posibilidad para colocarlos se buscará tener la mayor simetría y número de sextetos (pues son más estables), pero teniendo en cuenta que no es posible localizar sextetos adyacentes y que los sextetos estarán localizados correctamente si el resto del sistema conjugado tiene al menos una estructura de Kekulé (Ruiz Morales, 2002).

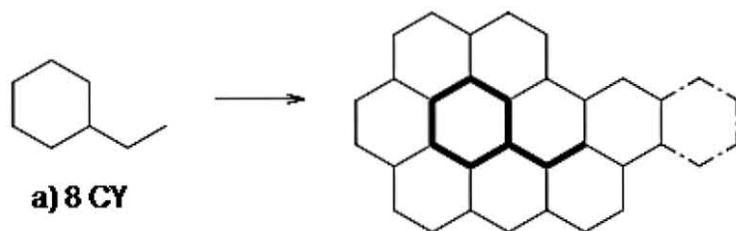
Lo siguiente [*Figuras 38-41, e); y 41-44, d)*] es ubicar los electrones π en dobles enlaces fijos teniendo precaución de no exceder la valencia de los átomos de carbono.

Para el sexto paso [*Figuras 38-41, f); y 41-44, e)*] es necesario enlazar los azufres en regiones bahía para formar anillos tiofénicos, colocar los nitrógenos en posiciones que den como resultado anillos piridínicos, cuidando que los átomos de nitrógeno queden en el extremo de una bahía, para así colocar en el otro extremo de la bahía los átomos de oxígeno tipo fenol, en el cual hay formación de puentes de hidrógeno con el nitrógeno.

Como séptimo paso [*Figuras 38-41, g); y 41-44, f)*] hay que adicionar los anillos benzonafténicos correspondientes en los espacios donde generen el número de C_N correctos, en caso de haber fenilos, resulta conveniente enlazar a ellos los anillos nafténicos para tener un sistema más integral. Por otro lado la unión de carbonos saturados a carbonos menos aromáticos (dobles enlaces fijos) se ha comprobado (Chavez Miyauchi, 2013) que resulta en una molécula que encaja mejor con el comportamiento experimental que realmente tienen los asfaltenos, es decir insolubles en heptano y solubles en tolueno. Por

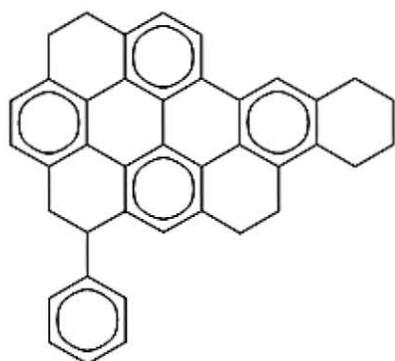
ello se recomienda enlazar las cadenas alquílicas, anillos benzonafténicos, metilos y grupos saturados a los dobles enlaces fijos.

Finalmente [*Figuras 38-41, h); y 41-44, g)*] se colocan los metilos y cadenas alquílicas en posiciones que tomen en cuenta la observación del paso anterior, incluso es posible colocar cadenas alquílicas en los anillos benzonafténicos, el tamaño de las cadenas debe ser tal que genere los C_p necesarios.

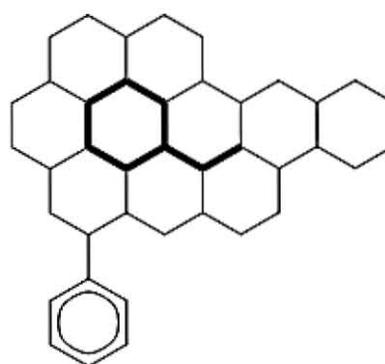


a) 8 CY

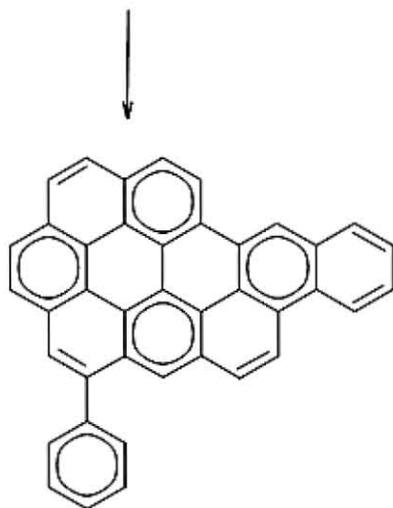
b) 8 CY rodeados por anillos, adición de un anillo en forma lineal, 10AA totales



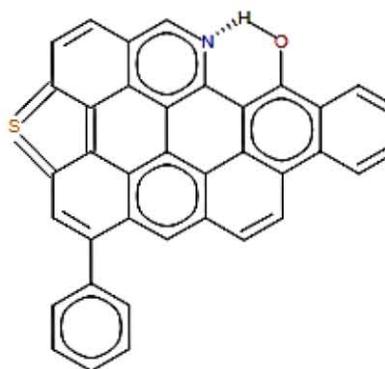
d) Localización de los sextetos resonantes



c) Adición de un anillo en forma de fenilo para tener 2CAAr y 11AA



e) Ubicación de los dobles enlaces fijos



f) Adición de los heteroátomos

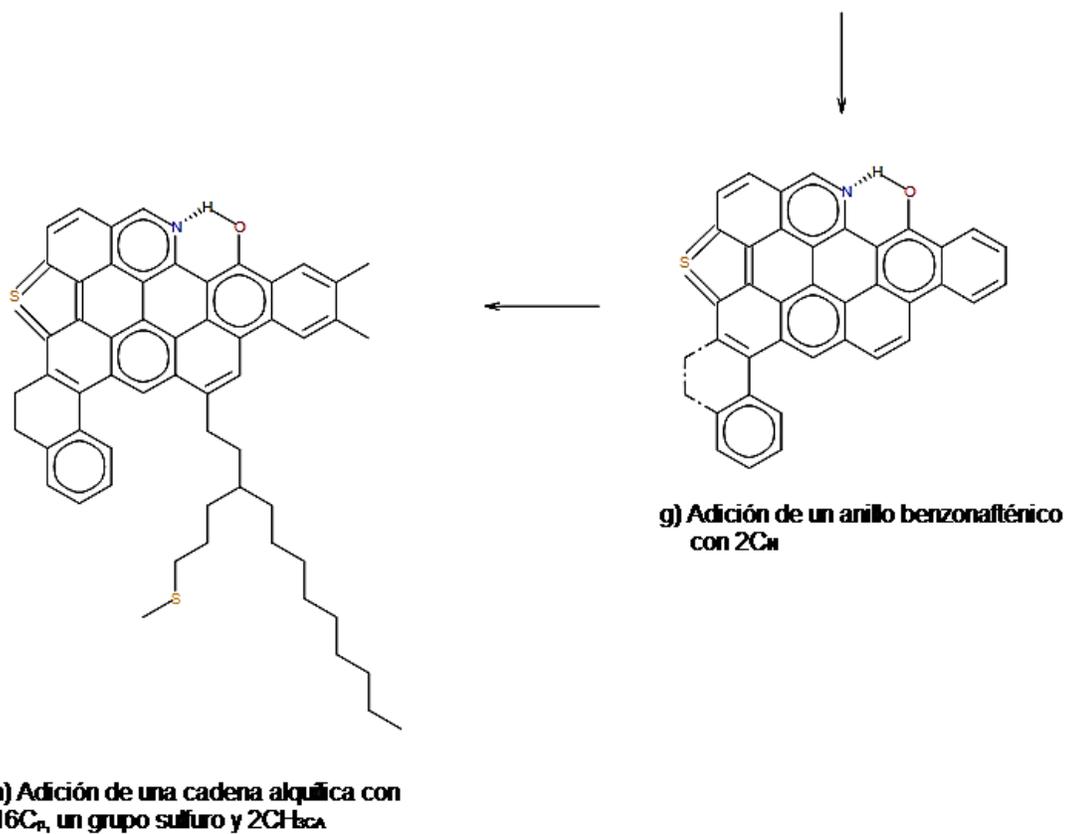
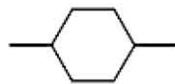
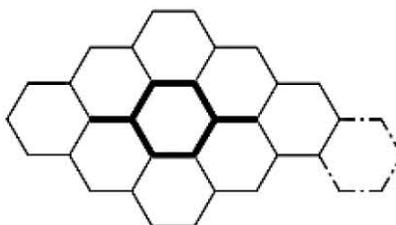


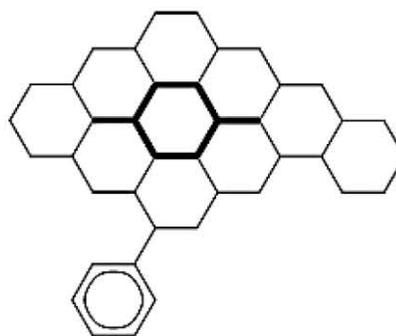
Figura 38 Construcción del Modelo 1 para la EMP de los APR



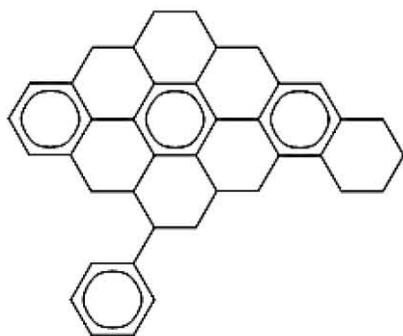
a) 8 CY



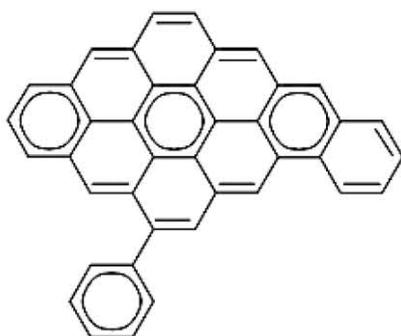
b) 8 CY rodeados por anillos, adición de un anillo en forma zig-zag, 10AA totales



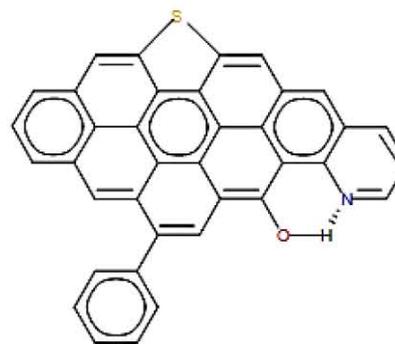
c) Adición de un anillo en forma de fenilo para tener 2CAAr y 11AA



d) Localización de los sextetos resonantes



e) Ubicación de los dobles enlaces fijos



f) Adición de los heteroátomos

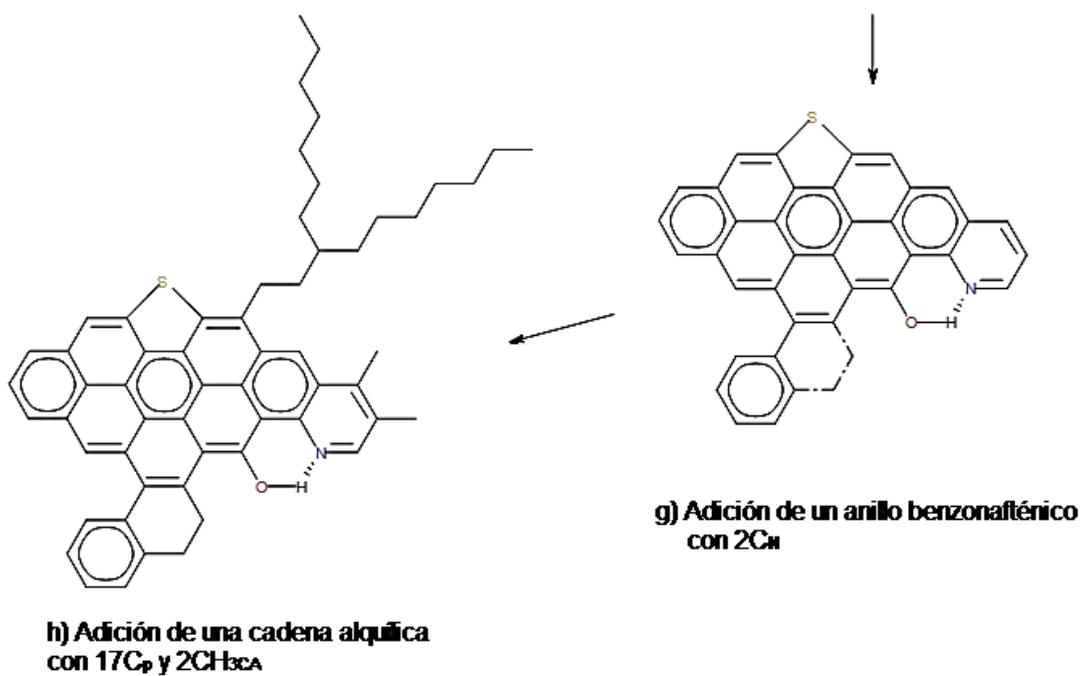
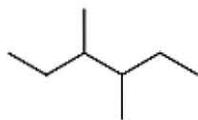
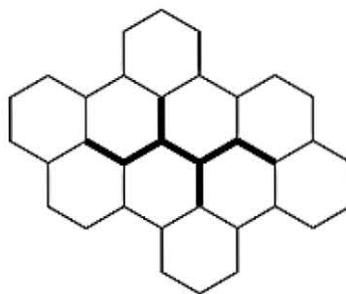


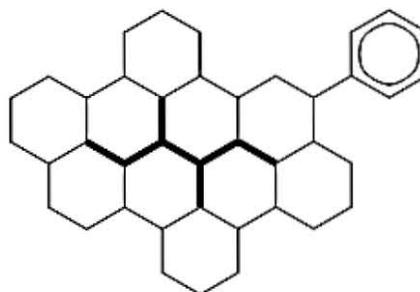
Figura 39 Construcción del Modelo 2 para la EMP de los APR



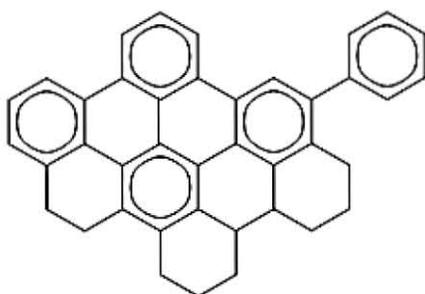
a) 8 CY



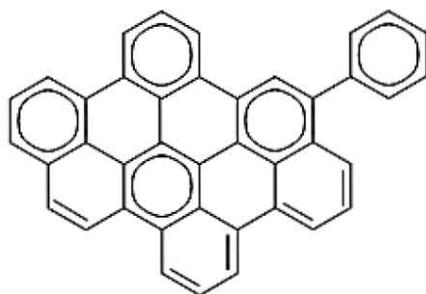
b) 8 CY rodeados por anillos, 10AA totales



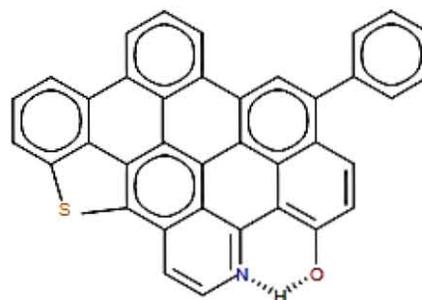
c) Adición de un anillo en forma de fenilo para tener 2CAAr y 11AA



d) Localización de los sextetos resonantes



e) Ubicación de los dobles enlaces fijos



f) Adición de los heteroátomos

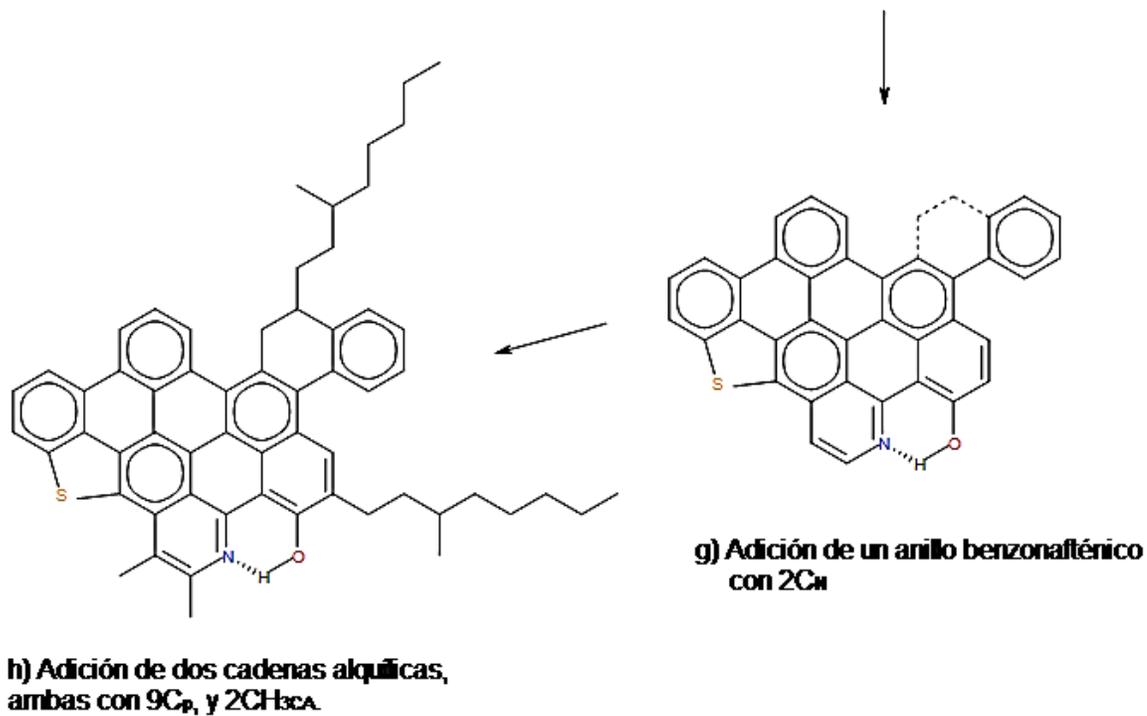
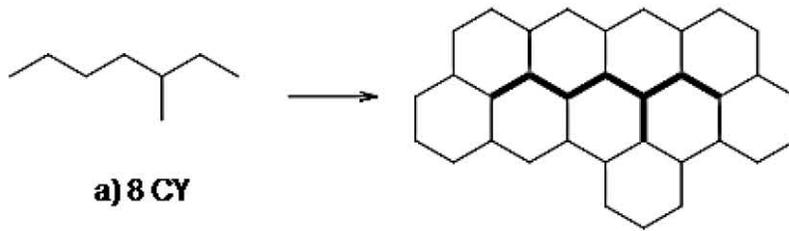
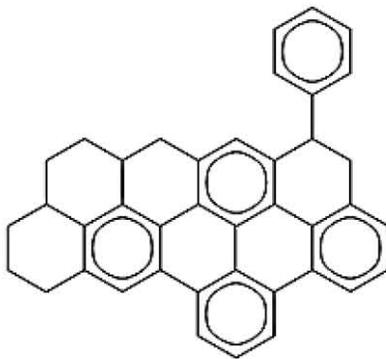


Figura 40 Construcción del Modelo 3 para la EMP de los APR

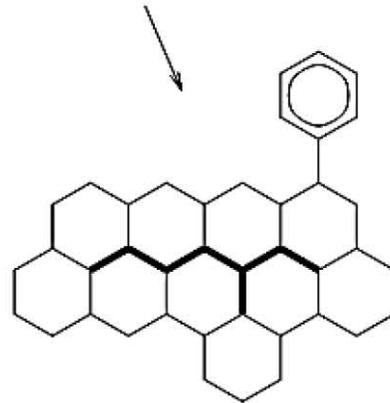


a) 8 CY

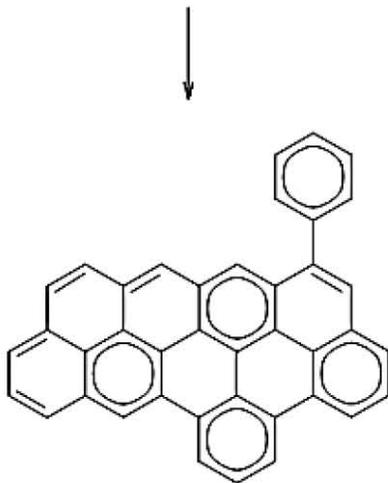
b) 8 CY rodeados por anillos, 10AA totales.



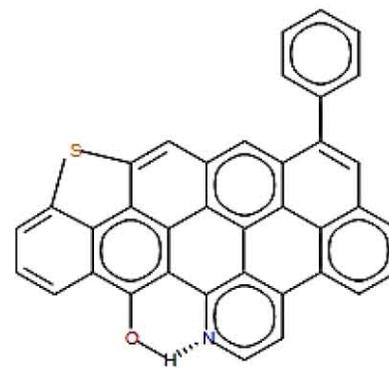
d) Localización de los sextetos resonantes



c) Adición de un anillo en forma de fenilo para tener 2CAAR y 11AA.



e) Ubicación de los dobles enlaces fijos.



f) Adición de los heroátomos

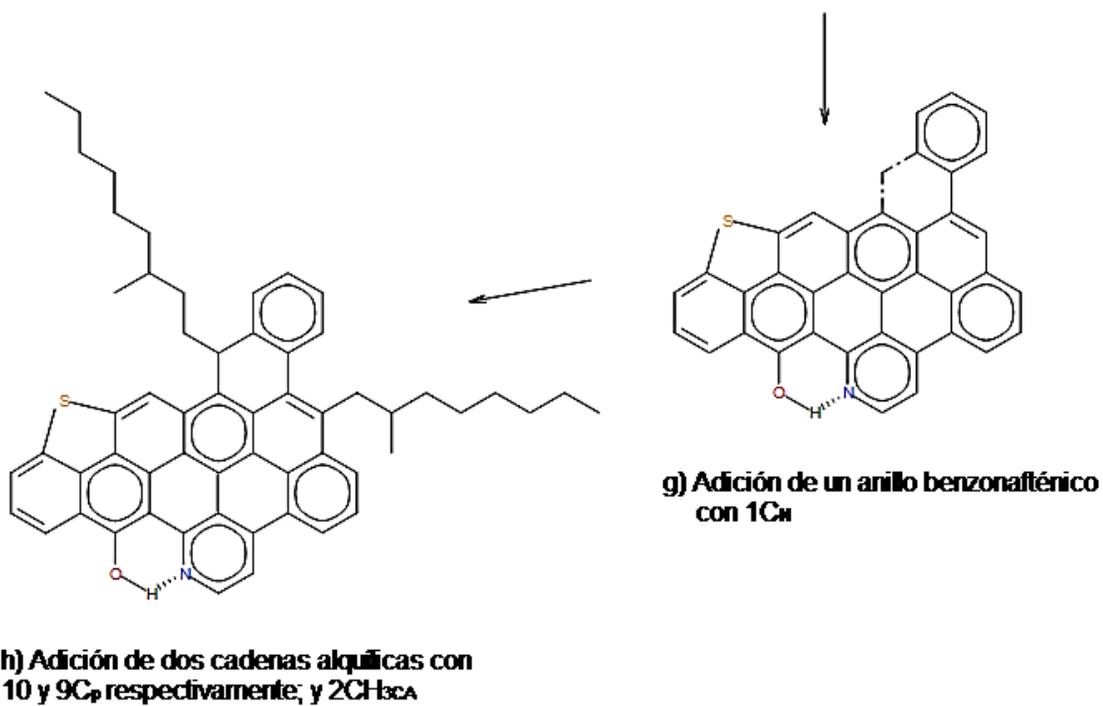
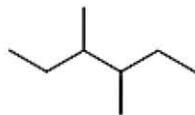
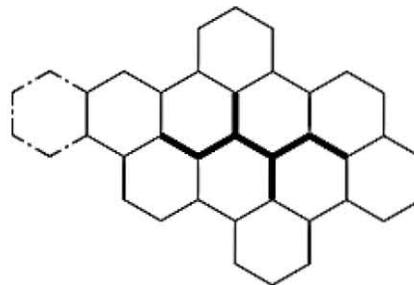


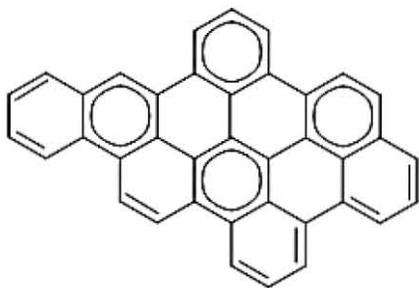
Figura 41 Construcción del Modelo 4 para la EMP de los APR



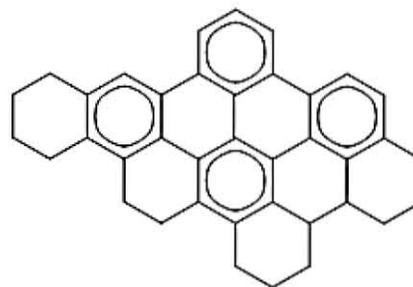
a) 8 CY



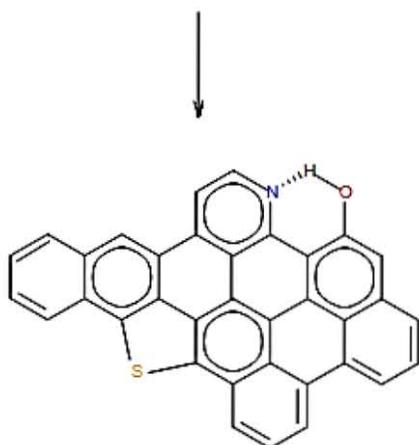
b) 8 CY rodeados por anillos, adición de un anillo en forma lineal, 11AA totales



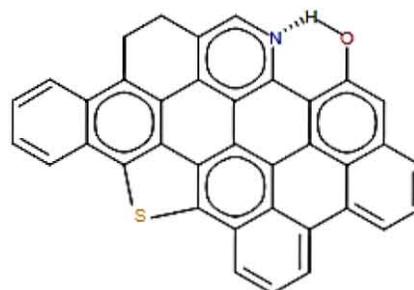
d) Ubicación de los dobles enlaces fijos



c) Como no hay C_{AAr} , pasamos a localizar los sextetos resonantes



e) Adición de los heteroátomos



f) Adición de un anillo benzofluoreno con $2C_{\#}$

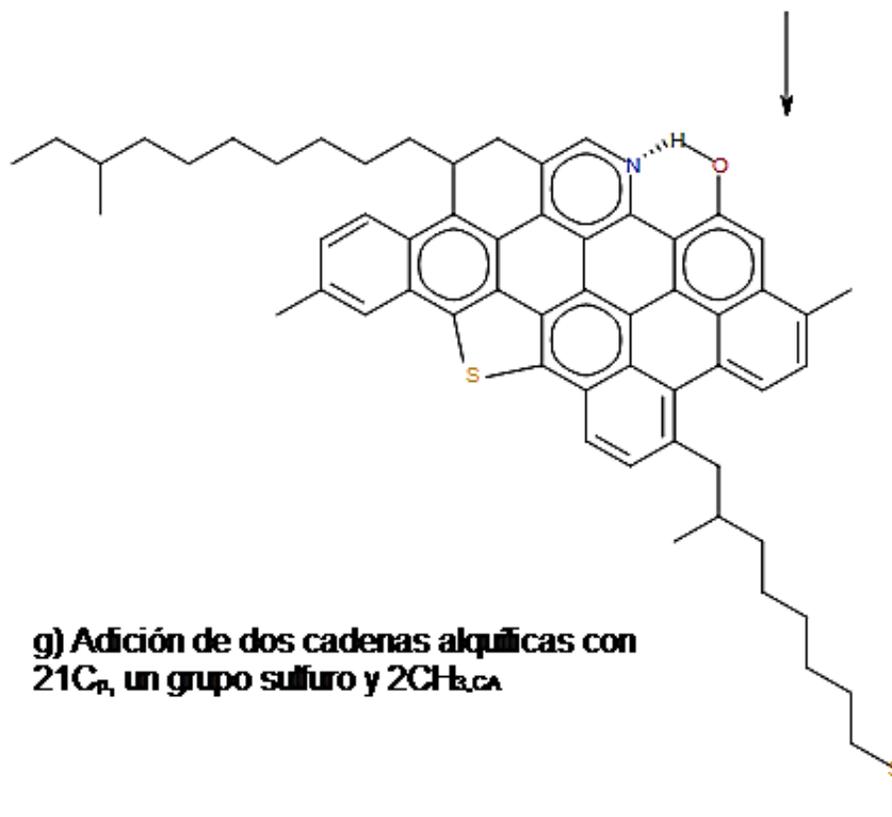
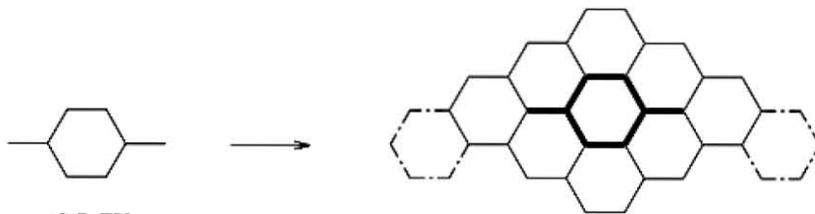
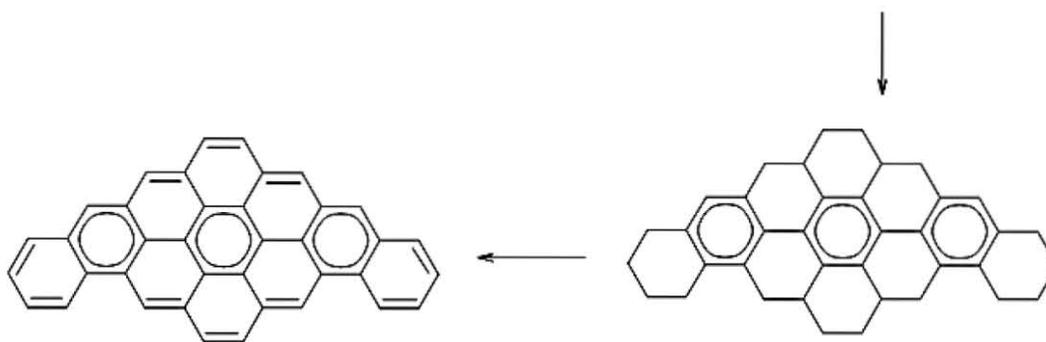


Figura 42 Construcción del Modelo 1 para la EMP de los AC



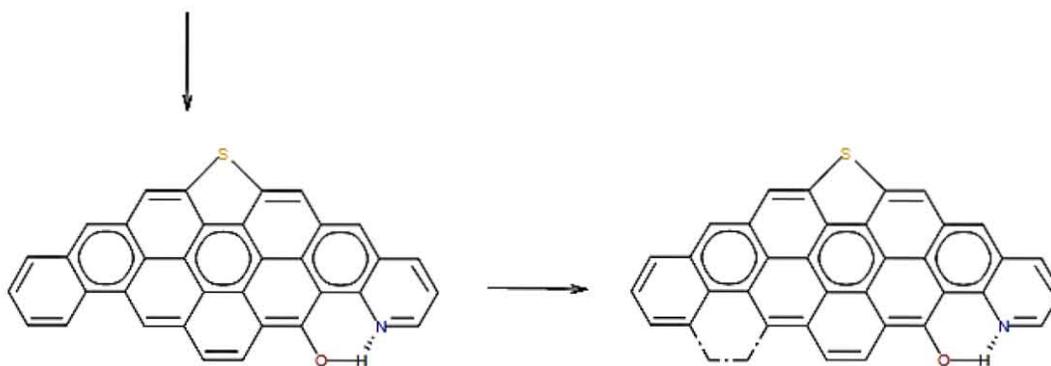
a) 8 CY

b) 8 CY rodeados por anillos, adición de dos anillos en forma zig-zag, 11AA totales



d) Ubicación de los dobles enlaces fijos

c) Como no hay C_{AAr}, pasamos a localizar los sextetos resonantes



e) Adición de los heroátomos

f) Adición de un anillo benzonafténico con 2C_H

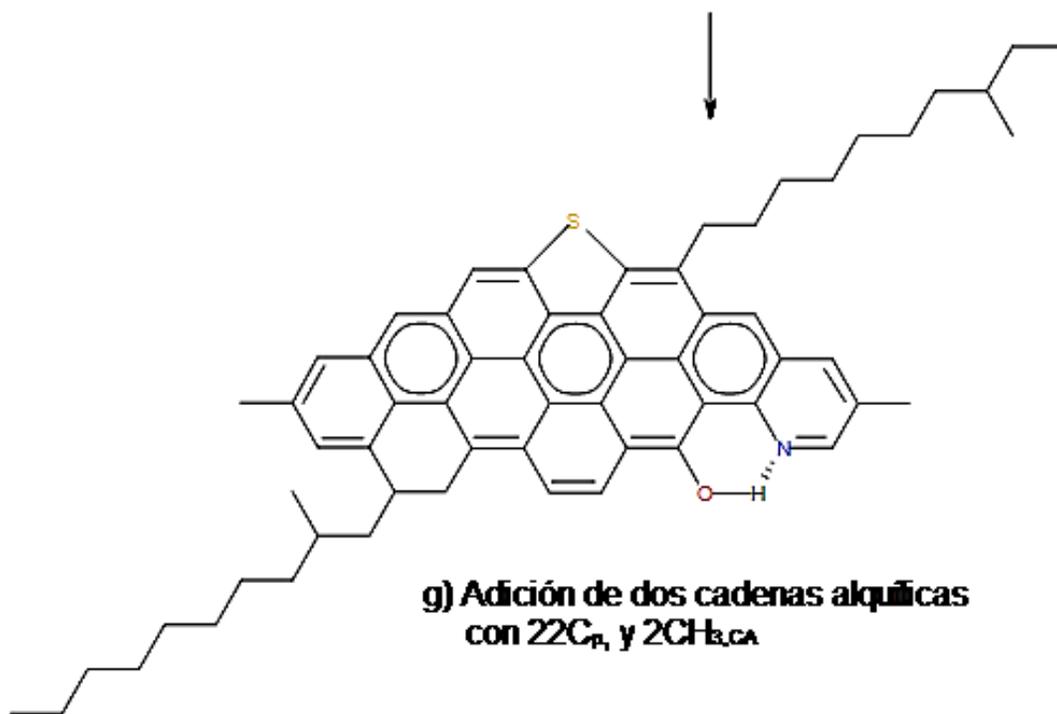
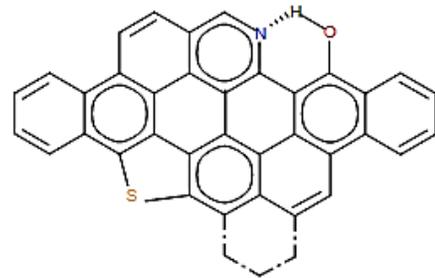
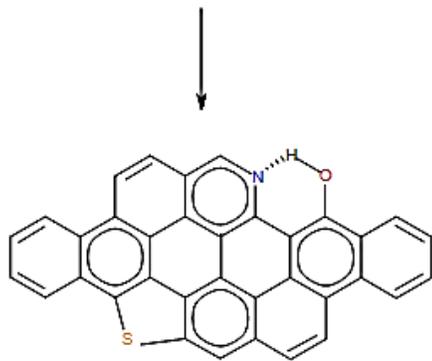
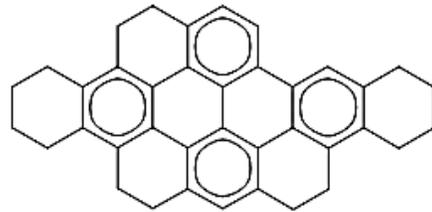
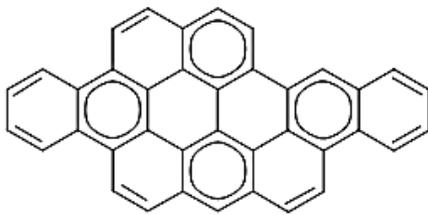
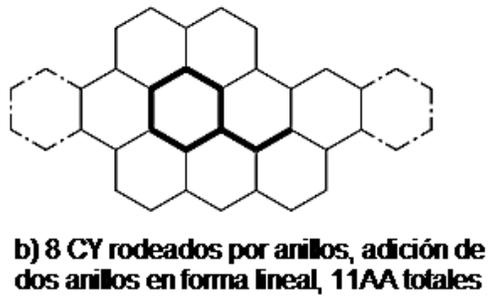
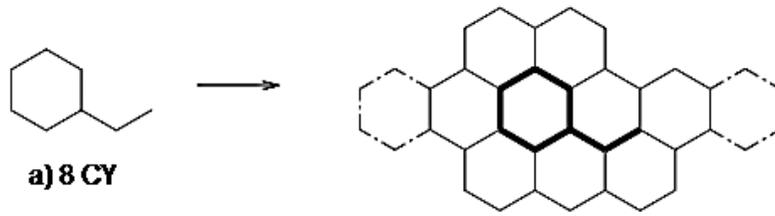


Figura 43 Construcción del Modelo 2 para la EMP de los AC



g) Adición de dos cadenas alquílicas con 22C_n, y 2CH₃,CA

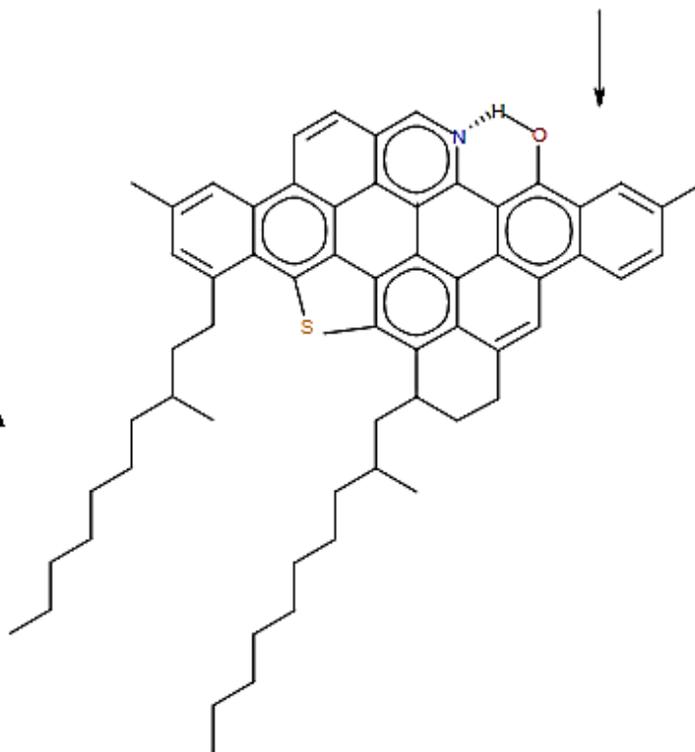


Figura 44 Construcción del Modelo 3 para la EMP de los AC

Como se aprecia en las *Figuras 38-44*, las diferencias entre los modelos para una misma estructura son básicamente: a) el acomodo de los CY, que por ende forman sistemas aromáticos con igual cantidad y tipo de átomos, pero con diferente conformación; b) el tamaño y conformación de las cadenas alquílicas y en ocasiones de los anillos benzonafténicos; y c) la localización de las posiciones de los heteroátomos. Sin embargo, con la información generada a partir de los análisis realizados no es posible decidir cuál de ellos es un mejor modelo, salvo por elegir el sistema aromático más simétrico, con menor cantidad de enlaces dobles fijos y con mayor número de sextetos resonantes (Modelo 4 APR y Modelos 1 y 3 AC) ya que son más estables, y por el acomodo del nitrógeno tipo piridínico que forma puentes de hidrógeno con el oxígeno tipo fenol que poseen todos los modelos, debido a la información de los espectros de IR.

El estudio de los modelos aquí propuestos a través de química teórica para conocer el comportamiento que mostrarían cada uno en términos de su solubilidad en heptano y tolueno, para calcular el espectro de IR teórico o la banda 0-0 en espectros de emisión de fluorescencia que se encuentra relacionada con la transición electrónica desde el orbital LUMO al HOMO del cromóforo que constituyen la región de anillos fusionados de los

asfaltenos; y la comparación de estos cálculos teóricos con los resultados experimentales, sería el camino a seguir para descartar los modelos menos adecuados y descubrir el modelo de molécula promedio más representativo de la fracción de asfalteno. Sin embargo, tales estudios están fuera del alcance del presente trabajo.

Del análisis elemental y el peso molecular promedio obtenido por espectroscopia de masas (ESI MS), se calcularon las fórmulas moleculares en las cuales algunos números resultaron fraccionarios para los heteroátomos, por lo que en términos de practicidad se consideraron como un átomo entero, tal es el caso del oxígeno que está presente en los APR como 0.7 (átomos) y 0.3 en los AC, otro caso es el del azufre presente 1.6 en ambas muestras por lo que se generaron modelos que contenían uno o dos átomos de azufre. Esto definitivamente influye al cuantificar el contenido de otros átomos en especial hidrógeno ya que su masa molecular es la menor, pues al considerar un átomo de oxígeno y dos de azufre, restamos 18 gramos de masa al peso de la fórmula (que considera 0.7 y 1.6 átomos de oxígeno y azufre respectivamente), que bien podrían ser 18 hidrógenos.

Del análisis elemental se obtuvo la relación H/C y se encontró que los AC presentaban ligeramente menor relación frente a los APR (1.37 APR y 1.33AC) por lo que se habló de un mayor contenido de cadenas alquílicas o menor aromaticidad en los APR, sin embargo en las EMP obtenidas la relación H/C (0.95 APR y 1.03 AC) y las cadenas alquílicas son mayores en los AC, debido a la información obtenida de los espectros de RMN donde claramente se observa que las señales en la zona de carbonos e hidrógenos saturados son mayores respecto a los aromáticos en los AC y también en comparación con los APR, por otro lado el número de anillos aromáticos es 11 en ambos asfaltenos, una cuestión a considerar es que los porcentajes de hidrógeno en ambas muestras son algo elevados respecto a lo que se reporta en la literatura (*Tabla 8*) pues los asfaltenos de un crudo pesado (como lo es el C) presenta 7.24% de hidrógeno y un ligero (como el PR) 8.31%, mientras que los AC tienen 9.23% de hidrógeno y los APR 9.42%, así que una posibilidad es que el contenido de hidrógeno este un poco sobreestimado. Afirmación que es respaldada por los parámetros experimentales obtenidos y los que poseen las EMP construidas, donde aun incorporando largas cadenas alquílicas a las estructuras, el contenido de hidrógenos saturados es 16% en los AC y 24% en los APR menor con respecto a los parámetros obtenidos de los datos experimentales, hecho que puede estar relacionado con el comportamiento opuesto en las relaciones H/C, aunque la diferencia entre estas relaciones de las muestras no es considerablemente grande.

Otro punto de comparación entre los modelos de los asfaltenos APR y AC a revisar es el contenido de heteroátomos: 8.34% APR y 7.40% AC, que en las EMP resulta en un contenido muy parecido de grupos con heteroátomos, como consecuencia del redondeo de las fracciones atómicas para oxígeno, nitrógeno y azufre, y de obtener el porcentaje de oxígeno por diferencia del 100% menos el resto de los porcentajes. Aunque el contenido de heteroátomos en ambos modelos promedio de asfaltenos se espera sea similar pues, como antes fue mencionado, estos átomos son los sitios donde los metales son atraídos y de acuerdo con los resultados del análisis de absorción atómica el contenido de níquel y vanadio es muy similar en los asfaltenos AC y APR.

En los espectros de IR encontramos las mismas vibraciones salvo en 1140 cm^{-1} una banda más intensa en los APR y por el contrario en 1118 cm^{-1} una banda más intensa para los AC, ambas pertenecen a vibraciones C-H para aromáticos por lo que son vibraciones típicas de cada arreglo y sistema aromático, debido a que los AC y APR tienen en un sistema aromático diferente hay una relación directa con estas vibraciones.

De los espectros de fluorescencia se estableció que los asfaltenos tienen las bandas de mayor intensidad de 400-500 nm por lo que su sistema aromático posiblemente se conformaría de cinco a siete anillos peri y katacondensados, y las EMP obtenidas tienen once anillos peri y katacondensados, cabe señalar que sistemas de ocho a diez anillos como el ovaleno también tienen sus bandas de mayor intensidad en la zona de 400-500nm (Alañon Molina & Murillo Pulgarín 2002 y Jiménez, *et al.*, 2003).

Finalmente a partir de las integraciones de los espectros de RMN se obtienen todos los parámetros con los cuales se construyen las EMP, así que una vez que fueron presentadas se muestra en las **Tablas 24** y **25** la comparación entre los parámetros calculados y los parámetros que poseen los modelos propuestos.

Tabla 24 Comparación de los parámetros determinados experimentalmente y los que poseen los modelos propuestos de las EMP APR

Experimental		Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	
Fórmula	C ₅₇ H ₇₇ NOS ₂	C ₅₇ H ₅₄ NOS ₂	C ₅₈ H ₅₆ NOS	C ₅₉ H ₅₈ NOS	C ₅₉ H ₅₈ NOS	
M	825.1	831.99	813.99	827.99	827.99	
C	56.50	57.00	58.00	59.00	59.00	
H	76.95	54.00	56.00	58.00	58.00	
N	0.59	1	1	1	1	
O	0.67	1	1	1	1	
S _{Tio}	1.24	1	1	1	1	
S _{sul}	0.31	1	0	0	0	
C _A	36.93	37	37	37	37	
	C _{Asust}	16.55	17.00	17.00	17.00	17.00
	C _{AH}	10.86	11.00	11.00	11.00	11.00
	C _{ACAl}	1.42	1.00	1.00	1.00	1.00
	C _{AMe}	1.88	2.00	2.00	2.00	2.00
	C _{ABN}	1.73	2.00	2.00	2.00	2.00
	C _{AOH}	0.40	1.00	1.00	1.00	1.00
	C _{AdOH}	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00
	CA _{int}	20.37	20.00	20.00	20.00	20.00
	CAP3	7.37	7.00	7.00	7.00	7.00
	CY	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	C _{AST}	1.87	2.00	2.00	2.00	2.00
	C _{AN}	0.89	1.00	1.00	1.00	1.00
	C _{AAr}	2.25	2.00	2.00	2.00	2.00
CS	19.57	20.00	21.00	22.00	22.00	
	C _p	18.45	18.00	19.00	20.00	21.00
	CH _{3, ter}	1.42	2.00	2.00	2.00	2.00
	CH _{3, r}	1.44	3.00	0.00	2.00	2.00
	CH _{2, α, r}	1.42	1.00	2.00	2.00	2.00
	CH _{2, γ}	6.56	6.00	8.00	5.00	7.00
	CH _{2, β, ar}	1.42	1.00	1.00	2.00	1.00
	CH _{1, r}	1.44	1.00	1.00	2.00	2.00
	CH _{2, α, ar}	1.42	1.00	1.00	1.00	1.00
	CH _{2, β, r}	1.42	1.00	2.00	2.00	2.00
	CH _{3, CA}	1.88	2.00	2.00	2.00	2.00
C _N	1.13	2.00	2.00	2.00	1.00	
OH	0.40	1.00	1.00	1.00	1.00	
H _A	11.25	11.00	11.00	11.00	11.00	
H _S	65.70	43.00	45.00	47.00	47.00	
	H _α	13.26	12.00	12.00	11.00	9.00
	H _β	35.54	19.00	17.00	26.00	24.00
	H _γ	16.90	12.00	16.00	10.00	14.00
S _{Al}	5.03	5.00	5.00	5.00	5.00	
AA	11.19	11.00	11.00	11.00	11.00	
A _{NFA}	0.86	1.00	1.00	1.00	1.00	
H/C	1.36	0.95	0.97	0.98	0.98	
F _a	0.65	0.65	0.64	0.63	0.63	
ċ _{sal}	3.89	4.00	3.50	4.00	4.00	
I _{cal}	10.63	12.00	10.00	8.00	8.50	
Φ índice de condensación	0.55	0.54	0.54	0.54	0.54	
σ grado de sustitución	0.33	0.30	0.30	0.30	0.30	

Tabla 25 Comparación de los parámetros determinados experimentalmente y los que poseen los modelos propuestos de las EMP AC

Experimental		Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	
Fórmula	C ₅₇ H ₇₇ NOS ₂	C ₅₇ H ₅₄ NOS ₂	C ₅₈ H ₅₆ NOS	C ₅₉ H ₅₈ NOS	
M	871.5	875.99	857.99	871.99	
C	60.50	60.00	61.00	62.00	
H	79.64	62.00	64.00	66.00	
N	0.58	1	1	1	
O	0.33	1	1	1	
S _{Tio}	1.28	1	1	1	
S _{sul}	0.32	1	0	0	
C _A	36.93	34.72	35	35	
	C _{Asust}	14.53	15.00	15.00	15.00
	C _{AH}	9.10	9.00	9.00	9.00
	C _{ACAI}	1.44	1.00	1.00	1.00
	C _{AMe}	2.12	2.00	2.00	2.00
	C _{ABN}	1.55	2.00	2.00	2.00
	C _{AOH}	0.20	1.00	1.00	1.00
	C _{AdOH}	0.13	0.00	0.00	0.00
	C _{Aint}	20.18	20.00	20.00	20.00
	C _{AP3}	9.25	9.00	9.00	9.00
	C _{CY}	8.10	8.00	8.00	8.00
	C _{AST}	1.91	2.00	2.00	2.00
	C _{AN}	0.87	1.00	1.00	1.00
	C _{AAr}	0.05	0.00	0.00	0.00
CS	25.78	25.00	26.00	27.00	
	C _p	22.18	23.00	24.00	24.00
	CH _{3, ter}	1.44	2.00	2.00	2.00
	CH _{3, r}	1.83	2.00	2.00	2.00
	CH _{2, α, r}	1.44	2.00	2.00	2.00
	CH _{2, γ}	9.19	9.00	10.00	9.00
	CH _{2, β, ar}	1.44	2.00	2.00	2.00
	CH _r	1.83	2.00	2.00	2.00
	CH _{2, α, ar}	1.44	1.00	1.00	1.00
	CH _{2, β, r}	1.44	1.00	1.00	2.00
	CH _{3, CA}	2.12	2.00	2.00	2.00
	C _N	3.60	2.00	2.00	3.00
OH	0.20	1.00	1.00	1.00	
H _A	9.29	9.00	9.00	9.00	
H _S	70.35	53.00	55.00	57.00	
	H _α	13.94	11.00	11.00	11.00
	H _β	34.77	24.00	24.00	28.00
	H _γ	21.64	18.00	20.00	18.00
S _{Al}	5.11	5.00	5.00	5.00	
AA	11.09	11.00	11.00	11.00	
A _{NFA}	0.77	1.00	1.00	1.00	
H/C	1.32	1.03	1.05	1.06	
F _a	0.57	0.58	0.57	0.56	
c _{sal}	5.05	4.60	4.80	5.00	
I _{cal}	12.65	10.00	10.00	10.00	
Φ índice de condensación	0.58	0.57	0.57	0.57	
σ grado de sustitución	0.37	0.30	0.30	0.30	

Los modelos poseen parámetros bastante cercanos a los experimentales, salvo por los H_s (hidrógenos saturados), por cuestiones anteriormente explicadas en términos de las contribuciones de los heteroátomos y el análisis elemental pueden tener valores lejanos al calculado, a continuación se muestra en las **Tabla 26** el análisis estadístico de los modelos de EMP.

Tabla 26 Análisis estadístico de las EMP APR y AC

Modelo	Error Absoluto (E)	Error relativo (Er)	Varianza (σ^2)	Desviación estándar relativa (RSD)
1APR	-1.25	-1.89	4.85	6.09
2APR	-1.47	-2.62	4.69	6.20
3APR	-1.00	2.13	3.09	6.15
4APR	-0.97	-0.27	3.14	5.34
1AC	-1.10	-4.78	2.72	5.74
2AC	-1.26	-4.01	2.80	5.64
3AC	-0.78	-1.83	1.56	5.36

El modelo 4 para el APR y el modelo 3 para el AC son los que poseen estadísticamente hablando mayor cercanía con los parámetros calculados de los análisis experimentales, pero en general todos los modelos guardan un buen acuerdo con los parámetros calculados y es totalmente factible que alguno o todos los modelos propuestos estén inmersos en la mezcla polidispersa de moléculas que componen la fracción asfaltenica.

REFERENCIAS

- Alañon Molina, A., & Murillo Pulgarín, J. A. (2002). *Talanta*, 56, 557-564.
- American Standards for Testing and Materials. (2007). ASTM D2007-03, D287-92, D-664, D-2896, D-5291, D-1552 y D5863-00.
- Ancheyta, J., & et al. (2002). *Energy & Fuels*, 16,, 1121-1127.
- Andersen, S. I. (1990). *Petroleum Asphaltenes and Related Molecules*. Tesis doctorado, Technical University of Denmark, Dinamarca.
- Artok, L., Su, Y., Hirose, Y., Hosokawa, M., Murata, S., & Nomura, M. (1999). *Energy & Fuels*, 13, 287-296.
- Avella Moreno, E. (2011). *Tesis doctorado, Aplicación de RMN para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX)*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Buenrostro González, E. (2002). *Caracterización y Modelo Termodinámico de la precipitación de asfaltenos*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.
- Chávez Miyauchi, T. E. (2013). *Desing of New Multifunctional Compounds Applied to the Development of Flow Improvers for Hevy and Extra- Hevy Crude Oil*. Tesis doctorado, Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México.
- García Martínez, J. A. (2004). *Una aproximación a la estrucutura molecular de asfaltenos separados de aceites crudos mexicanos*. Tesis maestría, UNAM, Ciudad de México.
- Gawel, I. (1987). *Fuel*, 66, 618-621.
- Hamaguchi, M., & Nishizawa, T. (1992). *Fuel*, 71, 747-750.
- Jiménez, M., González-Benito, J., Aznar, A. J., & Baselga, J. (2000). *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39 (4) 425-430.
- Klemm, L. H. (1990). *Heterocycles*, 30, 1219-1229.
- Layrisse, I., Rivas, H., Acevedo, S., Medina, R., Sánchez, M., & Utrera, M. (1984). *Revista Técnica Intevep*, 4(1), 3-18.
- Mitra- Kirtley, S., Mullins, O. C., van Elp, J., George, S. J., Chen, J., & Cramer, S. P. (1993). *Am. Chem. Soc.*, 115, 252-258.
- Nakanishi, K. (1972). *Infrared Absorption Spectroscopy*. Tokyo: Holden-Day, Inc. & Nankodo Company Limited.
- Navarro, L., Álvarez, M., Grosso, J. L., & Navarro, U. (2004). *Ciencia y Tecnología del Futuro*, 2(5), 53-67.
- Ruiz Morales, Y. (2002). *Phys. Chem.*, 106, 11283-11308.

Schwager, I., Farmanian, P. A., Kwan, J. T., Weinberg, V. A., & Yen, T. F. (1983). *Anal. Chem.* , 55, 42-45.

Shirikoff, J. W., Siddiqui, M. N., & Ali, M. F. (1997). *Energy & Fuels*, 11 (3), 561-565.

Speight, J. G. (1999). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. E. U.: Marcel Dekker Inc.

Trejo Zarraga, F. (2006). *Cambios estructurales en los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados*. Tesis doctorado, UNAM, Ciudad de México.

Williams, R. B. (1958). *ASTM Spec. Tech. Publ.*, 224, 168-194.

7 CONCLUSIONES

Los parámetros moleculares promedio que describen las estructuras moleculares promedio (EMP) de la fracción de Hidrocarburos Poliaromáticos Polares de Alto Peso molecular (HPPAP) de crudos mexicanos como los asfaltenos del crudo PR y C, se pueden inferir a partir de las relaciones entre carbonos e hidrógenos aromáticos y saturados y carbonos aromáticos sustituibles, obtenidos mediante RMN ^1H y ^{13}C , análisis elemental y espectroscopia de masas de ionización por electroespray.

Se construyeron modelos de estructuras moleculares promedio que representan la fracción de HPPAP para los asfaltenos APR y AC de la manera más aproximada posible al valor promedio de los parámetros moleculares de las fracciones determinados a partir de las diferentes técnicas analíticas utilizadas, con la finalidad de contribuir en la comprensión del comportamiento fisicoquímico de tales fracciones y de los aceites crudos de los que forman parte.

La técnica de IR soporta las decisiones tomadas en el acomodo de los heteroátomos y cadenas alifáticas, mientras que la fluorescencia reafirma la conformación del núcleo aromático que poseen los modelos de EMP de asfaltenos.

Las principales diferencias en los modelos propuestos para una misma EMP radican en el acomodo de los CY que por ende forman un sistema aromático con igual cantidad y tipo de átomos pero en diferente conformación; y el tamaño y conformación de las cadenas alquílicas y en ocasiones de los anillos benzonafténicos.

Para el correcto acomodo de los sextetos resonantes y los dobles enlaces localizados se buscó tener la mayor simetría y número de sextetos (pues son más estables), pero sin localizar sextetos adyacentes.

Las principales diferencias entre las EMP de los dos crudos estudiados son que el AC posee un núcleo aromático más condensado, ambos tienen 11 AA, pero el asfaltano APR posee dos sustituyentes fenilo; y la longitud y número de cadenas alifáticas es diferente resultando en un mayor factor de aromaticidad y en un menor grado de sustitución para el asfaltano APR.

A partir de diferentes técnicas analíticas se obtuvieron modelos de EMP como compuestos poliaromáticos condensados, con heteroátomos y sustituyentes alquilo, sometidos a un análisis estadístico con muy buen acuerdo entre los valores experimentales y los valores calculados asignados a los modelos, por lo que es factible que los modelos propuestos representen a moléculas que pudieran ser parte de la fracción asfaltenica.

Trabajos posteriores serían el estudio de los modelos de EMP aquí propuestos mediante química teórica para conocer el comportamiento que mostrarían cada uno en términos de su solubilidad en heptano y tolueno, el cálculo de un espectro de IR teórico, o el cálculo teórico de la banda 0-0 en espectros de emisión de fluorescencia que se encuentra relacionada con la transición electrónica desde el orbital LUMO al HOMO en cromóforo como los que constituyen la región de anillos fusionados de los asfaltenos; y su posterior

comparación con los resultados experimentales sería el camino a seguir para el o los modelos más representativos de la realidad física de las fracciones de asfaltenos estudiadas.

Con el conocimiento profundo de la estructura de los asfaltenos se tiene un mayor entendimiento de su comportamiento, lo que resulta en una contribución para otras investigaciones encaminadas a la generación de conocimiento o soluciones tecnológicas para una explotación y refinamiento más eficiente de los crudos y de sus residuos pesados.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Tipos de recuperación del petróleo (Speight, 2007).....	1
Tabla 2 Técnicas que arrojan resultados consistentes para el peso y tamaño molecular de los asfaltenos (Mullins O.C., et. al., 2007).....	18
Tabla 3 Resumen de los estudios sobre la caracterización estructural de los asfaltenos (Ancheyta, et al., 2002)	19
Tabla 4 Desplazamientos químicos del espectro de RMN de protones (1H) (Referidos a TMS en 0 ppm en una escala de 0 a 10) (Buenrostro González, 2002)	30
Tabla 5 Variantes de EM por su fuente de Iones.....	34
Tabla 6 Picos máximos de fluorescencia síncrona de varios HPP ($\Delta\lambda= 20$ nm) (Buenrostro González, 2002).....	39
Tabla 7 Intervalos aproximados de bandas de fluorescencia síncrona para algunas estructuras aromáticas (Buenrostro González 2002).....	40
Tabla 8 Bandas más comunes en el espectro infrarrojo de fracciones de petróleo	44
Tabla 9 Análisis elemental de los asfaltenos provenientes de crudos árabes (Shirikoff, et al., 1997).....	49
Tabla 10 Composición elemental de asfaltenos de diferentes lugares geográficos (Speight, 1999).....	50
Tabla 11 Composición elemental de asfaltenos (Andersen, 1990)	50
Tabla 12 Propiedades de los aceites estudiados	53
Tabla 13 Análisis elemental de C, H, N y S de los HPPAP	56
Tabla 14 Contenido de Ni y V en los HPPAP por espectroscopia de Absorción Atómica..	56
Tabla 15 Bandas en los espectros de IR de HPPAP	59
Tabla 16 Bandas de mayor intensidad de los EFS de las fracciones de HPAP	61
Tabla 17 PMP de los HPPAP por EM-IE.....	65
Tabla 18 Fórmulas moleculares de los HPPAP.....	66
Tabla 19 Especificaciones y condiciones para la obtención de los espectros de RMN	66
Tabla 20 Intervalos de integración para los espectros de RMN.....	70
Tabla 21 Valores de integración, % de Integración, Fracción atómica y número de átomos para clases de C e H determinadas en los espectros de RMN de APR y AC	71
Tabla 22 Parámetros estructurales.....	76
Tabla 23 Parámetros estructurales EMP APR.....	76
Tabla 24 Comparación de los parámetros determinados experimentalmente y los que poseen los modelos propuestos de las EMP APR	95
Tabla 25 Comparación de los parámetros determinados experimentalmente y los que poseen los modelos propuestos de las EMP AC	96
Tabla 26 Análisis estadístico de las EMP APR y AC	97

ÍNDICE DE FIGURAS

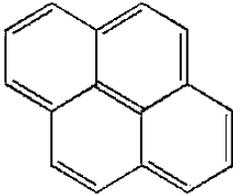
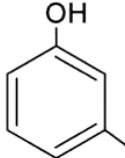
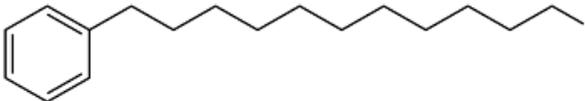
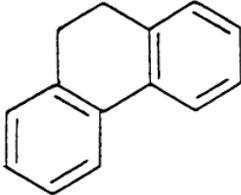
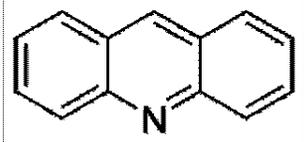
Figura 1 Modelo Colidal del petróleo (Pfeffer y Saal, 1940).....	8
Figura 2 Fraccionamiento del crudo por solubilidad y adsorbentes (Speight, 1999).....	8
Figura 3 Tipos formas de condensación de los sistemas de anillos aromáticos (Yen y Erdman, 1962).....	9
Figura 4 Estructura de asfalteno (Speight, 1994).....	11
Figura 5 Estructura de asfalteno (Beaton y Bertolacini, 1991).....	11
Figura 6 Estructura de asfalteno (Altamirano, et al., 1986).....	11
Figura 7 Estructura de asfalteno (Speight y Moschopedis, 1976).....	11
Figura 8 Estructura de asfalteno (García Martínez, et al. 2002).....	12
Figura 9 Estructura de asfalteno a) California y b) Venezuela (Speight y Moschopedis, 1979).....	12
Figura 10 Estructura de asfalteno a) Continental b) Archipiélago (Borges, et al., 2014)	12
Figura 11 Estructura de resina (Murgich et al., 1996).....	14
Figura 12 Estructura de resina (Suzuki et al., 1982).....	14
Figura 13 Estructura de resina (Borges, et al. 2014).....	14
Figura 14 Estructura resina (Navarro, et al., 2004).....	14
Figura 15 Arreglo final de la estructura molecular promedio de asfaltenos mexicanos Ku (Chávez Miyauchi, 2013).....	25
Figura 16 Diagrama de Espectrómetro de RMN con Transformada de Fourier.....	29
Figura 17 Ionización por Electronebulizador (Skoog, 2001).....	33
Figura 18 Diagrama del espectrómetro de masas a) General y b) ESI.....	33
Figura 19 Estados singulete y triplete.....	36
Figura 20 Diagrama de un Espectrofluorímetro.....	38
Figura 21 Tipos de vibraciones moleculares (+ indica un movimiento del plano de la página hacia el lector y - alejándose del lector) (Skoog, 2001).....	41
Figura 22 Diagrama del espectrómetro de IR ----- ATR General.....	43
Figura 23 Geometrías aromáticas según el número de protones adyacentes (Yen y Erdman, 1962).....	46
Figura 24 Diagrama de espectrómetro de Absorción Atómica a)General y b)Atomización con llama y lámpara de cátodo hueco.....	48
Figura 25 Analizador elemental de C, H y N (Skoog, 2001).....	49
Figura 26 Diagrama del procedimiento para la obtención de asfaltenos.....	54
Figura 27 Diagrama del procedimiento para la obtención de resinas.....	55
Figura 28 Espectros de Infrarrojo: a) APR, b) RPR, c) AC y d) RC.....	58
Figura 29 Espectros de Emisión de Fluorescencia Sincrona para la fracción de HPPAP	60
Figura 30 Arreglo de sistemas aromáticos encontrados para los HPPAP a partir de FS: a) Resinas y b) Asfaltenos.....	61
Figura 31 Espectros de Masas de Ionización por Electro spray APR: a) modo positivo (+) y b) modo negativo (-).....	62
Figura 32 Espectros de Masas de Ionización por Electro spray AC: a) modo positivo (+) y b) modo negativo (-).....	63

Figura 33 Espectros de Masas de Ionización por Electro spray RPR: a) modo positivo (+) y b) modo negativo (-)	64
Figura 34 Espectros de Masas de Ionización por Electro spray RC: a) modo positivo (+) y b) modo negativo (-)	64
Figura 35 Espectros de RMN para APR: a) ^1H , b) ^{13}C DII y c) DEPT 135. HA (hidrógenos aromáticos) HS (hidrógenos saturados), CA (carbonos aromáticos), CS (carbonos saturados), CH_3 (metilos), CH_2 (metilenos) y CH (metinos)	68
Figura 36 Espectros de RMN para AC: a) ^1H , b) ^{13}C DII y c) DEPT 135 HA (hidrógenos aromáticos) HS (hidrógenos saturados), CA (carbonos aromáticos), CS (carbonos saturados), CH_3 (metilos), CH_2 (metilenos) y CH (metinos)	69
Figura 37 Clasificación de los tipos de carbonos e hidrógenos en HPPA.....	70
Figura 38 Construcción del Modelo 1 para la EMP de los APR.....	82
Figura 39 Construcción del Modelo 2 para la EMP de los APR.....	82
Figura 40 Construcción del Modelo 3 para la EMP de los APR.....	84
Figura 41 Construcción del Modelo 4 para la EMP de los APR.....	86
Figura 42 Construcción del Modelo 1 para la EMP de los AC	88
Figura 43 Construcción del Modelo 2 para la EMP de los AC	90
Figura 44 Construcción del Modelo 3 para la EMP de los AC	92

APÉNDICE A

En la **Tabla A-1** se muestra la composición de la mezcla estándar utilizada para validar la cuantitatividad de los experimentos de RMN, así como también los parámetros de exactitud y precisión entre el contenido real y el calculado (a partir de los espectros) de las dos clases fundamentales de carbonos e hidrógenos (aromáticos y saturados); y la proporción de carbonos aromáticos en las regiones 100-126.4 y 126.4-133.4 (ppm) que en el experimento DEPT incluyen a todos los carbonos aromáticos excepto los carbonos cuaternarios y en el experimento ^{13}C DII los carbonos aromáticos sin excepciones. Así que como se explica en el capítulo 6.8 por diferencia entre las integraciones del experimento ^{13}C DII y DEPT en las regiones antes mencionadas es factible calcular el contenido de carbonos cuaternarios (“Y” y “AP3”).

Tabla A-1 Composición de la mezcla estándar para validar el método de RMN, resultados de las proporciones de los tipos de C e H estudiados y parámetros estadísticos para evaluar la precisión y exactitud del método.

Componente	Peso (g)	Estructura
Pireno	0.0432	
<i>m</i> -cresol	0.0508	
1-fenildodecano	0.1059	
9,10-dihidrofenantreno	0.0365	
Acridina	0.0313	

Tipo de átomo	%Mol		Exactitud		Precisión	
	Real	Calculado*	Error Absoluto (E) (u)	%Error Relativo (E _r)	Varianza (σ^2) (u)	%Desviación estándar relativa (RSD)
H _{A+OH}	59.6191	57.6791	1.94	3.25	0.63	1.33
H _s	40.3809	42.3209	-1.94	-4.80	0.63	1.96
C _A	74.3313	73.1896	1.14	1.56	0.22	0.63
C _s	25.6687	26.8104	-1.14	-4.26	0.22	1.82
C _Y	24.9604	25.5270	-0.57	-2.22	0.05	0.93
C _{AP3}	75.0396	74.4730	0.57	0.76	0.05	0.31

*Datos correspondientes al promedio de seis determinaciones.

El buen acuerdo que existe entre los valores reales y calculados, siendo la mayor RSD igual a 1.96%, menor a 2.5% que es el valor recomendado, permite utilizar el método evaluado para la determinación de datos cuantitativos confiables en las fracciones de HPPAP estudiadas.