

Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos.

Virginia Valbuena, Lola De Lima, María Antonieta Ranaudo*

Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Resumen.-

Estudios de composición y caracterización molecular de resinas se llevaron a cabo a fin de establecer una posible relación entre estas propiedades y el comportamiento de la estabilidad de asfaltenos en el crudo. Se analizaron resinas de tipo I y tipo II de cuatro crudos venezolanos de diferente estabilidad operacional mediante técnicas espectroscópicas IR, RMN de ^1H , ^{13}C NMR, VPO y análisis orgánico elemental de C, N, O y S. Los resultados mostraron que las resinas tipo I son estructuras más pequeñas y más aromáticas que las respectivas resinas tipo II, permitiéndoles establecer interacciones más efectivas con los asfaltenos, penetrar en sus microporos y co-precipitar con ellos. Las resinas obtenidas de crudos estables presentaron grupos ácidos del tipo $-\text{COOH}$ y mayor contenido de azufre que las resinas de crudos inestables, sugiriendo mejor capacidad de interacción vía puentes de hidrógeno, entre estos grupos y los centros básicos en los asfaltenos, lo que se traduce en una mayor estabilidad de éstos en el crudo.

Palabras clave: Resinas, Caracterización molecular, Estabilidad, Asfaltenos.

Molecular characterization of resins I and resins II from Venezuelan crude oils.

Abstract.-

Studies of composition and molecular characterization of resins were carried out in order to establish a possible relationship between these properties and the crude oil asphaltene stability. Resins type I and type II of four Venezuelan crudes of different operational stability were analyzed by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, VPO and organic elemental analysis of C, N, O and S. The results show that resins I are smaller and more aromatic structures than its resins II, allowing them to establish more effective interactions, micropore penetration and co-precipitation with the asphaltene fraction. The resins from stable crude present acid groups ($-\text{COOH}$) and higher sulfur content than resins from unstable crudes. This suggests that asphaltene crude oil stability could be a consequence of the effective interactions by hydrogen bonds between the acids groups and basic centers present in the asphaltene.

Keywords: Resins, Molecular characterization, Stability, Asphaltenes.

Recibido: 11 de abril de 2012

Aceptado: 14 de agosto de 2012

1. Introducción.

El petróleo posee una fracción que ha sido denominada “asfaltenos”, a la cual se atribuye

la mayoría de los problemas que afronta la industria petrolera en todas sus etapas. Para tratar de solventar dichos problemas, la comunidad científica ha invertido numerosos esfuerzos en el estudio de las propiedades coloidales de los asfaltenos en el crudo y los mecanismos de estabilización [1, 2].

La estabilización coloidal de los asfaltenos en el crudo ha sido atribuida a la fracción de resinas,

*Autor para correspondencia

Correo-e: maria.ranaudo@ciens.ucv.ve (María Antonieta Ranaudo)

[3] las cuales son capaces de establecer fuertes interacciones moleculares con los asfaltenos, siendo sus estabilizantes naturales [4, 5, 6]. Debido a que experimentalmente se ha encontrado evidencias que parte de las resinas presentes en el crudo coprecipitan con los asfaltenos cuando éste es tratado con un exceso de n-heptano, y otra parte permanece en la fracción de maltenos, se ha adoptado la nomenclatura de resinas tipo I para la fracción que coprecipita con los asfaltenos y que puede ser removida mediante extracciones sucesivas o soxhlet y resinas tipo II para aquella que pueden ser obtenidas a partir de los maltenos mediante cromatografía de adsorción por columna, empleando gel de sílice como soporte [7].

En los últimos años, las resinas han sido objeto de numerosas investigaciones que buscan determinar el mecanismo a través del cual actúan sobre los asfaltenos como agentes estabilizantes. Se ha reportado que la estabilización es independiente de la forma en que se añadan al crudo [8], [9] y además es directamente proporcional a la cantidad de resinas que se encuentra en solución. [10] Adicionalmente reportan que las resinas provenientes de crudos estables, son más eficientes que aquellas provenientes de crudos con problemas de precipitación de asfaltenos [2]. Sin embargo, debido a la complejidad de las moléculas en cuestión, es muy poca la información que se tiene con respecto a sus características moleculares promedio. Es por ello que resulta interesante un estudio de caracterización molecular de resinas provenientes de crudos de diferente estabilidad, que permita relacionar sus características moleculares promedio con el papel que juegan dentro de la matriz del crudo y su acción como agentes estabilizantes de los asfaltenos en solución.

Con este propósito, en el presente trabajo se emplearon muestras de crudos venezolanos con diferencias en la estabilidad de sus asfaltenos, para la obtención de resinas tipo I y tipo II y su posterior caracterización molecular mediante técnicas como VPO, IR, RMN ^{13}C , análisis orgánico elemental de C, H, N, O y S y cálculo de parámetros moleculares.

2. Metodología experimental.

2.1. Descripción de los crudos estudiados.

La estabilidad operacional de los crudos, obedece a la tendencia a de precipitación que tengan sus asfaltenos en las distintas etapas de tratamiento de mismo, así, si un crudo es considerado inestable, este presentará problemas de precipitación de asfaltenos. Debido a que para este estudio se seleccionaron cuatro crudos de proveniencia, composición y estabilidad operacional distinta, a continuación se presenta una breve descripción los mismos, a fin de aclarar sus características y tenerlas en cuenta en futuras discusiones. Cabe destacar que los crudos Cerro Negro y Hamaca, provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco, son oficialmente los crudos Campo Carabobo y Ayacucho, respectivamente.

2.2. Precipitación de los asfaltenos y obtención de las resinas tipo I.

Tanto los asfaltenos como las resinas fueron obtenidos siguiendo la metodología experimental reportada por Acevedo y colaboradores, [13] añadiendo un exceso de n-heptano para la separación de los asfaltenos, y mediante un proceso de extracción Soxhlet también con n-heptano para remover las resinas tipo I, las cuales coprecipitan con los asfaltenos.

2.3. Obtención de las resinas tipo II.

Las resinas tipo II se separaron de los maltenos de cada crudo mediante un proceso de cromatografía de adsorción por columna utilizando gel de sílica (Sílica gel para cromatografía. 60Å, 0,06-0,2 mm, Sharlau) como fase estacionaria, haciendo extracciones consecutivas con heptano, tolueno y una mezcla diclorometano-metanol, para extraer a la fracción de saturados, aromáticos y a las resinas tipo II respectivamente [14, 15].

2.4. Caracterización molecular de las resinas.

Osmometría de presión de vapor (VPO): para determinar la masa molar (MM) promedio de las resinas se utilizó un equipo de VPO marca Instrument Co, modelo 833. La calibración del

Tabla 1: Características de las muestras de crudos estudiadas [10, 11].

Crudo	Estabilidad operacional	°API	Saturados+Aromaticos (% en peso)	Resinas I (% en peso)	Asfaltenos (% en peso)	Resinas II (% en peso)
Furrial	inestable	23,7	80,1	1,5	5,3	13,0
Ceuta	inestable	30,3	85,3	0,8	1,9	12,1
Cerro Negro	estable	8	65,7	0,9	9,6	22,9
Hamaca	estable	8	71,6	4,2	13,6	11,2

equipo se realizó utilizando pireno como patrón y o-diclorobenceno como solvente 100°C.

Análisis Elemental de C, N, H, S y O: Las muestras se analizaron en un equipo de análisis elemental marca Thermo Scientific modelo Flash 2000, en cápsulas de estaño (Sn) para C, N, H y S y en cápsulas de plata (Ag) para O

Espectroscopía de infrarrojo: Las muestras se analizaron en forma de película líquida entre celdas de Bromuro de Potasio (KBr). Los espectros infrarrojo se adquirieron en un instrumento marca Nicolet, modelo 380, operado en modo de transformada de Fourier. Se empleó un intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

Análisis de RMN ^{13}C : Los espectros de RMN de todas las muestras en estudio, se obtuvieron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear marca JEOL modelo Eclipse 270, operando a una frecuencia de 67,9401 MHz para carbono-13. Para la adquisición de los espectros de RMN de ^{13}C cuantitativos, las muestras fueron disueltas en una solución de acetilacetato de Cromo(III) en cloroformo deuterado 0.10 mol/L. Para la adquisición de los espectros de RMN de ^{13}C DEPT 135° (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer) las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado. Para la especiación de los distintos tipos de carbonos (CH_n) se obtuvo el espectro DEPT con un pulso de edición de 135°, el cual produce señales positivas para grupos metilos y metinos, señales negativas para grupos metilenos y no produce señales para los carbonos cuaternarios.

3. Resultados y discusión.

3.1. Caracterización Molecular de las Resinas obtenidas.

A fin de realizar un estudio sistemático y completo que permitiera determinar las características estructurales de los compuestos que conforman las fracciones de resinas tipo I y tipo II de las muestras de crudos seleccionadas para este trabajo, se presentaran los resultados comenzando por la masa molar y el análisis elemental de cada muestra, seguido de la información obtenida de la caracterización molecular por IR y RMN. Posteriormente, con toda la data se intentará proponer las características estructurales mas significativas de las muestras analizadas y su posible relación con la procedencia de las muestras.

Osmometría de Presión de Vapor y Análisis Elemental de C, N, H, S y O:

En la Tabla 2 se presentan los resultados del análisis elemental, relación H/C y la masa molar para cada una de las muestras estudiadas.

De los resultados se destaca que, en todos los casos, las resinas tipo II presentan mayor masa molar que las resinas tipo I del mismo crudo, así como las muestras de resinas de los crudos estables (Cerro Negro y Hamaca) presentan mayor MM que las provenientes de los crudos inestables.

Al analizar detalladamente el contenido de heteroátomos en las resinas provenientes de un mismo crudo se observa mayor cantidad de O y S en las resinas tipo II que en las respectivas tipo I. Estos resultados sugieren que las resinas tipo II poseen mayor cantidad de centros polares y por tanto mayor capacidad para establecer interacciones efectivas con los asfaltenos, inhibiendo su agregación de una manera mas efectiva que las respectivas resinas tipo I. Con respecto a la

Tabla 2: Análisis elemental de C, N, H S y O y masas molares promedio de las resinas estudiadas.

Análisis elemental	Furrial		Ceuta		Cerro negro		Hamaca	
	Resinas I	Resinas II	Resinas I	Resinas II	Resinas I	Resinas II	Resinas I	Resinas II
C	85,23	79,36	83,62	80,72	82,06	81,14	80,84	77,96
N	1,28	1,31	1,05	1,08	1,26	1,37	0,93	1,36
H	9,47	9,74	9,81	9,53	9,31	9,81	9,89	9,23
S	2,82	3,82	2,52	3,68	4,98	4,88	3,73	4,74
O	2,24	3,94	2,34	3,99	2,32	3,78	1,83	3,22
H/C	1,33	1,47	1,41	1,42	1,36	1,45	1,47	1,42
MM (D)*	394	452	460	562	624	755	506	648

*Desviación estándar relativa < 9 %

Resultados Experimentales.

relación H/C de las muestras de resinas, a pesar que las diferencias no son muy marcadas, se nota una tendencia que apunta a que las resinas tipo I presentan mayor carácter aromático que las resinas tipo II.

Espectroscopía de Infrarrojo:

Con la finalidad de identificar los principales grupos funcionales de las resinas estudiadas, se tomaron los espectros de IR de cada una de las muestras. Dada la similitud de los espectros de IR encontrada para todas las muestras, sólo se presenta en la Figura 1, a modo de ejemplo, el espectro correspondiente a la resina tipo I del crudo Furrial.

En general, se evidencian bandas características de hidrocarburos. Las principales diferencias observadas en los espectros de IR medio de las resinas estudiadas se encontraron en la región comprendida entre 1710 y 1650 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones de tensión de los enlaces C=O de grupos ácidos, cetonas, ésteres y/o amidas. En la Figura 2 se muestra una ampliación de esta región espectral para cada una de las resinas tipo I y tipo II analizadas.

Las señales centradas entre 1694-1705 cm^{-1} sugieren la presencia de grupos ácidos (-COOH) y/o cetonas conjugadas, la señal a 1741 cm^{-1} la presencia de posibles grupos ésteres (-COOR) y las señales ubicadas entre 1645-1660 cm^{-1} a grupos amidas (-RCON-). En resumen, los espectros de las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo muestran señales a las mismas frecuencias de vibración. En todos los casos, se

observa la aparición de una señal adicional en las resinas tipo II, entre 1650-1660 cm^{-1} , la cual muy probablemente esté asociada a grupos amidas.

Si bien la espectroscopía IR no permite hacer una asignación inequívoca de las señales correspondientes a los grupos carbonilos, si permite inferir que los grupos C=O a 1695 cm^{-1} corresponden a estructuras moleculares más conjugadas que los C=O a 1705 cm^{-1} , y/o a la presencia de grupos funcionales diferentes. En base a esto, se requirió obtener información espectroscópica adicional mediante la técnica de RMN ^{13}C para identificar la naturaleza de los grupos carbonilos presentes. Dichos resultados son presentados a continuación.

Análisis de RMN ^{13}C :

Los análisis de RMN ^{13}C para las muestras de hidrocarburos complejas son gran utilidad en el intento de proponer estructuras moleculares promedio. A través de estos análisis es posible identificar y cuantificar los tipos de átomos de carbonos presentes en las muestras a fin de determinar parámetros moleculares promedio de gran utilidad. En este sentido, a continuación se muestra un análisis detallado y sistemático de los espectros de RMN ^{13}C de cada una de las muestras estudiadas.

Así como se mencionó para el análisis de espectros de IR, los RMN de ^{13}C de las muestras de resinas tipo I y tipo II estudiadas presentaron gran similitud entre sí. En las Figuras 3 y 4 se muestran los espectros de RMN de ^{13}C típicos de dos de las resinas de los crudos estudiados, los

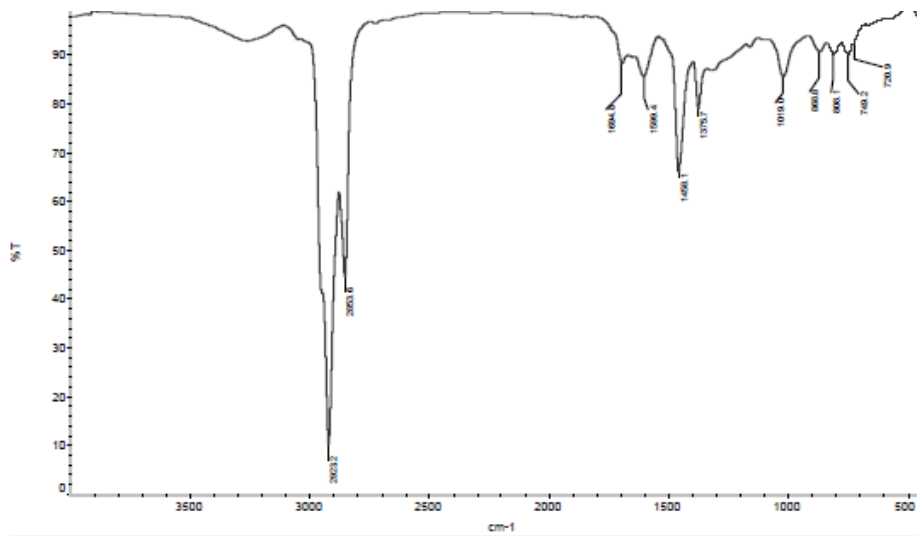


Figura 1: Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Furrial.

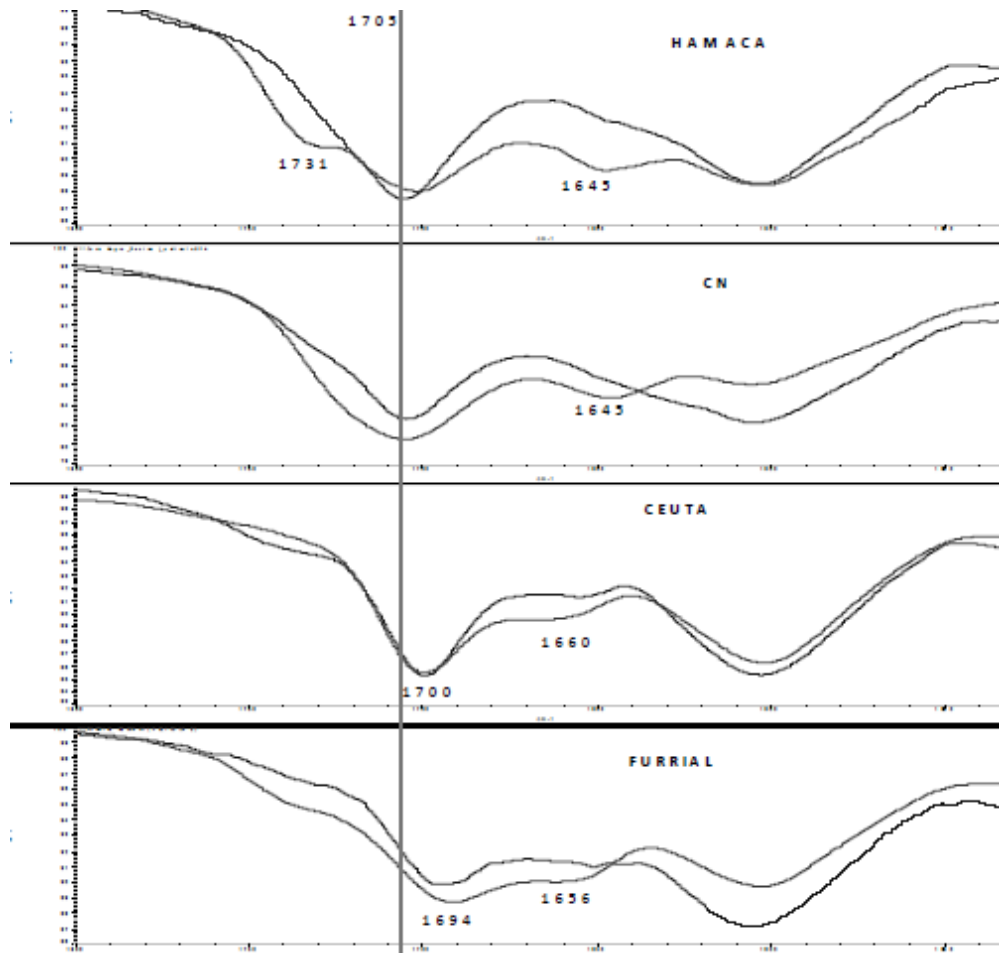


Figura 2: Ampliación de la zona desde 1800 hasta 1540 cm^{-1} de los espectros de IR de las resinas. Líneas azules: resinas tipo I, Líneas rojas: resinas tipo II.

cuales corresponden, a resinas tipo II del crudo Ceuta (inestable) y a resinas tipo I del crudo Cerro

Negro (estable), respectivamente.

Desde el punto de vista cualitativo, los espectros

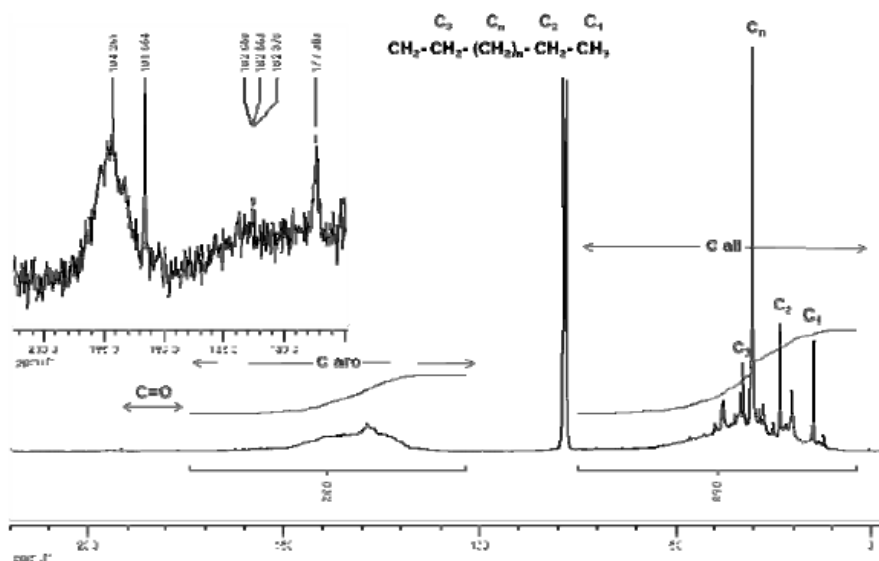


Figura 3: Espectro de RMN ^{13}C de la resina tipo II del crudo Ceuta. Ampliación entre 220 y 180 ppm.

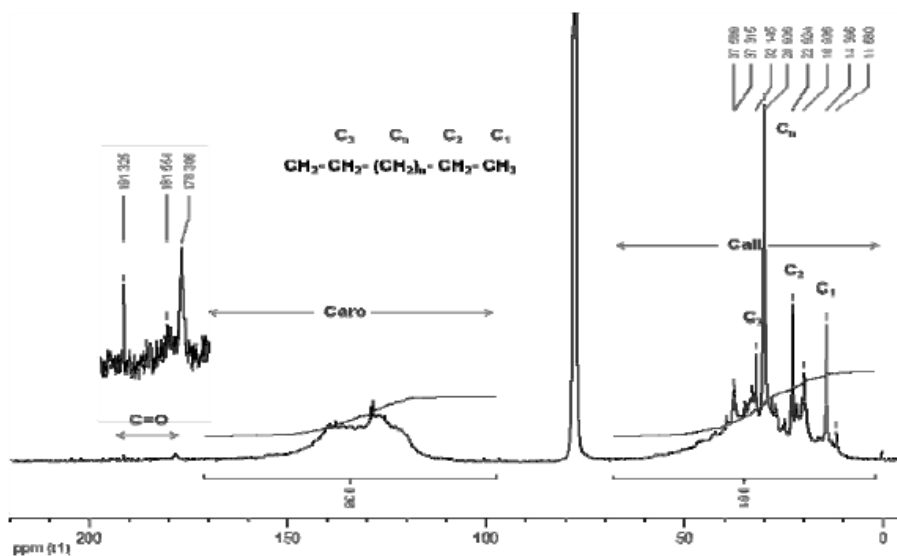


Figura 4: Espectro de RMN ^{13}C de la resina tipo I del crudo Cerro Negro. Ampliación entre 220 y 180 ppm.

de resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo presentan características similares, salvo por la intensidad de las señales asociadas a los carbonos alifáticos, identificados en las Figuras 3 y 4. En las resinas tipo I se observa que la relación C_n/C_1 de los carbonos de cadenas alquílicas es menor que en las resinas tipo II, es decir éstas últimas presentan cadenas alquílicas más largas que las tipo I en todas las muestras evaluadas.

En la Figura 5 se presenta una ampliación de la región del espectro de RMN de ^{13}C comprendida entre 170 y 210 ppm correspondiente a carbonos

del tipo carbonilo de las resinas tipo II de los crudos en estudio. Al comparar las señales en los espectros se observa que, en el caso de las resinas provenientes de los crudos estables (Cerro Negro y Hamaca), las señales aparecen entre 182 -177 ppm, cuales corresponden a grupos carbonilos del tipo ácidos carboxílicos. Por el contrario, en las resinas de crudos inestables (Furrial y Ceuta), las señales aparecen entre 190 y 200 ppm se corresponden a grupos carbonilos del tipo cetonas conjugadas.

Estos resultados sugieren, al igual que investigaciones previas [2, 4, 6], que la mayor estabilidad de

crudos tales como Cerro Negro y Hamaca se debe a la presencia de grupos ácidos (-COOH) en sus resinas. La mayor estabilidad, muy probablemente se debe, a la formación de interacciones tipo puente de hidrógeno entre los grupos ácidos (-COOH) y los grupos potencialmente básicos presentes en los asfaltenos (RNHR'-, RNR'R'').

A fin de determinar la cantidad y tipo de carbonos alifáticos y aromáticos que permitan conocer características estructurales de las muestras analizadas, se realizó el análisis cuantitativo de los espectros de RMN de ^{13}C . En la Tabla 3 se presentan las subzonas en las que fueron divididos los espectros para la cuantificación de los tipos de carbono presentes en las muestras de resinas.

Al hacer la integración de las áreas comprendidas en las zonas del espectro donde absorben los grupos CH_n , especificados en la Tabla 3, y hacer la normalización de las mismas en todos los espectros, fue posible determinar los porcentajes relativos de dichas especies en cada una de las muestras. Con estos porcentajes y conociendo la cantidad de carbonos totales presente se estimó el número de átomos de carbono de cada uno de los grupos CH_n para calcular los parámetros moleculares promedio que se especifican en la Tabla 4. En la Tabla 5 se muestran los resultados de dichos parámetros moleculares promedio encontrados para cada una de las muestras estudiadas.

Al evaluar los parámetros mostrados en la Tabla 5, es posible establecer diferencias entre las características estructurales de las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo, las cuales se numeran a continuación:

1.- El número de sustituyentes alquílicos por molécula promedio (Rs) es mayor en las resinas II que en las resinas tipo I, excepto en las resinas del crudo Cerro Negro.

2.- El número promedio de átomos de carbono por sustituyente alquílico ($n^{13}\text{C}$) siempre es mayor en las resinas tipo II.

3.- La relación C/H en los sustituyentes alquílicos (F) es menor en las resinas tipo I que en las resinas tipo II, es decir, que las cadenas alquílicas presentes en las resinas tipo I son menos ramificadas que las presentes en las tipo II.

4.- El número de anillos nafténicos por sustituyente alquílico (R) es menor en las resinas tipo I que en las resinas tipo II.

5.- En las resinas tipo I hay menor cantidad de anillos nafténicos por molécula promedio (R_n) que en las resinas tipo II.

6.- Las resinas tipo I de todos los crudos son más aromáticas (F_a) que las resinas tipo II.

7.- No se encontró una tendencia en cuanto al número de anillos aromáticos (R_a) y de átomos de carbono en anillos aromáticos no puente por molécula promedio (C_{anp}), entre resinas de un mismo crudo.

8.- El grado de sustitución de los anillos aromáticos $\sigma(^{13}\text{C})$ es mayor en las resinas tipo II que en las resinas tipo I para todos los crudos evaluados excepto el crudo Hamaca.

Mediante las observaciones anteriores, es posible establecer que las moléculas de resinas tipo II en todos los crudos poseen estructuras menos aromáticas que las correspondientes resinas I, que no sólo presentan mayor cantidad de sustituyentes alquílicos y nafténicos, sino que además presentan cadenas alquílicas más largas que las correspondientes moléculas de resinas tipo I.

A través del estudio realizado en este trabajo fue posible determinar las principales características moleculares promedio de las resinas tipo I y tipo II de los crudos estables Cerro Negro y Hamaca y los inestables Furrial y Ceuta, observando diferencias claras entre resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo y entre resinas de diferente estabilidad. El principal aporte del trabajo radica en que, los grupos carbonilo de las resinas de crudos estables son de tipo ácidos carboxílicos mientras que los de las resinas de crudos inestables presentan características de cetonas conjugadas, lo cual probablemente sea la razón por la cual, en investigaciones recientes, [18] se ha encontrado que las primeras presentan mayor efecto estabilizante de asfaltenos que las segundas.

4. Conclusiones.

Las resinas tipo II de todos los crudos estudiados presentan mayor MM promedio que las tipo I y mayor cantidad de heteroátomos como O y S, lo

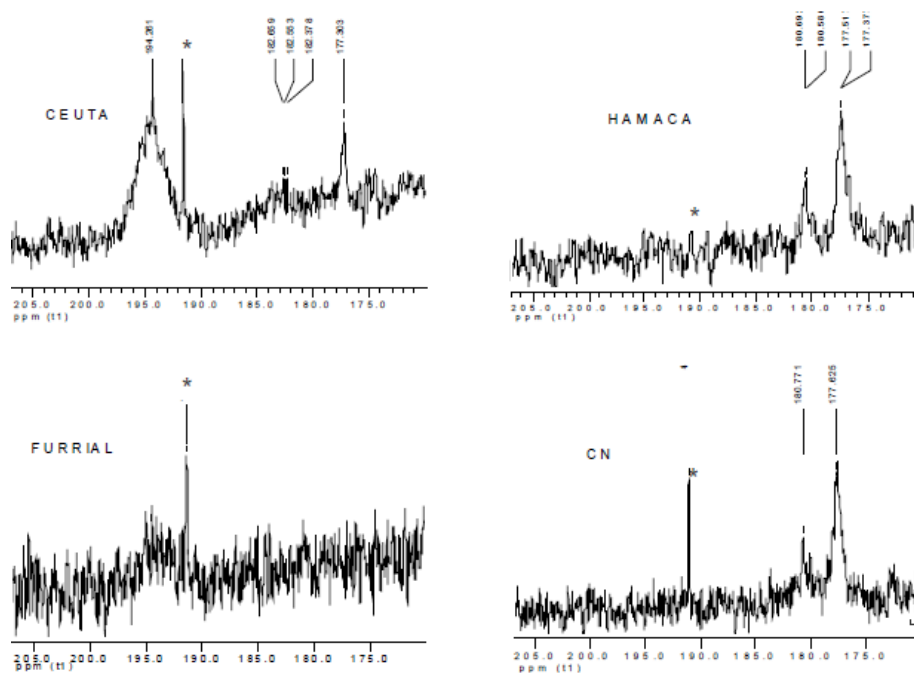


Figura 5: Espectros de RMN de ^{13}C de las resinas tipo II provenientes de los crudos Ceuta, Furrial, Hamaca y Cerro Negro (CN). Ampliación de la región 210-170 ppm. (* Señal asociada al AcAcCr(III)).

Tabla 3: Asignación detallada de los espectros de RMN de ^{13}C de las resinas [17].

Tipo de Carbono	$\delta(\text{ppm})$	Notación	Asignación
Alifáticos	10,0-55,0	C_{ali}	Carbonos alifáticos
	10,0-18,6	CH_3	Metilos terminales en cadenas alifáticas.
	18,6-23,0	CH_{3n}	Metilos en ramificaciones α a un anillo aromático o nafténico. Metilos en isoparafinas terminales.
	23,0-32,5	CH_2	Metilenos de cadenas alquílicas. Metilenos de anillos nafténicos.
	32,5-42,7	CH CH_{2n}	Metinos en cadenas alquílicas. Grupos metilenos de ramificaciones en posición α o β de un anillo aromático o en posición α de un anillo nafténico.
Aromáticos	42,7-55,0	CH_n	Metinos de anillos nafténicos.
	115-155,0	C_{aro}	Carbonos aromáticos.
	115,0-129,3	CH_{aro}	Carbonos aromáticos protonados.
	129,3-137,1	C_{qp}	Carbonos aromáticos cuaternarios puente.
	137,1-155,0	C_{qs}	Carbonos aromáticos cuaternarios substituidos.
	155,0-160,0	C_{qsh}	Carbonos aromáticos cuaternarios substituidos heteroátomos (fenoles).
	176,0-195,0	$\text{C}=\text{O}$	Carbonilos de cetonas conjugadas, amidas, ácidos carboxílicos y ésteres.

cual se traduce en mas centros polares. Mediante los estudios de IR y RMN ^{13}C se encontró que

las resinas de los crudos estables Cerro Negro y Hamaca presentan señales características de

Tabla 4: Ecuaciones y descripción de los parámetros moleculares promedio calculados para cada resina [17].

Notación.	Ecuación	Descripción
Ct	$C_{\text{ali}} + C_{\text{aro}}$	Número total de carbonos.
Rs	C_{qs}	Número de sustituyentes alquílicos por molécula promedio.
$n(^{13}\text{C})$	$C_{\text{ali}}/C_{\text{qs}}$	Número promedio de átomos de carbono por sustituyente alquílico.
F	$12C_{\text{ali}}/(3\text{CH}_3+2\text{CH}_2+\text{CH})$	Relación C/H en sustituyentes alquílicos.
R	$n(1-6/f)+0.5$	Número de anillos nafténicos por sustituyente alquílico
Rn	$r C_{\text{qs}}$	Número de anillos nafténicos por molécula promedio.
Ca	C_{aro}	Número de carbonos aromáticos por molécula promedio.
Fa	$C_{\text{aro}} / C_{\text{t}}$	Factor de aromaticidad.
Ra	$0.25 (C_{\text{aro}}-1)$	Número de anillos aromáticos por molécula promedio.
Canp	$\text{CH}_{\text{aro}} + C_{\text{qs}}$	Número de átomos de carbono en anillos aromáticos no-puente por molécula promedio.
$\sigma(^{13}\text{C})$	$[(\text{H}\alpha/x\text{H}) + (\text{O}/\text{H})] / [(\text{H}\alpha/x\text{H}) + (\text{O}/\text{H}) + (\text{H}_{\text{aro}}/\text{H})]$	Grado de sustitución de carbonos aromáticos.

Tabla 5: Valores de parámetros moleculares promedio para cada muestra de resina.

Notación	Furrial		Ceuta		Cerro Negro		Hamaca	
	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II
Ct	27,96	29,87	32,03	37,77	42,64	51,01	34,06	42,06
Rs	2,73	2,75	2,82	3,34	4,50	4,39	2,93	3,21
$n(^{13}\text{C})$	5,96	7,36	7,21	7,57	5,74	8,26	7,77	9,03
F	5,92	5,94	5,93	6,15	5,85	6,24	5,94	6,17
R	0,43	0,44	0,42	0,65	0,37	0,72	0,44	0,66
Rn	4,23	3,24	4,45	5,95	6,05	6,70	5,90	9,73
Ca	11,39	9,17	11,44	12,28	16,30	14,29	11,12	12,73
Fa	0,41	0,31	0,36	0,33	0,38	0,28	0,33	0,30
Ra	2,60	2,04	2,61	2,82	3,82	3,32	2,53	2,93
Canp	7,97	6,23	8,02	8,58	11,47	10,04	7,89	9,15
$\sigma(^{13}\text{C})$	1,22	2,26	1,26	1,68	1,65	2,16	1,43	1,20

Resultados Experimentales.

grupos carbonilo del tipo ácidos carboxílicos, mientras que las presentadas por resinas de los grupos carbonilo del tipo ácidos carboxílicos, crudos inestables Furrial y Ceuta son del tipo cetonas conjugadas. Además, las resinas tipo I de

todos los crudos son estructuras más aromáticas con menor presencia de sustituyentes alquílicos que las respectivas resinas tipo II.

La información espectroscópica recolectada en este trabajo indica que las resinas tipo II son las responsables de la dispersión de asfaltenos en la matriz del crudo, ya que la cantidad y longitud de sus sustituyentes alquílicos y/o nafténicos, representan un impedimento estérico entre ellas, inhibiendo la agregación y posterior precipitación de los asfaltenos en el crudo.

Agradecimientos.

Agradecemos el apoyo y financiamiento de los proyectos del CDCH-UCV PG-03-7779.2009-1; PG-03.8205.2011-1 y FONACIT G-2005000430; PG-2001000874.

Referencias

- [1] Acevedo S. (2001) "Peso Molecular, Solubilidad y Propiedades Coloidales de los Asfaltenos". Revista de la SOCIEDAD VENEZOLANA DE QUÍMICA, Volumen 24 N° 3.
- [2] León O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Acevedo S., Carbognani L., Espidel J. (2002) "Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles: A Correlation between Adsorption and Activity". *Langmuir*, 18, 5106-5112.
- [3] Murgich J., Rodríguez J., Aray Y. (1996) "Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins". *Energy and Fuels*, 10, 68-76.
- [4] Taher A., Al-Sahhaf, Mohammed A. Fahim y Amal S. Elkilani. (2002) "Retardation of Asphaltene Precipitation by Addition of Toluene, Resins, Deasphalted Oil and Surfactants". *Fluid Phase Equilibria* 194-197, 1045-1057.
- [5] Carnahan N. Davila A., Anton R. E., Salager J. L. (1999) "Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils". *Energy and Fuels*, 13, 309-314.
- [6] Marcano F. (2007) "Efecto de ácidos grasos como modificadores de floculación de Asfaltenos provenientes de crudos venezolanos". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos.
- [7] Ranaudo M. A. (2006) "Estudios de agregación de asfaltenos, participación de las resinas en el estado coloidal" Trabajo de Ascenso a la Categoría de Profesor Asociado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.
- [8] Peña D. (2007) "Estudio del papel de las resinas como inhibidores de la floculación de asfaltenos". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.
- [9] Juan C. Pereira, Isbet Lopez, Reinardo Salas, Freddy Silva, Celeste Fernandez, Caribay Urbina, and Juan C. Lopez (2007) "Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Instability Phenomena of Asphaltenes" *Energy & Fuels*, 21, 1317-1321.
- [10] Murzakov R., Sabanekov S., Syunyaev Z. (1980) "Influence of Petroleum Resins on Colloidal Stability of Asphaltene-Containing Disperse Systems". *Chemistry and Technology of Fuel and Oils*. Volumen 16, N° 10, 674-677.
- [11] Riveros L., Jaimes B., Ranaudo M.A., Castillo J., Chirinos J. (2006) "Determination of Asphaltene and Resin Content in Venezuelan Crude Oils by Using Fluorescence Spectroscopy and Partial Least Square Regression" *Energy & Fuel*, 20, 227-230.
- [12] Ocanto O., Marcano F., Castillo J., Fernández A., Caetano M., Chirinos J., Ranaudo M.A. (2009) "Influence of Experimental Parameters on the Determination of Asphaltenes Flocculation Onset by Titration Method". *Energy & Fuels*, 23, 3039-3044
- [13] Acevedo S., Layrisse I., Méndez B., Rivas H., Rojas, A. (1985) "Asphaltenes and resins from Orinoco Basin", *Fuel*, 64, 1741-1747.
- [14] Karlson D.A., Larter S.R. (1991) "Analysis of Petroleum Fractions by TLC-FID: Applications to Petroleum Reservoir Description". *Organic Geochemistry*, 17, 603-617
- [15] Wang S., Guo G., Yan Z., Lua G., Wang Q., Li F. (2010) "The Development of a method for the qualitative and Quantitative Determination of Petroleum Hydrocarbon Components Using Thin-Layer Chromatography with Flame Ionization Detection". *Journal of Chromatography A*, 1217, 368-374.
- [16] Navarro L. (2004) "Separation and Characterization of Resins and Asphaltenes from Castilla Crude Oil. "Evaluation of its Molecular Interaction". *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2, (5), 53-68.
- [17] Rongbao L., Zengmin S., Bailing L. (1988). "Structural Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons derived from Petroleum and coal by ¹³C and ¹H N.M.R. Spectroscopy. *Energy & Fuel*, Vol. 67. 565-569.
- [18] Medina E. (2009) "Estudio del efecto de resinas I y II como estabilizantes de asfaltenos en solución". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.