

## RETENCIÓN DE HIDROCARBUROS SATURADOS EN ASFALTENOS. EVIDENCIAS QUE SOPORTAN LA ADSORCIÓN

Miguel Orea\*, Ana Faraco \*, Liliana López \*, Patricia Lugo\*, María A. Ranaudo†, Gastón Escobar†, Salvador Lo Mónaco\*, Karla Quintero\*

\*Laboratorio de Geoquímica Orgánica. Instituto de Ciencias de la Tierra. †Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

**RESUMEN:** A fin de proponer el mecanismo involucrado en la co-precipitación de los compuestos saturados con los asfaltenos obtenidos de crudos, se determinaron las propiedades de adsorción de varios asfaltenos provenientes de crudos venezolanos, asumiendo que los mismos pueden comportarse como una fase estacionaria tipo alquílica, similar a las que se utilizan en cromatografía líquida de fase reversa. Los resultados de la determinación de parámetros cromatográficos como el Factor de Retención,  $k_n'$  y la Selectividad de Grupo Metileno,  $\alpha_{CH_2}$ , sugieren que la co-precipitación de  $n$ -alcanos podría estar sucediendo por un mecanismo de adsorción en el cual predominan las interacciones de tipo van der Waals y ocurre la posible participación de los sustituyentes alquílicos de los asfaltenos.

**PALABRAS CLAVES:** Asfaltenos,  $n$ -alcanos, adsorción, interacciones de van der Waals

---

## RETENTION OF SATURATED HYDROCARBONS IN ASPHALTENES. SOME EVIDENCES THAT SUPPORT THE ADSORPTION.

**ABSTRACT:** Aiming to propose a mechanism that explains saturated hydrocarbon co-precipitation in crude oil asphaltene, some adsorption properties of asphaltene from Venezuelan crude oils were determined assuming that they might behave as an alkyl stationary phase, similar to the ones that are used in reversed phase chromatography. Results of the chromatographic parameters Retention Factor,  $k_n'$  and Selectivity of Methylene Group,  $\alpha_{CH_2}$ , suggest that  $n$ -alkane co-precipitation could be taking place through an adsorption mechanism driven by van der Waals interactions and with a possible intervention of the alkyl substituents of asphaltene.

**KEY WORDS:** Asphaltene,  $n$ -alkanes, adsorption, van der Waals interactions.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los métodos estandarizados de separación y cuantificación de asfaltenos están basados en la precipitación de éstos por la adición de un exceso de *n*-alcano de baja masa molecular (generalmente entre *n*-C<sub>5</sub> y *n*-C<sub>7</sub>), en una relación de 40 mL del *n*-alcano por cada gramo de muestra [1]. Usualmente, los asfaltenos precipitados de este modo están acompañados de impurezas que deben ser eliminadas por procedimientos de extracción continua con el mismo disolvente utilizado en la precipitación [2].

Las impurezas que acompañan a los asfaltenos están referidas en la literatura como “material resinoso co-precipitado” [2]. El término se emplea a pesar de que el material no está formado únicamente por resinas, sino que realmente lo constituye una mezcla de compuestos saturados, aromáticos y resinas que co-precipitan con los asfaltenos [4, 5]. Este material co-precipitado puede ser fraccionado, mediante métodos cromatográficos convencionales, en las respectivas familias de compuestos SAR (Saturados, Aromáticos y Resinas), las cuales pueden ser analizadas y caracterizadas por las técnicas instrumentales y espectroscópicas tradicionales [3, 4, 5].

En Química Analítica, El término “co-precipitación” implica la precipitación simultánea de impurezas junto con las partículas sólidas del compuesto de interés. Este fenómeno ocurre por cualquiera de los siguientes tres mecanismos [6]:

- i) Inclusión: la impureza se incorpora a la red cristalina del analito.
- ii) Adsorción: la impureza es retenida sobre la superficie del analito precipitado.
- iii) Oclusión y atrapamiento mecánico: la impureza queda atrapada en las cavidades que se forman durante el crecimiento y aglomeración de los cristales del analito.

Para el caso de asfaltenos, la mayoría de los autores coincide en que la co-precipitación de resinas ocurre por un mecanismo de adsorción sobre la superficie de éstos [4, 5, 7]. Los compuestos aromáticos, en cambio prefieren co-precipitar con los asfaltenos mediante un mecanismo de oclusión [8]. No obstante, en lo relativo a los compuestos saturados, el mecanismo de co-precipitación dominante no está del todo claro y no se ha llegado a un consenso para establecer si la vía preferida es la oclusión o la adsorción. Por ejemplo, Yang y Kilpatrick [9] señalan, por una parte, que la co-precipitación de compuestos saturados con los asfaltenos es el resultado de un mecanismo de oclusión y atrapamiento mecánico; pero por la otra, estudios

efectuados por Carbognani y Rogel [10], Stachowiak y colaboradores [11], Mahmoud y colaboradores [12] y Ganeeva y colaboradores [13] muestran evidencias de un proceso de adsorción guiado por interacciones del tipo van der Waals que ocurre entre las cadenas alquílicas de los asfaltenos e hidrocarburos *n*-alcanos, el cual podría ser el mecanismo responsable de la co-precipitación de esta clase de compuestos.

Adicionalmente, Faraco [5] y Liao y colaboradores [14] han encontrado que los saturados co-precipitados con los asfaltenos muestran una distribución de *n*-alcanos bien discreta (con longitudes de cadena entre *n*-C<sub>15</sub> y *n*-C<sub>34</sub> y un enriquecimiento en los componentes más pesados cuando se les compara con los saturados obtenidos directamente de la fracción de maltenos. La preferencia mostrada por este grupo de *n*-alcanos para co-precipitar con los asfaltenos sugiere la actuación de un mecanismo más selectivo que la simple oclusión; por lo que es altamente probable que esté ocurriendo la adsorción. Desde luego, el mecanismo de adsorción que experimentan los compuestos *n*-alcanos sobre los asfaltenos debe ser muy distinto al mecanismo de adsorción que experimentan las resinas que co-precipitan con ellos.

Los asfaltenos poseen una estructura molecular compleja que presenta sistemas de anillos aromáticos condensados sustituidos con grupos nafténicos, alquílicos lineales y ramificados y con grupos funcionales heteroatómicos [1]. La adsorción de resinas sobre los asfaltenos ocurre, fundamentalmente, por atracciones dipolares y formación de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales heteroatómicos que están presentes, tanto en los asfaltenos como en las resinas [15, 16]. En el caso de los *n*-alcanos, para que una adsorción efectiva y selectiva tenga lugar, necesariamente deben participar las cadenas alquílicas de los asfaltenos y deben intervenir las fuerzas atractivas de van der Waals, específicamente, las del tipo dispersivas de London. Los trabajos publicados por Stachowiak y colaboradores [11] y Mahmoud y colaboradores [12] demuestran que la interacción de *n*-alcanos con asfaltenos aumenta en la medida en que incrementa la longitud de cadena del *n*-alcano. Esto representa un comportamiento típico de los procesos de adsorción promovidos por fuerzas dispersivas de London.

En cromatografía líquida de fase reversa (RPLC, del inglés *Reversed Phase Liquid Chromatography*) con fases estacionarias tipo alquílicas (por ejemplo: RP C-6, RP C-8, PR C-12

y RP C-18), la retención de alquil-derivados homólogos se debe a fenómenos de adsorción mediados fundamentalmente por fuerzas dispersivas de London [17]. En este caso, la magnitud de la interacción dependerá directamente tanto de la longitud de cadena del alquil-derivado, como de la correspondiente a la cadena alquílica de la fase estacionaria y puede ser cuantificada a partir de parámetros cromatográficos como el *factor de retención*  $k_n'$  y la *selectividad de grupo metileno*,  $\alpha_{CH_2}$  [17, 18, 19].

El *factor de retención*  $k_n'$  está definido como la relación entre el número de moles de un adsorbato que se encuentra retenido en la fase estacionaria y el número de moles del mismo adsorbato que se encuentra libre en la fase móvil bajo condiciones de equilibrio a una temperatura determinada [17]. Este parámetro refleja la magnitud de la interacción que retiene a un adsorbato en la fase estacionaria y es independiente del flujo de la fase móvil, del tamaño y de la porosidad de las partículas que conforman el soporte cromatográfico y de las dimensiones de la columna. Sólo depende de la temperatura y de la naturaleza química de la fase móvil y de la fase estacionaria, así como de las características del adsorbato [17, 19].

La representación gráfica del  $\text{Log}(k_n')$  en función del número de átomos de carbono ( $n_c$ ) en una serie homóloga de adsorbatos, genera una línea recta que obedece a la Ecuación 1 [18]. La pendiente de la recta está definida como la *selectividad de grupo metileno* ( $\alpha_{CH_2}$ ) y la misma mide el aporte a la fuerza de retención que hace la incorporación de un nuevo grupo metileno a la cadena alquílica del adsorbato.

$$\text{Log}(k_n') = A + (\alpha_{CH_2}) \times n_c \quad (1)$$

$n_c$  = Número de átomos de carbono en la cadena alquílica de alquil-derivados homólogos del tipo  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-X}$ .

$A$  = Constante estructural que mide la interacción del grupo terminal "X" de la cadena alquílica del derivados con la fase estacionaria.

Si se considera que las cadenas alquílicas de los asfaltenos pueden retener  $n$ -alcanos igual que una fase estacionaria tipo alquílica, entonces es posible utilizar los parámetros cromatográficos ya

descritos para evidenciar que los *n*-alcanos co-precipitan con los asfaltenos mediante un mecanismo de adsorción, y no por oclusión o atrapamiento.

Con el fin de probar esta hipótesis, se determinaron las propiedades de adsorción de varios asfaltenos de crudos venezolanos, asumiendo que los mismos se comportan como una fase estacionaria tipo alquílica, similar a las que se utilizan en RPLC. Las propiedades fueron evaluadas en términos del *factor de retención*  $k_n'$  y la *selectividad de grupo metileno*  $\alpha_{CH_2}$ .

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

**Muestras.** Se seleccionaron cuatro (04) muestras de crudos no biodegradados de dos de las principales cuencas petrolíferas del país. De la Cuenca de Maracaibo fueron seleccionados crudos de los campos Boscán y Alturitas; y de la Cuenca Barinas-Apure, crudos provenientes de los campos Guafita y Silvestre.

**Precipitación de asfaltenos.** 5,0 g de crudo fueron mezclados con 200,0 mL de *n*-heptano (*Honeywell*, grado HPLC, 99% de pureza) con el fin de producir la precipitación de los asfaltenos. La mezcla resultante fue sometida a ultrasonido por un tiempo de 15 minutos para ayudar a la dispersión del crudo y luego se mantuvo en reposo por 20 horas a 10°C para permitir la precipitación y crecimiento de las partículas de asfaltenos. Los asfaltenos fueron recuperados mediante centrifugación a 3500 rpm por 8 minutos a temperatura ambiente (25°C). Luego fueron sometidos a extracción continua con *n*-heptano caliente en un equipo Soxhlet para obtener el material co-precipitado [14]. Las fracciones de maltenos y de material co-precipitado fueron recuperadas mediante evaporación del Disolvente en un rotaevaporador asistido con presión de vacío. Éstas fueron reservadas para su posterior fraccionamiento mediante cromatografía de adsorción en columna abierta.

**Obtención de las fracciones de saturados.** La separación de la fracción de hidrocarburos saturados de los maltenos y del material co-precipitado con los asfaltenos se llevó a cabo por cromatografía de adsorción en columna abierta. La fase estacionaria estuvo constituida por alúmina neutra en una relación 60/3 de alúmina/muestra. Ésta fue activada durante 48 horas a

200°C para eliminar restos de humedad. Las fracciones de saturados fueron obtenidas mediante eluciones sucesivas con *n*-hexano (grado HPLC, *Burdick & Jackson*) y finalmente recuperadas después de evaporar el Disolvente en un rotaevaporador.

**Análisis por cromatografía de gases de las fracciones de hidrocarburos saturados.** La determinación de la distribución de *n*-alcanos en la fracción de hidrocarburos saturados obtenida de los maltenos y en la obtenida en el material co-precipitado (*n*-alcanos co-precipitados) se realizó en un cromatógrafo de gases marca *Agilent Technologies*, modelo *6890N Network DC System*. Se utilizó una columna capilar DB-1 MS de 60 m de largo y 0,250 mm x 0,25 µm de diámetro interno y un detector de ionización a la llama (FID) operado a 250°C. El gas de arrastre fue Helio (He) a 40 mL/min y se empleó un flujo de aire de 450 mL/min. La temperatura del inyector se mantuvo a 275 °C y se utilizó la siguiente rampa de calentamiento para la columna: 80 °C por 4 min; seguido de calentamiento progresivo a 2 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 280 °C y de allí en adelante, un calentamiento de 1 °C/min hasta la temperatura final de 310 °C.

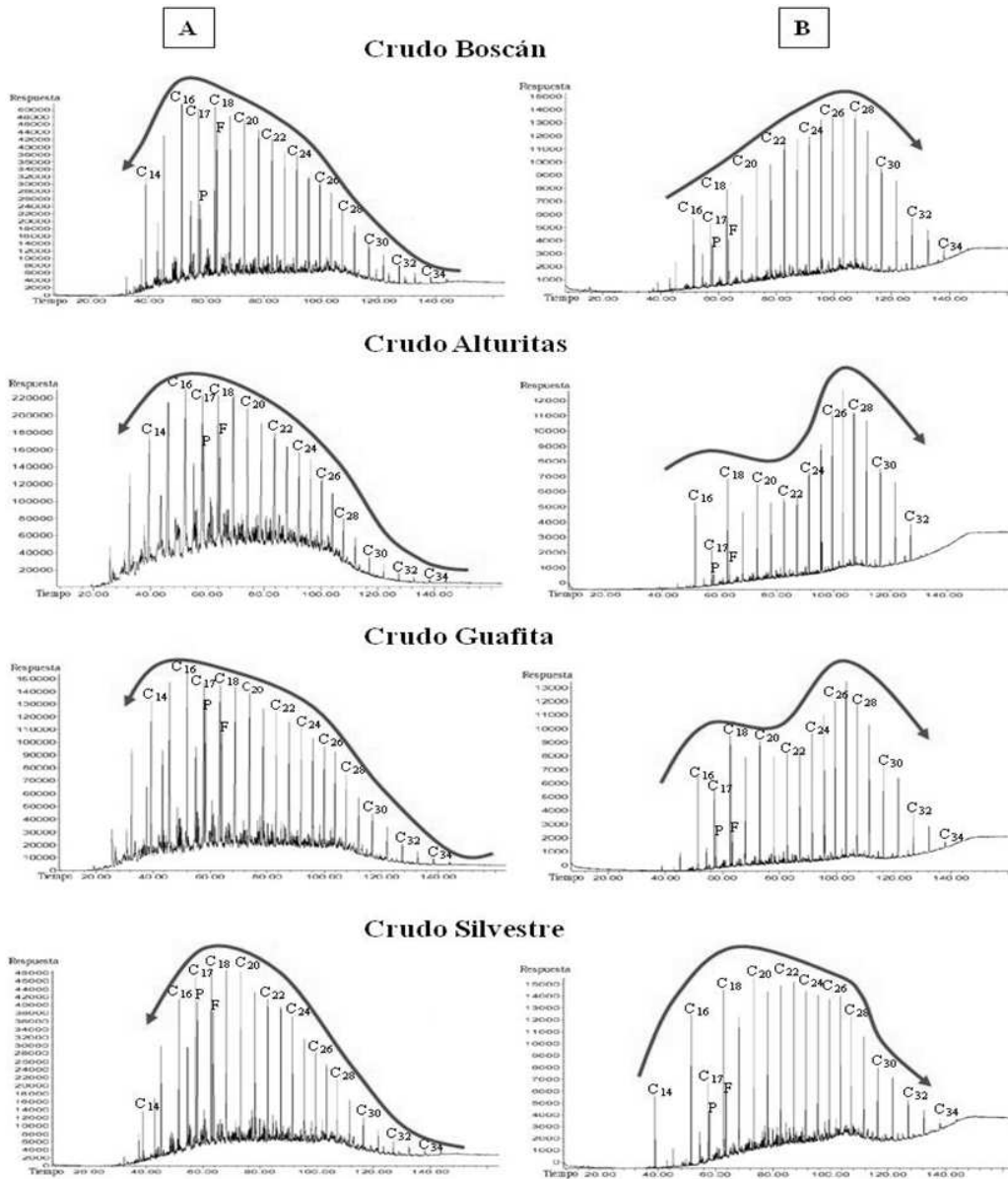
En cada cromatograma obtenido se determinó el área de la señal correspondiente a los *n*-alcanos. La misma fue convertida a unidades de masa mediante la aplicación de un factor de respuesta igual a 1,000. La cantidad relativa en moles se determinó utilizando las cantidades másicas determinadas por CG/FID y las masas moleculares de cada *n*-alcano . El *factor de retención  $k_n'$*  fue determinado a partir de las cantidades molares de cada *n*-alcano co-precipitado con los asfaltenos y de su contraparte en equilibrio en la fracción de maltenos. La *selectividad de grupo metileno ( $\alpha_{CH2}$ )* se determinó mediante el cálculo de la derivada de la Ecuación 1 para cada valor de  $n_c$ ; es decir:

$$\alpha_{CH2} = d(\text{Log}(k_n'))/dn_c \quad (2)$$

### 3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra la distribución de *n*-alcanos determinada por CG/FID en la fracción de saturados de los maltenos y en la co-precipitada con los asfaltenos para los cuatro crudos

estudiados. En todos los casos, las distribuciones abarcan un intervalo de *n*-alcanos comprendido entre *n*-C<sub>14</sub> y *n*-C<sub>34</sub>.



**Figura 1.** Distribución de *n*-alcanos en la fracción de saturados obtenida de los maltenos (A) y en la obtenida del material co-precipitado con los asfaltenos (B) de los crudos Boscán, Alturitas, Guafita y Silvestre. El enriquecimiento en compuestos *n*-alcanos de mayor o de menor MASA peso molecular está señalado por el sentido de las flechas. P= Pristano; F= Fitano.

Adicionalmente, se observa que la distribución de *n*-alcanos en los saturados co-precipitados está enriquecida en componentes pesados entre *n*-C<sub>22</sub> y *n*-C<sub>32</sub> en comparación con la fracción de

saturados de los maltenos. Un comportamiento similar ha sido observado previamente por Faraco [5] y Liao y colaboradores [14].

Los resultados de las determinaciones de  $k_n'$ , del  $\text{Log}(k_n')$  y de  $\alpha_{\text{CH}_2}$  para los  $n$ -alcanos involucrados en el proceso de co-precipitación, se encuentran registrados en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Parámetros de retención de hidrocarburos  $n$ -alcanos en asfaltenos determinados a 25 °C.

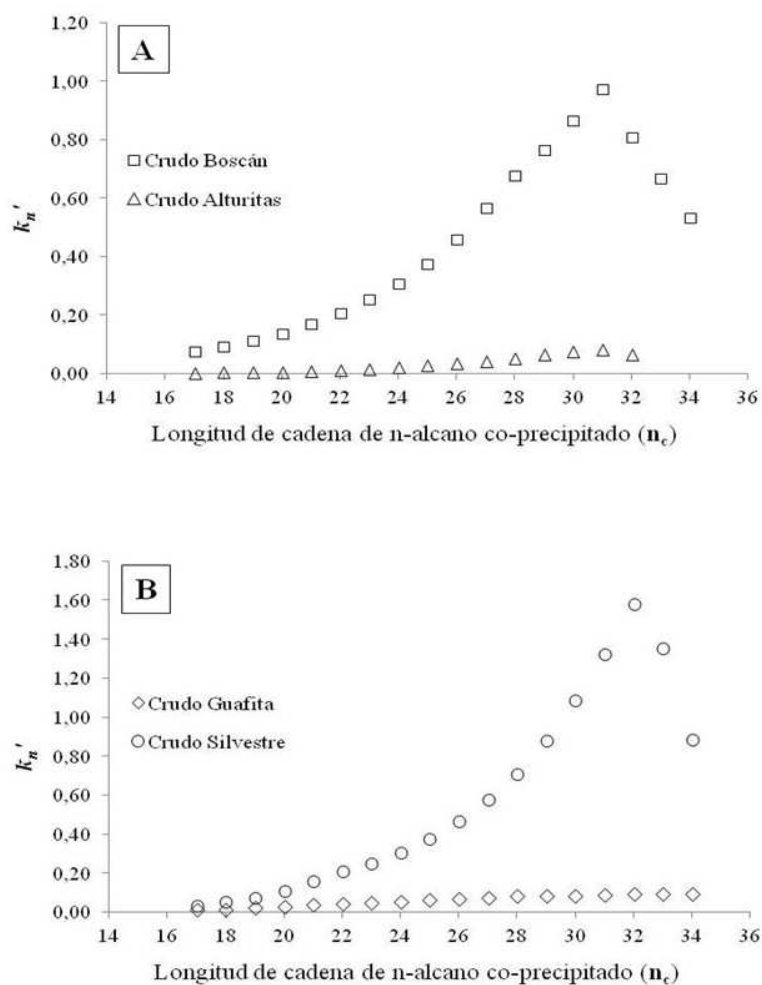
n-Alcano	Crudo Boscán			Crudo Alturitas			Crudo Guafita			Crudo Silvestre		
	$k_n'$	$\text{Log}(k_n')$	$\alpha_{\text{CH}_2}^\dagger$	$k_n'$	$\text{Log}(k_n')$	$\alpha_{\text{CH}_2}^\dagger$	$k_n'$	$\text{Log}(k_n')$	$\alpha_{\text{CH}_2}^\dagger$	$k_n'$	$\text{Log}(k_n')$	$\alpha_{\text{CH}_2}^\dagger$
17	0,0733	-1,1346	---	0,0015	-2,8108	---	0,0088	-2,0531	---	0,0320	-1,4953	---
18	0,0907	-1,0425	0,0921	0,0023	-2,6400	0,1708	0,0127	-1,8962	0,1569	0,0481	-1,3180	0,1774
19	0,1093	-0,9613	0,0812	0,0034	-2,4700	0,1700	0,0183	-1,7383	0,1579	0,0712	-1,1473	0,1706
20	0,1361	-0,8663	0,0950	0,0051	-2,2932	0,1768	0,0263	-1,5802	0,1580	0,1059	-0,9751	0,1723
21	0,1682	-0,7742	0,0921	0,0076	-2,1174	0,1758	0,0377	-1,4232	0,1570	0,1576	-0,8025	0,1726
22	0,2044	-0,6896	0,0846	0,0107	-1,9700	0,1474	0,0424	-1,3723	0,0509	0,2086	-0,6808	0,1217
23	0,2506	-0,6011	0,0885	0,0152	-1,8186	0,1514	0,0478	-1,3210	0,0514	0,2475	-0,6064	0,0744
24	0,3071	-0,5127	0,0884	0,0219	-1,6600	0,1586	0,0524	-1,2803	0,0406	0,3015	-0,5207	0,0857
25	0,3720	-0,4295	0,0832	0,0270	-1,5683	0,0917	0,0594	-1,2265	0,0538	0,3740	-0,4271	0,0936
26	0,4553	-0,4317	0,0878	0,0333	-1,4780	0,0903	0,0658	-1,1820	0,0445	0,4613	-0,3360	0,0911
27	0,5654	-0,2476	0,0940	0,0417	-1,3800	0,0980	0,0729	-1,1370	0,0450	0,5728	-0,2420	0,0940
28	0,6758	-0,1702	0,0774	0,0513	-1,2899	0,0901	0,0811	-1,0908	0,0462	0,7069	-0,1507	0,0914
29	0,7620	-0,1180	0,0522	0,0638	-1,1949	0,0950	0,0813	-1,0897	0,0012	0,8753	-0,0578	0,0928
30	0,8630	-0,0640	0,0540	0,0742	-1,1298	0,0651	0,0832	-1,0798	0,0098	1,0842	0,0351	0,0929
31	0,9698	-0,0133	0,0507	0,0795	-1,0995	0,0303	0,0853	-1,0692	0,0106	1,3185	0,1201	0,0850
32	0,8063	-0,0935	-0,0802	0,0645	-1,1904	-0,0908	0,0893	-1,0491	0,0201	1,5759	0,1975	0,0775
33	0,6656	-0,1768	-0,0833	---	---	---	0,0915	-1,0388	0,0103	1,3504	0,1305	-0,0671
34	0,5307	-0,2751	-0,0983	---	---	---	0,0932	-1,0305	0,0083	0,8832	-0,0540	-0,1844

<sup>†</sup> Determinada a partir de la Ecuación 2

La Figura 2 muestra el comportamiento del *factor de retención*  $k_n'$  en función de la longitud de cadena de los  $n$ -alcanos co-precipitados para los asfaltenos de los crudos Boscán y Alturitas (Cuenca del Lago de Maracaibo) y Guafita y Silvestre (Cuenca Barinas-Apure). Allí se



observa que el parámetro  $k_n'$  incrementa progresivamente a medida que la cadena de los  $n$ -alcanos co-precipitados se hace más larga y luego comienza a disminuir a partir de una longitud de cadena igual a 31 átomos de carbono ( $n_c = 31$ ). La disminución es más abrupta en los asfaltenos de los crudos Boscán y Silvestre, pero para el caso de Alturitas y Guafita el comportamiento es menos pronunciado.



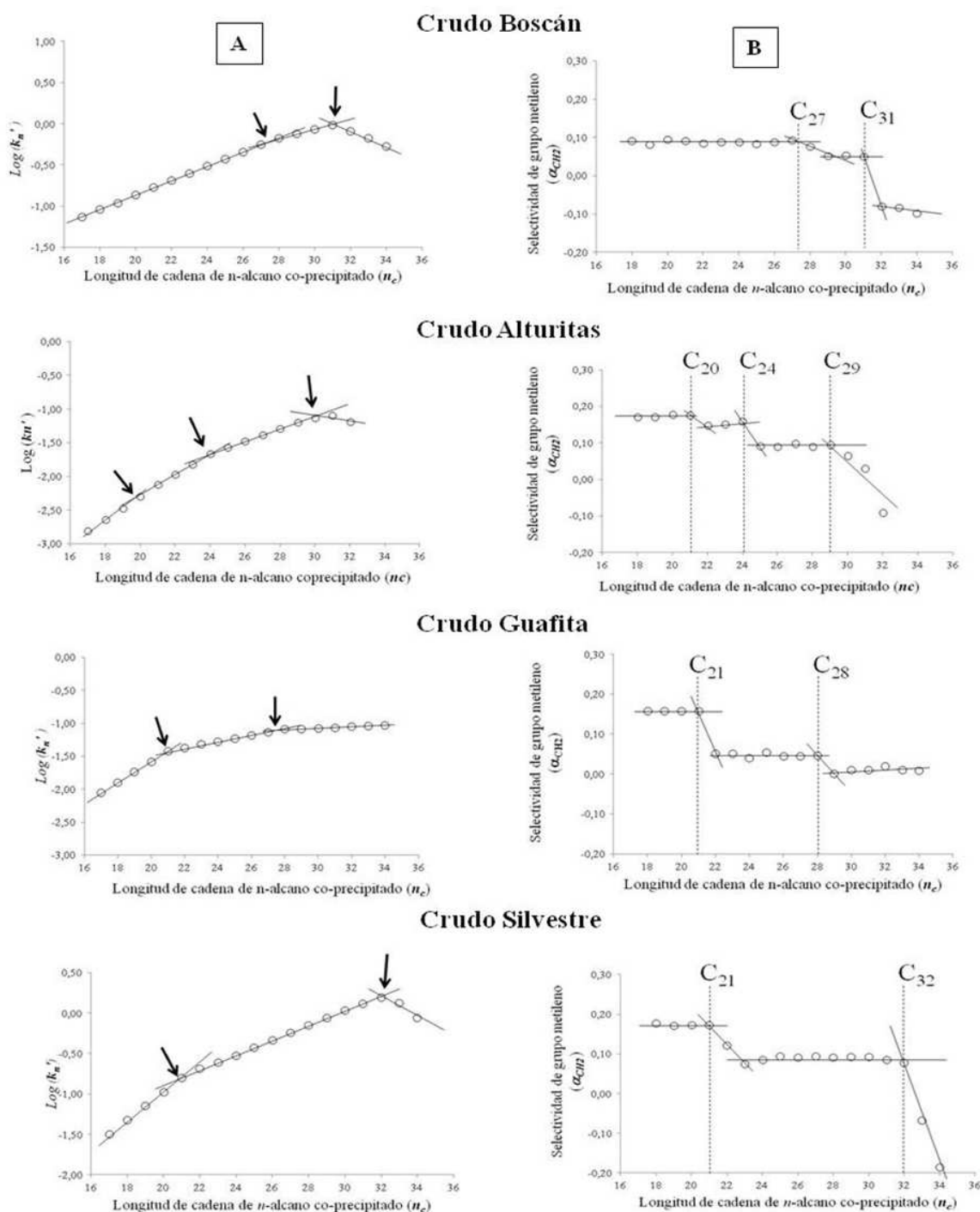
**Figura 2.** Factor de retención  $k_n'$  para  $n$ -alcanos co-precipitados con los asfaltenos de los crudos Boscán y Alturitas de la Cuenca del Lago de Maracaibo (A) y Guafita y Silvestre de la Cuenca Barinas-Apure (B).

En todo caso, el aumento progresivo de  $k_n'$  sugiere un proceso de adsorción promovido por fuerzas dispersivas de London, tal y como ocurre en las separaciones por RPLC de series homólogas de derivados alquílicos. La disminución de los valores de  $k_n'$  a partir de  $n_c = 31$

sugiere que los asfaltenos no son del todo eficientes para retener  $n$ -alcanos con longitud de cadena superior a los 30 átomos de carbono.

Otro aspecto importante que destaca en la Figura 2A es que los asfaltenos del crudo Boscán presentan mayores valores de  $k_n'$  (una mayor afinidad por los hidrocarburos lineales), en comparación con los asfaltenos del Crudo Alturitas, a pesar de que ambos crudos derivan de la misma cuenca (Cuenca del Lago de Maracaibo). El mismo comportamiento se observa en los crudos derivados de la cuenca Barinas-Apures (Figura 2B), pero en este caso, son los asfaltenos del crudo Silvestre quienes presentan los mayores valores de  $k_n'$ . Aparentemente los asfaltenos de los crudos evaluados no retienen a los compuestos  $n$ -alcanos con la misma afinidad, lo cual podría ser una consecuencia de características estructurales propias de los asfaltenos. Estas características estructurales, a su vez, podrían guardar una relación estrecha con el origen y la evolución geoquímica de los crudos Boscán, Alturitas, Guafita y Silvestre.

La representación gráfica del  $\text{Log}(k_n')$  y de la *selectividad de grupo metileno* ( $\alpha_{CH_2}$ ) en función de  $n_c$  permite develar comportamientos que también evidencian la ocurrencia de un proceso de adsorción guiado por fuerzas dispersivas de London. Estos resultados se presentan en la Figura 3. La serie de curvas designadas con la letra “A” corresponden a las gráficas de  $\text{Log}(k_n')$  vs.  $n_c$ ; mientras que las designadas con la letra “B” corresponden a  $\alpha_{CH_2}$  vs.  $n_c$ . Para la serie “A”, las curvas de  $\text{Log}(k_n')$  vs.  $n_c$  mostraron un aumento lineal con el incremento de la longitud de cadena de los  $n$ -alcanos co-precipitados. Sin embargo, para ciertos valores de  $n_c$  (señalados con flechas) se observaron cambios (inflexiones) en la pendiente de estas curvas. En la serie “B”, por otro lado, se observaron “saltos” o “escalones” en las curvas de  $\alpha_{CH_2}$  para los mismos valores de  $n_c$ .



**Figura 3.** Variación de Log ( $k_n'$ ) y de la selectividad de grupo metileno ( $\square$ CH<sub>2</sub>) en función de la longitud de cadena ( $n_c$ ) de los n-alcenos co-precipitados con los asfaltenos de los crudos Boscán, Alturitas, Guafita y Silvestre. La serie A corresponde a Log ( $k_n'$ ) vs  $n_c$ . La serie B a  $\square$ CH<sub>2</sub> vs  $n_c$ .

La aparición de inflexiones en las curvas de  $\text{Log}(k_n')$  vs.  $n_c$ , y de “saltos” o “escalones” en la curva de  $\alpha_{CH_2}$  vs.  $n_c$  podría indicar que en los asfaltenos está ocurriendo un fenómeno conocido como la *exclusión de grupos metileno*. Este fenómeno generalmente se presenta en cromatografía de fase reversa de series homólogas de derivados alquílicos en fases estacionarias tipo alquílicas lineales (RP-C6, RP-C8; RP-C12; RP-C18) y está relacionado directamente con los procesos de adsorción mediados por las fuerzas dispersivas de London [17, 18, 19]. El hecho de que este fenómeno se observe en asfaltenos no sólo sugiere que la co-precipitación de  $n$ -alcanos se deba a un proceso de adsorción promovido por las fuerzas dispersivas de London; sino que además, evidencia la participación de las cadenas alquílicas de los asfaltenos. Esto refuerza la tesis de que los asfaltenos pueden comportarse como una fase estacionaria tipo alquílica, similar a las utilizadas en cromatografía líquida de fase reversa.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De las gráficas de  $k_n'$  vs  $n_c$  mostradas en la Figura 2, resaltan los siguientes aspectos:

- i) El incremento progresivo de los valores de  $k_n'$  con  $n_c$  señala que a medida que aumenta la longitud de cadena de los de  $n$ -alcanos co-precipitados, también lo hace la fuerza con la que son retenidos en los asfaltenos. Esto se cumple hasta un valor máximo de  $n_c=31$ . A partir de allí, la retención de  $n$ -alcanos se hace menos eficiente.
- ii) A pesar de que los crudos Boscán y Alturitas derivan de una misma cuenca, sus asfaltenos difieren en la capacidad para retener  $n$ -alcanos. Este mismo comportamiento se repite para los casos Guafita y Silvestre y podría estar asociado a variaciones estructurales ocasionadas por factores geoquímicos.

Con relación al primer aspecto, el hecho de que  $k_n'$  incremente con los valores de  $n_c$  está en total acuerdo con la Teoría Solvofóbica que explica el fenómeno de retención en RPLC. Según esta teoría, la interacción entre derivados alquílicos homólogos y las cadenas alquílicas de una fase estacionaria procede mediante fuerzas dispersivas de London. En la medida en que la cadena del derivado alquílico se hace más larga (incremento de  $n_c$ ), se produce un aumento en el número de contactos disponibles para interactuar con las cadenas alquílicas de la fase estacionaria y, en

consecuencia,  $k_n'$  incrementa [17-20]. Sin embargo, el incremento de  $k_n'$  no es progresivo para todos los valores de  $n_c$ , sino que está limitado por el número de contactos que ofrecen las cadenas alquílicas de la fase estacionaria para que se lleve a cabo la adsorción. Si la longitud de la cadena del adsorbato supera a la de la cadena alquílica de la fase estacionaria, entonces los valores de  $k_n'$  comienzan a disminuir [17-20]. Este es el mismo comportamiento encontrado para los asfaltenos evaluados y sus compuestos  $n$ -alcanos co-precipitados.

Para explicar las diferencias en la capacidad de retención entre los asfaltenos de crudos de una misma cuenca, es necesario considerar algunos aspectos sobre la evolución geoquímica de los crudos asociados. Para el caso de Boscán y Alturitas (Cuenca del Lago de Maracaibo), Talukdar y colaboradores [21] y Talukdar y Marcano [22] reportan que estos crudos se originaron a partir de materia orgánica marina y que fueron generados por la misma roca fuente (Formación la Luna) a distintas etapas de madurez térmica. Estudios basados en el análisis de biomarcadores [21-23] indican que el crudo Boscán fue expulsado por la roca fuente en una etapa incipiente de madurez térmica; mientras que el crudo Alturitas fue expulsado en un período de máxima generación de petróleo, por lo que trata de un crudo más maduro que el crudo Boscán.

Para los crudos Guafita y Silvestre (Cuenca Barinas-Apure), la evolución geoquímica es un tanto diferente. López y colaboradores [24] indican que ambos crudos provienen de una roca fuente con variaciones de facies. El crudo Guafita, por ejemplo, fue generado por litofacies siliciclásticas con un componente muy bajo de materia orgánica de origen marino y una alta contribución de materia orgánica terrestre; mientras que el crudo Silvestre fue generado a partir de litofacies ricas en carbonatos y en materia orgánica marina, pero con una contribución muy baja de materia orgánica terrestre. Tanto el crudo Guafita como el Silvestre fueron expulsados durante los niveles máximos de generación de petróleo (máximo de ventana de petróleo), por lo que son considerados como crudos maduros. Sin embargo, entre estos dos crudos existe una pequeña diferencia de madurez térmica que los distingue: El crudo Guafita es menos maduro que el crudo Silvestre [24].

En la literatura [25] está ampliamente documentada la relación que existe entre la estructura molecular de los asfaltenos y los factores geoquímicos asociados a los crudos de donde

ellos derivan (naturaleza de la materia orgánica de origen, nivel de madurez y grado de alteración secundaria en el yacimiento). Por lo general, los crudos derivados de materia orgánica marina poseen menor contenido de heteroátomos (N, S, O), son menos aromáticos y poseen mayor abundancia de sustituyentes alquílicos de cadena larga en comparación con los asfaltenos de crudos originados de materia orgánica terrestre [25].

La madurez térmica, en cambio, está relacionada directamente con las alteraciones que sufre la materia orgánica por efectos de reacciones de craqueo térmico, tales como la fragmentación de cadenas alquílicas, la deshidrogenación de anillos nafténicos y la aparición de sistemas aromáticos de mayor grado de condensación [25]. El resultado de estas transformaciones, son crudos con asfaltenos de alta aromaticidad y bajo número de sustituyentes alquílicos de cadenas cortas.

Aparentemente los factores geoquímicos mencionados controlan la distribución y la longitud de los sustituyentes alquílicos de los asfaltenos y, por consiguiente, tienen un peso importante en la capacidad de estos últimos para retener compuestos tipo *n*-alcanos. En el caso de los crudos Boscán y Alturitas (Cuenca del Lago de Maracaibo), la diferencia observada en la capacidad de retención podría ser una causa directa de la madurez térmica. En principio, los asfaltenos de estos crudos deberían ser similares desde el punto de vista estructural. Sin embargo, la acción de la temperatura pudo haber producido cambios significativos que modifican sustancialmente su capacidad para retener compuestos *n*-alcanos.

El crudo Boscán fue expulsado por la roca fuente en una etapa incipiente de madurez térmica. En consecuencia, sus asfaltenos no fueron sometidos a modificaciones estructurales extensivas (pérdida de cadenas alifáticas, grupos terminales), por efecto de la temperatura. Por el contrario, Alturitas fue generado en una etapa de madurez avanzada (mayor temperatura), por lo que los asfaltenos de este crudo, sometidos a mayores cambios estructurales, podrían presentar un mayor carácter aromático y una población de sustituyentes alquílicos dominada por cadenas cortas. La alta probabilidad de que los asfaltenos del crudo Boscán posean cadenas alquílicas más largas y en mayor abundancia, podría ser el factor que controla su afinidad para retener *n*-alcanos.

En los crudos Guafita y Silvestre, las características estructurales que determinan la capacidad de de retención de  $n$ -alcanos en los asfaltenos parecen no tener una relación directa con su madurez térmica. Sin embargo, los asfaltenos de Silvestre son los que muestran una mayor capacidad de retención de  $n$ -alcanos. Aparentemente existe otro factor geoquímico que también puede controlar la retención de  $n$ -alcanos en asfaltenos que se relaciona al tipo de materia orgánica. El crudo Silvestre se deriva de materia orgánica marina (algas y bacterias) [24], por lo que sus asfaltenos deben tener un número importante de sustituyentes alquílicos de cadena larga disponibles para la adsorción de  $n$ -alcanos. Para el crudo Guafita, se determinó una mayor contribución de materia orgánica terrestre [24], en consecuencia, sus asfaltenos pueden presentar sustituyentes alquílicos de cadena corta que no favorecen la adsorción de compuestos  $n$ -alcanos

Para el caso de la Figura 3, las curvas de  $\text{Log}(k_n')$  y de  $\alpha_{CH_2}$  reflejan lo siguiente:

- i) Para todos los casos, las curvas de  $\text{Log}(k_n')$  presentan inflexiones múltiples que denotan una disminución de la retención para distintos valores de  $n_c$ . Aparentemente el fenómeno de *exclusión de metilenos* está ocurriendo a diferentes longitudes de cadena de los asfaltenos.
- ii) En las curvas de  $\alpha_{CH_2}$  se producen varios “saltos” o “escalones” que soportan la ocurrencia múltiple del fenómeno de *exclusión de grupos metilenos*.

La *exclusión de grupos metilenos* no es más que la disminución de la fuerza de retención que experimenta un derivado alquílico cuando la longitud de su cadena supera a la longitud de la cadena de la fase estacionaria [18, 20]. El fenómeno se debe a que los grupos metilenos adicionales en la cadena del derivado alquílico no disponen de una contraparte en la fase estacionaria para interactuar y, por lo tanto, quedan “excluidos” del proceso de adsorción [17-20].

Colin y Guiochon [18] encontraron que en series homólogas de derivados alquílicos, el  $\text{Log}(k_n')$  aumenta linealmente con los valores de  $n_c$  hasta que la longitud de la cadena de la fase estacionaria es superada por la longitud de la cadena del adsorbato. En ese punto aparece una inflexión en la curva que denota una disminución de la retención y el inicio de la *exclusión de grupos metilenos*. Por su parte, Tchaplá y colaboradores [20] reportan que la *exclusión de grupos metilenos* se manifiesta como un “salto” o “escalón” en la curva de  $\alpha_{CH_2}$  vs.  $n_c$ . Para una fase

estacionaria del tipo RP C-12, el salto se produce justo cuando la longitud de la cadena del derivado alquílico iguala a la longitud de la cadena de la fase estacionaria; es decir para valores de  $n_c = 12$ . El mismo comportamiento ocurre en fases reversas del tipo RP C-6, RP C-8 y RP C-18. Una característica importante, es que en fases estacionarias alquílicas reales, el fenómeno de exclusión de grupos metílenos se manifiesta una sola vez, pero en el caso de los asfaltenos evaluados se observó que el mismo ocurre varias veces (inflexiones múltiples).

La razón por la cual el fenómeno de *exclusión de grupos metílenos* se presenta una sola vez en una fase estacionaria alquílica real, tiene que ver con la distribución de sus grupos alquílicos [17, 19]. La superficie de la fase estacionaria posee una cobertura regular y ordenada de cadenas alquílicas de igual longitud (distribución monodispersa) por lo que la *exclusión de grupos metílenos* ocurre a un valor definido de  $n_c$  que coincide con la longitud de la cadena de la fase estacionaria [18, 20]. La situación no es igual para el caso de los asfaltenos, ya que factores relacionados con el origen del crudo, con la madurez y con su grado de alteración en el yacimiento hacen que la distribución de sustituyentes alquílicos sea polidispersa y multimodal [25, 26]; por lo que es factible que la *exclusión de grupos metílenos* no ocurra una sola vez, sino que se manifiesta varias veces para valores distintos de  $n_c$ .

Mediante estudios calorimétricos y microscópicos, Mahmoud y colaboradores [12] han demostrado que el proceso de interacción de *n*-eicosano (*n*-C<sub>20</sub>) con partículas asfálticas procede a través de un proceso de adsorción exotérmico mediado por fuerzas dispersivas de London. Estos experimentos también muestran que el *n*-eicosano experimenta un proceso de exclusión de metílenos similar al observado en los asfaltenos de los crudos Boscán, Alturitas, Guafita y Silvestre.

De acuerdo a las observaciones efectuadas por estos investigadores, el *n*-eicosano forma una estructura envolvente alrededor de las partículas de asfaltenos durante el proceso de adsorción y adquiere un grado de ordenamiento similar al de los cristales líquidos. Aparentemente sólo una porción de la molécula del *n*-eicosano es la que interacciona con las cadenas alquílicas de los asfaltenos y, por lo tanto, es la responsable del grado de ordenamiento observado. La otra porción de la molécula queda libre de la interacción y por lo tanto, dispone de



una mayor libertad de movimiento que le permite comportarse como un líquido. La conclusión a la que llegaron Mahmoud y colaboradores es que el *n*-eicosano experimenta un proceso de adsorción sobre las cadenas alquílicas de los asfaltenos que transcurre por un estado de “cuasi-cristalización” [12]. Este último no es más que el fenómeno de *exclusión de grupos metileno* evidenciado en la Figura 3.

En resumen, la consideración de que los asfaltenos actúan como una fase estacionaria tipo alquílica para retener *n*-alcanos, permite develar comportamientos que guardan estrecha relación con un fenómeno de adsorción que podría cambiar la visión que se tiene sobre la organización estructural de los componentes más problemáticos del crudo. Si los *n*-alcanos se adsorben sobre las cadenas alquílicas de los asfaltenos mediante un proceso de equilibrio que ocurre sin importar que los asfaltenos se encuentren dispersos en el crudo o que hayan sido precipitados de él; es válido pensar que también podrían tener un rol importante en la organización de las estructuras supramoleculares que adoptan estos materiales y en su comportamiento coloidal.

## 5. CONCLUSIONES.

Bajo la consideración de que los asfaltenos pueden comportarse como una fase estacionaria tipo alquílica, similar a las utilizadas en cromatografía de fase reversa, se pudo evidenciar que la adsorción guiada por fuerzas dispersivas de London, es el mecanismo dominante en la co-precipitación de compuestos *n*-alcanos. Los resultados de la determinación de parámetros cromatográficos como el *factor de retención*  $k_n'$  y la *selectividad de grupo metileno*  $\alpha_{CH_2}$ , sugieren que los sustituyentes alquílicos de los asfaltenos participan directamente en el proceso de retención de *n*-alcanos. Sin embargo, la fuerza con la que estos compuestos son retenidos podría ser afectada por la distribución de los sustituyentes alquílicos de los asfaltenos que resulta de la acción de factores geoquímicos como la madurez térmica y el tipo de materia orgánica de origen. En los crudos Boscán y Alturitas (Cuenca del Lago de Maracaibo), la madurez térmica es la responsable de la diferencia mostrada por sus asfaltenos para retener *n*-alcanos. En los crudos Silvestre y Guafita (Cuenca Barinas-Apure) la diferencia se debe al tipo de materia orgánica de origen: El primero deriva de materia orgánica marina (algas y bacterias) mientras que el segundo posee una mayor contribución de materia orgánica terrestre.

## 6. AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al FONACIT (proyecto G-2001000874) y al CDCH-UCV (Proyecto: PG-03.051.2012) por el financiamiento otorgado para esta investigación.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Gual, L. Petroleum Asphaltenes. Crude oil emulsions – Composition stability and characterization. Abdel-Raouf, M. E. [Libro en Línea] 2012, [consulta el 15/05/2012], Chap. 2, 27-39. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/crude-oil-emulsions-composition-stability-and-characterization>
- [2] Alboudwarej, H.; Beck, J.; Svrcek, W.Y; Yarranton, H. W.; Akbarzadeh, K. Sensitivity of asphaltene properties to extraction technique. *Energy & Fuels*, VOL. 16, No.2, 2002. Pp 462-469.
- [3] IP-143/90. Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Petroleum Products. *Inst. of Pet.* London. 1990.
- [4] Navarro, L., Álvarez, M., Grosso, J. L., Navarro, U. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular. *Ciencia, Tecnología y Futuro*. VOL. 2, 2004. Pp 53-67.
- [5] Faraco, A. K. Caracterización de biomarcadores en crudos y en resinas tipo I, co-precipitadas con la fracción de asfaltenos. Trabajo Especial de Grado. Caracas, Venezuela. UCV, Fac. de Ciencias, 2011.
- [6] Skoog, D. A; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. Fundamentos de Química Analítica 8va Ed. Ciudad de México, México. Thomson Editores. 2005. Pp 315-339.
- [7] Strausz, O. P, Torres, M. Lown, E. M., Safarik, I., Murgich, J. Equipartitioning of precipitant solubles between the solution phase and precipitated asphaltene in the precipitation of Asphaltene. *Energy & Fuels*, VOL 20, 2006. Pp 2013-2021.
- [8] Derakhshesh, M.; Bergmann, A.; Gray, M. R. Occlusion of polyaromatic compounds in asphaltene precipitates suggests porous nanoaggregates. *Energy & Fuels*, October 8, 2012. Article ASAP. DOI: 10.1021/ef3012189.

- [9] Yang, X.; Kilpatrick, P. Asphaltenes and waxes do not interact synergistically and coprecipitate in solid organic deposits. *Energy & Fuels*, VOL.19, No. 1, 2005. Pp 1360–1375.
- [10] Carbognani, L.; Rogel, E. Solid petroleum asphaltenes seem surrounded by alkyl layers. *Petroleum Science and Technology*, VOL. 21, No. 3-4, 2003. Pp 537–556.
- [11] Stachowiak, C.; Viguié, J-R., Grolier, J-P. E.; Rogalski, M. Effect of *n*-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils. *Langmuir*, VOL. 21, No. 11, 2005. Pp 4824–4829.
- [12] Mahmoud, R., Gierycz, P., Solimando, R., Rogalski, M. Calorimetric probing of *n*-alkane-petroleum asphaltene interactions. *Energy & Fuels*, VOL. 19, No. 1, 2005. Pp 2474-2479.
- [13] Ganeeva, Y. M.; Yusupova, T. N.; Romanov, G. V. Structural organization of asphaltenes. *Doklady Chemistry*, VOL. 426, No. 2, 2009. Pp 128-130.
- [14] Liao, Z.; Zhou, H.; Graciaa, A.; Chrostowska, A.; Creux, P.; Geng, A. Adsorption/occlusion characteristics of asphaltenes: Some implications for asphaltene structural features. *Energy & Fuels*, VOL. 19, No, 1, 2005. Pp 180–186.
- [15] Speight, J.G. The chemistry and technology of petroleum. 3rd Edition. New York, EEUU. Marcel Dekker Inc. 1999. Chap. 10.
- [16] Speight, J.G. Petroleum Asphaltenes Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, VOL. 59, No. 5, 2004. Pp 467-477
- [17] Snyder L. R.; Kirkland, J.J.; Dolan, J.W. Introduction to Modern Liquid Chromatography, 3rd Ed. New York, EEUU. John Wiley & Sons, Inc. 2010. Chap. 6. Pp 251.
- [18] Colin. H.; Guiochon, G. Selectivity for homologous series in reversed phase liquid chromatography. I. Theory. *Journal of Chromatography Science*, VOL.18, 1980. Pp 54-63.
- [19] Meyer, V. R. Practical High-Performance Liquid Chromatography, 5th Edition. West Sussex, United Kingdom. John Wiley and Sons, Ltd. 2010. Chap. 10. Pp 173-191.
- [20] Tchaplá, A.; Colin, H.; Guiochon, G. Linearity of homologous series retention plots in reversed-phase liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, VOL. 56, 1984. Pp 621-625.

- [21] Talukdar, S.; Gallango, O.; Chin-A-Lien, M. Generation and Migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study. *Organic Geochemistry*, VOL 10, No. 1-3, 1986. Pp 261-279.
- [22] Talukdar, S.; Marcano, F. Petroleum systems of the Maracaibo Basin. The petroleum system- from source to trap: AAPG Memoir 60. Magoon, L.B. and W.G. Dow , Eds. Oklahoma, USA. 1994. Chap. 29. Pp: 463-482.
- [23] Portillo, E.; Torres, J.; González, A.; Esteves, I.; Rojas J.; Escobar, M. Origin, thermal maturity and alteration level of oil seeps in the Perijá range foothills, Venezuela. *Revista Técnica de Ingeniería de la Universidad del Zulia*, VOL. 31. Edición especial. 2008. Pp 97-106.
- [24] López, L., Lo Mónaco, S., Richardson, M. Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*, VOL. 29, 1998. Pp 613-629.
- [25] Tissot, B. P.; Welte, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Edition. New York, USA. Springer-Verlag. 1984.
- [26] Orea, M.; Bruzual J.; Carbognani, L. Caracterización estructural de resinas y asfaltenos mediante catálisis oxidativa con iones Ru: Aplicación a la Estabilidad de Crudos. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, VOL. 24, No. 3, 2001. Pp: 23-31.