

**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**DIVISION DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION**  
**EN POLIMEROS Y MATERIALES**



**CARACTERIZACION DE ASFALTENOS A PARTIR DE SUS**  
**FRACCIONES POLARES**

**TESIS**

**Que para Obtener el Grado De:**

**MAESTRO EN POLIMEROS Y MATERIALES**

**Presenta:**

**Oscar Vidal Arellano Tánori**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## INDICE

	<b>Página</b>
INDICE.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
RESUMEN. ....	VII
OBJETIVOS GENERALES.....	VIII
OBJETIVOS PARTICULARES.....	VIII
INTRODUCCIÓN. ....	2
ASPECTOS TEÓRICOS. ....	5
Composición del Petróleo. ....	5
Asfaltenos. ....	13
Estructura y Tamaño Molecular del Asfalteno. ....	13
Problemas Causados por los Asfaltenos. ....	24
Propiedades Estructurales. ....	25
Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	25
Microscopia electrónica de Barrido.....	27
Espectroscopia de Absorción Atómica. ....	30
Microscopio de Fuerza Atómica.....	37
Propiedades Eléctricas.....	41
Potencial Zeta.....	41
Propiedades Físicas.....	48
La Interfase Aire-Agua.....	48
Balanza de Langmuir-Blodgett.....	51
Isotermas de Langmuir-Blodgett.....	54
Películas de Langmuir-Blodgett.....	57
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	60
Materiales.....	60
Métodos.....	62
Obtención de Asfaltenos.....	62
Fraccionamiento de Asfaltenos.....	63

Tratamiento de las Fracciones con Edta.....	65
Tratamiento del asfalteno con Cobre.....	65
Caracterización de las Muestras.....	69
Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	69
Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	69
Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).....	69
Balanza de Langmuir-Blodgett.....	70
Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	70
Zetámetro.....	71
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	72
Análisis De Espectroscopia de Infrarrojo de los Asfaltenos y sus Fracciones	72
Análisis de las Muestras Mediante Potencial Zeta.....	77
Obtención de Isotermas de Langmuir.....	83
Análisis de Contenido de Metales Presentes en los Asfaltenos y sus	89
Fracciones Mediante Espectroscopia de Absorción Atómica.....	
Análisis de las Películas de Langmuir-Blodgett por Microscopia de Fuerza	92
Atómica.....	
Análisis de las Muestras Mediante Microscopia Electrónica de Barrido.....	97
CONCLUSIONES.....	102
BIBLIOGRAFIA.....	104
ARTICULO CORRESPONDIENTE AL TRABAJO.....	110



## INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de la estructura productiva en la industria petroquímica.....	10
2	Diagrama de la constitución de las cuatro principales fracciones del petróleo.....	11
3	Estructura molecular de los asfaltenos propuestas por Yen. Las líneas en Zig-Zag representan hojas saturadas o anillos nafténicos; las líneas rectas representan el borde de las hojas planas de anillos aromáticos condensados.....	18
4	Estructura molecular del asfalteno, propuestas por (A) Speight-Moschopedis. (B) Strausz-Murginich.....	19
5	Modelos de estructuras de asfaltenos propuestos por (A) Behar y (B) Vandenbroucke.....	20
6	Estructura molecular del asfalteno en 2D y 3D.....	21
7	Estructura molecular del asfalteno obtenido a partir de un crudo Maya propuesto por Altamirano et al (Boletín IMP, 1986).....	23
8	Diagrama de las componentes principales de un instrumento FT-IR.....	28
9	Mecanismos de contraste comúnmente utilizados.....	31
10	Diagrama a bloques de un Microscopio Electrónico de Barrido.....	32
11	Tabla periódica de longitudes de onda para la espectrometría de absorción atómica.....	35
12	Despiece general de un espectrómetro de absorción atómica de rayo único.....	36
13	Despiece general de un microscopio de fuerza atómica.....	38
14	Modos de trabajo en AFM. a) Modo de contacto, b) Modo de altura constante, c) Modo sin contacto, d) Modo dinámico.....	40
15	Capa difusa (Coagulación y Floculación, Zeta-Meter).....	42
16	A) Variación en la concentración de iones, B) Variación en la densidad de carga.....	44
17	Potencial Zeta y Superficial.....	46
18	Interacción de las moléculas en la interfase aire-agua.....	49

19	Monocapa en la superficie aire-agua.....	52
20	Balanza de Langmuir-Blodgett.....	53
21	Placa de Wilhelmy parcialmente sumergida en agua.....	55
22	Isoterma de Langmuir-Blodgett.....	56
23	Película de Langmuir-Blodgett.....	58
24	Procedimiento de fraccionamiento de asfaltenos propuestos por Wattana y Fogler (199).....	64
25	Estructura molecular del ácido etilendiamina tetraacético (EDTA).....	66
26	Tratamiento de las fracciones con EDTA.....	67
27	Tratamiento de las fracciones con Sulfato de Cobre Pentahidratado.....	68
28	Espectro FTIR de asfalteno y sus fracciones sin EDTA.....	74
29	Espectro FTIR de asfalteno y sus fracciones tratadas con EDTA.....	75
30	Espectro FTIR de asfalteno y sus fracciones tratadas con CuSO <sub>4</sub> .....	76
31	Potencial zeta de las fracciones sin EDTA.....	78
32	Potencial zeta de las fracciones con EDTA.....	80
33	Potencial zeta de las fracciones con cobre.....	81
34	Isoterma de Langmuir-Blodgett de las muestras sin EDTA.....	84
35	Isoterma de Langmuir-Blodgett de las muestras con EDTA.....	86
36	Isoterma de Langmuir-Blodgett de las muestras con Cu.....	88
37	Estructuras tipo porfirina formando estructuras en donde los iones presentan gran estabilidad, la letra M representa los iones metálicos.....	91
38	Imagen de AFM de las películas de Langmuir-Blodgett de los asfaltenos: a) sin EDTA, b) con EDTA y c) con Cu.....	93
39	Imagen de AFM de las películas de Langmuir-Blodgett de la fracción F <sub>1</sub> : a) sin EDTA, b) con EDTA y c) con Cu.....	94
40	Imagen de AFM de las películas de Langmuir-Blodgett de la fracción F <sub>2</sub> : a) sin EDTA, b) con EDTA y c) con Cu.....	96
41	Imágenes de SEM para A) Asfaltenos sin EDTA, B) Asfaltenos con EDTA y C) Asfaltenos tratados con cobre.....	98
42	Imágenes de SEM para A) Fracción F <sub>1</sub> sin EDTA, B) Fracción F <sub>1</sub> con EDTA y C) Fracción F <sub>1</sub> tratada con cobre.....	99

43	Imágenes de SEM para A) Fracción F <sub>2</sub> sin EDTA, B) Fracción F <sub>2</sub> con EDTA y C) Fracción F <sub>2</sub> tratada con cobre.....	100
----	---	-----

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1	Composición del petróleo Maya.....	8
2	Parámetros de asfaltenos obtenidos a partir de crudos mexicanos.....	16
3	Cantidad de metales removidos de los Asfaltenos y las fracciones F <sub>1</sub> y F <sub>2</sub> .	90



## RESUMEN

Los asfaltenos son hidrocarburos y compuestos polares que constituyen la fracción más pesada del petróleo. Presenta, una estructura molecular extremadamente compleja, y están conformados por diferentes proporciones de nitrógeno, azufre y oxígeno; su peso molecular es mayor a 1000 uma y precipitan como sustancias oscuras por dilución con parafinas de bajo punto de ebullición (n-pentano, n-heptano). Estos compuestos ocasionan diversos problemas como el bloqueo de tuberías de extracción y transporte del crudo.

En este trabajo, se obtienen los asfaltenos por precipitación con n-heptano y de este precipitado se obtienen cuatro fracciones con diferente grado de polaridad. Sobre las fracciones obtenidas se llevaron a cabo estudios de espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido para detectar posibles modificaciones estructurales que puedan explicar las diferencias de polaridad de las fracciones de asfaltenos. También se analiza la influencia de la polarización de las fracciones de asfaltenos y la estructura de las monocapas correspondientes generadas en la superficie aire-agua. Las monocapas son depositadas en superficies sólidas y analizadas por microscopia de fuerza atómica.

Se estudia también la influencia de iones metálicos que contienen los asfaltenos sobre las propiedades de las muestras y su capacidad de formar monocapas. El contenido de iones metálicos es controlado mediante el tratamiento de las diferentes fracciones de asfaltenos con soluciones de ácido etilendiamina tetraacético (EDTA). Los resultados que se han obtenido muestran que los asfaltenos contienen Vanadio, Hierro, Aluminio, Cobre, Cobalto y Níquel que pueden ser importantes en la diferencia de polaridad en las diferentes fracciones de asfaltenos.

Se explica el efecto del pH sobre el potencial zeta de los asfaltenos considerando que la superficie de éstos contienen grupos funcionales ionizables que dependen del pH, que pueden experimentar la disociación o protonación, ácidos carboxílicos y nitrógeno tal como la piridina.

## OBJETIVOS GENERALES

1. Obtener asfaltenos de crudo Maya mediante precipitación con n-heptano y dividirlo en fracciones con diferente grado de polaridad.
2. Llevar a cabo estudios estructurales sobre el asfalteno y sus fracciones.
3. Estudiar la posible influencia de los iones metálicos que contienen los asfaltenos sobre sus propiedades físicas y estructurales.

## OBJETIVOS PARTICULARES

1. Obtener asfaltenos a partir del crudo Maya (KU-MALOB-ZAAP; KU42).
2. Estudiar las propiedades físicas, estructurales y químicas de los asfaltenos y los productos obtenidos a partir de éste.
3. Estudiar las propiedades estructurales de los asfaltenos obtenidos mediante FTIR, MFA, SEM y AFM
4. Estudiar la naturaleza del potencial electrostático y las propiedades físicas mediante Potencial zeta e Isotermas de Langmuir-Blodgett .
5. Estudiar el comportamiento de los asfaltenos y sus fracciones al modificar el contenido de iones metálicos.
6. Estudiar el comportamiento de los asfaltenos y sus fracciones al introducir iones  $\text{Cu}^{2+}$ .



## INTRODUCCIÓN

El conocimiento molecular de los crudos es muy limitado, sobre todo en lo relativo a sus fracciones más pesadas. La razón está en la inmensa variedad de moléculas o familias de moléculas que están presentes en éste. Por otra parte, las interacciones moleculares en un crudo son energéticamente importantes, sobre todo entre moléculas complejas como el asfalteno.<sup>[1]</sup>

El modelo molecular de los crudos, desarrollado con información generada en la década de los años 60 y 70, fue usado con éxito en ciertas aplicaciones<sup>[1]</sup>. Éste presenta, grandes limitaciones, específicamente al explicar el comportamiento térmico del crudo, porque considera sólo moléculas aisladas a partir de la ruptura temprana de las asociaciones moleculares mantenidas por enlaces de hidrógeno entre sus moléculas. Este modelo está implícito en paradigmas de aceptación general que deben ser cambiados a la luz de nuevos desarrollos de la química analítica, la fisicoquímica y la química computacional. Los nuevos resultados conocidos por los especialistas del campo, han sido poco difundidos y algunos de ellos hasta ignorados.<sup>[2]</sup>

Las características estructurales de los asfaltenos han sido estudiadas ampliamente por Speight<sup>[3]</sup> y Antok<sup>[4]</sup>, estos estudios son importantes porque se conoce con más detalle las características físicas y químicas del asfalteno permitiendo una descripción del comportamiento del mismo en diversas condiciones físicas, así como su evolución en cualquier proceso.

Los asfaltenos abarcan la fracción más polar del petróleo y son compuestos cuyas estructuras están formadas por anillos poliaromáticos condensados unidos a cadenas cortas con diversos grupos funcionales. Estos compuestos contiene heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno, azufre y varios metales<sup>[5,6]</sup>. La teoría sugiere una forma de moléculas de

resina en la capa repulsiva alrededor de las partículas del asfalteno. Bajo ciertas condiciones dan lugar a la separación de una fase sólida o semisólida.<sup>[1]</sup>

En este trabajo se desarrollan algunas técnicas para examinar los asfaltenos y mediante la información obtenida se pueden conocer diversas propiedades físicas y químicas de los asfaltenos y sus fracciones y no sólo explicar los comportamientos observados, sino predecir de manera general la reactividad del asfalteno.

En las propiedades físicas se realiza un estudio de isothermas de Langmuir-Blodgett en la superficie aire-agua, también se obtienen monocapas de éstos y se analizan mediante microscopia de fuerza atómica para observar su morfología.

En la parte química, se lleva a cabo un estudio del comportamiento del asfalteno, al introducirle cobre, de tal forma que coordine con los anillos aromáticos de éste.

Estos estudios son importantes porque los asfaltenos son en gran medida los responsables de las propiedades químicas y físicas del crudo y uno de los principales problemas durante la producción, transportación y refinación del crudo. Ciertos asfaltenos forman sedimentos y el proceso de remediación puede ser muy difícil y a veces las técnicas que se aplican son irreversibles y esto implica generalmente el uso de líquidos aromáticos tales como el tolueno y xileno.

En este trabajo se describe la naturaleza del potencial electrostático de los asfaltenos y sus fracciones cerca de la superficie de éstos, mediante la medición del potencial zeta ( $\zeta$ ); esta medición nos da información acerca de la magnitud de repulsión o de la atracción entre las partículas de asfaltenos y sus fracciones, su medida trae por consecuencia el entendimiento detallado de la dispersión de estos materiales; la carga de las partículas puede ser manipulada y controlada ajustando el pH dado que estas partículas contienen



grupos químicos que pueden ionizarse para producir una superficie cargada <sup>[7]</sup>, este potencial es determinado a partir de la velocidad a la cual se mueven las partículas respecto al campo eléctrico.

## ASPECTOS TEÓRICOS

### Composición del petróleo.

El petróleo es el material base de una industria que mueve billones de dólares anualmente<sup>[8]</sup>, es una industria que durante más de 100 años ha procesado crudos y desarrollado numerosos derivados, éste ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones, su descubrimiento creó riqueza, modernidad y nuevos empleos, motivando el crecimiento de las industrias. La vida sin el petróleo no podría ser como la conocemos, del crudo obtenemos gasolina y diesel, lo usamos para generar electricidad y obtener energía calorífica.

Se tiene noticia de que en otro tiempo, los árabes y los hebreos empleaban el petróleo con fines medicinales. En México los antiguos pobladores tenían conocimiento de esta sustancia, pues fue empleada de diversas formas entre las cuales se cuenta la reparación de embarcaciones para la navegación por los ríos haciendo uso de sus propiedades impermeabilizantes.

Las exploraciones petroleras iniciaron hace más de cien años, en 1859, Edwin Drake inició una nueva época cuando encontró petróleo en Pennsylvania a una profundidad de sólo 69 pies, cuando las perforaciones se efectuaban cerca de filtraciones de petróleo las cuales indicaban que el petróleo se encontraba bajo la superficie<sup>[9]</sup>. Hoy en día, se utilizan técnicas sofisticadas, como mediciones sísmicas, de microorganismos e imágenes de satélite. Potentes computadoras asisten a los geólogos para interpretar sus descubrimientos, pero finalmente, sólo la perforadora puede determinar si existe o no petróleo bajo la superficie. Se ha encontrado petróleo en todos los continentes excepto en la Antártida.

En su estado natural se le atribuye un valor mineral, siendo susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos.

El petróleo es una mezcla en la que coexisten en fases sólida, líquida y gas. El conocimiento molecular de un crudo es más bien pobre, sobre todo en lo relativo a sus fracciones pesadas. El petróleo es un líquido viscoso cuya coloración va del ámbar al pardo oscuro, de olor penetrante muy característico y con una densidad que oscila entre 0.80 y 0.95. El problema de la génesis del petróleo ha sido por mucho tiempo un tópico de interés para la investigación, se sabe que tiene una composición química que puede variar según la naturaleza de los yacimientos, aunque consiste básicamente en una mezcla de hidrocarburos resultantes de la descomposición de los detritus de animales y vegetales acuáticos de anteriores épocas geológicas. Parece ser que esta sustancia orgánica al cubrirse paulatinamente de capas sedimentarias, se transformó en hidrocarburos mediante un proceso químico en el que intervinieron bacterias aerobias y anaerobias desprendiéndose compuestos volátiles (oxígeno, nitrógeno y azufre).

Por efecto de la presión cada vez mayor de los sedimentos, el petróleo entró a formar parte de una masa esponjosa llamada roca madre y posteriormente, impregnó rocas y arenas más porosas (calizas, areniscas, dolomías), donde, asociado en general con gases o agua salada se encuentra actualmente.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo. Hay que tener presencia de al menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule:

1. Debe existir una roca permeable de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.



2. La presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.
3. El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.
4. Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.<sup>[10,11]</sup>

El petróleo que se encuentra en estos yacimientos, es también conocido como crudo y es una mezcla compleja de hidrocarburos, con cantidades pequeñas de azufre, oxígeno y nitrógeno, así como varios constituyentes metálicos como Hierro, níquel, vanadio, cobre, cobalto y Aluminio. El número exacto de componentes que existen en un crudo es desconocido. El petróleo Mexicano es materia prima de alta calidad con excepción del crudo maya que está considerado como crudo pesado que da por resultado una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos petroquímicos. En la tabla 1 se presentan los resultados del análisis elemental del crudo maya.

Por otra parte, los petróleos de mejor calidad son el Istmo y el Olmeca presentes en toda la industria nacional e internacional como lo es en : transporte, alimentos, fármacos, fertilizantes, pinturas, textiles, etc. Esto se debe a que están clasificados como livianos (suaves o dulces), por lograrse mayor cantidad de derivados. Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo que tienen las siguientes características:

1. **Istmo.** Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3 % de azufre en peso.
2. **Maya.** Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3 % de azufre en peso.
3. **Olmeca.** Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8 % de azufre en peso



<b>Análisis elemental</b>	<b>Crudo Maya</b>
	<b>% en peso</b>
<b>Carbono</b>	84.7
<b>Hidrógeno</b>	10.4
<b>Nitrógeno</b>	0.4
<b>Sulfuros</b>	3.8

**Tabla I.** Composición del petróleo Maya.

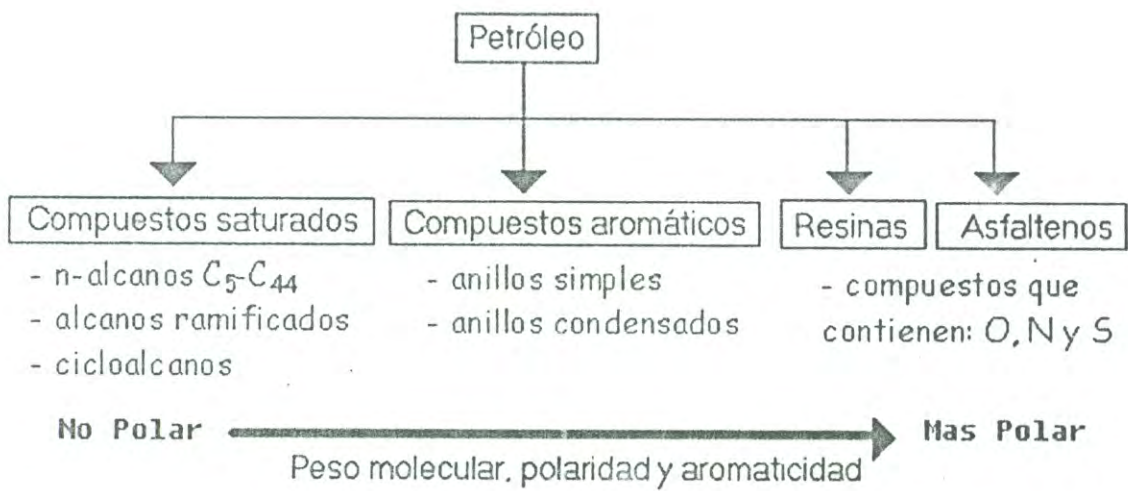
La transformación y aprovechamiento de los recursos naturales contribuye en gran medida al progreso y desarrollo de un país, por consiguiente, el procesamiento del petróleo se ha incrementado a nivel mundial en los últimos años como resultado del crecimiento de la población que demanda mayor cantidad de combustibles, lubricantes y del desarrollo de tecnologías que permiten el procesamiento de los hidrocarburos para la generación de productos de alto valor de origen petroquímico. El diagrama de la figura 1 muestra la estructura productiva en la industria petroquímica.<sup>[12]</sup>

El petróleo puede ser considerado como un material constituido por cuatro fracciones importantes: compuestos saturados, compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos (Figura 2). Éste, a su vez, está formado por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre; La composición media del petróleo es de 85% de carbono, 12% de hidrógeno y 3% que corresponde a oxígeno, azufre y nitrógeno, además de varios elementos metálicos.<sup>[5]</sup>

La composición del petróleo varía dependiendo del lugar donde se han formado, las diferencias entre unos y otros se deben a las distintas proporciones de las diferentes fracciones y a la variación en la concentración de azufre, nitrógeno y metales.

Los compuestos saturados forman un grupo homólogo denominado alcanos o parafinas con una fórmula molecular general  $C_nH_{2n+2}$ . Los primeros cuatro miembros del grupo son gases a presión y temperatura ambiente; los miembros intermedios son líquidos, y los miembros más pesados son semi-sólidos o sólidos. El petróleo contiene una gran variedad de hidrocarburos saturados, y los productos del petróleo como la gasolina, el aceite combustible, los aceites lubricantes y la parafina consisten principalmente en mezclas de estos hidrocarburos que varían de los líquidos más ligeros a los sólidos.





**Figura 2.** Diagrama de la constitución de las cuatro principales fracciones del petróleo.<sup>[13,14]</sup>



La proporción de saturados en un crudo normalmente decrece con incremento del peso molecular de las demás fracciones, así que, los compuestos saturados son generalmente la fracción menos pesada del crudo. <sup>[13,14,15,16]</sup>

Los compuestos aromáticos, se caracterizan por formar sus átomos de carbono una cadena cerrada, constan de enlaces alternados simple y doble, en forma de hexágono. Estos compuestos son clasificados como mono-, di-, y triaromáticos dependiendo del número de anillos aromáticos presentes en la molécula. Es un compuesto polar, con alto peso molecular. <sup>[13,14,15,16]</sup>

Las resinas, son las fracciones formadas por moléculas polares que a menudo contienen heteroátomos tales como el nitrógeno, oxígeno o azufre. Son fracciones solubles en alcanos ligeros tales como el pentano y el heptano e insoluble en líquidos como el propano. Las resinas tienen una estructura similar al asfalteno pero de bajo peso molecular. <sup>[13,14]</sup>

Los asfaltenos son las fracciones del crudo insolubles y que por lo tanto precipitan en alcanos ligeros (pentano, hexano, heptano) y son solubles en tolueno y benceno. Estas fracciones en comparación con otros constituyentes del petróleo, muestran un porcentaje muy elevado de átomos diferentes al carbono (heteroátomos como: oxígeno, azufre y nitrógeno) y de constituyentes organometálicos. <sup>[13,14]</sup>

Por otra parte, la naturaleza molecular de los asfaltenos ha sido sujeta a numerosas investigaciones, debido a la naturaleza compleja de estas fracciones en sí y las pérdidas que pueden llegar a causar la manipulación de fracciones pesadas del petróleo ha sido uno de los aspectos con mayores dificultades en la industria petrolera actual.

## Asfaltenos

J. Boussingault, científico francés,<sup>[13,14,17]</sup> definió el término “asfalteno” en el año de 1837, como el residuo de la destilación del petróleo. Hoy en día, la definición clásica de asfalteno esta basada en las propiedades de solubilidad del petróleo en varios solventes. Son micelas complejas de elevado peso molecular que poseen una alta polaridad respecto a otros compuestos que están presentes en el petróleo<sup>[18]</sup>. Este concepto ha sido extendido a fracciones derivadas de otras fuentes energéticas, tal cómo el carbón. Por lo tanto, existen diferentes términos tales como “asfaltenos derivados del petróleo”, “asfaltenos derivados del alquitrán”, “asfaltenos derivados del asfalto”, entre otros, pero los de especial interés para este trabajo son los asfaltenos derivados del petróleo los cuales son los de mayor importancia económica.

Los asfaltenos son sólidos de color café oscuro o negro y se ha demostrado que los cambios en temperatura, presión y composición en el petróleo, pueden causar la precipitación de asfaltenos. Estos compuestos ocasiona diversos problemas como el bloqueo de tuberías de extracción y transporte de petróleo.

### **Estructura y Tamaño Molecular del Asfalteno**

Los asfaltenos tienen una estructura muy compleja que esta asociada a sistemas poliaromáticos, donde los heteroátomos y metales están fuertemente asociados a éste.

El peso molecular y la estructura de los asfaltenos depende del crudo, por ejemplo los asfaltenos obtenidos a partir de un crudo venezolano tienen composiciones distintas a los asfaltenos obtenidos a partir de un crudo mexicano.

Por otra parte, los asfaltenos están catalogados como compuestos altamente pesados y determinar el peso molecular de éstos es un problema, porque tienen baja solubilidad en líquidos que a menudo se usan para determinar el peso molecular.



Varios investigadores han construido modelos estructurales de los asfaltenos basados en técnicas físicas y químicas. En los métodos físicos incluyen IR, RMN, espectroscopia de masas, rayos X, SEM, Dispersión de rayos X, etc. En los métodos químicos se encuentran la hidrogenación, oxidación, etc.

Se piensa que los asfaltenos son microcoloides suspendidos en el crudo, ( partículas de aproximadamente 3 nm),<sup>[19]</sup> donde cada partícula consiste de una o más hojas aromáticas de monómeros de asfaltenos; las moléculas se mantienen unidas mediante enlaces- $\pi$ , puentes de hidrógeno, y puentes donadores y aceptores de electrones.<sup>[20]</sup>

Los asfaltenos son considerados como un sistema coloidal complejo de hidrocarburos, en el cual es difícil establecer una distinción clara entre la fase continua y la fase dispersa. Las primeras experiencias para describir su estructura, fue desarrollada por Nellensteyn en 1924, cuyo modelo fue mejorado más tarde por Pfeiffer y Saal en 1940, con base en los limitados procedimientos analíticos disponibles en aquellos años. Se cree que los asfaltenos mantienen esta estructura en solución con grupos alifáticos y nafténicos en algunas cantidades presentes en el crudo. Esta estructura puede ser responsable del comportamiento de propiedades micelares observadas en el asfalteno.<sup>[21]</sup>

Algunos modelos de estas estructuras fueron propuestos por Fleischmann en 1989 y Weitz en 1984, donde ellos tratan de explicar la estructura coloidal de estos agregados a mayor detalle, para poder clarificar la relación de éstos cuando se encuentran en el crudo y también la floculación de los asfaltenos cuando son agregados a solventes.<sup>[22]</sup>

La adición de heptano, induce un proceso de agregación entre las partículas de los asfaltenos, incrementando la cantidad de separación de los asfaltenos del crudo.<sup>[23]</sup> Una clave para entender la agregación coloidal, es observar la energía de interacción entre dos

partículas cuando éstas se acercan, en la cual se divide la parte atractiva y repulsiva, comportándose como una barrera.

La adición de un alcano ligero (n-heptano) al petróleo induce el crecimiento de agregados de asfaltenos debido a la compactación de sus estructuras internas a razón de 2.5nm a 1  $\mu\text{m}$ .<sup>[3]</sup>

La características estructurales de los asfaltenos han sido ampliamente estudiadas. Los últimos años, los investigadores se han abocado a identificar diversas estructuras de éstos. Los métodos espectroscópicos generalmente han dado información acerca de los grupos funcionales que están presentes en el asfalteno. Speight, Yen y Suzuki, proponen una estructura molecular basada en oligómeros, anillos aromáticos condensados y alrededor de 10 anillos conectados por uniones sulfúricas o de alquilos.<sup>[24]</sup> En promedio una molécula de asfalteno contiene de 40 a 70 anillos aromáticos e incorpora diversos heteroátomos tales como el azufre, nitrógeno y oxígeno.

Algunos autores comentan que no existe una descripción exacta de la estructura química de este material<sup>[4]</sup>, no obstante coinciden en representarlos como hidrocarburos de elevado peso molecular presentes en el crudo, reportando valores de  $6 \times 10^2$  a  $3 \times 10^5$  y de  $1 \times 10^3$  a  $2 \times 10^6$ . La composición elemental de éstos compuestos esta basada principalmente de carbonos e hidrógenos, seguidos de azufre y nitrógeno, encontrándose en menor proporción Níquel y Vanadio.<sup>[25,26]</sup>

En la tabla 2 se pueden observar algunos parámetros estructurales de los asfaltenos obtenidos del crudo Maya y del crudo Istmo. Una de las representaciones de los asfaltenos fue propuesta por Yen en el año de 1974<sup>[27]</sup>, Yen sugiere pesos moleculares de los asfaltenos de  $1 \times 10^3$  a  $5 \times 10^3$ , con una formula molecular  $(\text{C}_{79}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{S}_2\text{O})_3$ , su estruc-



Parámetro	Símbolo	Asfalteno crudo Maya	Asfalteno Istmo Crudo
Número de carbonos	<b>C</b>	295	155
Número de hidrógenos	<b>H</b>	327	171
Número de azufres	<b>S</b>	6	2
Número de nitrógenos	<b>N</b>	4	2
Número de oxígenos	<b>O</b>	6	2
Relación C/H		0.9	0.9
Factor de aromaticidad	<b>fa</b>	0.5	0.5
Grado de sustitución del sistema aromático	$\sigma$	0.6	0.5
Número de carbonos aromáticos	<b>C<sub>A</sub></b>	149	78
Número de carbonos nafténicos	<b>C<sub>N</sub></b>	90	45
Número de carbonos alquílicos	<b>Calq.</b>	56	31
Total de carbónos saturados	<b>C<sub>S</sub></b>	146	76
Número total de anillos	<b>R</b>	59	30
Número de anillos aromáticos	<b>R<sub>A</sub></b>	37	19
Número de anillos nafténicos	<b>R<sub>N</sub></b>	22	11
Átomos de carbono aromáticos sustituidos	<b>C<sub>1s</sub></b>	43	23
Átomos de carbono aromáticos que pueden ser sustituidos	<b>C<sub>1</sub></b>	77	42
Longitud de las cadenas alquílicas	<b>L</b>	3	3

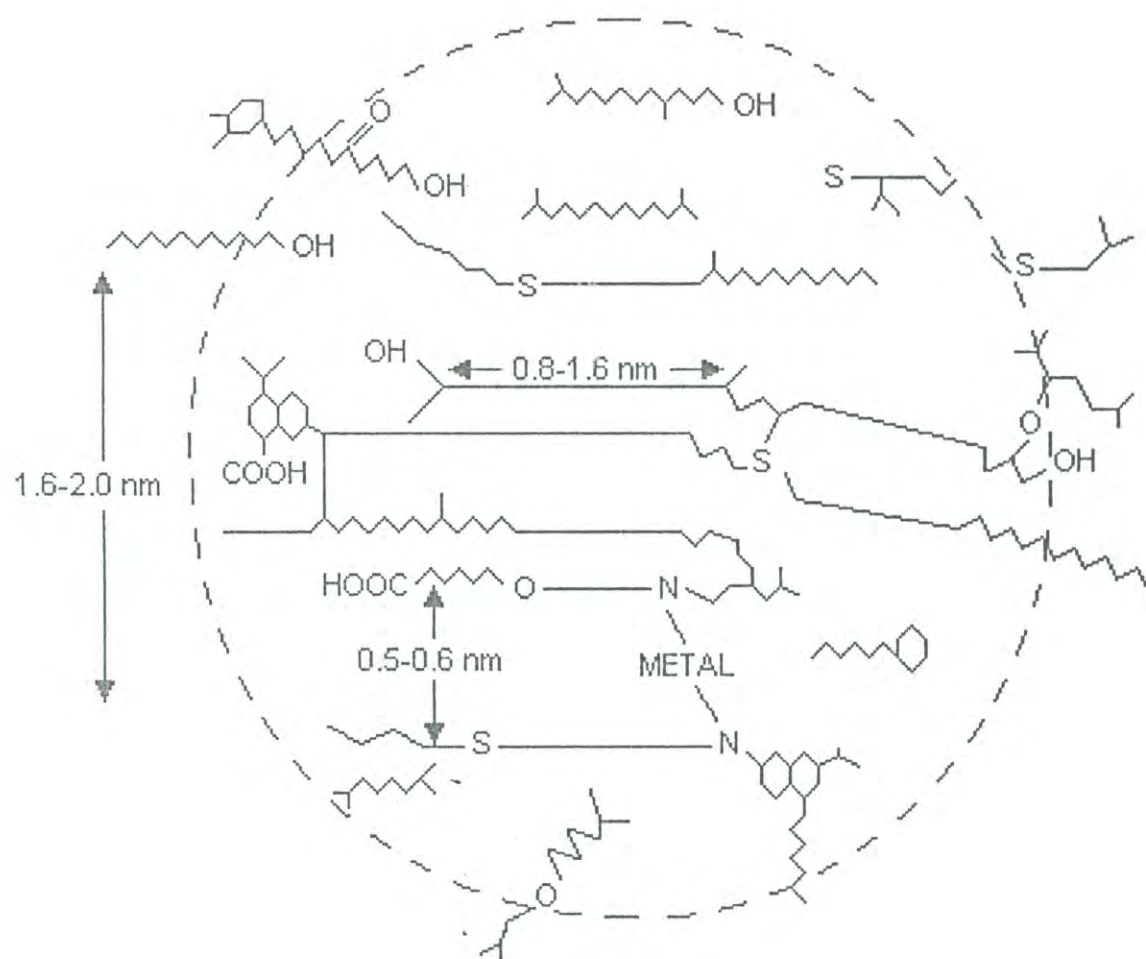
**Tabla 2.** Parámetros de asfaltenos obtenidos a partir de crudos mexicanos.

tura molecular se muestra en la figura 3. Esta estructura esta formada por varios planos apilados de anillos condensados, cinco de estos anillos contienen desde 8 hasta 16 anillos condensados colocados a una distancia de  $3.5\text{\AA} - 3.7\text{\AA}$ , y unidos por sistemas de cadenas de sulfuro, éter y alifáticos y anillos nafténicos. Las hojas condensadas pueden contener oxígeno, azufre y nitrógeno los cuales pueden actuar como radicales libres para los puntos de anclaje de metales como el níquel, vanadio y hierro; según Yen los asfaltenos tendrían un diámetro de 8 a 16 Å y una altura de 16 a 20 Å. Por otra parte, Speight y Moschopedis<sup>[28]</sup>, sugieren un modelo donde los asfaltenos están representados como sistemas de 6 o más estructuras aromáticas condensadas. Comparado al modelo de Strausz y Murginch<sup>[29]</sup> las estructuras de Speight y Moschopedis difieren significativamente en un factor muy importante, en lugar de la propuesta de que los asfaltenos se representen como un sistema de numerosas estructuras heterocíclicas y aromáticas, ellos proponen pequeñas unidades de este tipo, con una baja condensación y enlaces por cadenas alifáticas, con una variación en la longitud de 4 o más átomos de carbono, y estas son enlazadas a carbonos aromáticos, principalmente incluidos en anillos aromáticos.

Los átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno están incorporados en la estructura de los asfaltenos como constituyentes internos. En la figura 4 se pueden observar las diferencias del modelo de Speight-Moschopedis y de Strausz-Murginch.

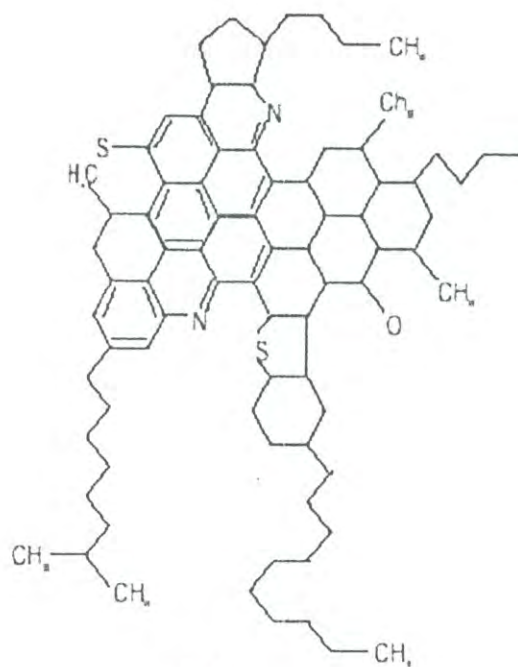
Existen otros modelos generalizados acerca de las estructuras de los asfaltenos que consisten en pequeños sistemas polinucleares presentando un alto grado de aromaticidad propuestos por Behar y Vandenbroucke que se muestran en la figura 5.

Por otra parte, tomando en cuenta estudios de análisis y espectroscopia, Gawrys<sup>[30]</sup>, propone una estructura de los asfaltenos con una fórmula molecular  $C_{84}H_{98}N_2S_2O_3$ , y con un peso molecular de 1248 uma, como se muestra en la figura 6.

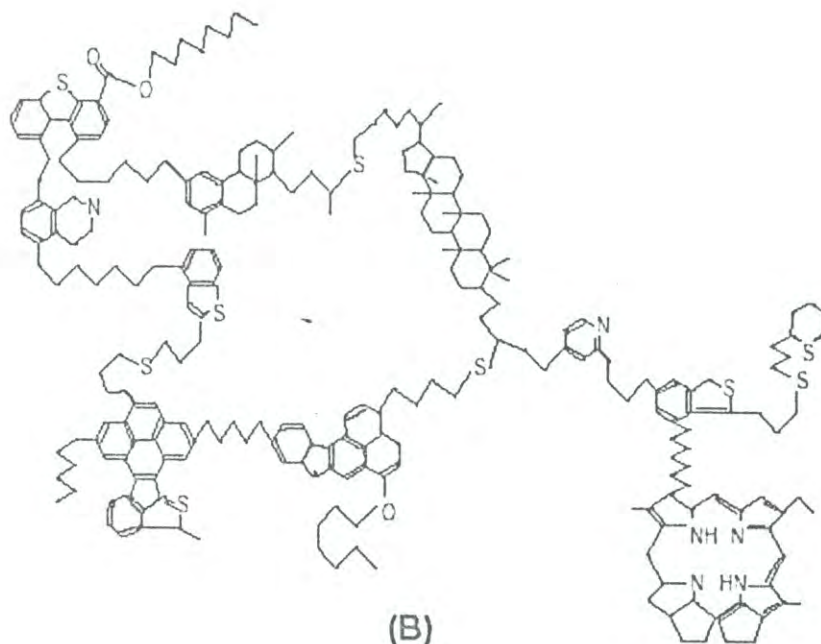


**Figura 3.-** Estructura molecular de los asfaltenos propuesta por Yen. Las líneas en Zig-Zag representan hojas saturadas o anillos nafténicos; las líneas rectas representan el borde de las hojas planas de anillos aromáticos condensados.





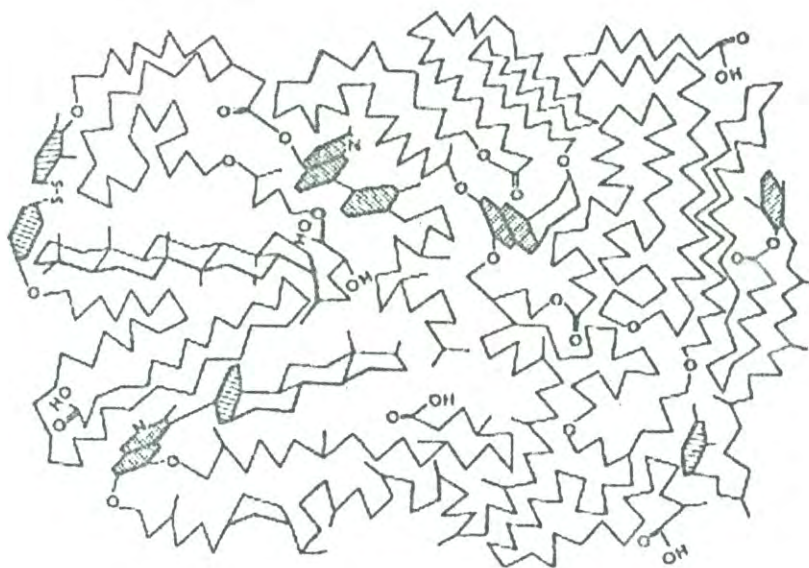
(A)



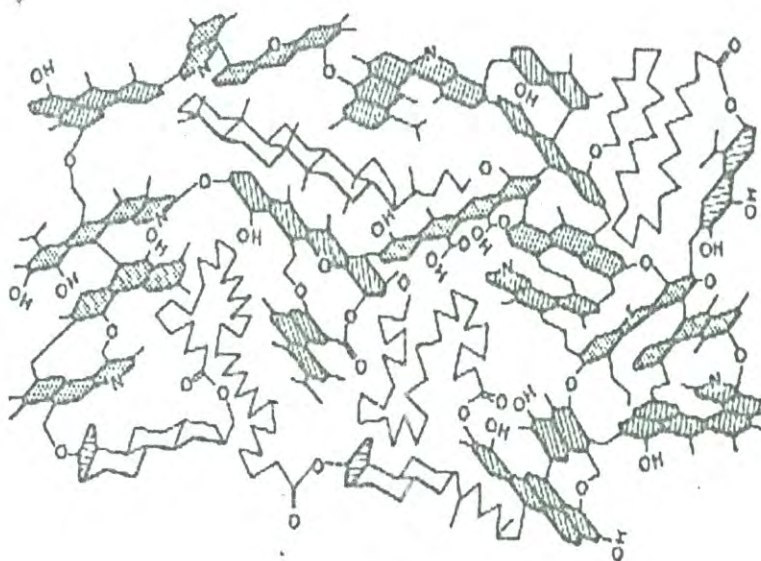
(B)

Figura 4.- Estructura molecular del asfalto, propuestas por (A) Speight-Moschopedis. (B) Strausz-Murginich.





(A)



(B)

Figura 5. Modelos de estructuras de asfaltenos propuestos por (A) Behar y (B) Vandenbroucke.

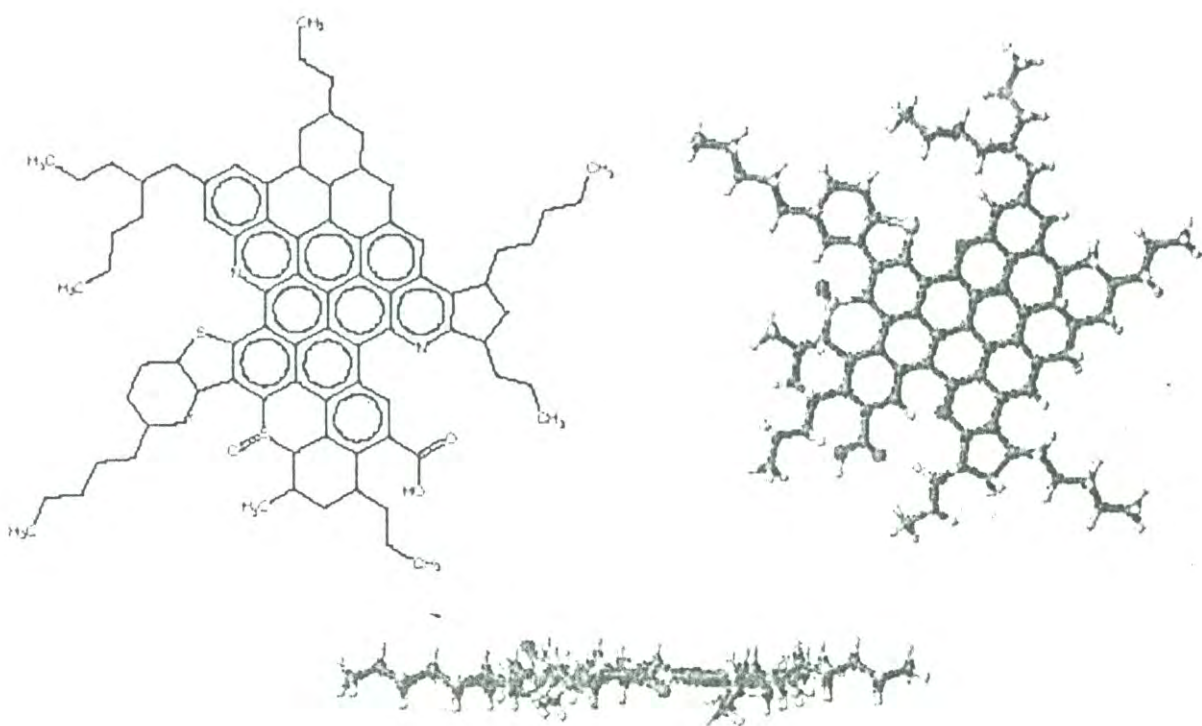


Figura 6. Estructura molecular del asfalto en 2D y 3D.

El Instituto Mexicano del Petróleo, propone una estructura de los asfaltenos obtenidos a partir de un crudo Maya como se muestra en la figura 7.

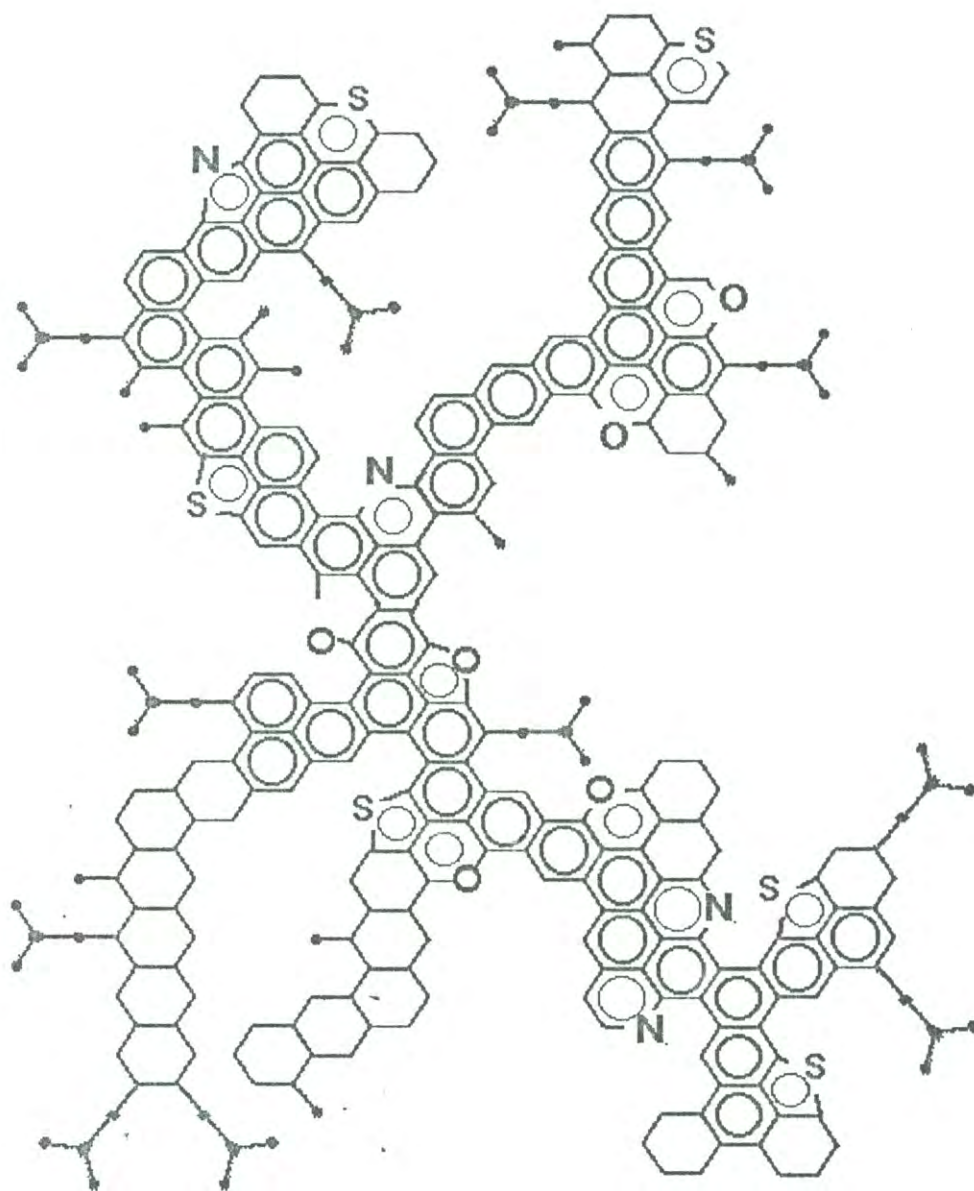


Figura 7. Estructura molecular del asfalteno obtenido a partir de un crudo Maya propuesto por Altamirano et al (Boletín IMP, 1986)



## Problemas Causados por los Asfaltenos

La manipulación de los asfaltenos ha sido uno de los aspectos con mayores dificultades en la industria petrolera actual, debido a la naturaleza compleja de estas fracciones en sí y a las pérdidas que pueden llegar a causar a lo largo de toda la cadena de valor. Los asfaltenos ocasionan diversos problemas como el bloqueo de tuberías de extracción y transporte de crudo, reducción de su aprovechamiento económico y contaminación de los ecosistemas.

En los tanques y los conductos de combustible se generan sedimentos que se separan del crudo, lo cual provoca la formación de grumos de asfaltenos que finalmente se asientan. Con respecto a la extracción, León y Nalwaya<sup>[22, 31]</sup>, mencionan que los asfaltenos tienen la capacidad de bloquear los espacios porosos de los depósitos provocando una reducción en la permeabilidad y disminución del flujo del crudo. También, determinaron que cuando se transporta petróleo a través de pipas y equipo metálico, estos compuestos pueden en condiciones ácidas ser precipitados por la presencia de iones de hierro, combinados en condiciones ácidas, provocando la formación de un sólido conocido como “lodo asfáltico”, el cual se deposita en conductos bloqueando el libre flujo del crudo.

## Propiedades Estructurales

### **Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier**

La espectroscopia infrarroja (IR), es una técnica fundamentada en el análisis de las vibraciones moleculares. El principio de esta técnica se basa en entender el movimiento armónico simple. El análisis espectral por medio del infrarrojo revela la estructura de los átomos y la distancia que media entre ellos.

Imagine dos esferas, o masas, conectadas por medio de un resorte, una vez puestas en movimiento, las esferas comienzan a oscilar o vibrar a lo largo del resorte a una frecuencia que dependerá de las masas de las esferas y de la rigidez del resorte. Una esfera de masa pequeña se moverá con mayor facilidad que otra de masa mayor, por lo tanto, las masas más pequeñas oscilan a mayor frecuencia que las masas más grandes. Un resorte sumamente rígido es difícilmente deformable y rápidamente retorna a su forma original cuando se deja de aplicar la fuerza deformante. Por otro lado, un resorte débil se deforma fácilmente y demora mucho tiempo en volver a su forma original, de ahí que un resorte más rígido oscilará a mayor frecuencia que uno débil. Este modelo de esfera-resorte puede ser utilizado en moléculas donde los átomos juegan el papel de esferas y los enlaces representan los resortes. Cada átomo tiene una masa diferente y los enlaces simples, dobles o triples poseen distinta rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia armónica característica.<sup>[32]</sup>

Cuando un objeto vibra a una cierta frecuencia y encuentra otra vibración de exactamente la misma frecuencia, el oscilador absorberá esa energía. A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en vigorosa vibración. La frecuencia



de estas moléculas en vibración coinciden con la región del infrarrojo, de modo que si irradiamos una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esto significa que los resortes se estirarán más que antes de absorber la luz. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y a una computadora que analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas.<sup>[32]</sup>

Antes, sólo era posible obtener buena información irradiando la molécula con una sola frecuencia IR por vez. Esto llevaba mucho tiempo porque existe una gran cantidad de frecuencias y debían realizarse muchos barridos para obtener un buen espectro. Pero ahora utilizando el algoritmo de la Transformada de Fourier, puede irradiarse una molécula con cada frecuencia de luz IR a la vez y así poder obtener un espectro perfecto en sólo cuestión de minutos. Casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistemas de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo.

La espectroscopia IR es una técnica analítica sumamente simple, sólo se necesita disponer del material a analizar de algún modo tal que pueda ser introducido en el espectrómetro infrarrojo. Esto se logra generalmente extendiendo una película sobre un disco de cloruro de sodio o pulverizando el material con bromuro de potasio (KBr) y haciendo luego una pastilla compacta. Se emplean estas sales porque son invisibles a la radiación IR.



Los espectros son a menudo complicados y rara vez se puede asignar cada banda de una molécula a grupos específicos. Únicamente en las moléculas más simples se pueden asignar todas las bandas con movimientos atómicos específicos. Sin embargo, un conocimiento incompleto de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopia infrarroja, en combinación con la espectroscopia de masas y con la resonancia magnética nuclear, forma la base del análisis químico orgánico cualitativo contemporáneo: la identificación de la estructura molecular de compuestos y mezclas desconocidas. En la figura 8 podemos observar el diagrama de los componentes principales de un instrumento FT-IR.<sup>[32]</sup>

### **Microscopia Electrónica de Barrido**

La Microscopia Electrónica de Barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

El primer microscopio electrónico de barrido fue construido por el físico alemán Manfred Von Ardenne en 1938 y se distribuyó comercialmente en el año de 1965 por la compañía británica Cambridge Instruments.

Con este aparato se forma la imagen con los detalles más profundos de la superficie de la muestra, ya que su profundidad de foco es mucho mayor que la del microscopio óptico. Este microscopio es útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de una muestra. A pesar de las similitudes entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico, se considera que el microscopio electrónico es el mejor adaptado para el estu-

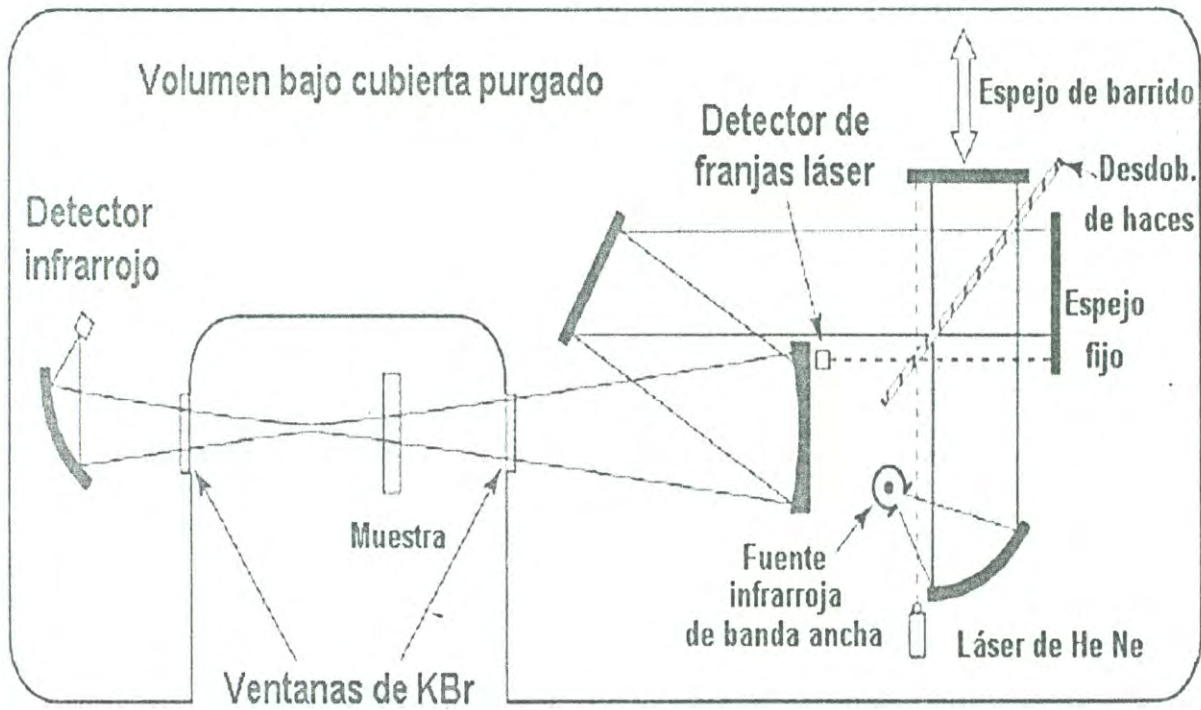


Figura 8.- Diagrama de las componentes principales de un instrumento FT-IR

dio de la morfología de superficies y a diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 ángstroms (1 ángstrom es  $1 \times 10^{-10}$  metros) y la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 ángstroms<sup>[33]</sup>. La imagen entregada por el microscopio electrónico se genera por la interacción de un haz de electrones que “barre” un área determinada sobre la superficie de la muestra; encontramos diferencias fundamentales que hay que mencionar y las cuales nos permitirán darnos una idea sobre el diseño del microscopio electrónico, estas diferencias son:

1. Las lentes del microscopio óptico son de vidrio mientras que en el microscopio electrónico de barrido son bobinas. El movimiento de las partículas cargadas en el centro de esas bobinas, es tal que son enfocadas en el plano.
2. En el microscopio electrónico el enfoque y la amplificación se realizan al variar la corriente de las bobinas.

Este aparato consiste de un cañón de electrones que es su fuente de iluminación, lentes condensadas, bobinas de barrido, detectores de electrones y rayos X. El microscopio electrónico de barrido se basa en un haz de electrones de alta velocidad y campos electromagnéticos que, en vez de lentes utiliza electrones para iluminar un objeto, y dado que estos tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

La trayectoria del haz de electrones pasa por una serie de lentes electromagnéticas que lo desmagnifican y focalizan, de modo que cuando el haz finalmente incide sobre la muestra tiene, un diámetro de diez centímetros.



Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización de la estructura química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersos, secundarios, Auger, transmitidos y rayos X característicos como se muestran en la figura 9<sup>[33]</sup>.

Los más importantes para este trabajo de investigación son los electrones retrodispersos, secundarios y rayos X característicos que se definen como sigue:

Los electrones retrodispersos o primarios, son los electrones del haz primario que rebotan en la muestra y dan información acerca del número atómico medio de la zona bombardeada, permitiendo distinguir fases de un material de diferente composición química.

Los electrones secundarios, son los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario. Los electrones secundarios proporcionan información acerca de la topografía superficial de la muestra y es la señal con la que comúnmente se obtiene una imagen de la muestra.

Los rayos X característicos generados como consecuencia de los electrones bombardeados proporcionan información química elemental de la zona de la muestra de la que proceden, con esta señal se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra<sup>[33]</sup>.

### **Espectroscopia de Absorción Atómica**

La Espectroscopia de Absorción Atómica es una técnica de análisis instrumental capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en el

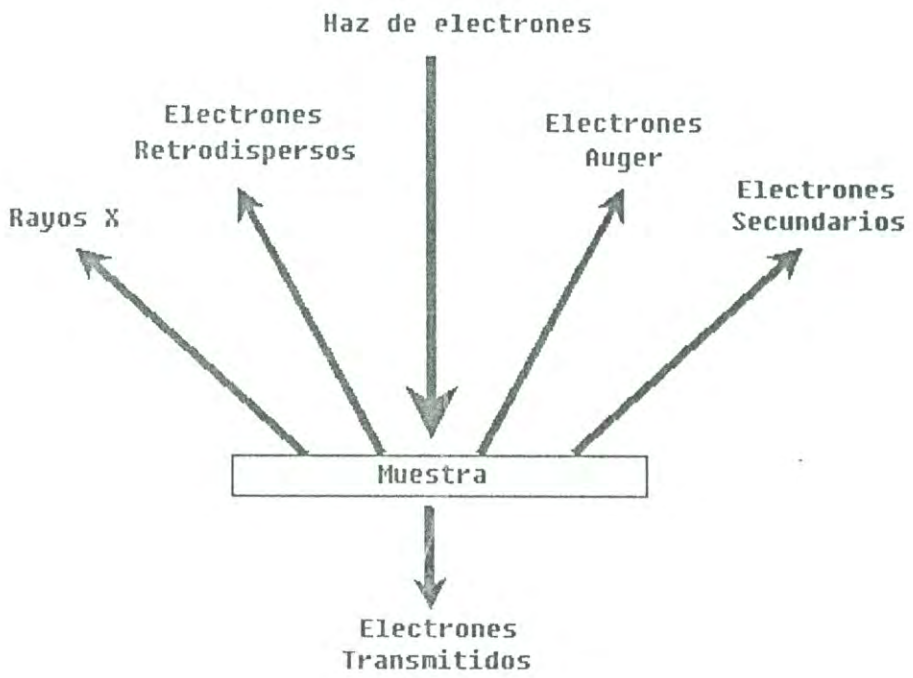


Figura 9.- Mecanismos de contraste comúnmente utilizados

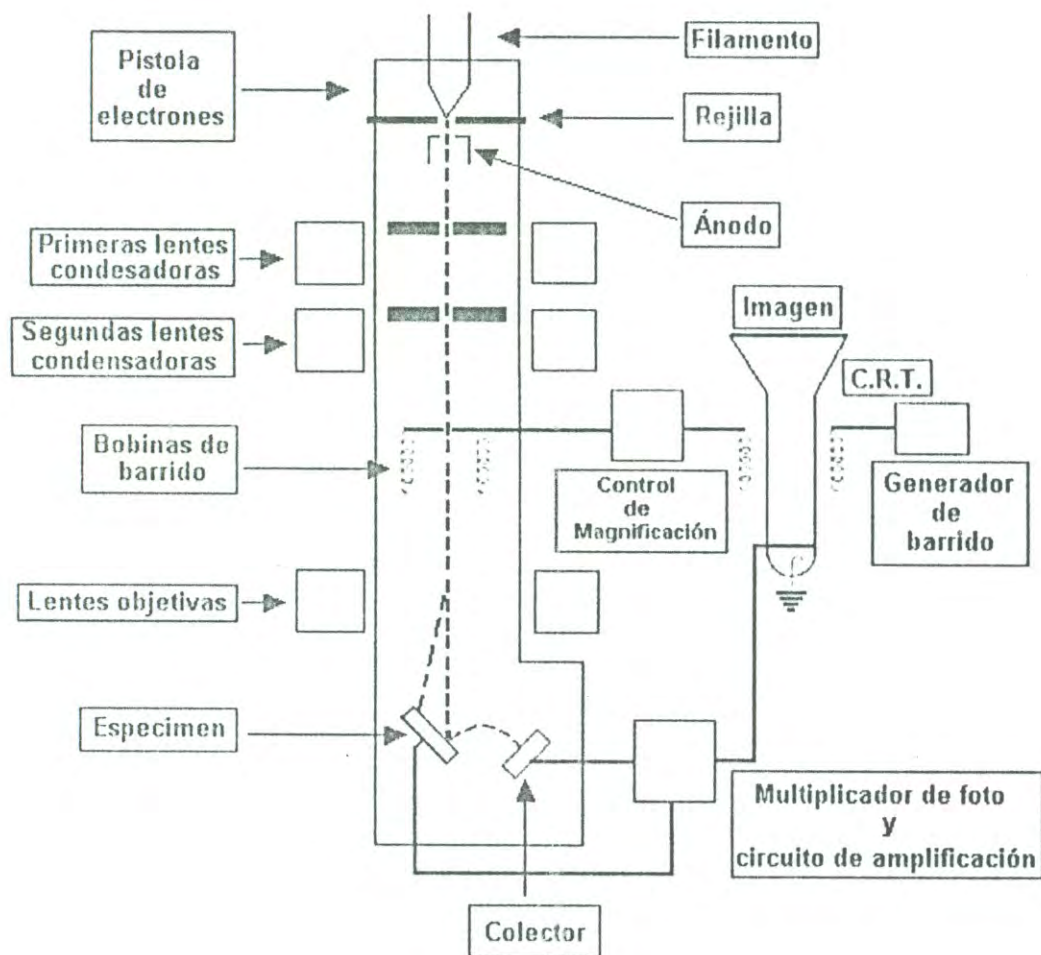


Figura 10.- Diagrama a bloques de un Microscopio Electrónico de Barrido.



sistema periódico. Esta técnica se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas.

Este método consiste en la medición de las especies atómicas a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados.

La técnica de atomización más usada es la de Absorción Atómica con flama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire de acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Otra técnica de atomización es la electrotérmica, que utiliza el horno de grafito como accesorio. El método consiste en colocar la muestra diluida dentro de un tubo de grafito, que luego es calentado con una resistencia eléctrica pasando por distintos intervalos de temperatura para secar, calcinar y finalmente atomizar la muestra en el rango 2200-2700 °C.

En las dos técnicas antes mencionadas de Absorción Atómica se produce la absorción de energía de longitud de onda adecuada y una cuantificación similar por el sistema óptico y electrónico del espectrofómeto al que se encuentra adosado el accesorio correspondiente, o sea nebulizador / quemador en llama, horno de grafito ó generador de hidruros / vapor frío. Todas las metodologías citadas son muy versátiles, permitiendo abordar campos analíticos en áreas como química clínica, toxicología, medio ambiente, metalurgia e industria farmacéutica<sup>[32]</sup>

La espectroscopia de absorción atómica, es intrínsecamente un método de determinación elemental, estos instrumentos están diseñados para determinar los elementos de la tabla periódica que se muestra en la figura 11. Por otro lado, no existen problemas con la interferencia espectral de otras líneas atómicas o iónicas. Generalmente es posible encontrar una línea atómica que esté relativamente libre de solapamientos. Las longitudes de onda más utilizadas para cada elemento se muestran en la figura 11. La precisión de las medidas de absorción atómica depende menos de la temperatura de atomización que de la espectrometría de emisión. En el análisis de absorción, cuando se aspiran las muestras en disolución, es posible obtener precisiones superiores al  $\pm 1\%$ . Un posible problema es que la absorción es lineal con respecto a la concentración del analito a niveles superiores en sólo unas veinte veces el intervalo de concentración.

En la espectrometría atómica analítica todos los átomos se han liberado de la influencia de la matriz que los rodea. Lo que significa que los átomos del analito no están químicamente enlazados a ningún otro tipo de átomos, por lo tanto, todas las partículas y las moléculas tiene que permanecer disociados. El término correcto es atomización. Por otra parte, la matriz de la muestra deberá quedar totalmente destruida<sup>[32]</sup>.

Las cuatro partes más importantes de un espectrómetro de absorción son: la fuente de radiación, el atomizador, el monocromador y el transductor- detector. Partes singulares de los espectrómetros de absorción atómica son la fuente de luz y los sistemas para compensar la absorción de fondo. Las principales partes de un espectrómetro de absorción atómica se muestran en la figura 12<sup>[32]</sup>.



H										He								
670.8 <b>Li</b>	234.9 <b>Be</b>											249.7 <b>B</b>						Ne
670.8	234.9											518.0*	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>		
589.0 <b>Na</b>	285.2 <b>Mg</b>											396.2 <b>Al</b>	251.6 <b>Si</b>	NA <b>P</b>	NA <b>S</b>		<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
589.0	285.2											396.2	251.6	526.0*	392.0			
766.5 <b>K</b>	422.7 <b>Ca</b>	391.2 <b>Sc</b>	364.3 <b>Ti</b>	318.4 <b>V</b>	357.9 <b>Cr</b>	279.5 <b>Mn</b>	248.3 <b>Fe</b>	240.7 <b>Co</b>	232.0 <b>Ni</b>	324.7 <b>Cu</b>	213.9 <b>Zn</b>	287.4 <b>Ga</b>	265.2 <b>Ge</b>	193.7 <b>As</b>	196.0 <b>Se</b>		<b>Br</b>	<b>Kr</b>
766.5	422.7	402.4	399.8	437.9	425.4	403.1	372.0	345.4	352.5	324.7	481.1	417.2	265.2	193.7	NA			
780.0 <b>Rb</b>	460.7 <b>Sr</b>	410.2 <b>Y</b>	360.1 <b>Zr</b>	405.9 <b>Nb</b>	313.3 <b>Mo</b>	<b>Tc</b>	349.9 <b>Ru</b>	343.5 <b>Rh</b>	274.6 <b>Pd</b>	328.1 <b>Ag</b>	228.8 <b>Cd</b>	303.9 <b>In</b>	224.6 <b>Sn</b>	217.6 <b>Sb</b>	214.3 <b>Te</b>		<b>I</b>	<b>Xe</b>
780.0	460.7	597.2*	360.1	405.9	390.3		372.8	343.5	363.5	328.1	326.1	451.1	284.0	252.8	238.3			
852.1 <b>Cs</b>	553.8 <b>Ba</b>	550.1 <b>La</b>	307.3 <b>Hf</b>	271.5 <b>Ta</b>	400.9 <b>W</b>	346.0 <b>Re</b>	305.9 <b>Os</b>	284.9 <b>Ir</b>	265.9 <b>Pt</b>	242.8 <b>Au</b>	253.7 <b>Hg</b>	276.5 <b>Tl</b>	217.0 <b>Pb</b>	233.1 <b>Bi</b>		<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>
852.1	553.8	441.8*	531.2	474.0	400.9	346.0	442.0	550.0*	265.9	267.6	253.7	535.1	405.8	223.1				
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>	<b>Ac</b>																
			NA <b>Ce</b>	495.1 <b>Pr</b>	463.4 <b>Nd</b>	<b>Pm</b>	429.7 <b>Sm</b>	439.4 <b>Eu</b>	368.4 <b>Gd</b>	432.7 <b>Tb</b>	431.2 <b>Dy</b>	410.4 <b>Ho</b>	400.8 <b>Er</b>	371.8 <b>Tm</b>	395.8 <b>Yb</b>	331.2 <b>Lu</b>		
			494.0	495.1	492.5		476.0	466.2	622.0	534.0*	494.6	410.4	400.8	371.8	395.8*	451.9		
			NA <b>Th</b>	<b>Pa</b>	358.5 <b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lw</b>		
			492.0		544.8													

Longitud de onda en la absorción atómica, nm

Muestra

357.9

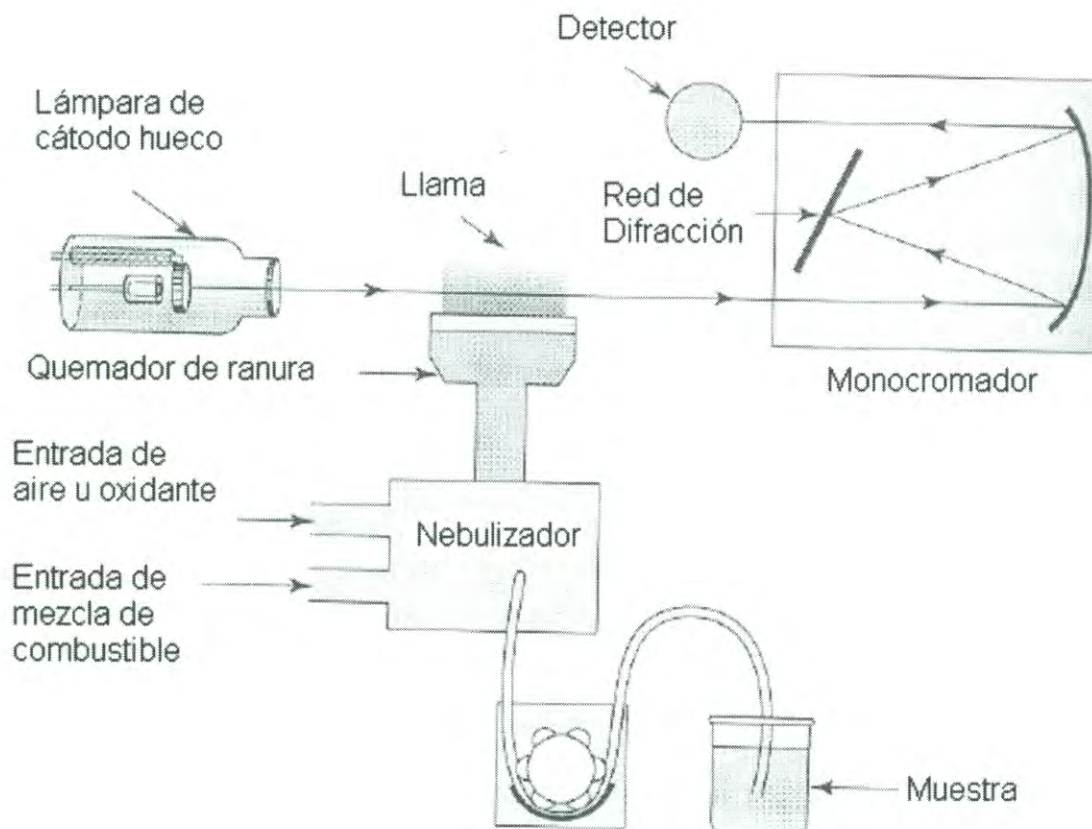
Longitud de onda en la emisión atómica, nm

425.4

Possibilidad de determinarse por activación neutrónica

Figura 11. Tabla periódica de longitudes de onda para la espectrometría absorción atómica.





**Figura 12.** Despiece general de un espectrómetro de absorción atómica de rayo único.

## Microscopio de Fuerza Atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), es un instrumento mecano-óptico capaz de “barrer” la superficie de una muestra utilizando un microsensar que permite una observación con gran ampliación en forma tridimensional. Esto se hace a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de una aguda punta de cristal de forma piramidal, usualmente dura y sensible llamada cantilever, la longitud de éste es de  $200\mu\text{m}$ <sup>[34,35,36]</sup>.

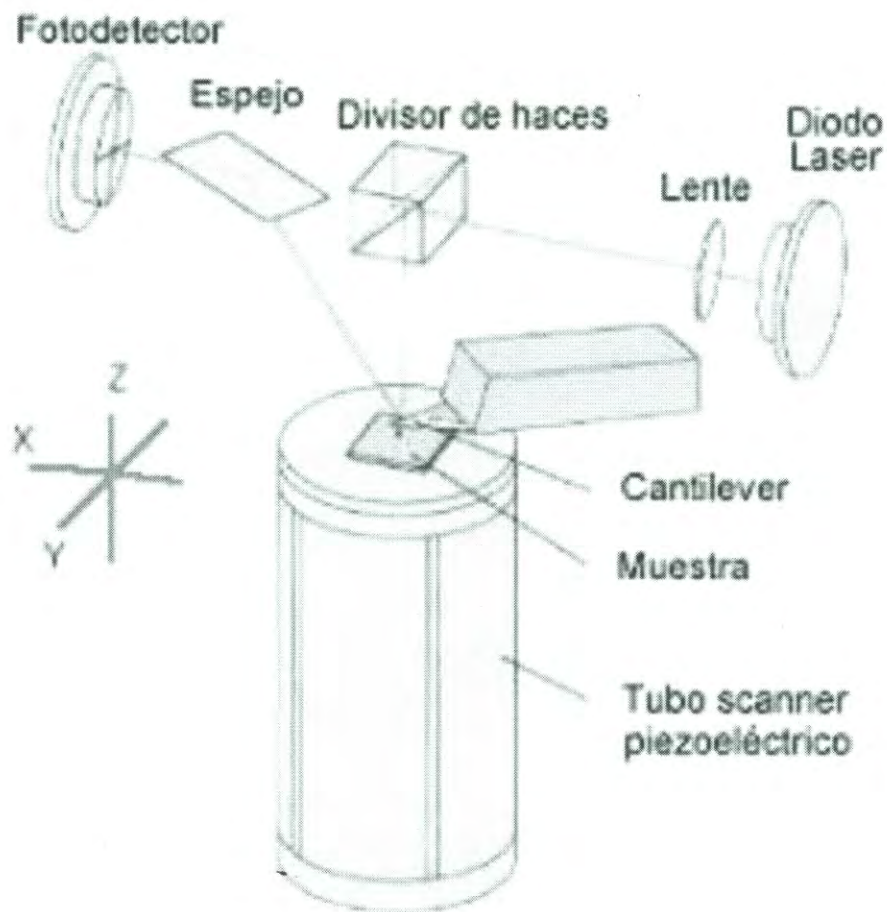
Cuando el cantilever está muy próximo a la muestra, la fuerza atómica es detectada a través de la torsión de éste y la dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever, cambia con la torsión del mismo.

La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación muy grande. La Figura 13 nos muestra el despiece general de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

Una de las ventajas del microscopio de fuerza atómica es que provee un contraste topográfico extraordinario directamente de las mediciones a presión atmosférica debido a que la resolución en las tres dimensiones es inferior a 1 nm. En muchos de los casos es un complemento ideal para un microscopio electrónico de barrido.

Existen cuatro modos de trabajo posibles en el microscopio de fuerza atómica que son los siguientes:

1. Modo de contacto.
2. Modo de altura constante.
3. Modo sin contacto.
4. Modo dinámico.



**Figura 13.** Despiece general de un microscopio de fuerza atómica.



**1.- Modo de contacto:** Modo donde la señal proveída mantiene constante la fuerza de repulsión entre el cantilever y la muestra durante el barrido. Este es el modo más común de barrido.

**2.-Modo de altura constante:** En este modo de barrido la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantilever. En este modo es posible barrer a alta velocidad.

**3.-Modo sin contacto:** En este modo de barrido la atracción entre la muestra y el cantilever que vibra cerca de la frecuencia de resonancia permanece constante. De la intensidad de la señal se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra

**4.-Modo dinámico:** En este modo el sensor vibra próximo a la frecuencia de resonancia. En esta situación, la amplitud varía cuando el sensor se aproxima a la muestra. Este modo utiliza este fenómeno para operar a una amplitud constante, logrando el desplazamiento de la dirección Z de la muestra <sup>[34,35,36]</sup>.

Los distintos modos de trabajo en el microscopio de fuerza atómica se pueden observar en la figura 14.



**Figura 14.** Modos de trabajo posible en AFM. a) Modo de contacto, b) Modo de altura constante, c) Modo sin contacto, d) Modo dinámico.

## Propiedades Eléctricas

### Potencial Zeta

El potencial Zeta es una medida que se utiliza para observar la estabilidad de una partícula, indicando el potencial que se requiere para penetrar y desestabilizar la capa de iones circundante de ésta. Por lo tanto, el potencial Zeta es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a una partícula. Para visualizar la atmósfera iónica, se usa el modelo de la doble capa en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión.

Es posible entender este modelo analizando la secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide cargado negativamente, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente separados. Existen dos maneras de visualizar la doble capa como se muestra en la figura 15. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide, la derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado<sup>[37]</sup>.

La atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una capa rígida adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern.

Otros iones positivos son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contraiones, estos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.



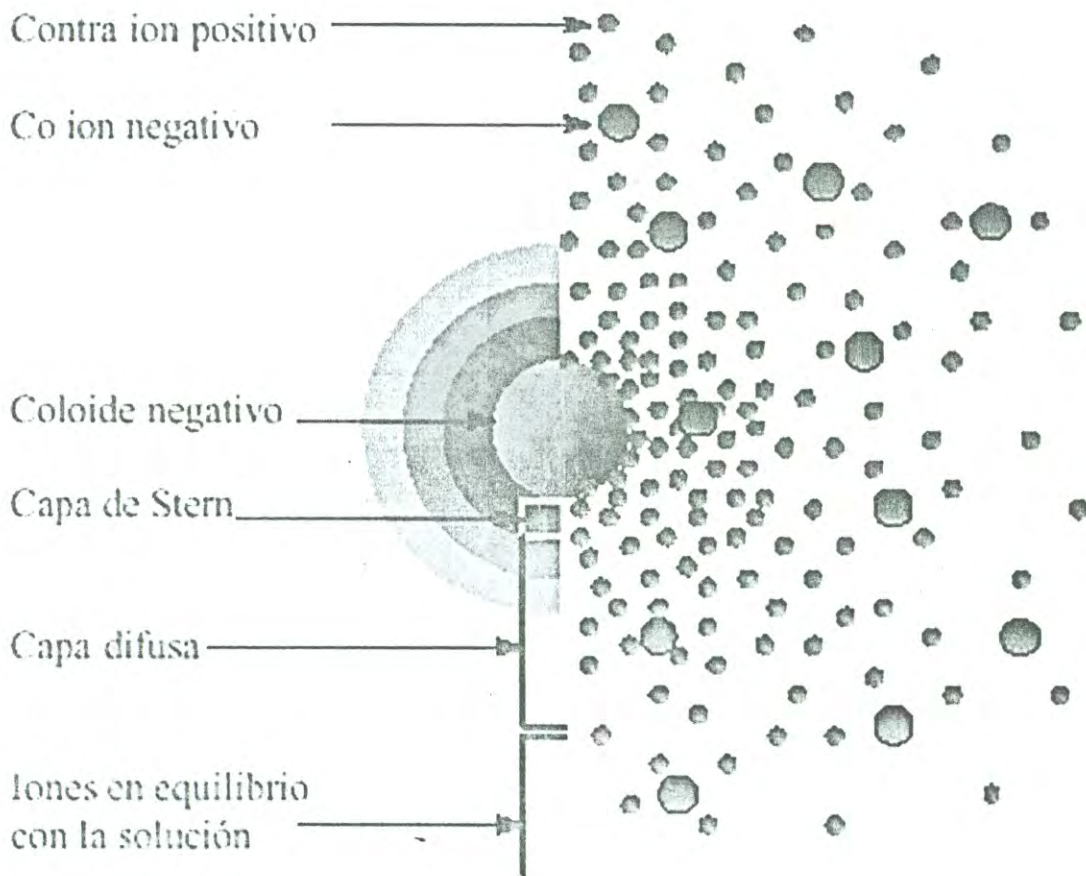


Figura 15.- Capa difusa (Coagulación y Floculación, Zeta-Meter).

Por otro lado, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados coiones porque tienen la misma carga que el coloide. La concentración de los coiones se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución. La variación de la densidad de iones en la capa difusa se muestra en la figura 16.

La primera figura muestra la variación en la concentración de iones positivos y negativos con la distancia de un coloide negativo la segunda figura muestra el efecto neto, esto es, la diferencia en la densidad de carga positiva y negativa.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico. Este tiene su valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

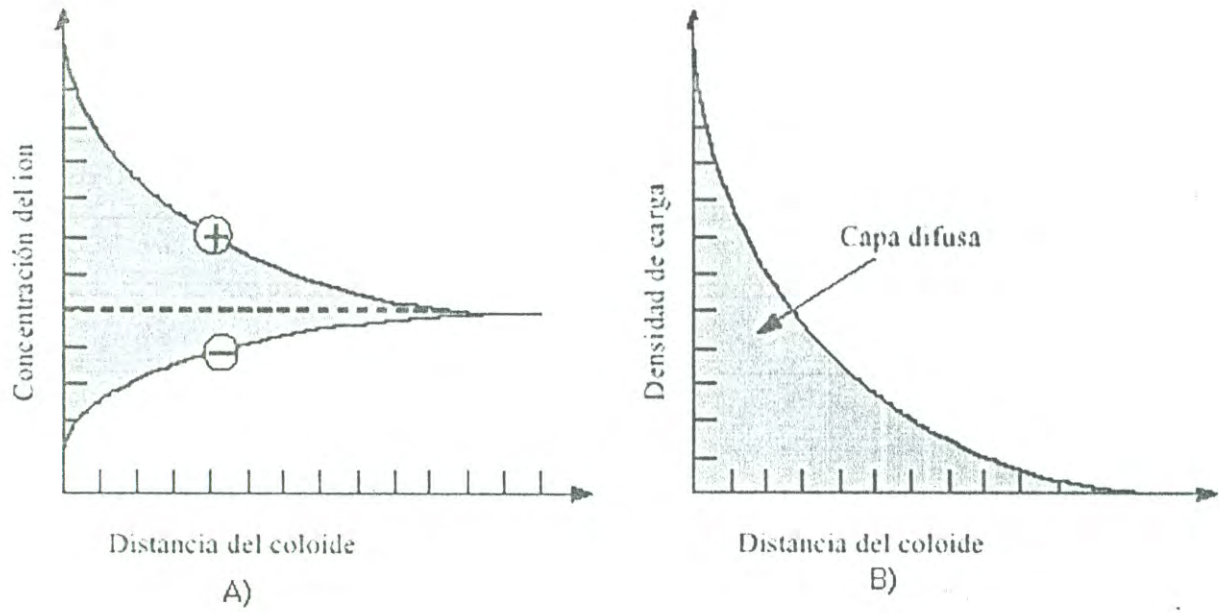


Figura 16.- A) Variación en la concentración de iones, B) Variación en la densidad de carga.



Un punto de particular interés es el potencial donde se une la capa difusa y la de Stern conocido como potencial zeta. Este valor puede determinarse de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. La relación entre el potencial zeta y el potencial de superficie depende del nivel de iones en la solución. Así, en el agua, la doble capa hace que el potencial zeta sea una buena aproximación del potencial de superficie. En la figura 17 se muestra una relación de éstos. Es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Se pueden utilizar varios métodos para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad.

Las medidas de potencial zeta son hechas usando la técnica llamada microelectroforésis. Se utiliza un microscopio de alta calidad para observar las partículas coloidales que se encuentran dentro de una cámara llamada celda electroforética.<sup>[37]</sup>

Se colocan dos electrodos en los extremos de la cámara, los cuales son conectados a una fuente de poder para crear un campo eléctrico que cruce la celda. Los coloides cargados migran en el campo y su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta.

Estos instrumentos miden la movilidad electroforética de las partículas, la cual es expresada como micrones / segundo por voltios / centímetro. El primer término (micrones por segundo) representa la velocidad, mientras que el segundo (voltios por centímetro) es

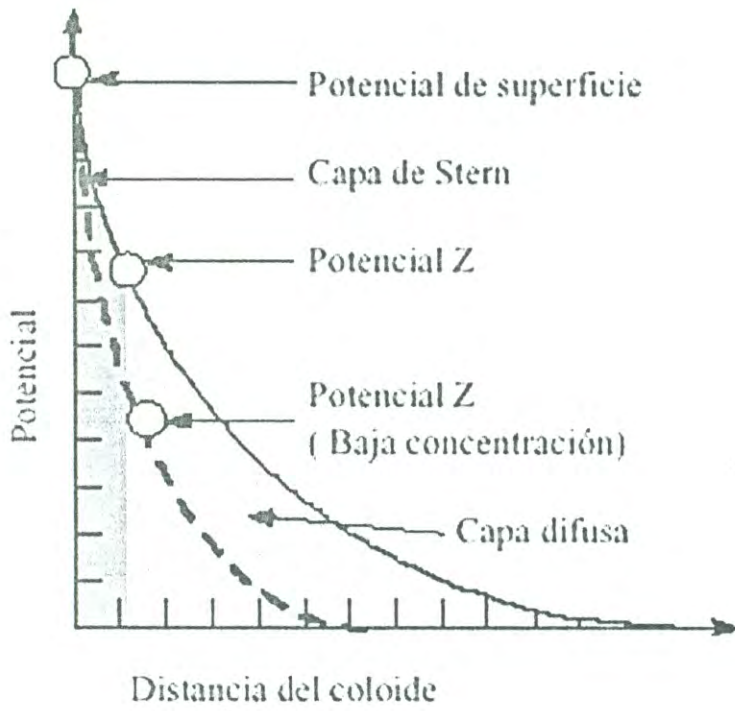


Figura 17.- Potencial Zeta y Superficial.

una expresión de la fuerza eléctrica del campo. El potencial zeta se calcula a partir de las medidas de la movilidad electroforética. Es recomendable utilizar los valores de potencial zeta en casi todos los sistemas, debido a que expresa el verdadero fenómeno involucrado y no el efecto físico del potencial.<sup>[37]</sup>



## Propiedades Físicas

### **La Interfase Aire-Agua**

Las moléculas en un líquido tienen un cierto grado de atracción entre ellas, este grado de atracción, también llamado cohesión, depende de las propiedades de la sustancia. Las interacciones de una molécula en cierto volumen de un líquido son balanceadas por fuerzas atractivas de igual magnitud en distintas direcciones como se muestra en la figura 18.

Las moléculas en la superficie de un líquido experimentan un desequilibrio de fuerzas, es decir, una molécula en la interfase aire-agua tiene una atracción mayor hacia la fase líquida que hacia la fase aire o fase gas. Por lo tanto, existirá una fuerza neta atractiva hacia el volumen del líquido y en la interfase aire-agua disminuirá espontáneamente su área.

El efecto de esta situación es la presencia de la energía libre en la superficie. El exceso de esta energía es llamada “energía libre superficial” y puede ser cuantificado como una medida de energía por área. La tensión superficial es la medida de la energía cohesiva presente en la interfase. Las unidades de la tensión superficial son dinas/cm o mN/m. Los sólidos pueden tener una energía libre superficial en sus interfases, pero es imposible obtener mediciones directas de su valor mediante técnicas utilizadas para líquidos.

Los líquidos polares, tales como el agua, tienen interacciones intermoleculares muy fuertes lo cual ocasiona una alta tensión superficial. Cualquier factor que disminuya las interacciones intermoleculares bajará notablemente la tensión superficial. Por consiguiente, un incremento en la temperatura de este sistema bajará también la tensión superficial; incluso cualquier agente contaminante, especialmente los surfactantes, bajarán la tensión superficial. Por lo tanto se debe tener cuidado con respecto a los contaminantes.<sup>[38]</sup>

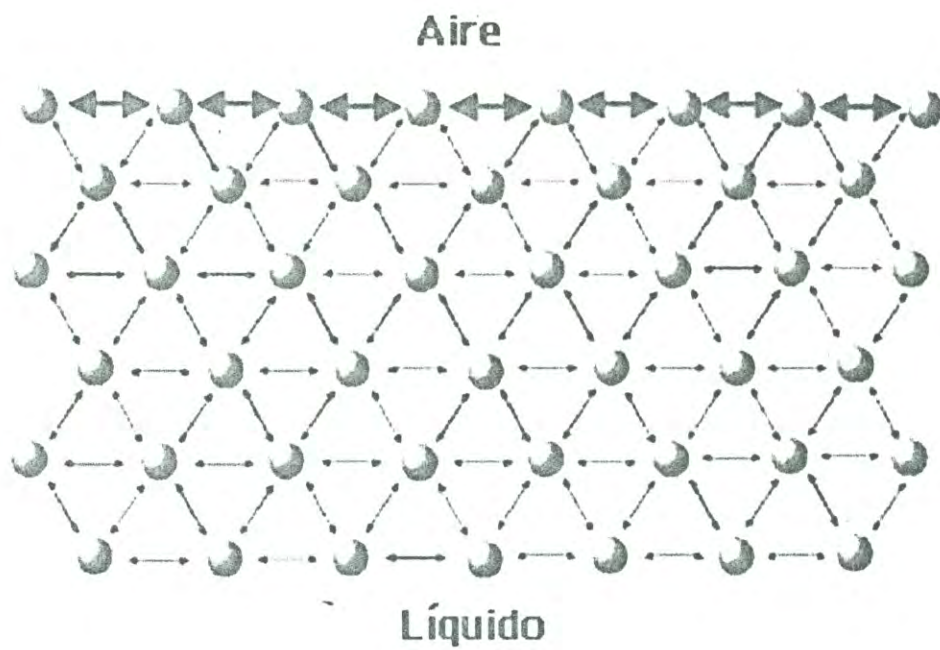


Figura 18. Interacción de las moléculas en la interfase aire-agua

La tensión superficial ( $\gamma$ ) de una interfase esta dada por la siguiente ecuación<sup>[10]</sup>:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P}$$

Donde G es la energía libre de Gibbs del sistema, s es el área de la superficie, T la temperatura del sistema y P la presión. La tensión superficial del agua es alrededor de 73 mN/m a 20°C, el cual es un valor excepcionalmente alto comparado con otros líquidos y por consiguiente tenemos que el agua es una subfase muy buena para estudiar monocapas.<sup>[38]</sup>

Existen sustancias que son al mismo tiempo atraídas y repelidas por el agua. Estas sustancias están formadas por una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica unidas químicamente, esta unión es muy fuerte y en condiciones normales no se puede romper. Estas sustancias se denominan anfífilicas (que tienen amor por dos cosas opuestas) y tienen por un lado afinidad por el agua y por otro lado afinidad por sustancias como el aceite (por lo hidrofóbico). Cuando una solución de moléculas anfífilicas es disuelta en un solvente insoluble en agua, y colocada en la superficie de ésta con una microjeringa, la solución rápidamente se esparce cubriendo la mayor cantidad de área disponible. Como el solvente se evapora, se puede apreciar la formación de una monocapa.

Cuando el área disponible por la monocapa es muy grande, la distancia entre las moléculas adyacentes es muy grande y las interacciones entre ellas débiles. Bajo estas condiciones la monocapa tiene un pequeño efecto sobre la tensión superficial del agua, si el área disponible en la superficie es reducida por una barrera, las moléculas empiezan a ejercer un efecto repulsivo entre ellas. Este efecto es análogo a una presión bidimensional y es llamado presión superficial ( $\Pi$ ), y esta dado por la siguiente relación:



$$\Pi = \gamma - \gamma_0$$

Donde  $\gamma$  es la tensión superficial en ausencia de una monocapa y  $\gamma_0$  es la tensión superficial en presencia de una monocapa.

### Balanza de Langmuir-Blodgett

La balanza de Langmuir-Blodgett es una balanza donde se deposita la subfase y esta fabricada generalmente de Teflón<sup>®</sup>, esto es con el fin de prevenir cualquier tipo de derramamiento de la subfase en las orillas de la balanza. Además, el teflón es un polímero inerte que no se disuelve y por lo tanto no contamina la subfase también es el polímero más hidrofóbico que se conoce y esto hace que se pueda someter a un riguroso proceso de limpieza<sup>[38]</sup>. Esta balanza está constituida por canales que se encuentran por debajo de la balanza de Teflón<sup>®</sup> por los cuales circula agua. La temperatura del agua es controlada mediante el uso de un baño térmico o recirculador en el cual se puede programar la temperatura a la cual se obtendrá la isoterma o monocapa.

La figura 19 muestra una monocapa en la superficie aire-agua; el área superficial de la monocapa que se encuentra por encima de la subfase puede ser variada por barreras móviles, estas barreras generalmente están hechas de metal con la finalidad de que sean lo bastante pesadas para prevenir cualquier derramamiento de la monocapa por debajo de la barrera (la presión superficial y el área molecular se monitorean continuamente durante la compresión). La figura 20 nos muestra una balanza de Langmuir-Blodgett.

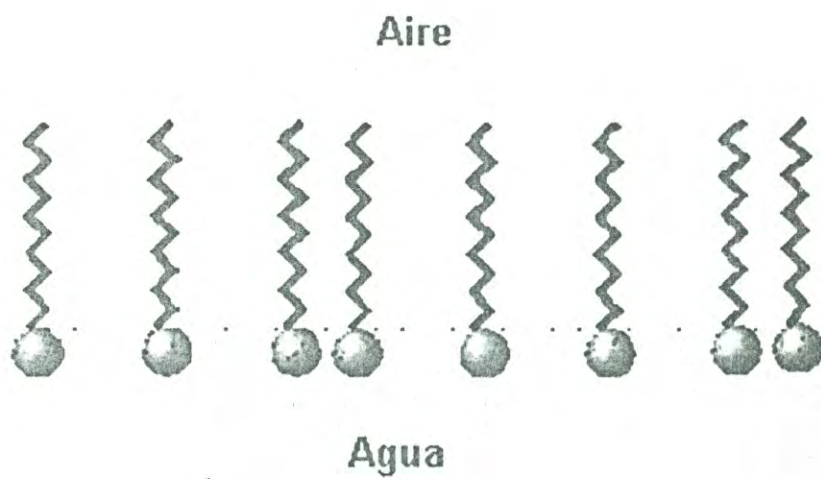


Figura 19.- Monocapa en la superficie aire-agua.

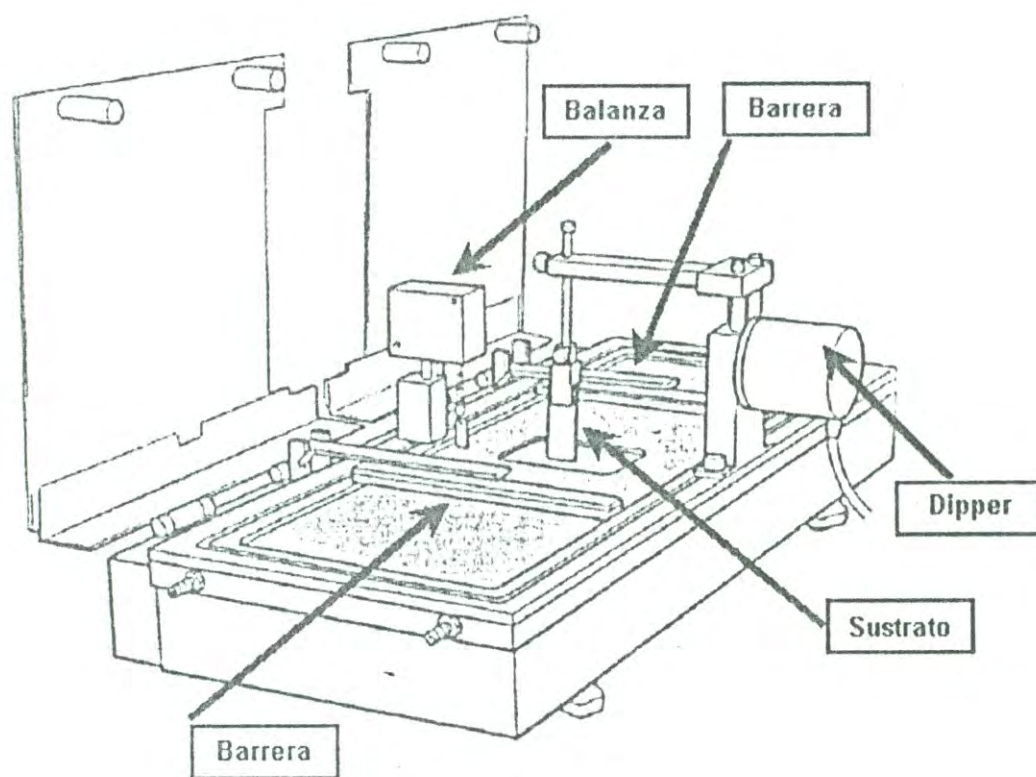


Figura 20.- Balanza de Langmuir-Blodgett.



### Isotermas de Langmuir-Blodgett

La presión superficial es medida por el método de la placa de Wilhelmy. En este método, la medición es determinada por la tensión superficial que se genera sobre una placa parcialmente sumergida en la subfase, como se muestra en la figura 21. La placa es a menudo muy delgada y hecha de platino, pero a veces de vidrio, cuarzo, mica y papel filtro. Las fuerzas que actúan sobre la placa son la fuerza de gravedad y la tensión superficial que ejerce el agua sobre la placa.

El indicador más importante de las propiedades de las monocapas de un material es dado por la medición de la presión superficial como una función del área de la superficie de agua disponible en cada molécula; esto se lleva a cabo a temperatura constante y es conocido como isoterma. Usualmente una isoterma se obtiene comprimiendo la monocapa, es decir, reduciendo el área con la barreras, a una razón constante, mientras se monitorea la presión superficial. La figura 22 nos muestra una isoterma  $\pi$ -A.<sup>[39]</sup>

En la isoterma se muestra un esquema de las distintas regiones al momento de obtener la isoterma, a estas regiones se les llaman fases. Se puede observar que cuando la monocapa es comprimida pasa por diferentes fases. El comportamiento de la fase de la monocapa es principalmente determinada por las propiedades físicas y químicas de la molécula, la temperatura y la composición de la subfase.<sup>[38,40]</sup>

En la fase gaseosa, las moléculas están muy separadas una de otras en la superficie del agua y ejercen poca fuerza entre ellas. Como el área superficial de la monocapa es muy reducida, las cadenas del hidrocarburo empezarán a interactuar. En la fase líquida se forma lo que se llama generalmente la fase de expansión de la monocapa en esta fase los grupos polares están en contacto con la subfase.<sup>[40]</sup> A medida que el área molecular se reduce pro-

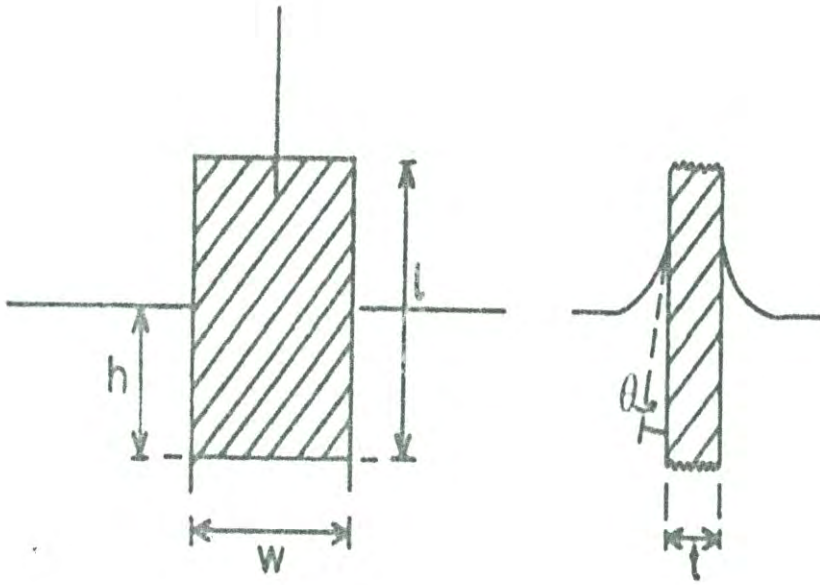


Figura 21.- Placa de Wilhelmy parcialmente sumergida en agua.

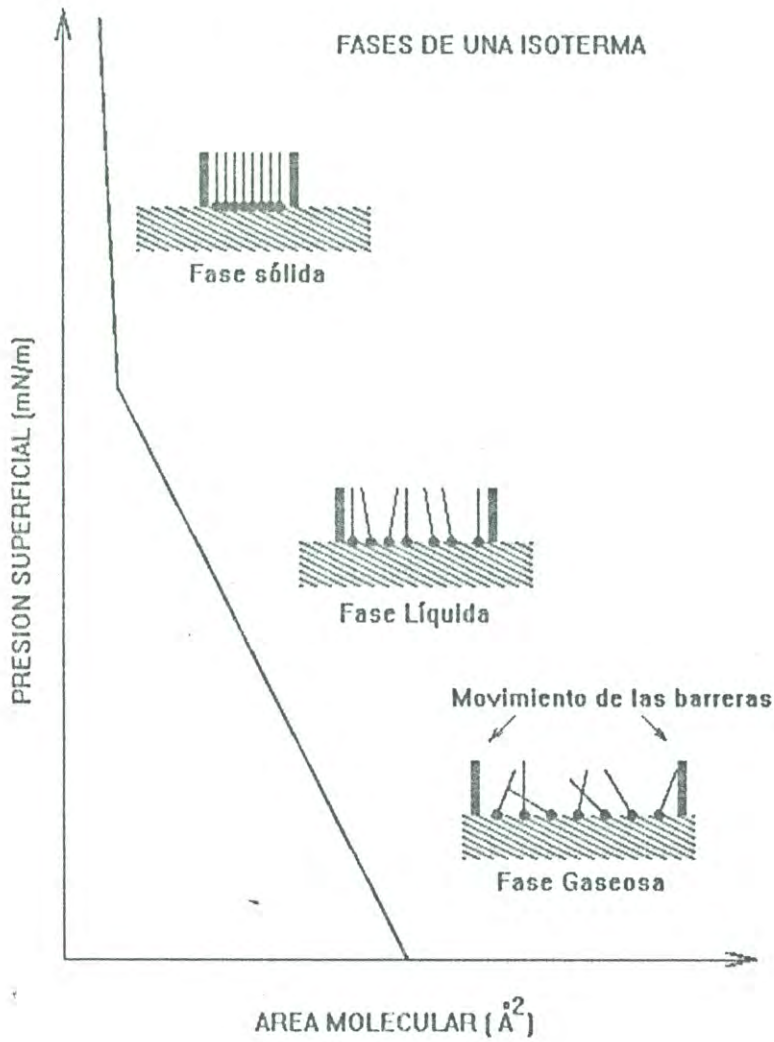


Figura 22.- Isoterma de Langmuir-Blodgett.



gresivamente da como resultado la fase sólida. Estas regiones están asociadas a los Cambios de entalpía en la monocapa.<sup>[40]</sup>

### **Películas de Langmuir-Blodgett**

Las primeras películas preparadas a partir de monocapas se llevaron a cabo por Irving Langmuir y Catherine Blodgett en el año de 1919. Una película de Langmuir-Blodgett es una clase de película orgánica delgada con una gran variedad de importantes aplicaciones potenciales. Cuando las monocapas de Langmuir se transfieren a un sustrato sólido, se denominan películas de Langmuir-Blodgett. Esta técnica consiste en sumergir una lámina de vidrio en el agua (por lo general se utiliza mica), ya sea antes o después de realizar la deposición de las moléculas en la balanza de Langmuir, una vez depositadas las moléculas y teniendo la presión superficial deseada, se extrae el sustrato sólido lentamente, a velocidad constante, causando que la monocapa se vaya adhiriendo a éste.<sup>[38,39]</sup>

Si se sumerge una lámina de vidrio a través de la película densamente empaquetada, al sacarla se adhieren al vidrio los extremo polares (cabezas) de las moléculas como se muestra en la figura 23. Introduciendo de nuevo la lámina se permite que los extremos hidrocarbonados (colas) de la superficie del agua se unan a las colas de la lámina de vidrio. Mediante inmersiones repetidas, puede construirse una capa que contenga un número conocido de capas moleculares sobre la lámina. Después de veinte inmersiones la capa es lo suficientemente gruesa para mostrar interferencia de colores, con lo cual puede calcularse el espesor de la capa. Conociendo el número de capas moleculares sobre la lámina, por el número de inmersiones, podemos calcular la longitud de la molécula. Este método de Langmuir-Blodgett es de una sencillez increíble, y fue uno de los primeros métodos, para la

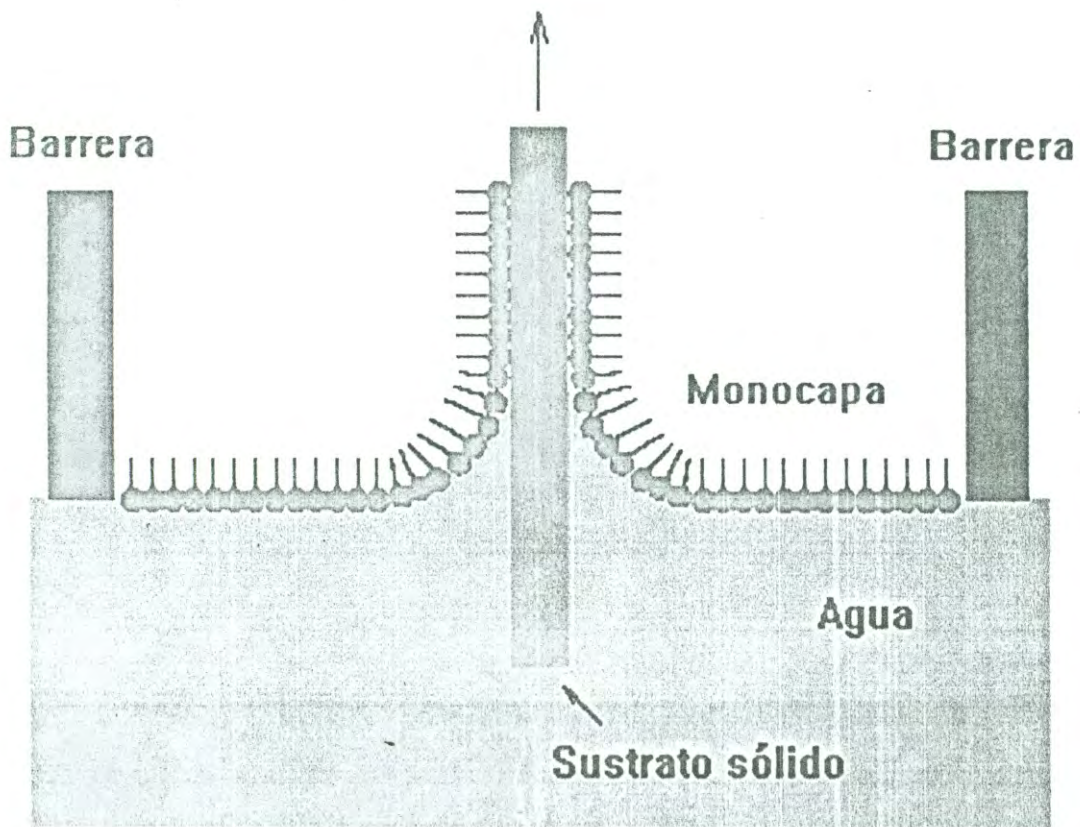


Figura 23. Película de Langmuir-Blodgett.

medición directa del tamaño de las moléculas. Los resultados concuerdan bien con los obtenidos a partir de difracción de rayos X.

El estudio de las películas superficiales del tipo de Langmuir cubre un grupo muy diverso de fenómenos. Las mediciones de la viscosidad de la película, difusión en la superficie, difusión a través de la película superficial, potenciales de superficie, esparcimiento de monocapas y las reacciones químicas en monocapas son algunos de los temas que se han estudiado. Una aplicación interesante es el uso de alcoholes de cadenas largas para retardar la evaporación de los depósitos y así conservar el agua. La frase “echar aceite sobre aguas turbulentas” refleja la capacidad de una película monomolecular para amainar la agitación del agua, aparentemente por la distribución de la fuerza del viento de manera uniforme.<sup>[41]</sup>



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### **Materiales**

Los materiales utilizados en este trabajo son:

1. Heptano,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ , marca Aldrich, con una pureza de 99%.
2. Diclorometano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , marca Aldrich, con una pureza de 99.6%.
3. Pentano,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , marca Aldrich, con una pureza de 98%.
4. Tolueno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , marca Aldrich, con una pureza de 99%.
5. Solución estándar para absorción atómica de Vanadio, marca Aldrich.
6. Solución estándar para absorción atómica de Hierro, marca Aldrich.
7. Solución estándar para absorción atómica de Cobre, marca Aldrich.
8. Solución estándar para absorción atómica de Cobalto, marca Aldrich.
9. Solución estándar para absorción atómica de Aluminio, marca Aldrich.
10. Solución estándar para absorción atómica de Niquel, marca Aldrich.
11. Ácido Nítrico,  $\text{HNO}_3$ , marca Aldrich.
12. Ácido Clorhídrico,  $\text{HCl}$ , marca Aldrich.
13. Carbonato de Sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , marca Aldrich, con una pureza de 99.995%.
14. Carbonato de Potasio,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , marca Aldrich, con una pureza de 99%.
15. Ácido Etilendiaminatetraacético dianhídrido,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ , marca Aldrich, con una pureza de 98%.
16. Mica, Obtenida comercialmente.
17. Sulfato de Cobre Penta-hidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , marca Aldrich, con una pureza de 98%.
18. Etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , marca Aldrich, con una pureza de 95%.

19. Nitrato de Sodio,  $\text{NaNO}_3$ , marca Aldrich, con una pureza de 99%.
20. Hidróxido de Sodio,  $\text{NaOH}$ , marca Aldrich, con una pureza de 99.99%.
21. Papel filtro del número 1, Whatman.
22. Petróleo 'Maya (KU-MALOB-ZAAP; KU42), proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo.

## Métodos

### Obtención de Asfaltenos

Los asfaltenos fueron obtenidos a partir del crudo Maya (KU-MALOB-ZAAP; KU42) proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo. Éste es un crudo pesado con densidad de 22 grados API, 3.3 % de azufre en peso, saturados 21.98 % en peso, aromáticos 35.85 % en peso, resinas 28.54 % en peso y asfaltenos 13.58 % en peso.

La ASTM ha establecido el procedimiento para la separación de asfaltenos a partir del petróleo (ASTM D2007-80). En este trabajo se sigue este procedimiento con algunas modificaciones. El procedimiento ASTM especifica que la precipitación de asfaltenos debe ser mediante la adición de n-pentano y debe de emplearse un volumen de éste que sea 40 veces mayor que el volumen del crudo de donde se obtendrán los asfaltenos. Se ha comprobado que variando el volumen y el precipitante se puede cambiar la cantidad de asfaltenos que se pueden separar de un crudo dado<sup>[42]</sup>. La modificación de precipitado se logra utilizando n-heptano en lugar de n-pentano como el precipitante estándar.

La mayoría de los crudos contienen de 1 a 10 gramos de asfaltenos por cada 100 mL n-heptano. Para una determinación adecuada del contenido de asfaltenos debe usarse una cantidad conocida de crudo como sea posible, en muchos casos 20 ml de crudo podría ser el adecuado.

A continuación se describe paso a paso las instrucciones para la separación de asfaltenos de un crudo.

1. Se toma un volumen conocido de crudo y después se vacía en un vaso de precipitados.



2. Se le agrega un volumen de n-heptano 40 veces mayor al volumen del crudo y una vez realizada la mezcla se agita durante 30 minutos. Después se vacía en un recipiente de plástico y se sella, dejando que la mezcla se equilibre por dos días a temperatura ambiente.
3. Después de los dos días, se procede a separar el asfalteno mediante filtración en papel filtro y Recolectamos el asfalteno obtenido mediante una espátula.

La cantidad de asfalteno presente en el crudo se puede obtener pesando el asfalteno precipitado, y sustituyendo el valor de éste en la siguiente ecuación.<sup>[42,43]</sup>

$$\text{Contenido de Asfalteno (g/100ml)} = \frac{\text{Peso obtenido de asfalteno en gramos}}{\text{Volumen del crudo en ml}}$$

### Fraccionamiento de Asfaltenos

Nalwaya y Fogler<sup>[31,44]</sup> proponen una técnica de precipitación para dividir los asfaltenos en fracciones que difieren en polaridad. Para ello utilizan una serie de mezclas binarias de un solvente polar (diclorometano) y un solvente no polar (n-pentano).

El asfalteno es disuelto completamente Utilizando una cantidad de diclorometano diez veces mayor al peso del asfalteno (razón 1:10). El pentano fue agregado en incrementos discretos de 5% <sup>[31,44]</sup>de volumen hasta obtener la primera fracción F30/70, 30% en volumen de diclorometano y 70% en volumen de pentano; el precipitado fue separado por filtración. Posteriormente se agrega pentano al sobrenadante (mezcla de pentano-diclorometano) para obtener la segunda fracción F25/75. Este proceso de agregar pentano al sobrenadante y separar los asfaltenos por filtración se repite para obtener la tercera (F20/80) y cuarta (F10/90) fracción (Ver figura 24).

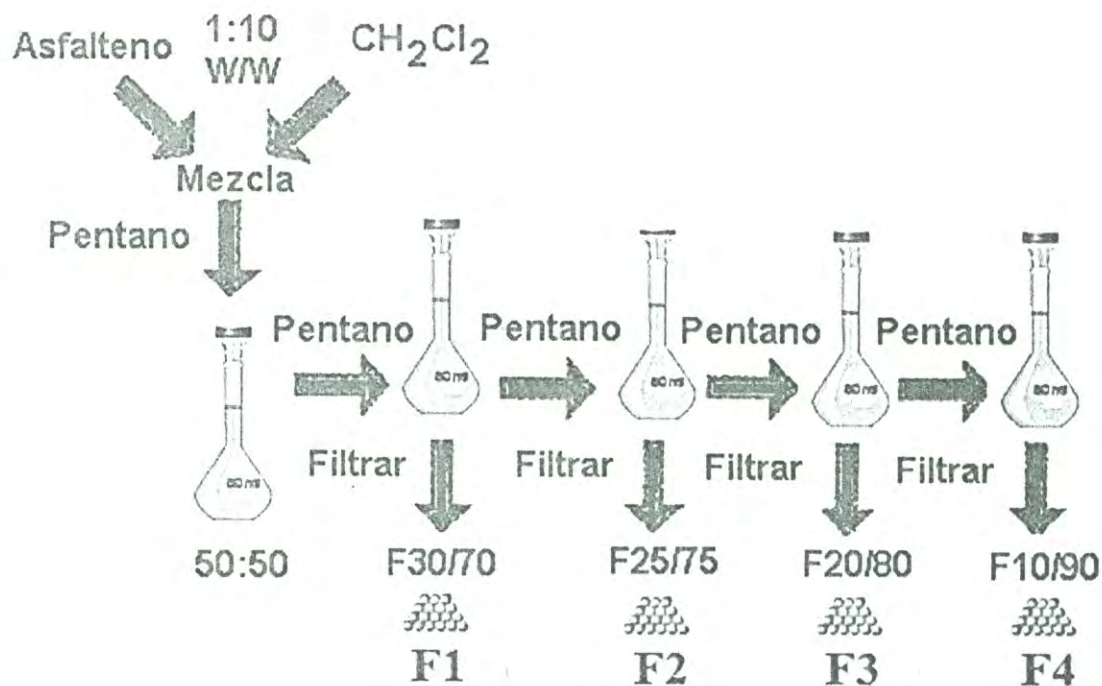


Figura 24.- Procedimiento de fraccionamiento de asfaltenos propuesto por Wattana y Fogler (1999).

Como la cantidad de pentano (solvente no polar) fue incrementando en la mezcla binaria, el efecto polar del diclorometano decrece. La primera fracción obtenida mediante este procedimiento es la más polar.

### **Tratamiento de las Fracciones con EDTA**

Un quelato es un compuesto químico formado por un ión metálico y un agente quelante. Un agente quelante es una sustancia cuyas moléculas pueden formar varias uniones a un solo ión metálico. En otras palabras, un agente quelante es un ligando multidentado.

Un agente quelante muy significativo es el ácido etilendiamina tetraacético (EDTA). Es un ligando hexadentado, porque tiene seis puntos a los que se puede atar un átomo.

Cada uno de los grupos carboxílicos pueden donar un protón y además cada uno de los dos nitrógenos tiene un par de electrones libres. (La figura 25 muestra la estructura característica del EDTA).

En este trabajo se tomaron 1.5 gramos de asfalteno, de la fracción F1 y fracción F2; se mezclan en 500 ml a 0.15 Molar de EDTA en agua deionizada a un pH de 9 (Ver figura 26). La solución fue agitada por tres horas a temperatura ambiente. Posteriormente se filtra y se seca al vacío durante cuatro horas.

### **Tratamiento del Asfalteno con Cobre**

Se tomaron 0.5 gramos de cada uno de los siguientes materiales previamente tratados con EDTA asfalteno, de la fracción 1 y la fracción 2 y por separado se ponen en suspensión en una solución acuosa a 0.20 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; se procede a agitar cada una de las muestras durante 3 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se filtran y se lavan las muestras con agua deionizada, esta operación se lleva a cabo dos veces, y después se seca al vacío por tres horas ver figura 27.



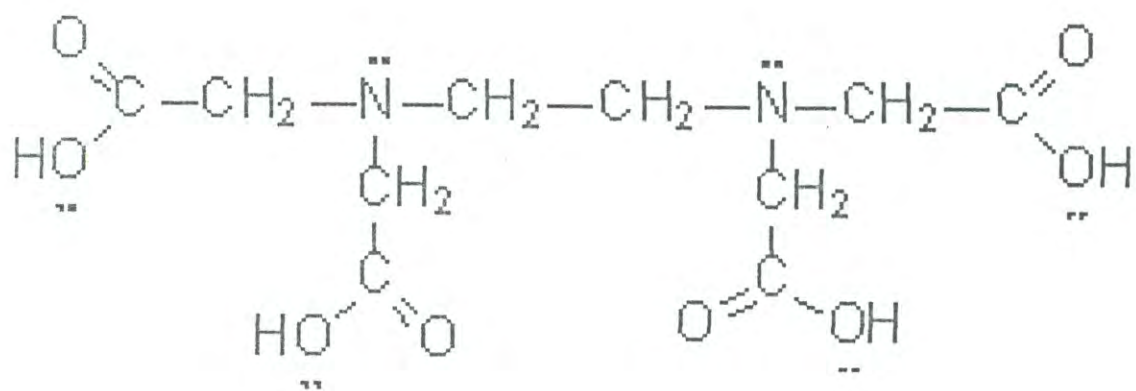


Figura 25.- Estructura molecular del ácido etilendiamina tetraacético (EDTA).

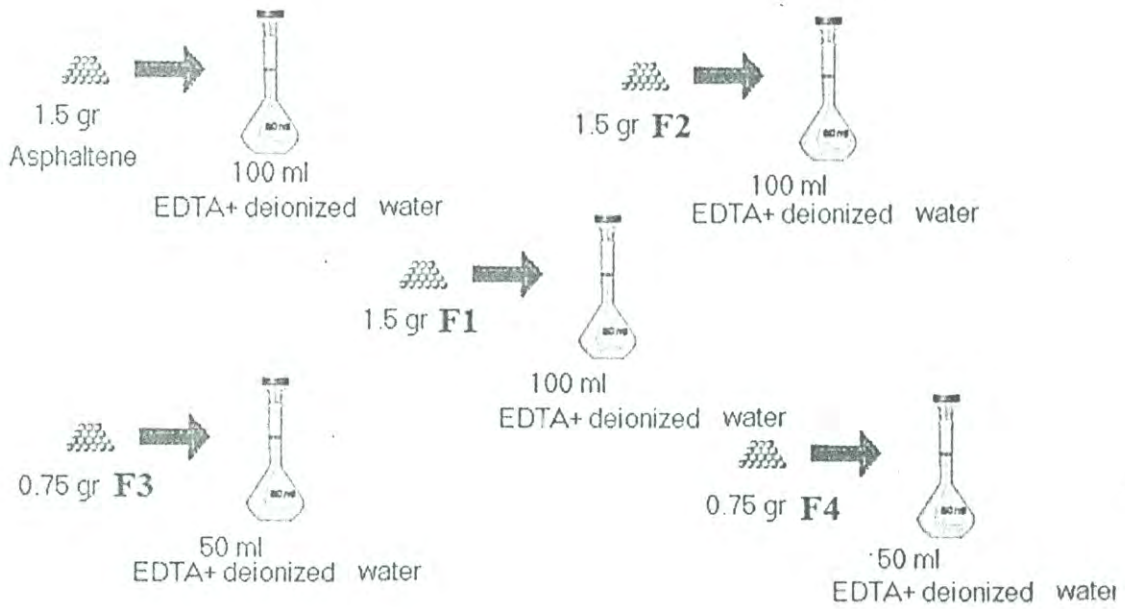


Figura 26.- Tratamiento de las fracciones con EDTA.

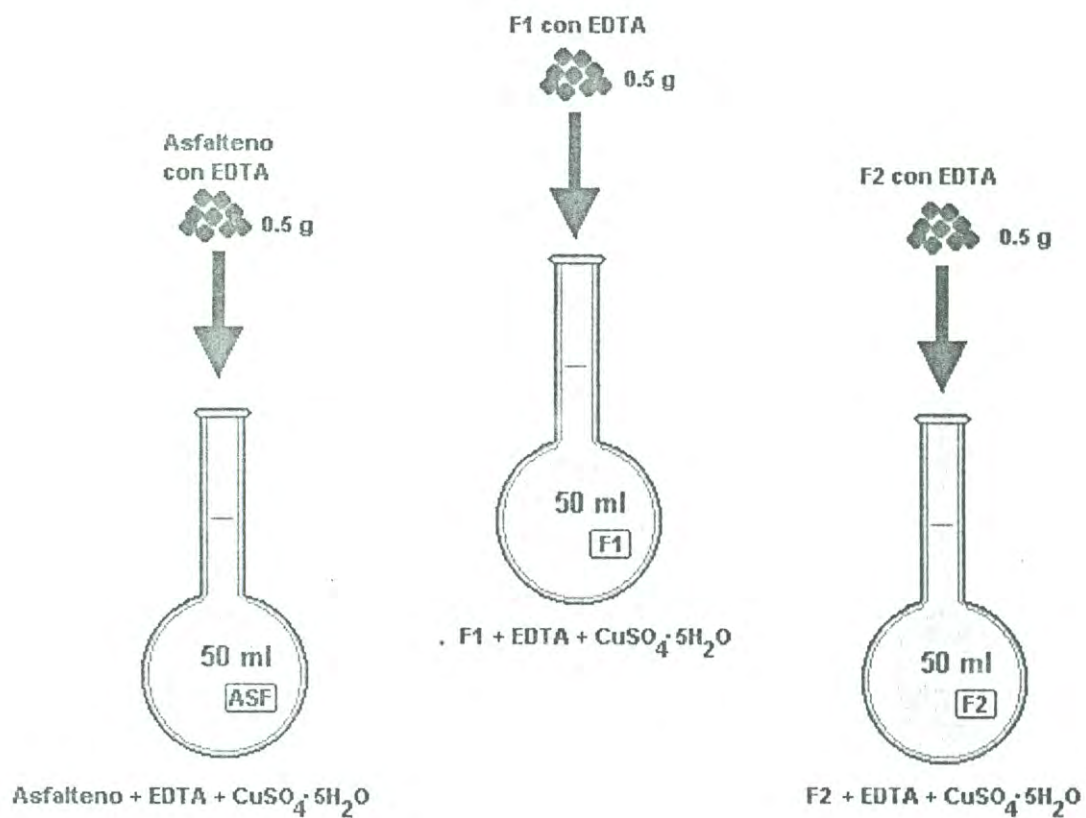


Figura 27.-Tratamiento de las fracciones con Sulfato de Cobre Penta hidratado.



## Caracterización de las Muestras

En este trabajo de investigación, se realizaron diferentes estudios de caracterización de los asfaltenos y sus fracciones obtenidas a partir de éste mediante los siguientes equipos:

### **Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).**

Los espectros de infrarrojo de las muestras se obtuvieron sobre pastillas preparadas con KBr, utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer FTIR 1600. Este método se utiliza para analizar las características vibracionales de moléculas presentes en los asfaltenos y sus fracciones., es decir identificar y determinar cuantitativamente la presencia de distintas sustancias en las muestras.

Como ocurre en todas las espectroscopias, las energías a las cuales aparecen las bandas dependen de las propiedades de las moléculas, por lo tanto esta técnica forma la base del análisis químico de los asfaltenos y sus fracciones.

### **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).**

Las imágenes de las muestras obtenidas mediante SEM se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV en alto vacío. Esta técnica nos da información analítica de la superficie de las muestras analizando así la topografía superficial de las muestras a escala microscópica. Este equipo, es frecuentemente el primer instrumento analítico utilizado cuando se requiere un vistazo rápido de un material.

### **Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).**

La cantidad de metales presentes en las muestras fueron analizadas mediante un espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer 2380.

Para analizar las muestras mediante absorción atómica se procede a hacer una fusión de éstas de la siguiente manera:

1. Se prepara una mezcla equimolar de carbonato de sodio y carbonato de potasio.
2. Posteriormente se toman 250 mg de muestra y se colocan en un crisol.
3. Tomamos 1.25 g de mezcla equimolar y colocamos ésta en el crisol con la muestra de estudio.
4. Se procede a fundir el material desde una temperatura inicial de 25 °C hasta 900 °C.
5. Agregamos 5 mL de ácido nítrico y un mL de ácido clorhídrico al crisol, y hervimos con agua destilada, hasta disolver.
6. Una vez que ya se disolvió la muestra la colocamos en un matraz volumétrico y aforamos hasta 100 mL.

#### **Balanza de Langmuir-Blodgett.**

Se realizaron Isotermas y películas de Langmuir-Blodgett, en una balanza modelo 622D1 de la compañía NIMA Technology.

Esta balanza cuenta con una interfase para automatizar las barreras con que cuenta, haciéndola programable desde un ordenador que controla el movimiento del motor que mueve la barrera y monitorea la placa de Wilhelmy suspendido en esta balanza que mide la diferencia de pesada entre dicho placa cuando está en contacto con la interfase aire-agua.

Mediante este método se pueden obtener películas de Langmuir-Blodgett adheridas a un sustrato (mica) para poder observar mediante microscopia de fuerza atómica el reacomodo de las partículas de los asfaltenos y sus fracciones.

#### **Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).**

Se obtuvieron imágenes de las películas de Langmuir-Blodgett del asfalteno y sus fracciones mediante Microscopia de Fuerza Atómica en un equipo modelo JSPM 4210 de JEOL. La microscopia de fuerza atómica proporciona información topográfica de las



películas de Langmuir-Blodgett de los asfaltenos y sus fracciones. Este microscopio nos permite la proyección de imagen tridimensional de las superficies con la resolución del nanómetro, también determina las características mecánicas de las superficies.

### **Zetámetro.**

Se llevaron a cabo mediciones de potencial zeta en un equipo Zeta-Meter 3.0 + , de la compañía Zeta-Meter, Inc.

De las muestras obtenidas anteriormente, se pesaron 50 mg de cada una, y se les agregó 15 mL de etanol, posteriormente se procede a agitar las muestras durante 30 minutos para poder dispersar las muestras en el solvente<sup>[45]</sup>.

Se prepararon también, soluciones de nitrato de sodio, para controlar la fuerza iónica; también soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio para controlar el pH.

Una vez preparadas las soluciones se procede a preparar las muestras a temperatura ambiente para medir el potencial zeta contra el pH de la siguiente forma:

1. Se toman 90 mL de agua fñidestilada en un vaso de precipitados.
2. Agregamos 10 mL de nitrato de sodio.
3. Posteriormente tomamos 1:5 mL de solución de la muestra con etanol.
4. Ajustamos el pH mediante hidróxido de sodio o nitrato de sodio hasta el valor deseado.
5. Después de haber ajustado el pH la muestra se agita durante 20 minutos.

Finalmente se coloca en la celda de electrofóresis para registrar su movilidad electroforética.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El asfalteno obtenido mediante la precipitación con n-heptano muestra un color negro; al disolver el asfalteno con diclorometano y pentano la solución se tornó café oscura. La primera fracción que se obtuvo tomó el mismo color de la muestra origen, lo mismo paso con la segunda fracción.

Al mezclar cada una de las tres fracciones con soluciones acuosas de EDTA, está también toma un color café oscuro y las muestras obtenidas siguen teniendo el mismo color.

Las muestras obtenidas mediante el tratamiento con EDTA se suspendieron en soluciones de Sulfato de cobre, al llevar a cabo la obtención de la muestra tratada con sulfato de cobre se observó que la muestra toma de nuevo un color café oscuro.

### **Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo de los Asfaltenos y sus Fracciones**

Se realizaron análisis de espectroscopia electrónica para identificar y determinar la abundancia relativa de los grupos funcionales presentes en el asfalteno. Wilt et al<sup>[23]</sup> aplicó la espectroscopia de IR para elucidar una estructura del asfalteno, detectando la presencia de algunos grupos funcionales presentes en éste.

Las muestras de asfaltenos fueron mezcladas con KBr libre de agua a una concentración de aproximadamente 2% y con la mezcla obtenida se formaron pastillas de 6 mm de diámetro, con ayuda de una prensa.

Los espectros de infrarrojo obtenidos para las diferentes fracciones precipitadas nos indican que no existen diferencias importantes en los grupos funcionales que forman la parte estructural de las fracciones. Incluso, los espectros son prácticamente iguales al obtenido para la muestra de asfalteno de donde se partió.

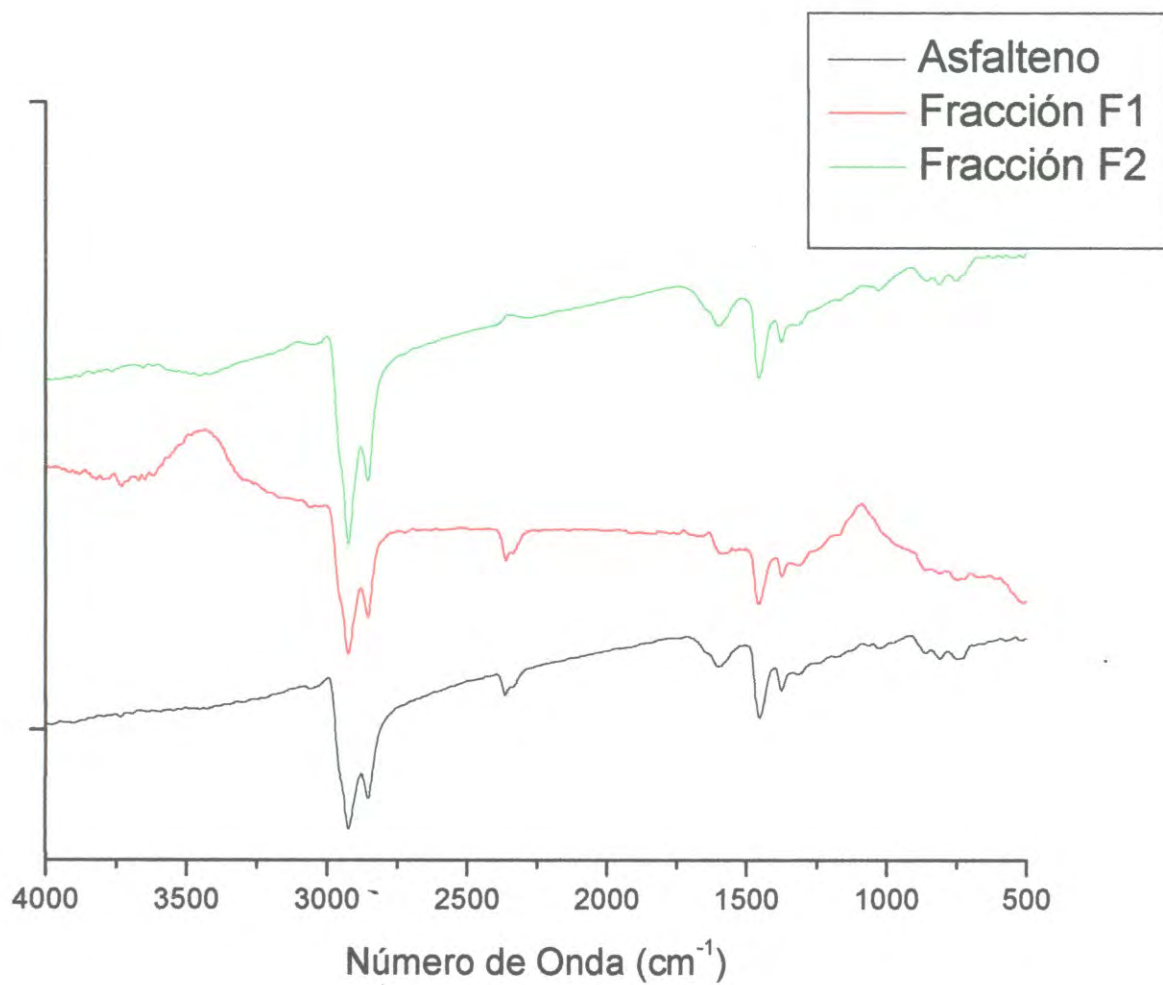
En las figuras 28, 29 y 30 se observan los espectros de infrarrojo para las muestras sin EDTA, con EDTA y con Cobre respectivamente. Para Los picos observados son los mismos que los reportados por Wilt et al<sup>[23]</sup> y Scotti-Montanari<sup>[24]</sup> para distintas muestras de asfaltenos. Las únicas diferencias observadas en forma clara, son señales atribuidas al contenido de humedad, las cuales se manifiestan como una banda ancha centrada alrededor de los  $3450\text{ cm}^{-1}$ .

El pico en  $1620\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático. Se puede observar enlaces alifáticos  $\text{C-H}$  con una frecuencia de estiramiento en el rango  $3030\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . Las señales presentes en el rango  $2840\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$  nos indica la presencia de enlaces aromáticos  $\text{C-H}$ .

En el rango de  $880\text{-}730\text{ cm}^{-1}$  existen  $\text{C-H}$  aromáticos fuera del plano de flexión, en la región de  $880\text{-}810\text{ cm}^{-1}$  se manifiestan  $\text{C-H}$  aromáticos fuera del plano de flexión con 1 hidrógeno adyacente. Mientras que en la región de  $760\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ , se observa también  $\text{C-H}$  aromáticos fuera del plano de flexión con 4 hidrógenos adyacentes.

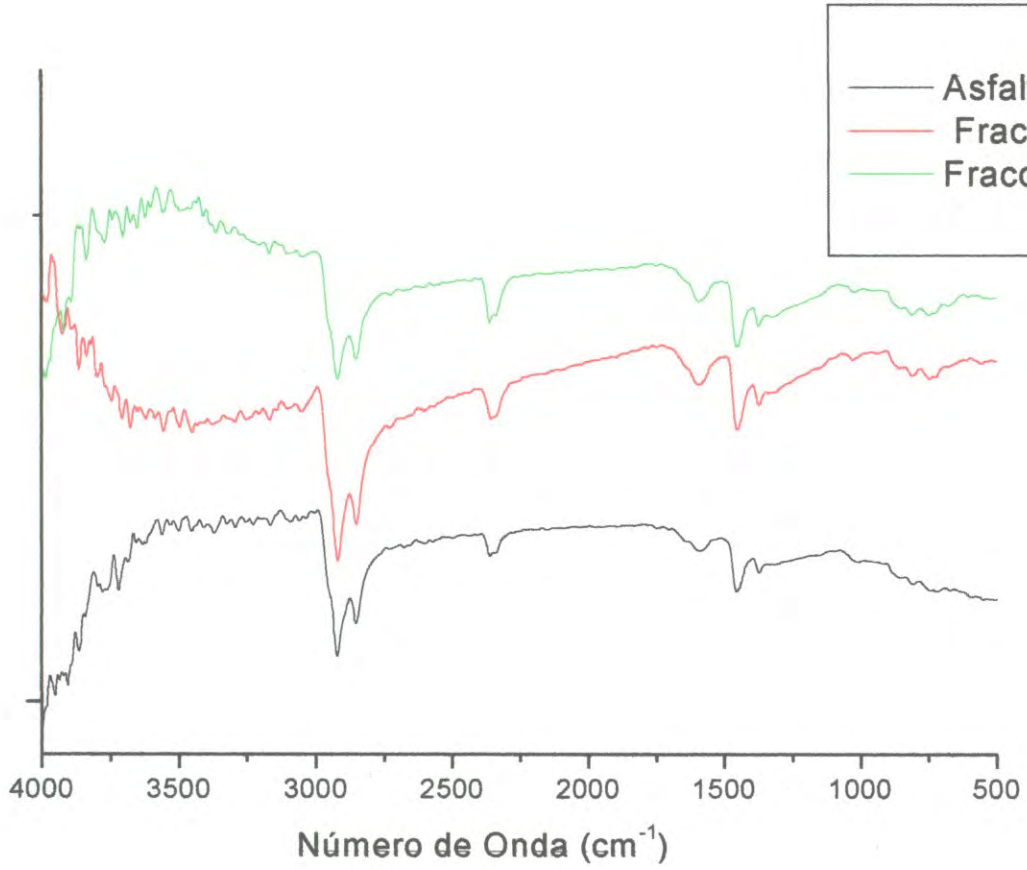
Se puede observar también que en el rango de  $1458\text{-}1371\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda correspondiente a la flexión de alqueno- $\text{CH}_3$ .

Se puede observar que en las muestras tratadas con cobre, el espectro de infrarrojo muestra un pico en  $1031.09\text{ cm}^{-1}$ , este puede ser debido a la tensión  $\text{C-N}$ .

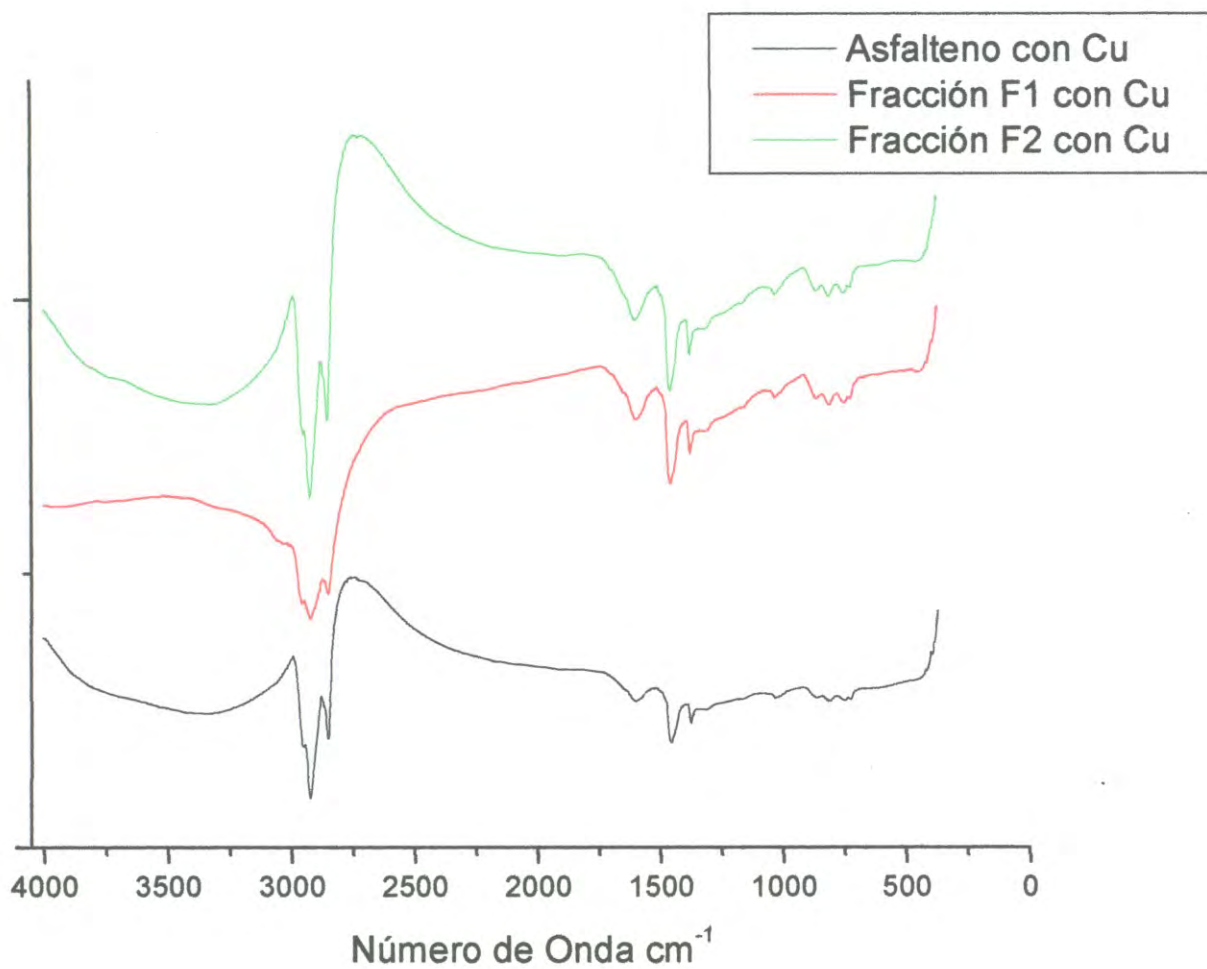


**Figura 28.-** Espectro FTIR de asfalteno y sus fracciones sin EDTA.





**Figura 29.** Espectro FTIR de asfalteno y sus fracciones tratadas con EDTA.



**Figura 30.-** Espectro FTIR de asfalteno y sus fracciones tratadas con  $\text{CuSO}_4$ .

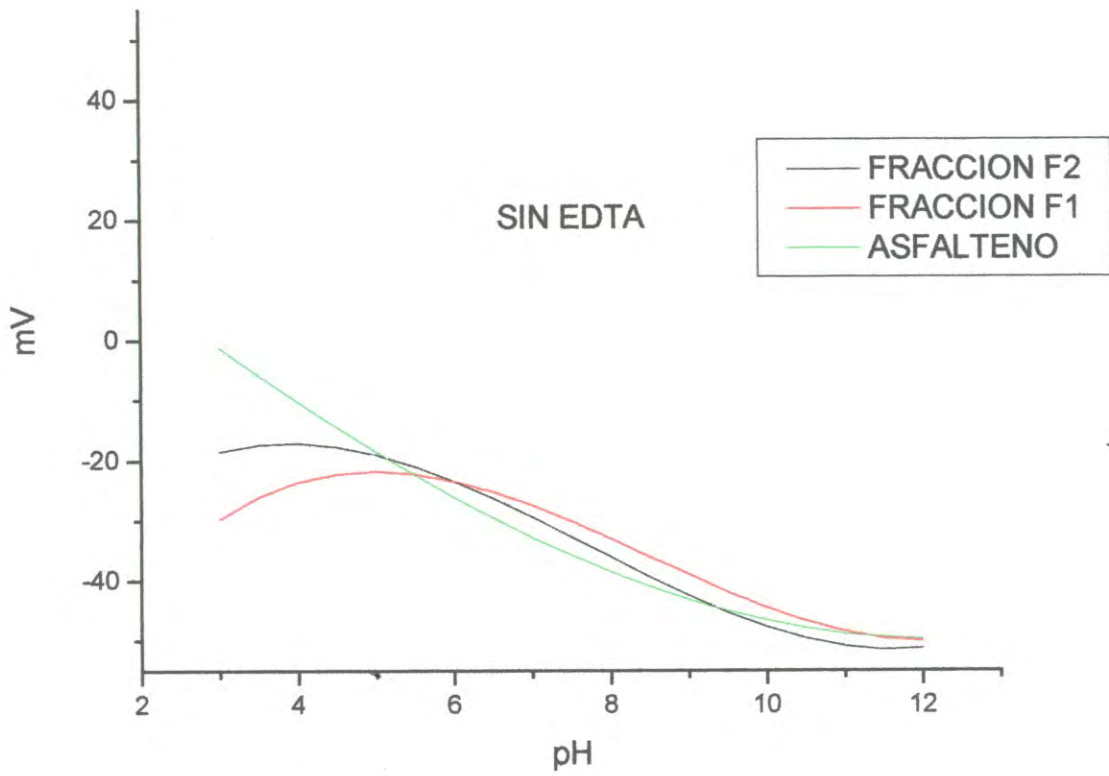
### Análisis de las Muestras Mediante Potencial Zeta

Los crudos con un alto contenido de asfaltenos muestran un potencial zeta positivo a bajo pH, comparado con los crudos con bajo contenido de asfaltenos, esto fue demostrado por González <sup>[25]</sup> para asfaltenos de diferentes crudos brasileños, precipitados con diferentes proporciones de crudo con n-heptano. El pH donde el potencial zeta es cero se define como el punto isoeléctrico del material; para valores de pH pequeños comparado con el punto isoeléctrico el potencial zeta es positivo, y para valores de pH muy altos comparado al punto isoeléctrico, el potencial zeta es negativo.

El efecto del pH sobre el potencial zeta de los asfaltenos, puede ser explicado considerando que las superficies de estos materiales contienen grupos funcionales ionizables dependientes del pH. Ácidos y básicos, que pueden experimentar la disociación o protonación <sup>[26]</sup>. Una carga superficial negativa en los asfaltenos se presenta debido a la disociación de grupos funcionales ácidos tales como los ácidos carboxílicos, el cual presentan valores de  $pK_a \leq 4$  <sup>[26][27]</sup>. La carga superficial positiva se presenta debido a la protonación de grupos funcionales básicos con contenido de nitrógeno tal como la piridina <sup>[27]</sup>.

En la figura 31 se muestra el potencial zeta para las muestras de asfaltenos y sus dos fracciones obtenidas  $F_1$  y  $F_2$  para diferentes valores de pH, se puede observar que el comportamiento del asfalteno es similar al reportado por Parra et al <sup>[28]</sup>, se puede notar una pequeña diferencia a un pH bajo para las fracciones, el valor del potencial zeta es levemente alto (en magnitud) para la fracción  $F_1$  que para la fracción  $F_2$  esto podría ser debido a la alta polaridad de la fracción  $F_1$ , que significa que para un pH bajo, las partículas de la fracción  $F_1$  tiene una superficie cargada más negativamente que la frac-





**Figura 31.-** Potencial zeta de las fracciones sin EDTA.

ción  $F_2$  y las partículas de asfalteno. Se puede notar que para el pH más bajo utilizado las partículas de asfalteno presentan su punto isoelectrico. El comportamiento a valores de pH altos es similar para las tres muestras y para pH mayores de 10 se observa que la superficie de carga de las partículas de las tres muestras es saturada con radicales  $\text{OH}^{-1}$  de la solución.

Por otra parte, el efecto del Edta es eliminar una gran parte de algunos metales ( Fe, Ni, Co, Cu, Al, V ) presentes en los asfaltenos y sus fracciones, estos cambios en la composición de los metales en los asfaltenos y sus fracciones producen variaciones en el potencial zeta en las tres muestras como se puede observar en la figura 32. se puede observar que para pH bajos, el comportamiento de los asfaltenos es muy diferente comparado con la muestra de la figura 31; A un pH bajo el valor del potencial zeta de las tres muestras es alto ( $\geq 40$  mV ) comparado con los valores de las muestras sin EDTA. Esto probablemente significa que el EDTA realmente eliminó algunos cationes de las partículas de asfaltenos y de las dos fracciones ( $F_1$  y  $F_2$ ), se puede notar que el potencial zeta no es muy sensible al incrementar el pH, esto podría significar que ambas fracciones casi libres de cationes están ahora completamente saturadas de cargas negativas y los radicales  $\text{OH}^{-1}$  adicionales en solución no contribuyen a la carga neta de las partículas; las partículas de asfaltenos muestran más cambios con el incremento del pH.

Finalmente, se pueden observar los resultados de las mediciones de potencial zeta para las tres muestras tratadas con sulfato de cobre, en la figura 33, se puede notar que el signo de la carga es invertido para todo el rango del pH para ambas fracciones ( $F_1$  y  $F_2$ ) y los asfaltenos; de los resultados de la tabla 3 se puede observar que las muestras tratadas con

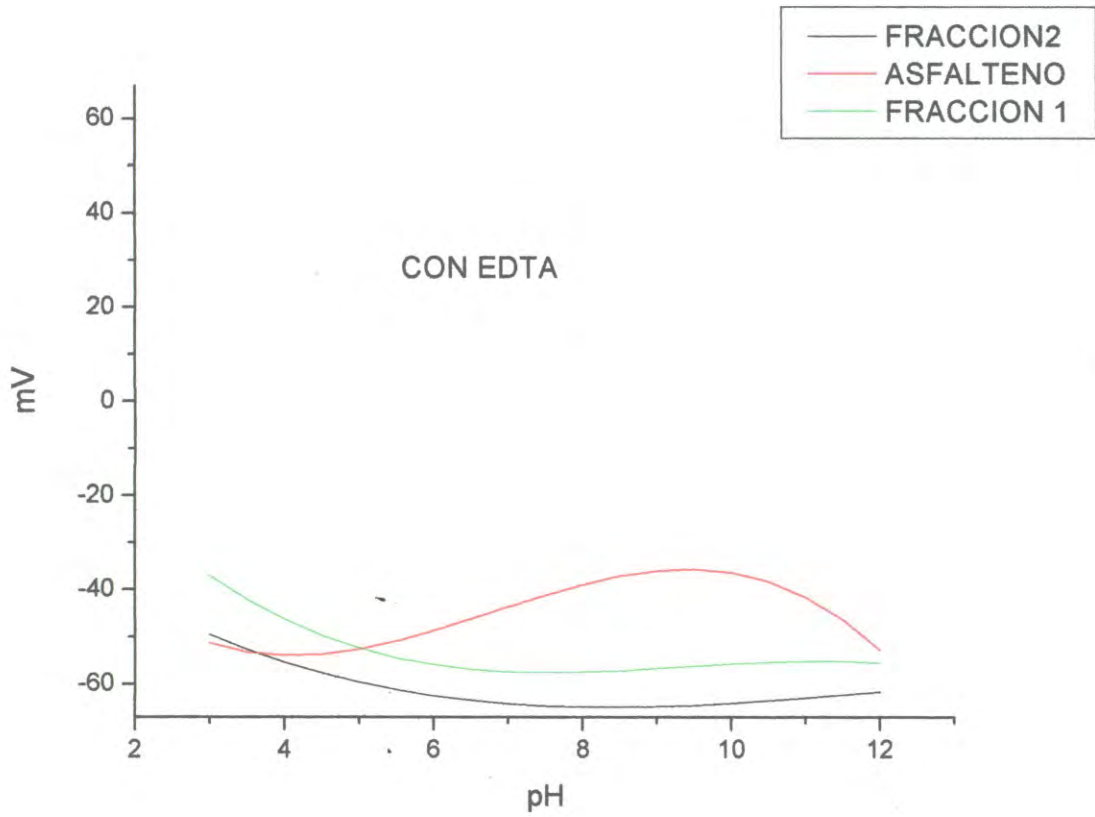
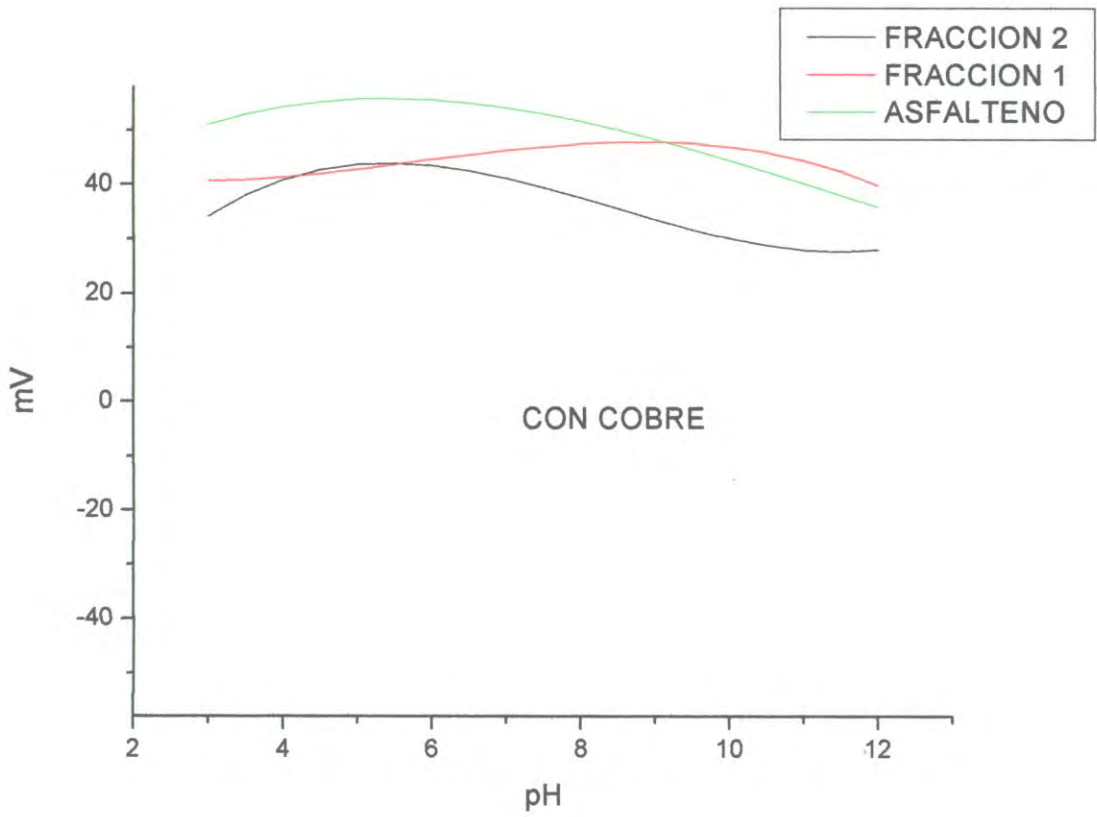


Figura 32.- Potencial zeta de las fracciones con EDTA.





**Figura 33.-** Potencial zeta de las fracciones con cobre.

la solución de cobre contiene aproximadamente entre tres y cuatro veces la cantidad de cobre que las muestras tratadas con EDTA, este efecto sugiere que el cobre está incluido en las partículas de asfaltenos y ambas fracciones, produciendo un potencial zeta positivo. Los pequeños cambios en los valores del potencial zeta con el incremento del pH sugieren que muy pocas cargas son agregadas a las partículas de la solución en el rango del pH analizado.

### Obtención de Isotermas de Langmuir

El comportamiento molecular de las monocapas de asfaltenos y sus fracciones (F1 y F2) fueron investigados en la interfase aire-agua usando una balanza de Langmuir-Blodgett, las dos isotermas dimensionales fueron obtenidas por medición de la presión  $\pi = \gamma_0 - \gamma$ , donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial del agua pura y  $\gamma$  es la tensión superficial cuando algunas moléculas hidrofóbicas son adheridas en la interfase aire-agua y varía dependiendo de la concentración molecular y el área expuesta en la balanza. Uno de los parámetros más importantes para caracterizar isotermas es la compresibilidad de las películas en la interfase, esto se define como<sup>[29]</sup>:

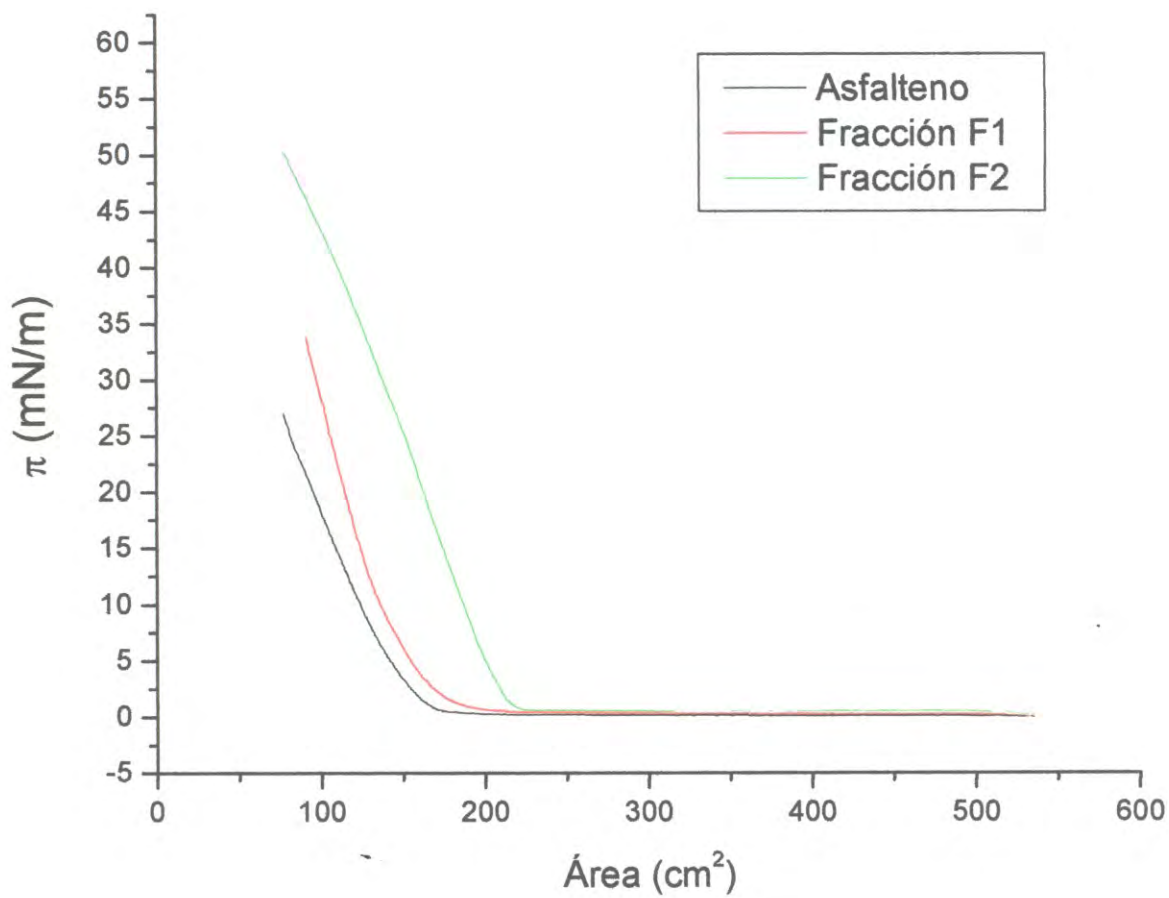
$$C^S = -\frac{1}{A} \frac{dA}{d\pi} \quad (1)$$

Donde A es el área real y  $\pi = \gamma_0 - \gamma$  es la presión superficial, este parámetro es el inverso de la elasticidad de la película  $\epsilon$ , usado por otros autores<sup>[28][30]</sup>.

En la figura 34 se muestran los resultados de las isotermas para los asfaltenos y sus dos fracciones, se determina el área límite ( $A_0$ ), obtenida por extrapolación en la intersección del eje de las abscisas con la tangente en la isoterma  $\pi / A$  en  $\pi = 2$  mN/m; observamos un comportamiento regular de  $A_0$  para los asfaltenos y sus dos fracciones (F1 y F2), 170 cm para asfaltenos, 185 cm para la fracción 1 y 225 cm para la fracción 2. estos valores indican la expansión de la monocapa de las películas y de estos resultados concluimos que la fracción 2 ocupa la mayor área superficial en la interfase aire-agua<sup>[30]</sup> y este orden podría corresponder al radio hidrodinámico de las moléculas.

Por otra parte, la muestra original de asfaltenos parece ocupar un área pequeña en la interfase comparada con el área de las fracciones, probablemente debido a la influencia





**Figura 34.-** Isoterma de Langmuir-Blodgett de las muestras sin EDTA.

de las fracciones más polares; las propiedades hidrofóbicas de los asfaltenos y las fracciones pueden ser comparadas también observando la presión correspondiente en áreas pequeñas. Se puede observar que la presión en las películas incrementa de acuerdo al siguiente orden:

$$\text{Asfalteno} < \text{Fracción 1} < \text{Fracción 2}$$

Y esta secuencia corresponde al mismo orden en área límite como una consecuencia del incremento de hidrofobicidad de las muestras.

A partir de las isothermas se puede evaluar la compresibilidad de las muestras en el rango de las presiones medidas de acuerdo a la definición y procedimiento explicado anteriormente en la ecuación 1 y se encontró como se muestra en la figura 32 que a presiones bajas ( 2 mN/m), los valores de compresibilidad están entre 2 y 4.5 m/mN sin mostrar un comportamiento regular; para presiones altas ( alrededor de 30 mN/m), la compresibilidad de los asfaltenos y la fracción 2 toma valores muy altos 0.08 m/mN, mientras que la compresibilidad de la fracción 1 es de alrededor de 0.05 m/mN, estos valores son muy altos comparados con los valores obtenidos por Zhang<sup>[31]</sup> de los asfaltenos obtenidos del crudo Athabasca, los valores reportados por Zhang a una presión de 30 mN/m, fueron muy pequeños alrededor de 0.02 m/mN, esto significa que los asfaltenos obtenidos en este trabajo y las fracciones F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub> son más flexibles que los obtenidos por Zhang.

El efecto del EDTA sobre los asfaltenos y sus fracciones 1 y 2 se observa en la figura 35, el comportamiento de las isothermas son similares a las muestras sin EDTA, la secuencia del área limitante correspondiente es la misma que se muestra en la figura 34, sin embargo, los valores de A<sub>0</sub> son más grandes para cada muestra: 255 cm para asfaltenos, 260 para la fracción 1 y 280 cm para la fracción 2; la tendencia de las curvas

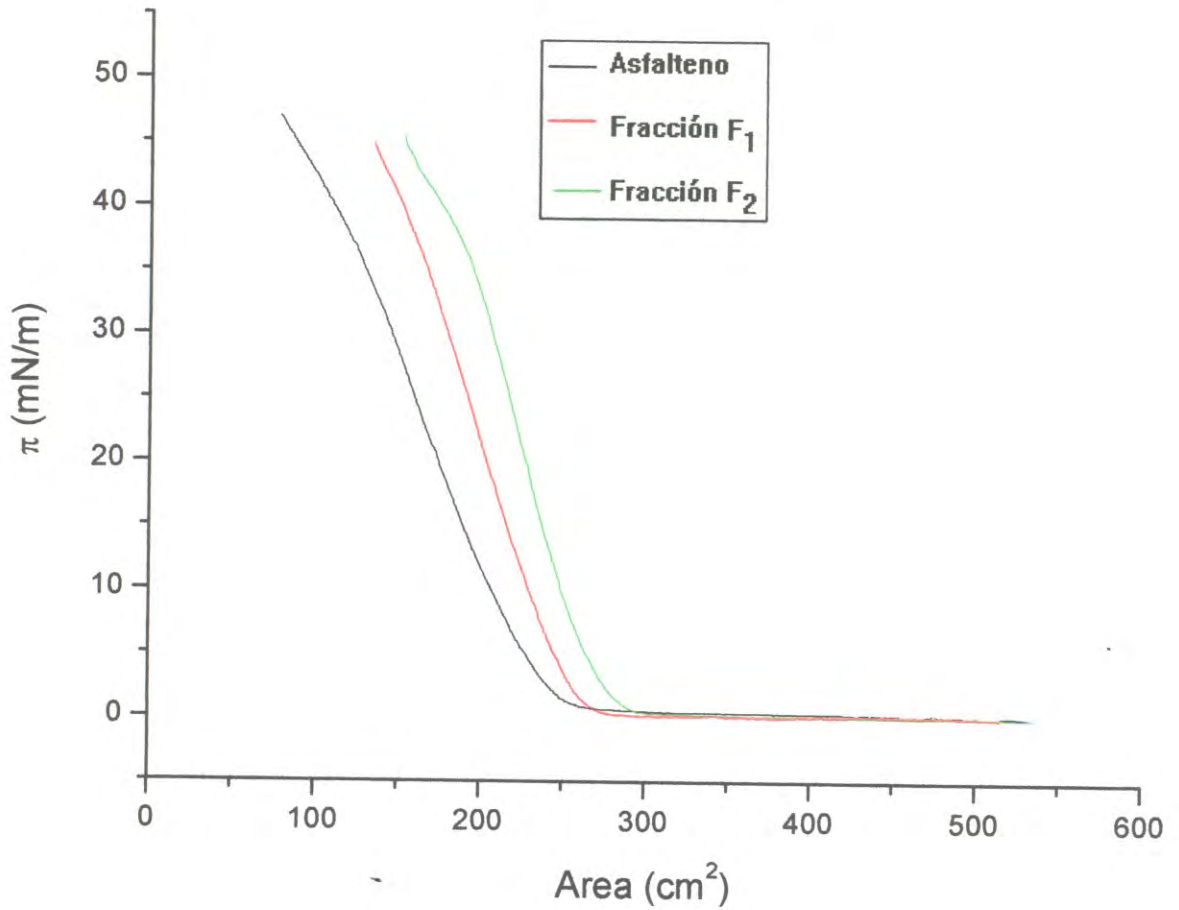


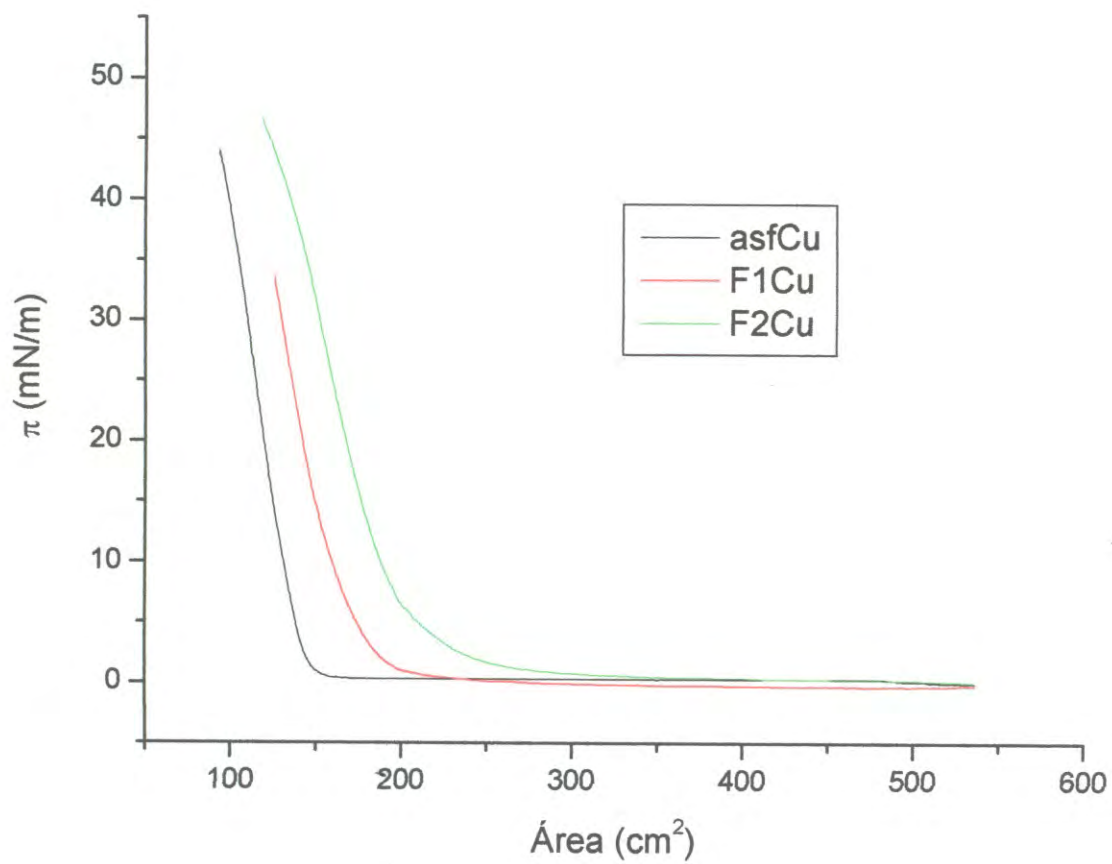
Figura 35.- Isotherma de Langmuir-Blodgett de las muestras con EDTA.



muestran que en  $100 \text{ cm}^2$ , la presión es muy alta compara con la presión alcanzada para las muestras en la misma área antes de usar EDTA, esto significa que el EDTA modifica las propiedades hidrofóbicas y las monocapas en la interfase aire-agua de los asfaltenos y las fracciones. Parece que el área molecular de las muestras es muy grande o los agregados formados son muy grandes como consecuencia de la eliminación de átomos de metales de los asfaltenos y sus fracciones. Los valores de compresibilidad en  $30 \text{ mN/m}$  son casi los mismos que los mostrados en la figura 35, excepto para la fracción 1 el cual, a esta presión muestra un valor muy grande ( $0.08 \text{ m/mN}$ ), a presiones bajas ( $2 \text{ mN/m}$ ), los valores de compresibilidad son similares para las muestras tratadas o no con EDTA.

Finalmente, las isotermas para los asfaltenos y sus fracciones ( F1 y F2 ) tratadas con sulfato de cobre, ver figura 36, el área límite  $A_0$ , no muestra variaciones importantes comparadas con las áreas de las monocapas obtenidas con la muestra original de asfaltenos y sus fracciones, en el caso contrario, ellas aparecen ahora pequeñas que el área límite mostrado para las muestras tratadas con EDTA; la gran diferencia en el área límite es mostrada por los asfaltenos correspondientes (alrededor de  $100 \text{ cm}^2$ ), esto es una diferencia muy importante en la hidrofobicidad de las muestras y la estructura molecular en la interfase aire-agua. El tamaño de los agregados de los asfaltenos y sus fracciones aparecen ahora reducidos o la influencia de la carga eléctrica de los Asfaltenos-Cobre y los complejos Fracciones-Cobre se vuelven las moléculas más hidrofílicas. Los valores de compresibilidad para las isotermas en  $30 \text{ mN/m}$  son  $0.03 \text{ m/mN}$  para asfaltenos-Cu,  $0.04 \text{ m/mN}$  para la fracción F<sub>1</sub>-Cu y  $0.03$  para la fracción F<sub>2</sub>. Todos estos valores resultaron pequeños en comparación de las mostradas en las figuras 32 y 33. Se puede notar también que el doblamiento desaparece a bajas presiones como una consecuencia del incremento de rigidez de las monocapas debido al efecto de la adición de cobre.





**Figura 36.-** Isotherma de Langmuir-Blodgett de las muestras con Cu.

## **Análisis de Contenido de Metales Presentes en los Asfaltenos y sus Fracciones Mediante Espectroscopia de Absorción Atómica.**

Se efectuaron estudios de contenido de metales (níquel, cobre, cobalto, hierro, vanadio y aluminio) presentes en los asfaltenos y en las fracciones F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub> obtenidas a partir de éste mediante espectroscopia de absorción atómica; se sabe que el crudo contiene metales particularmente níquel y vanadio en cantidades variables; en crudos con bajo contenido de azufre, el níquel abunda en mayor cantidad en comparación con el vanadio<sup>[22]</sup>.

La tabla 3 muestra el contenido de metales de las fases acuosas de la digestión de los asfaltenos y las fracciones F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub> antes y después de que los materiales se trataran con soluciones de EDTA a un pH de 9.0. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Kaminski<sup>[44]</sup>. Considerando el efecto del tratamiento con EDTA podemos identificar dos grupos de metales: un grupo formado por hierro y aluminio que son removidos en grandes cantidades (por encima del 40%), y otro grupo formado por níquel, cobre, cobalto y vanadio que prácticamente mantienen las mismas concentraciones.

Lo anterior puede explicarse considerando que el níquel, cobre, cobalto y vanadio sólo están siendo atrapados en sitios centrales de estructuras tipo porfirina formando estructuras en donde los iones presentan gran estabilidad como se muestra en la figura 37<sup>[65]</sup>, estos iones metálicos son representados por el símbolo M en el anillo de la estructura porfirina, mientras que una parte importante del hierro y aluminio deben estar asociados a las moléculas de asfalto de diferente forma. Así, es posible que la parte del hierro y aluminio que se ha extraído con EDTA, sean iones coordinados a otros heteroátomos (elementos tales como azufre y oxígeno) presentes en la estructura de los asfaltenos.

<i>Metal</i>	Asf.		F1		F2	
	Sin	Con	Sin	Con	Sin	Con
	EDTA ppm	EDTA ppm	EDTA ppm	EDTA ppm	EDTA ppm	EDTA ppm
<b>Hierro</b>	713	421	904	520	865	514
<b>Níquel</b>	267	264	328	325	285	277
<b>Cobre</b>	220	131	80	76	59	50
<b>Cobalto</b>	43	31	50	44	50	44
<b>Vanadio</b>	1462	1141	1778	1752	1680	1654
<b>Aluminio</b>	440	290	560	427	396	268

Tabla 3.- Cantidad de metales removidos de los Asfaltenos y las fracciones F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub>.

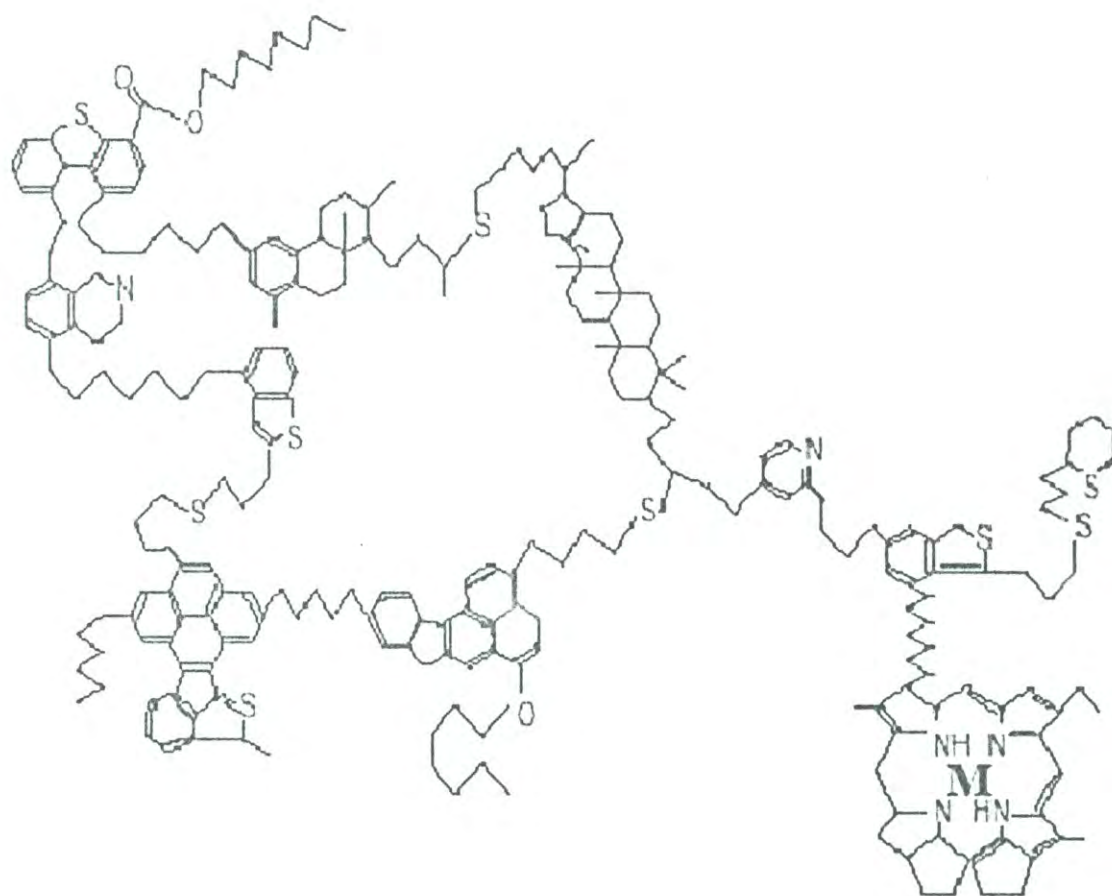


Figura 37.- Estructuras tipo porfirina formando estructuras en donde los iones presentan gran estabilidad, la letra M representa los iones metálicos.

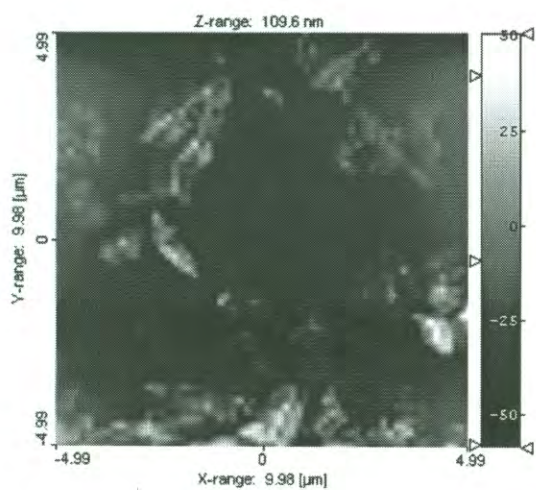


El efecto del tratamiento de los asfaltenos y las fracciones  $F_1$  y  $F_2$  con soluciones de  $\text{CuSO}_4$  muestran que la cantidad de  $\text{Cu}$  incrementa aproximadamente 200% comparada con la presencia de cobre de las muestras originales (527 ppm para asfaltenos, 340 ppm para la fracción  $F_1$  y 165 ppm para la fracción  $F_2$  después del tratamiento).

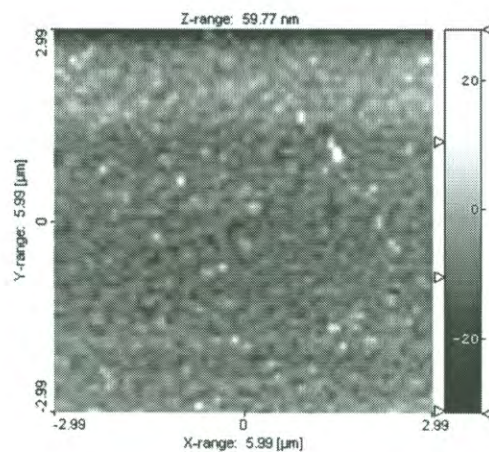
#### **Análisis de las Películas de Langmuir-Blodgett por Microscopia de Fuerza Atómica**

Se realizaron estudios de Microscopia de Fuerza Atómica una vez que se obtuvieron las películas de Langmuir-Blodgett correspondientes a cada una de las muestras. En la figura 38-a podemos observar la película de asfaltenos sin EDTA con las siguientes características estructurales, se detectaron 70 granos en la película, dicha película cuenta con área principal de análisis de  $1.47 \times 10^6 \text{ nm}^2$ , 0.702 granos por micrómetros cuadrados y una rugosidad de 10.8 nm. Por otro lado la figura 38-b se muestra la película de los asfaltenos tratados con EDTA de la cual se obtuvo los siguientes datos: se detectaron 101 granos en la superficie de la película, y cuenta con área principal de  $3.67 \times 10^5 \text{ nm}^2$ , existen además 2.82 granos por micrómetros cuadrados y la rugosidad que presenta es de 3.52 nm. La figura 38-c muestra la película de los asfaltenos tratados con cobre, donde se obtuvieron los siguientes datos: rugosidad de 3.01 nm, se detectaron 106 granos, esta película cuenta con un área principal de  $3.49 \times 10^5 \text{ nm}^2$  y 2.95 granos por micrómetros cuadrado.

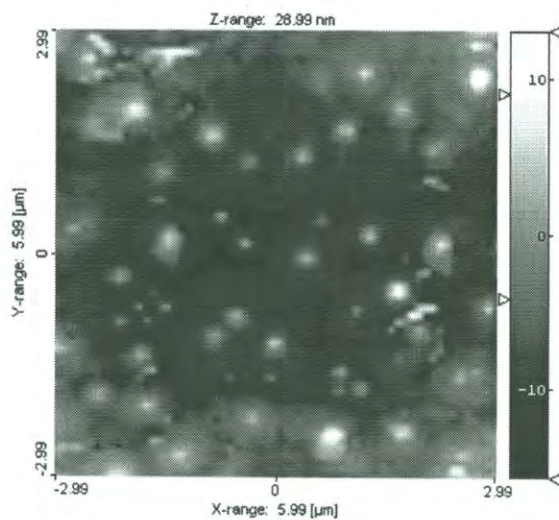
Por otra parte la figura 39-a nos muestra la película correspondiente a la fracción  $F_1$  sin EDTA con las siguientes características: rugosidad de 8.23 nm, con 128 granos detectados sobre la superficie de la película, cuenta con un área principal de  $8.04 \times 10^5 \text{ nm}^2$  y 128 granos por micrómetros cuadrados. La figura 39-b muestra la imagen de AFM para la fracción  $F_1$  tratada con EDTA cuyas características son las siguientes: Rugosidad de 3.65 nm, 62 granos detectados en la superficie de la película, con un área principal de  $4.16 \times 10^5 \text{ nm}^2$  y 2.48 granos por micrómetros cuadrados. En la figura 39-c se muestra la imagen de



a)



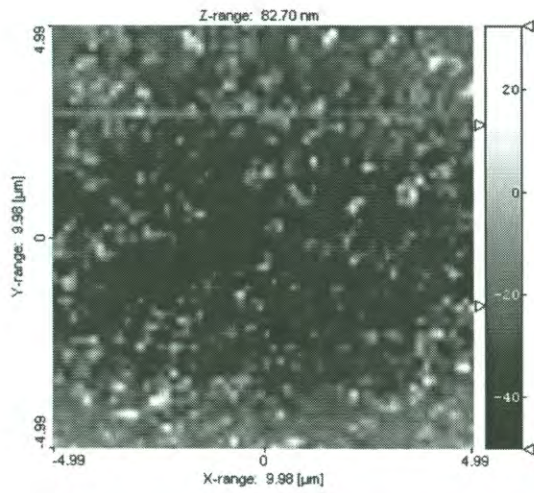
b)



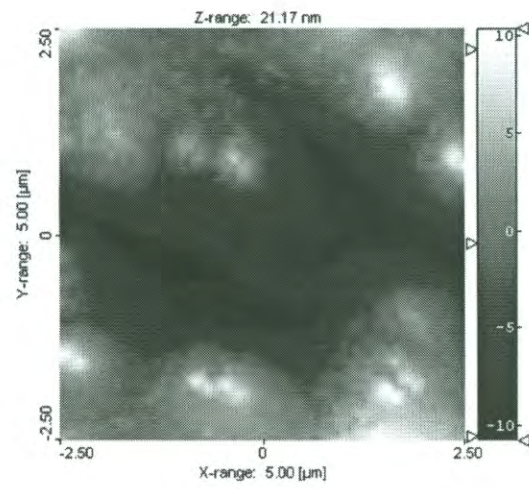
c)

**Figura 38.-** Imagen de AFM de las películas de Langmuir-Blodgett de los asfaltenos: a) sin EDTA, b) con EDTA y c) con Cu.

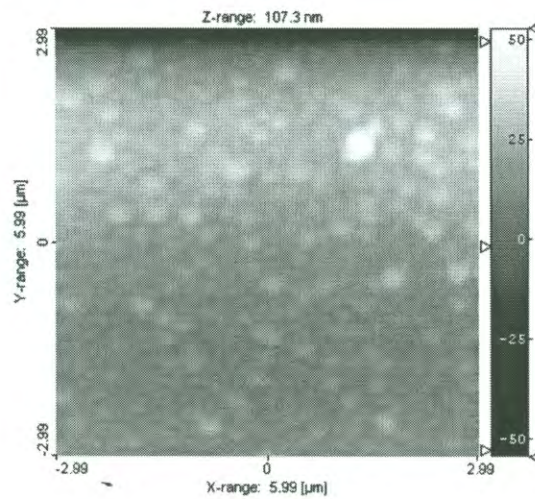




a)



b)



c)

**Figura 39.-** Imagen de AFM de las películas de Langmuir-Blodgett de la fracción  $F_1$ : a) sin EDTA, b) con EDTA y c) con Cu.

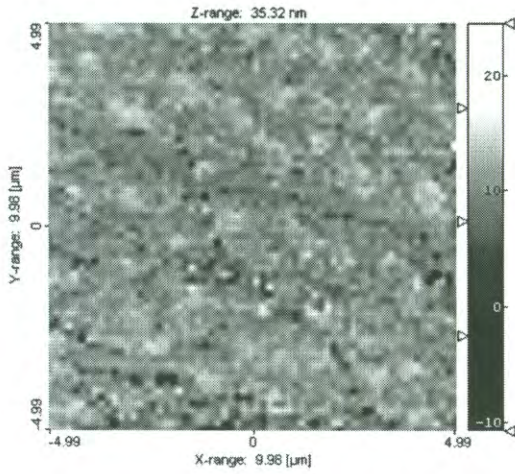
AFM de la película correspondiente a la fracción a la fracción F2 tratada con la solución de sulfato de cobre; esta película cuenta con 87 granos detectados, un área principal de  $4.26 \times 10^5 \text{ nm}^2$ , una rugosidad de 4.75 nm y 2.42 granos por micrómetros cuadrados.

Se analizó también la película realizada con la fracción F<sub>2</sub> sin EDTA como se muestra en la figura 40-a, obteniéndose los siguientes datos: 134 granos detectados en la superficie de la película, con área principal de  $7.68 \times 10^5 \text{ nm}^2$ , rugosidad de 1.64 nm y 134 granos por micrómetros cuadrados. En la figura 40-b se muestra la película obtenida para la fracción F<sub>2</sub> con EDTA, esta película muestra una Rugosidad de 2.89 nm; se detectaron 118 granos, además cuenta con un área principal de  $2.19 \times 10^5 \text{ nm}^2$  y tiene 2.42 granos por micrómetros cuadrados. En la figura 40-c se muestra la imagen de AFM de la película correspondiente a la fracción a la fracción F<sub>2</sub> tratada con la solución de sulfato de cobre; esta película cuenta con 87 granos detectados, un área principal de  $4.26 \times 10^5 \text{ nm}^2$ , una rugosidad de 4.75 nm y 2.42 granos por micrómetros cuadrados.

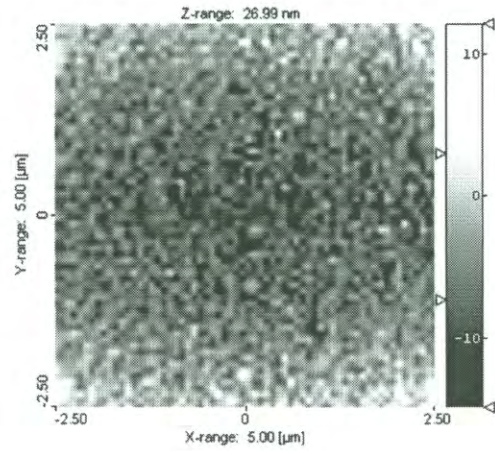
Se puede apreciar que la rugosidad para las distintas muestras nos proveen de información de las distintas irregularidades superficiales en las películas de Langmuir-Blodgett que resultan de la variación del proceso con la cual trabaja la balanza de Langmuir-Blodgett, estas irregularidades se combinan para formar las distintas texturas superficiales características para las distintas muestras.

Las imágenes de AFM nos muestran un arreglo molecular muy definido sobre la superficie de la película para las muestras tratadas con cobre. Se puede observar también en estas muestras que se incrementa el número de agregados sobre la película en comparación a las muestras puras y las muestras tratadas con EDTA.

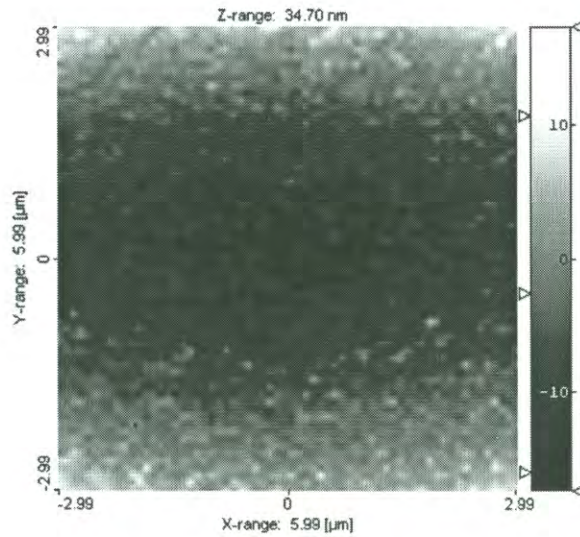




a)



b)



c)

**Figura 40.-** Imagen de AFM de las películas de Langmuir-Blodgett de la fracción F<sub>2</sub>: a) sin EDTA, b) con EDTA y c) con Cu.

### **Análisis de las Muestras Mediante Microscopia Electrónica de Barrido**

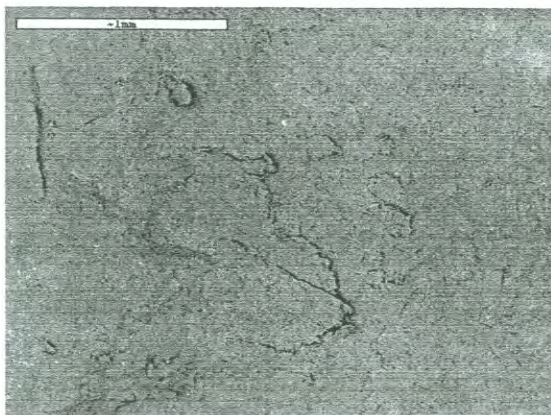
Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol 5410LV en alto vacío para obtener imágenes de SEM de asfaltenos y sus fracciones ( $F_1$  y  $F_2$ ) sin EDTA, tratadas con EDTA y con cobre. En la figura 41-a se presenta la imagen de SEM para una muestra de asfaltenos sin EDTA. En esta micrografía se puede observar que los asfaltenos poseen una estructura homogénea y con una superficie plana<sup>[20][22]</sup>.

Por otra parte, la figura 42-a muestra la imagen de SEM para la fracción  $F_1$  sin EDTA; esta fracción presenta algunas grietas en su superficie. La imagen de SEM de la fracción  $F_2$  sin EDTA (figura 43-a) revela una estructura homogénea y con una superficie plana, similar a la de los asfaltenos<sup>[20][22]</sup>.

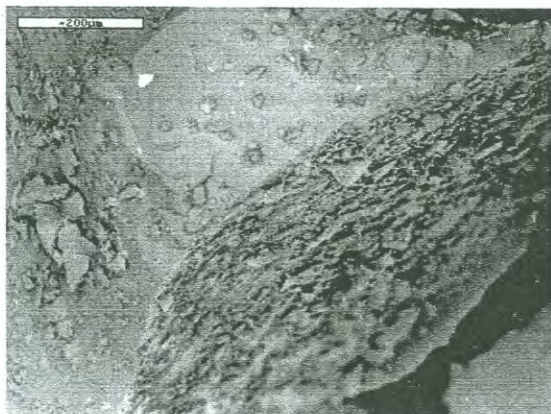
La figura 41-b muestra la imagen de SEM para los asfaltenos tratados con EDTA; se puede observar que la muestra presenta una superficie porosa. La figura 42-b muestra la imagen de la fracción  $F_1$  tratada con EDTA, en esta micrografía la fracción  $F_1$  presenta grietas muy semejantes a la fracción  $F_1$  sin EDTA. En la figura 43-b tenemos la imagen de SEM de la fracción  $F_2$  tratada con EDTA; se puede notar la presencia de pequeños aglomerados en la superficie de la muestra que asemejan pequeños cristales.

La figura 41-c muestra una imagen de SEM correspondiente a los asfaltenos tratados con una solución de sulfato de cobre; esta imagen muestra la formación de pequeños aglomerados que asemejan cristales en la superficie de la muestra. Por otra parte en la figura 42-c, muestra la imagen de SEM correspondiente a la fracción  $F_1$  tratada con sulfato de cobre; se puede observar en esta micrografía que en la superficie de la muestra se forman cristales más pequeños en comparación con los asfaltenos tratados con sulfato de cobre. Finalmente la figura 43-c muestra una imagen de SEM de la fracción  $F_2$  tratada con sulfato de cobre; se puede observar en la fracción  $F_2$  aún más la presencia de





A)



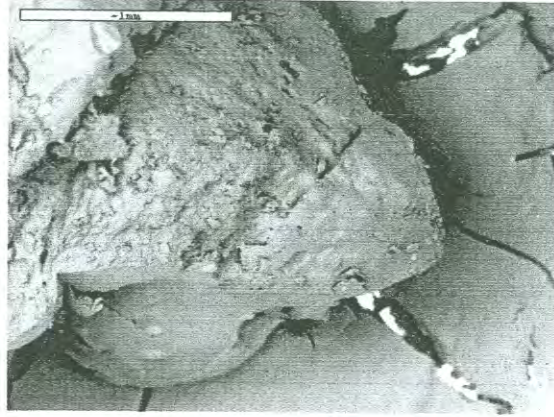
B)



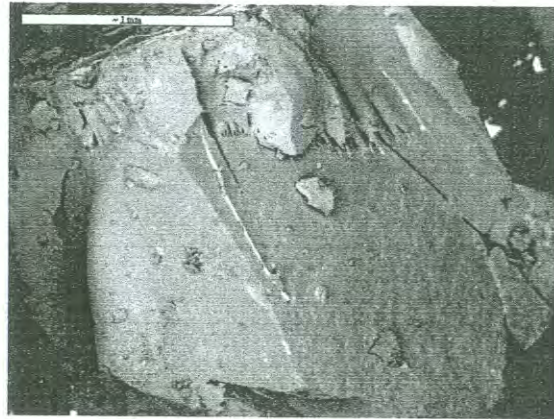
C)

**Figura 41 .-** Imágenes de SEM para A) Asfaltenos sin EDTA. B) Asfaltenos con EDTA. C) Asfaltenos tratados con cobre.

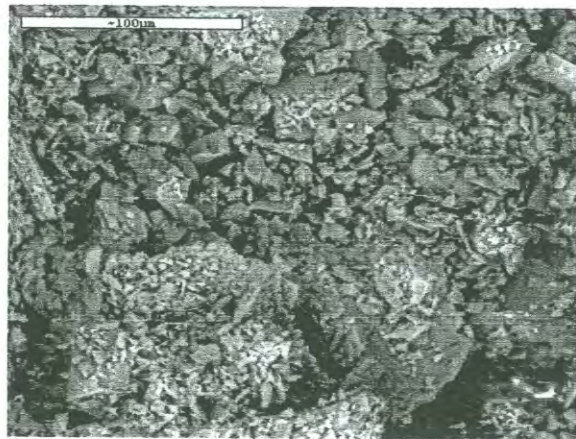




A)

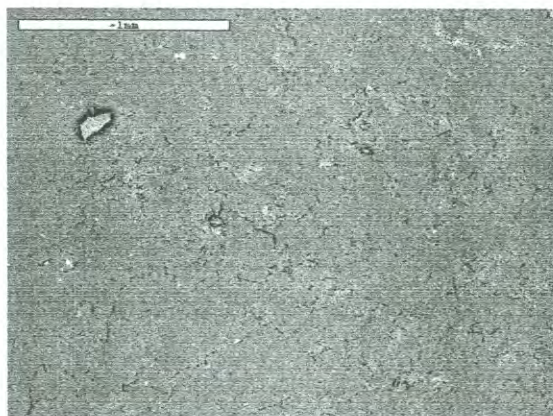


B)



C)

**Figura 42 .-** Imágenes de SEM para A) Fracción  $F_1$  sin EDTA. B) Fracción  $F_1$  con EDTA. C) Fracción  $F_1$  tratada con cobre.



A)



B)



C)

**Figura 43.-** Imágenes de SEM para A) Fracción  $F_2$  sin EDTA. B) Fracción  $F_2$  con EDTA. C) Fracción  $F_2$  tratada con cobre.

pequeños aglomerados semejantes a cristales en comparación con los asfaltenos y la fracción  $F_1$  tratadas con sulfato de cobre.



## CONCLUSIONES

Se obtuvieron asfaltenos a partir del crudo Maya (KU-MALOB-ZAAP; KU42) proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo y se caracterizaron por diferentes técnicas.

Por FTIR fue difícil asignar bandas características de determinados grupos funcionales debido a la complejidad de este tipo de estructuras, pero se puede confirmar con pequeño margen de error, la interpretación de las bandas confirman la presencia de cadenas alifáticas de grupos metileno con un número de átomos de carbono mayor de cuatro (bandas 730  $\text{cm}^{-1}$ , 2926  $\text{cm}^{-1}$  y 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) para las muestras puras, muestras tratadas con EDTA y cobre; pero para las muestras tratadas con cobre se observan las mismas bandas pero existe una banda característica para estas muestras y es que muestra un pico a 1031.09  $\text{cm}^{-1}$ , este puede ser debido a la tensión C-N.

Mediante potencial zeta se puede concluir que para las muestras puras de donde se partió la fracción  $F_1$  es más polar con respecto al asfalteno y la fracción  $F_2$ , por otro lado al tratar las fracciones con EDTA éste elimina algunos cationes saturándose por ende de cargas negativas y al agregarle cobre a las muestras se observa un potencial zeta positivo.

Al llevar a cabo las isotermas de Langmuir de las muestras de donde se partió se observa que la fracción  $F_2$  ocupa la mayor área superficial en la interfase aire-agua y este orden podría corresponder al radio hidrodinámico de las moléculas. Se observa que las muestras con EDTA tienen la misma tendencia que las muestras sin tratar. Para las fracciones tratadas con cobre el tamaño de los agregados de los asfaltenos y sus fracciones aparecen ahora reducidos o la influencia de la carga eléctrica de los Asfaltenos-Cobre y los complejos Fracciones-Cobre hacen que las moléculas se vuelvan más hidrofílicas.

En el análisis de contenido de metales mediante espectroscopia de absorción atómica cabe señalar que las muestras madres tienen un contenido de metales característico del crudo Maya, al tratar las muestras con EDTA se observó que el contenido de éstos disminuye y el contenido de cobre en las muestras aumenta al tratarlos con sulfato de cobre.

En la microscopia electrónica de barrido se observó que los asfaltenos y la fracción  $F_2$  son más homogéneos, mientras que las fracciones tratadas con EDTA muestran una

superficie porosa. Se pudo observar también que las fracciones tratadas con Cu tienden a formar pequeños cristales en la superficie de estas muestras.

Mediante AFM se pudo observar que la película de Langmuir-Blodgett de los asfaltenos es más rugosa que la F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub>, de las muestras madres, mientras que las muestras tratadas con EDTA se observó que la fracción F2 es la menos rugosa que los asfaltenos y F1. Por último las muestras tratadas con cobre se observa que la fracción F2 es la más rugosa lo cual muestra un arreglo molecular muy definido.

En general se puede concluir que el contenido de metales influye cuantitativamente en la estructura de los asfaltenos y sus fracciones observándose distintas características físicas y químicas de éstos como ya se explico anteriormente.

La relevante de este trabajo es la investigación del comportamiento que tienen los asfaltenos y sus fracciones en cuanto a su polaridad y el contenido de metales que están presentes en éstos realizando el estudio de contenido de metales presentes y analizando el efecto del potencial zeta sobre éstos, esto da una idea clara del comportamiento molecular y las repercusiones físicas y químicas que se tienen al agregar o quitar metales.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] CARNAHAN, Norman, Precipitation of Asphaltenes in Heavy Oil and Tars Sands, pp. 319-333, Yen, T. F. and Chilingarain G. V. (eds). Asphaltenes and Asphalts: Developments in Petroleum science, Vol.II. Ed. Elsevier, Estados Unidos, 2000.
- [2] SPEIGHT, J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum, Ed. Marcel Dekker, Nueva York, 1980.
- [3] SPEIGHT, J. G. (1994), Asphaltenes and Asphalts, Amsterdam: Elsevier.
- [4] ANTOK, L. Et al., Structure and Reactivity of Petroleum Derived Asphaltene. Energy and Fuels, 1999, Vol 13, 287-296.
- [5] LONG, Robert B., The concept of Asphaltenes, pp. 17-27, Bunger, James W. and Li Norman C. (eds). Chemistry of Asphaltenes: Based of Symposium, Ed. American Chemical Society. Washington, D.C., 1981.
- [6] REYNOLDS, John G., Metals and Heteroatoms in Heavy Crude Oils, pp. 78-100, Speight, J.G. (ed.), Petroleum Chemistry and Refining, Ed. Taylor & Francis, Washington, D.C., 1997.
- [7] HUNTER, R. J., Introduction to Modern Colloid Science, 1ª edición, Ed. Oxford University Press, Estados Unidos, 1993.
- [8] VILLEGAS, Jorge, Petróleo, Oligarquía e Imperio, 1ª edición, Ed. Ancora editores, Colombia, 1982.
- [9] MICHEL, Manuel, Arte, Ciencia Y Técnica, Vol. IV, 1ª edición, Ed. Salvat, México, 1979.
- [10] AZCONA, Juan Pedro (2003). Origen y Composición del Petróleo: Exploración Petrolera. Recuperado en Noviembre de 2003 de <http://www.monografias.com/trabajos11/cuadon/cuadon.shtml#ORIG>.
- [11] BARNES, Francisco, Avances Tecnológicos en la Industria de Refinación, Vol. I y II, 1ª edición, Ed. IMP, México, 1996.
- [12] INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO ( IMP), Acerca del Petróleo: Generación de Servicios Auxiliares. Recuperado en Febrero de 2004 de <http://www.imp.mx/petroleo/apuntes/auxiliares.htm>.
- [13] ASKE, Narve, Charaterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by Means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Análisis,



Tesis de Doctorado en Ingeniería: Norwegian Universtiy of Science and Technology, Trondheim, Junio de 2002.

[14] HARALD, Inge Auflem, Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability, Tesis de Doctorado en Ingeniería: Norwegian University of Science and Technology, Trondehim, Junio de 2002.

[15] NEBERGALL, William H., Holtzclaw, Henry F. and Robinson, William R., College Chemistry With Qualitative Analysis, 6a edición, Ed. D.C. Heat and Company, Estados Unidos, 1980.

[16] MORRISON, Robert Thornton and Boyd, Robert Neilson, Química Orgánica, 5a edición, Ed. Addison Wesley Longman, México 1990.

[17] PACHECO, Juan H. Sánchez, Mansoori, Ali G., In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents, Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, Río de Janeiro, Brasil, 30 de Agosto-3 de Septiembre de 1997.

[18] Espinat, D., Rosenberg, E., Scarsella, M., Bane, L., Fenistein, D. and Broseta, D., Colloidal Structural Evolution from Stable Flocculates State of Asphaltene Solutions and Heavy Crudes: Mullins, Oliver C. and Sheu, Eric Y. (eds.) Structures and Dynamics of Asphaltenes, 1a edición, ed. Plenum Press, Nueva York, 1998.

[19] ACEVEDO, Sócrates, Ranaudo, María A., Escobar, Gastón, Gutiérrez, Luis B. And Gutiérrez Xiomara, A Unified View of the Colloidal Nature of Asphaltenes. Sheu, Erix Y. and Mullins, Oliver C. (eds.), Aspahltenes: Fundamentals and Aplications, Ed. Plenum Press, Nueva York, 1995.

[20] KILPATRICK, P. y Spiecker, P., Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology,

[21] SCOTTI, R., Montanari, L., Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR. Università di Milano, Dipartimento di Scienza dei Materiali, Italy. Structure and dynamics of asphaltenes. Nueva York. 1998.

[22] LEON, O., Rogel, E., Espidel, J. And Torres, G., Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. Energy and Fuels, 2000, Vol. 14, pp. 6-10.

[23] THEOPHYLAKTOS, G., Agregated structure of flocculated asphaltenes, Alche Journal, Enero 2001, Vol 47, no 1.

- [24] MILLER, J. Et al., Subfractionation and characterization of mayan asphaltene, American Chemical Society, 1998, Vol 12 No 6.
- [25] KWANAKA, J. Et al., Thermodynamic and colloidal models of asphaltene flocculation, pag. 450-458. In ACS Symposium series. Oil-field chemistry on enhanced recovery and production stimulation ACS, Washington D.C., 1989.
- [26] SPEIGHT, J. (1981), Chemistry of asphaltene, Washington D.C. American Chemical Society.
- [27] YEN, T. F. (1974), Structure of petroleum asphaltene and its significance. Energy Sources, Vol. 1, 447-463.
- [28] SPEIGHT, James C. y Moschopedis, S. E., On the molecular nature of petroleum asphaltene, pp. 1-15, In Bunger, J. W. and Li N. C. (eds). Chemistry of asphaltene. American Chemical society, Washington D.C., 1981.
- [29] STRAUSZ, P. O., Mojelesky, W. T., Faraji, F., Louren, M. E. y Perg, P. (1999), Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications. Energy and Fuels, Vol. 13, 207-227.
- [30] KEITH, Gawrys, Sintesis and characterization of substituted triphenylenes to mimic the solubility behavior and interfacial activity of asphaltene. Department of Chemical Engineering, North Carolina State University.
- [31] NALWAYA, V., Tangtayakom, V., Piumsomboon, P., Fogler, S., Studies on asphaltene through analysis of polar fractions, Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 964-972.
- [32] RUBINSON, Kenneth A. Y Rubinson; Judith F., Análisis instrumental. 1ª edición, Ed. Prentice Hall, Madrid, 2001.
- [33] HEARLE. J. W. S., Sparrow, J. T., Cross, P. M., The use of the scanning electron microscope, 1a edición, Ed. Pergamon Press, Inglaterra, 1972.
- [34] HARTLEY, Patrick G., Measurement of colloidal interactions using the atomic force microscope, pp. 253-286, Farinato, Raymond S. and Dubin, Paul D. (eds). Colloid-Polymer interactions: from fundamentals to practice. A Wiley-Interscience publication, Estados Unidos, 1999.
- [35] WHITE, Mary Anne, Properties of Materials, 1a edición, Ed. Oxford University Press, Estados Unidos, 1999.



- [36] SHACKELFORD, James F., *Materials Science for Engineers*, 5a edición, Ed. Prentice Hall, estados Unidos, 2000.
- [37] ZETA-METER Inc., *Potencial Zeta: Un Curso Completo en Cinco Minutos*. Recuperado en Noviembre de 2003 de <http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf>.
- [38] ROBERTS, Gareth, *Langmuir-Blodgett films*, 1ª edición, Ed. Plenum Press, Estados Unidos, 1990.
- [39] MARTÍN, P. Y Szablewski, M., *Langmuir-Blodgett Throughs*, 6ª edición, Ed. Nima Technology Ltd., Inglaterra, 2001.
- [40] PETTY, Michael C., *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, 1a edición, Ed. Cambridge University Press, Estados Unidos, 1996.
- [41] CASTELLAN, Gilbert W., *Fisicoquímica*, 2a edición, Ed. Addison Wesley Longman, México, 1998.
- [42] JIANXIN, Wang y Buckley, Jill, *Standard Procedure for separating asphaltenes from crude Oils*, PRRC, New México Tech.
- [43] AKBARZADEH, K., Nasrifar Kh., Yarranton, H. W. And Moshfeghan, *Equations Lead to Asphaltene Deposition Predictions*, *Oil and Gas Journal*, 2002, 10, 51-55.
- [44] KAMINSKI, Thomas J., Fogler, Scott H., Wolf, Nick, Wattana, Piyarat y Mairal, Anurag, *Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics*, *Energy and Fuels*, 2000, 14, 25-30.
- [45] PARRA, Barraza Hilda, *Propiedades Electro-reológicas del crudo y propiedades superficiales de asfaltenos*, tesis de Licenciatura Químico Biólogo: Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 2002.
- [46] WILT, B., Welch, W., *Determination of asphaltenes in petroleum crude oils by fourier transform infrared spectroscopy*, *Energy and Fuels*, 1998, 12, 1008-1012.
- [47] SCOTTI, R., Montanari, L., *Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR*. Università di Milano, Dipartimento di Scienza dei Materiali, Italy. 1998. *Structure and dynamics of asphaltenes*. Nueva York.
- [48] SARAIVA, S. M., González, G., Neves, G. B. M., Lucas, E. F. Y Sousa, M. A., *Electrokinetic characterization of asphaltenes and the asphaltenes-resins interaction*, *energy and fuels*, 2003, 17, 879-886.



- [49] ABRAHAM, T., Christendat, D., Karan, K., Xu, Z., Masliyah, J., Asphaltene-Silica interactions in aqueous solutions : Direct force measurements combined with electrokinetic studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 2170-2177.
- [50] JADA, A., Salou M., *J. Petrol Sci Engng*, 2002, 33, 185.
- [51] PARRA, Barraza H. Et al, The zeta potential and surface properties of asphaltenes obtained with different crude oil/n-heptane proportions, *Fuel*, 2003, 82, 869-874.
- [52] GAINES, George L., *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*, Ed. Wiley-Interscience, New York, 1966.
- [53] FAUCONNIER, M. L., C. Blecker, et al., Characterization of two Acacia gums and their fractions using a Langmuir film balance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 200, 48, 2709-2712.
- [54] ESE, M. H., Sjöblom, J., Djuve, J., Pugh, R., An atomic force microscopy study of asphaltenes on mica surfaces. Influence of added resins and demulsifiers., *Colloid Polym Sci.*, 278, 532-538, 2000.
- [55] TOULHOAT, Herve, rayer, Cecile, Rouquet, Gerard, Characterization by atomic force microscopy of adsorbed asphaltenes, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering aspects*, 91, 267-283, 1994.
- [56] PRAUSNITZ, John M., Lichtenthaler, Rüdiger N., Gomes, Edmundo, *Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases*, 1a edición, Ed. Prentice Hall, Madrid, 2000.
- [57] SHAW, Duncan J., *Colloid and surface chemistry*, 4a edición, Ed. Butterworth-Heinemann, Inglaterra, 1992.
- [58] FARINATO, Raymond S., Dubin, Paul L., *Colloid-Polymer interactions*, 1a edición, Ed. Wiley Interscience, Estados Unidos, 1999.
- [59] RUSSEL, William B., *The dynamics of colloidal system*, 1a edición, Ed. The university of Wisconsin Press, Estados Unidos, 1987.
- [60] HERNANDEZ, Roberto, Fernández, Carlos, Baptista, Pilar, *Metodología de la investigación*, 3a edición, Ed. McGraw-Hill, México, 2003.
- [61] VETTER, Klaus, *Electrochemical Kinetics*, 1a edición, Ed. Academic Press, Estados Unidos, 1967.
- [62] HIEMENZ, Paul C., *Principles of colloid and surface chemistry*, 2a edición, Ed. Dekker, New York, 1986.

- [63] HUNTER, Robert, Zeta potential on colloid science, principals and applications, 1a edición, Ed. Academic Press, New York, 1981,
- [64] KRUYT, H. R., Colloid Science, 1a edición, Ed. Elsevier, Holanda, 1952.
- [65] COTTON, F. A., Wilkinson, C. A. & Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6a edición, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1999.