

INTERVALOS DE INTEGRACIÓN UNIFICADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PETRÓLEOS, CARBONES O SUS FRACCIONES POR RMN ^1H Y RMN ^{13}C

UNIFIED INTEGRATION INTERVALS FOR THE STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF OIL, COAL OR FRACTIONS THEREOF BY ^1H NMR AND ^{13}C NMR

INTERVALOS DE INTEGRAÇÃO UNIFICADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE PETRÓLEOS, CARVÕES OU SUAS FRAÇÕES POR RMN ^1H E RMN ^{13}C

Eliseo Avella^{1,2}, Ricardo Fierro¹

Recibido: 20/01/10 – Aceptado: 07/04/10

RESUMEN

Con base en la revisión de publicaciones, hechas entre 1972 y 2006, se evidenció que hay imprecisiones en los límites de los intervalos de integración que los autores asignan a las señales en resonancia magnética nuclear (RMN) para hacer la caracterización estructural de petróleo, carbones o sus fracciones derivadas, a partir de sus espectros de hidrógeno (RMN ^1H) o de carbono (RMN ^{13}C). En consecuencia, se determinaron límites unificados para la integración de los espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C de tales muestras mediante un tratamiento estadístico aplicado a los límites de los intervalos de integración ya publicados. Con esos límites unificados se elabora-

ron cartas de correlación en RMN útiles para la asignación de la integral en esos intervalos, y aun en otros de menor extensión definidos en función de la intersección entre asignaciones diferentes. Además se plantearon ecuaciones necesarias para establecer la integral atribuible a fragmentos más específicos en un intento por hacer una caracterización estructural más exacta a partir de los espectros RMN de petróleo, carbones o sus fracciones derivadas.

Palabras clave: caracterización estructural de carbones y petróleo, resonancia magnética nuclear, integración de espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C , estadística descriptiva.

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá, Colombia.

2 eavellamo@unal.edu.co

ABSTRACT

Based on an analysis of publications reported between 1972 and 2006, it became clear that there are inaccuracies in the limits of the ranges of integration that the authors assigned to signals in nuclear magnetic resonance (NMR) to the structural characterization of petroleum, coals and their derived fractions, from their hydrogen (^1H NMR) and carbon (^{13}C NMR) spectra. Consequently, consolidated limits were determined for the integration of ^1H NMR spectra and ^{13}C NMR of these samples using a statistical treatment applied to the limits of integration intervals already published. With these unified limits, correlation NMR charts were developed that are useful for the allocation of the integral at such intervals, and at smaller intervals defined in terms of the intersection between different assignments. Also raised equations needed to establish the integral attributable to specific fragments in an attempt to make a more accurate structural characterization from NMR spectra of oil, coal or fractions derived.

Key words: structural characterization of coal and oil, nuclear magnetic resonance, integration of ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra, descriptive statistics

RESUMO

Com base na revisão de publicações, feitas entre 1972 e 2006, evidenciou-se que existem imprecisões nos limites dos intervalos de integração que os autores tem atribuído aos sinais de ressonância magnética nuclear (RMN) para a caracterização estrutural do petróleo, carvão ou suas frações derivadas, com base em seus

espectros de hidrogênio (RMN ^1H) e carbono (RMN ^{13}C). Consequentemente, determinaram-se os limites consolidados para a integração dos espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C deste tipo de amostras usando um tratamento estatístico aplicado aos limites de intervalos de integração já publicados. Com estes limites unificados foram desenvolvidos gráficos de correlação em RMN úteis para a atribuição da integral nestes intervalos e em outros menores, definidos em termos de interseção entre atribuições diferentes. Além do mais, levantaram-se equações necessárias para estabelecer a integral atribuível a fragmentos específicos, numa tentativa de fazer uma caracterização estrutural mais exata a partir de espectros RMN de petróleo, carvão ou frações derivadas.

Palavras-chave: caracterização estrutural de carvões e petróleo, ressonância magnética nuclear, integração de espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C , estatística descritiva.

INTRODUCCIÓN

La resonancia magnética nuclear (RMN), una técnica analítica no destructiva que se fundamenta en la interacción de núcleos activos con un campo magnético intenso, ha sido usada extensivamente para la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones derivadas a partir de sus espectros RMN ^1H y/o RMN ^{13}C , desde 1958 (1). Las dificultades experimentadas en la aplicación e interpretación detallada de otras técnicas y la factibilidad de estudiar la funcionalidad del hidrógeno y del carbono en la estructura para la determinación de las propiedades de tales materiales han suscitado el interés general por el uso de la RMN para tal

fin (2). Algunas metodologías para la caracterización de tales muestras mediante la cuantificación de fragmentos estructurales por RMN [Williams (1), Knight, Brown y Ladner, Clutter y Petrakis, Rongbao (3, 4), etc.] gozan de reconocimiento y aceptación, aun con las acotaciones que los autores expresamente asumen para sustentarlas y hacerlas coherentes.

La cuantificación a partir de los espectros RMN ^1H o RMN ^{13}C implica alguna unificación de criterios para la preparación de las muestras y para la adquisición y el procesamiento de los espectros en el dominio del tiempo (FID). Particularmente imperativo es que la integral que se determine en los espectros de RMN resulte de intervalos de desplazamiento químico bien definidos, atribuibles a asignaciones iguales de las señales y cuyos límites sean únicos y reconocidos por todos los autores.

Una muestra de publicaciones especializadas (2-84) evidenció que los autores usan una variedad de límites de intervalos de integración que asignan a un mismo fragmento estructural y que no hay correspondencia entre la naturaleza de la muestra (origen o tipo de fracción) y algún conjunto uniforme de condiciones o criterios para la adquisición o el procesamiento de sus espectros RMN. En este trabajo se determinaron los límites de intervalos de integración unificados en espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C , se elaboraron cartas de correlación para la integración y se plantearon ecuaciones útiles para la caracterización estructural por RMN de petróleo, carbones o sus derivados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestra

Información contenida en 83 referencias especializadas, publicadas entre 1972 y 2006, que citan asignaciones y límites de intervalos de integración en espectros RMN de petróleo, carbones, sus fracciones, o mezclas sintéticas análogas, en fase líquida (2-84).

Tratamiento de datos de la muestra

El cálculo de la media, la desviación estándar y el coeficiente de correlación de los límites de los intervalos de integración usados por los autores se realizó del modo convencional (85); otros cálculos y la representación en diagrama de barras flotantes para las cartas de correlación en RMN se hicieron usando Microsoft Office Excel 2003®.

Resonancia magnética nuclear

Los espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C que se presentan, se adquirieron de una muestra de aceite desmetalizado de fondos de vacío de crudo Caño Limón (DMOCC), provista por Ecopetrol, Barrancabermeja, disuelta en CDCl_3 , 99,8%-d con 0,03% de TMS, en concentraciones de 4% P/V para hidrógeno, y 25% P/V para carbono, en un espectrómetro Bruker Avance 400, con una sonda BBO estándar de 5 mm, que opera a 400,13 MHz para hidrógeno-1 y a 100,6 MHz para carbono-13. Se adicionaron hexametildisiloxano (HMDS) y dioxano a la muestra, como patrones internos para cuantificación. Los espectros RMN ^1H se adquirieron con tiempo de reciclo de 1s y 16 scans, compilando 65536 puntos cada uno. Los espectros RMN ^{13}C se adquirieron me-

diante la secuencia estándar *inverse gated decoupling (igd-)*, con tiempo de reciclo de 5 s y 1028 scans, compilando 32768 puntos cada uno, y se usó acetilacetato de cromo (III), 0,05 M como agente de relajación en la muestra. Las FIDs fueron procesadas con el software Mestrec 4.9.8.0®.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se tuvo noción de la imprecisión de límites inferior y superior de los intervalos de

integración citados y asignados por los autores, al revisar una muestra de 83 publicaciones de caracterización estructural de petróleos, de carbones, de sus fracciones derivadas (2-84), o, eventualmente, de mezclas sintéticas de hidrocarburos, análogos de estas (8, 14, 15, 21, 24, 37, 43). Por ejemplo, la Tabla 1 presenta distintos límites de intervalos de desplazamiento químico en espectros RMN ^1H o RMN ^{13}C , asignados a señales de hidrógeno en fragmento alifático, según sea la publicación consultada.

Tabla 1. Límites de intervalos de integración en espectros RMN de petróleos, de carbones, de sus fracciones derivadas o de mezclas de hidrocarburos análogas, asignados a hidrógeno o carbono en fragmento alifático, citados en una muestra de publicaciones hechas entre 1972 y 2006.

Límites de integración en RMN ^1H (ppm)						Límites de integración en RMN ^{13}C (ppm)					
Ref.	Inf.	Sup.	Ref.	Inf.	Sup.	Ref.	Inf.	Sup.	Ref.	Inf.	Sup.
2	0,5	4,0	48	0,5	4,0	2	10	60	47	11	60
3	0,5	4,0	49	0,5	4,7	3	-3	50	48	9	60
4	0,5	4,0	51	0,5	4,5	4	5	60	52	5	50
5	0,5	4,0	52	0,5	4,0	5	5	60	53	8	58
6	0,5	4,5	53	0,8	2,9	6	0	70	58	8	58
7	0,5	4,0	60	0,5	4,2	7	18	50	59	17	49,3
8	0,5	4,5	64	0,4	4,0	12	0	70	60	5	53
9	2,0	4,0	66	0,5	4,5	15	0	70	62	10	60
11	0,6	*	68	0,5	4,0	18	10	60	64	5	60
12	0,5	4,5	69	0,5	4,5	19	5	60	65	0	70
13	0,5	*	76	0,0	4,0	20	10	70	67	10	60
15	0,5	*	CH ₂ - α a dos aromáticos			21	10	45	68	0	70
20	0,5	4,5				22	10	60	69	0	70
23	0,7	1,9	2	3,5	4,5	24	5	70	82	10	60
43	0,6	2,0	12	3,3	4,5	25	10	60	83	10	60
43	0,5	2,0	40	3,69	4,5	26	0	60			
45	0,5	1,9	47	3,5	4,5	28	11,5	60			
46	0,5	3,1	53	4,8	5,0	30	5	50			
46	0,5	3,1	79	3,5	4,5	36	5	70			
47	0,5	4,5	82	3,4	5,0	39	10	55			

* Dato no especificado en la publicación de la referencia.

Datos análogos a estos, con imprecisiones similares para otros fragmentos estructurales, y numerosas asignaciones de un único desplazamiento químico, no de un intervalo de estos, y citas hechas por una sola publicación, se hallan frecuentemente en las asignaciones de hidrógeno o de carbono que los autores hacen en las publicaciones citadas.

Los límites de intervalos de integración en los espectros RMN de tales muestras, atribuidos a asignaciones más específicas, son citados con menor frecuencia y presentan mayor imprecisión. En publicaciones distintas, hay autores que citan límites de intervalos de integración idénticos, que son copia textual de una misma referencia original [por ejemplo, CH en olefina trisustituida (45, 51), o $\text{CH}_3\text{-}\alpha$ a aromático protegido (2, 12, 47)], o que dan límites diferentes de intervalos de integración que asignan a fragmentos estructurales equivalentes [por ejem-

plo, 6,50 - 7,25 ppm (2) y 6,0 - 7,2 ppm (5)], asignado a H en aromático monocíclico) o que solo se diferencian en la denominación por sinonimia, por ejemplo, 10 - 60 ppm asignado a “carbono alifático” (19) y 10 - 45 ppm, a “carbono saturado” (21).

La asignación específica de un desplazamiento químico único y discreto y la de algún intervalo de estos, hecha por una sola publicación, son inconvenientes, dado que no se puede integrar un solo punto (un valor discreto y único) y se requiere más de una versión para tener algún índice de la reproducibilidad de los límites del intervalo. Tal asignación resulta por demás inconveniente porque opera sobre señales mal resueltas (como en RMN ^1H) o con integral más o menos incierta (como en RMN ^{13}C) en los espectros típicos de petróleo, carbones o sus fracciones derivadas (Figura 1).

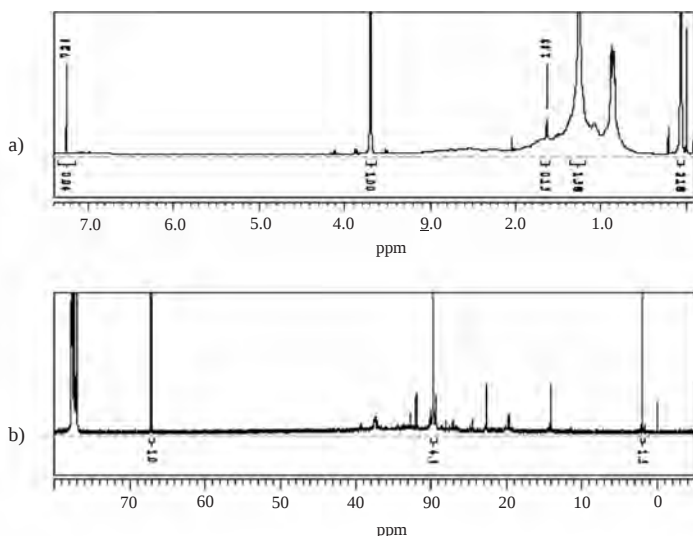


Figura 1. Fragmentos de espectros RMN de DMOCL, a.) RMN ^1H y b.) Estándar *inverse gated decoupling*-RMN ^{13}C . Se infiere la imposibilidad de integrar un valor discreto y único y la incertidumbre probable en la medida de la integral si el intervalo por integrar se hace de mayor o menor extensión.

Para establecer límites unificados a partir de los datos publicados de intervalos de integración en los espectros RMN de petróleo, de carbones o de sus fracciones derivadas, los límites inferior y superior de tales intervalos, discriminados en razón a su asignación y por separado, se sometieron a un tratamiento estadístico para hallar la media aritmética, $\bar{x}$, de los datos que con un 95% de confianza quedasen incluidos en el intervalo $\bar{x} \pm t\sigma_{n-1}$, al tenor de la distribución “*t*” de Student (85), tras rechazar cualquier dato extremo cuya inclusión en el cálculo de la media produjese una desviación estándar, σ_{n-1} , tal que el coeficiente de variación, C_v , resultase mayor a 5%. La Tabla 2 da una muestra de cálculos de ese tratamiento, aplicado a parte de los datos consignados en la Tabla 1, para establecer límites inferior y superior promedio de los intervalos de integración, ahora unificados (0,5 a 4,0 ppm y 10 a 60 ppm), de

las señales en RMN ^1H o en RMN ^{13}C atribuidas a hidrógeno o a carbono en fragmento alifático, respectivamente.

Cálculos como los consignados en la Tabla 2, hechos para otras asignaciones y límites de intervalo citados en las publicaciones, permitieron elaborar las cartas de correlación en espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C de petróleo, carbones, o sus fracciones, que se muestran en las Figuras 2 a 5, en las cuales los límites de los intervalos de integración unificados que resultaron del tratamiento estadístico se representaron, se definieron, según las asignaciones hechas por los autores, y se les asoció un código para facilitar la expresión abreviada de la intersección que se observa entre ellos.

La intersección de intervalos de integración correspondientes a diferentes asignaciones en los espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C , que se ve en las Figuras 2 a 5,

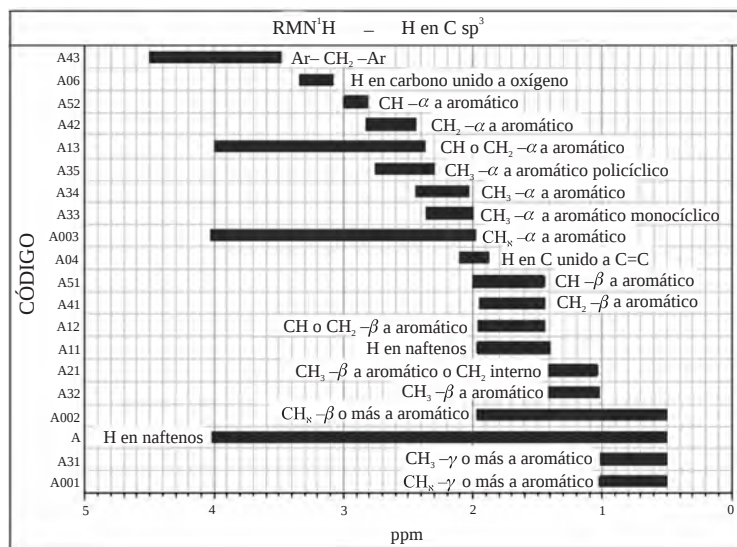


Figura 2. Intervalos de integración unificados ($C_v \leq 5\%$) en espectros RMN ^1H de petróleo, carbones, o sus fracciones derivadas. Carta de correlación, en presentación de diagramas de barras flotantes, útil para la integración y la asignación de señales de hidrógeno unido a carbono sp^3 .

Tabla 2. Muestra de cálculos para la determinación de límites unificados de intervalos de integración de parte de los datos de la Tabla 1. Criterio estadístico: $C_v \leq 5\%$; intervalo = media $\pm t_{0,05}(\sigma_{n-1})$.

HIDRÓGENOS ALIFÁTICOS								
Límite inferior (ppm)								
Rechazo	Media	σ_{n-1}	C_v (%)	n	Desv. Abs.	$t_{0,05}$	Mínimo	Máximo
	0,6	0,30	53,8	30			0,0	2,0
2,0	0,5	0,12	24,0	29	1,45		0,0	0,8
0,0	0,5	0,07	14,2	28	-0,50		0,4	0,8
0,8	0,5	0,05	9,9	27	0,25		0,4	0,7
0,7	0,5	0,03	6,8	26	0,20		0,4	0,6
0,4	0,5	0,03	5,5	25	-0,12		0,5	0,6
0,6	0,5	0,00	0,0	23	0,09	2,074	0,5	0,5
Límite superior (ppm)								
	3,8	0,89	23,4	27			1,9	4,7
1,9	4,0	0,72	18,2	25	-1,90		2,0	4,7
2	4,1	0,44	10,6	23	-1,96		2,9	4,7
2,9	4,2	0,32	7,7	22	-1,23		3,1	4,7
3,1	4,2	0,26	6,2	21	-1,08		4,0	4,5
4,7	4,2	0,25	5,9	20	0,47		4,0	4,2
4,5	4,0	0,06	1,4	12	0,29	2,201	3,9	4,1
CARBONOS ALIFÁTICOS								
Límite inferior (ppm)								
Rechazo	Media	σ_{n-1}	C_v (%)	n	Desv. Abs.	$t_{0,05}$	Mínimo	Máximo
	7	4,96	74,1	35			-3	18
18	6	4,63	72,7	34	11,30		-3	17
17	6	4,29	71,0	33	10,63		-3	12
-3	6	4,04	63,8	32	-9,05		0	12
0	8	2,47	30,6	25	-6,33		5	12
11,5	8	2,42	30,4	24	3,40		5	11
11	8	2,39	30,5	23	3,04		5	10
5	10	0,74	7,7	14	-2,83		8	10
8	10	0,29	2,9	12	-1,64	2,201	9	11
Límite superior (ppm)								
	60	7,11	11,81	35			45	70
45	61	6,70	11,04	34	-15,237		49	70
49,3	61	6,49	10,63	33	-11,385		50	70
50	63	5,32	8,51	29	-11,030		53	70
53	63	5,09	8,09	28	-9,552		55	70
55	63	4,94	7,82	27	-7,893		58	70
70	60	0,65	1,08	18	6,815	2,110	58	61

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} = \text{media}$$

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} = \text{Desviación estándar}$$

$$C_v = \frac{100\sigma_{n-1}}{\bar{x}} = \text{Coeficiente de variación}$$

$t_{0,05}$ = Coeficiente “t” de Student para límites de confianza del 95% n = número de datos incluidos en el cálculo de la media

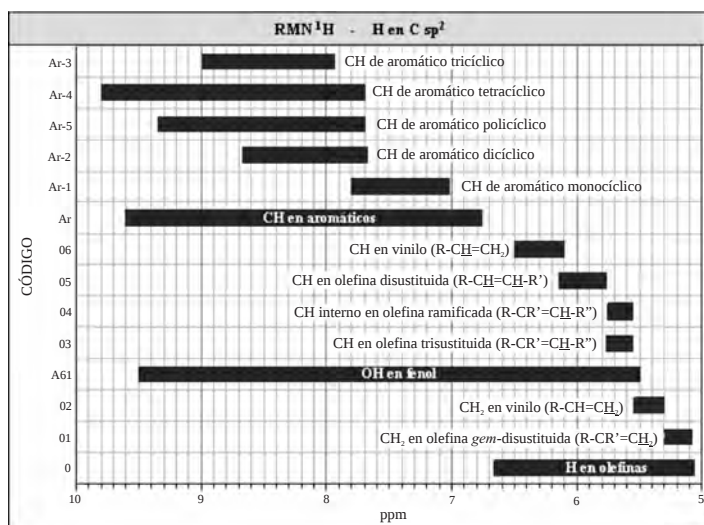


Figura 3. Intervalos de integración unificados ($\text{C}_v \leq 5\%$) en espectros RMN ^1H de petróleos, carbones o sus fracciones derivadas. Carta de correlación, en presentación de diagramas de barras flotantes, útil para la integración y la asignación de señales de hidrógeno unido a carbono sp^2 .

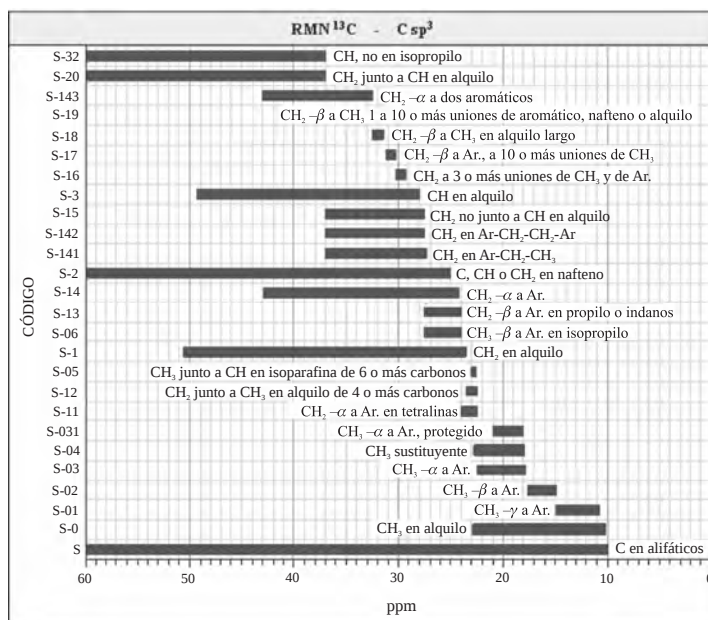


Figura 4. Intervalos de integración unificados ($\text{C}_v \leq 5\%$) en espectros RMN ^{13}C de petróleos, carbones, o sus fracciones derivadas. Carta de correlación, en presentación de diagramas de barras flotantes, útil para la integración y la asignación de señales de carbono sp^3 .

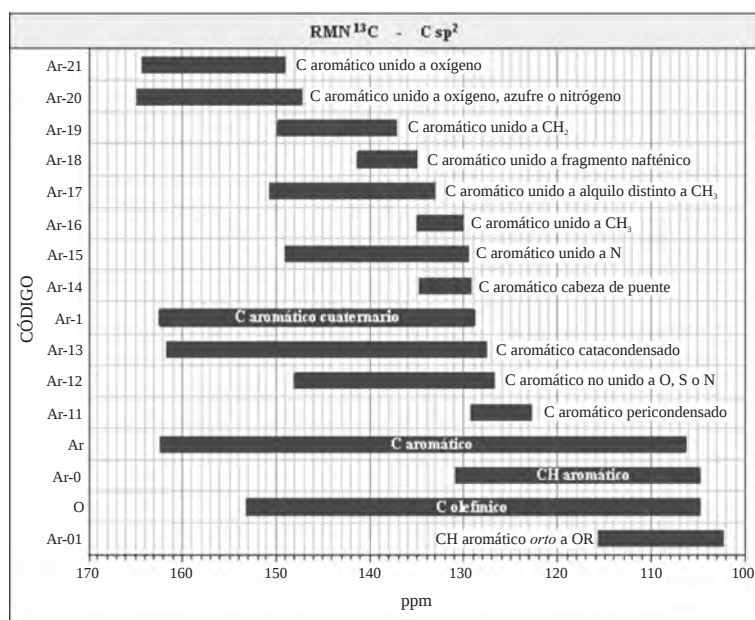


Figura 5. Intervalos de integración unificados ($C_v \leq 5\%$) en espectros RMN ^{13}C de petróleos, carbones, o sus fracciones derivadas. Carta de correlación, en presentación de diagramas de barras flotantes, útil para la integración y la asignación de señales de carbono sp^2 .

planteó el problema consistente en definir qué fracción del valor de la integral medida se debe atribuir a cada una de las asignaciones diferentes cuyos intervalos de integración se intersecan entre el límite inferior de un intervalo y el límite superior de otro, que hacen parte de un mismo conjunto de intervalos que se solapan consecutivamente en una región del espectro. Por ejemplo, ¿cuánto de la integral medida entre 1,4 y 1,5 ppm en el espectro RMN ^1H (Figura 2) se puede atribuir a CH o $\text{CH}_2\text{-}\beta$ a aromático, cuánto a $\text{CH}_n\text{-}\beta\text{-}\gamma$ o más a aromático, y cuánto a hidrógeno en fragmento nafténico?

Fue necesario definir subintervalos de integración, 33 en RMN ^1H y 43 en RMN ^{13}C , en función del número diferente de intervalos que se intersecan a lo largo de

la escala (Tablas 3 y 4) y asumir que, a falta de mejor indicador o regla de proporción conocidos, la mayor aproximación al valor verdadero desconocido de la fracción de la integral, atribuible a una asignación cuyo intervalo se interseca con los de otras en un subintervalo, se obtiene al repartir equitativamente el valor medido de la integral entre el número de asignaciones diferentes que solapan sus intervalos de integración en este. En muy pocos casos, otras consideraciones relativas al fragmento estructural, a la composición elemental o a la sinonimia usada por los autores, permitieron precisar ajustes para apreciar la fracción de la integral correspondiente a alguna asignación cuyo intervalo interseca con los de otras, en un subintervalo dado.

Tabla 3. Intervalos de integración y asignación en espectros RMN ^1H de petróleos, carbones o sus fracciones determinados con el criterio estadístico, $C_v \leq 5\%$, media $\pm t_{0.05}(\sigma_{n-1})$, a partir de los datos en una muestra de publicaciones especializadas hechas entre 1972 y 2006.

No.	Intervalo (ppm)		Códigos de intervalos de integración o de asignación que se intersecan*	Asignación general
	Desde	Hasta		
1	0,5	1,0	A, A001, A002, A31	CH_3 , $\text{CH}_n\text{-}\gamma$ o más a aromático
2	1,0	1,4	A, A001, A002, A32, A21	$\text{CH}_n\text{-}\gamma$ o más a aromático
3	1,4	1,5	A, A001, A002, A11, A12	CH o $\text{CH}_2\text{-}\beta$, $\text{CH}_n\text{-}\beta$, $\text{-}\gamma$ o más a Ar., H nafténico
4	1,5	1,9	A, A001, A002, A41, A51, A11, A12	CH o $\text{CH}_2\text{-}\beta$, $\text{CH}_n\text{-}\beta$, $\text{-}\gamma$ o más a Ar., H nafténico
5	1,9	2,0	A, A001, A002, A41, A51, A04, A11, A12	CH, $\text{CH}_2\text{-}\beta$, $\text{-}\gamma$ o más a Ar., $\text{CH}_n\text{-C=C}$, H nafténico
6	2,0	2,1	A, A003, A34, A04, A33	$\text{CH}_3\text{-}\alpha$ a aromático, $\text{CH}_n\text{-C=C}$ (seudoalílico)
7	2,1	2,3	A, A003, A34, A33	$\text{CH}_3\text{-}\alpha$ a aromático
8	2,3	2,4	A, A003, A35, A34, A33	$\text{CH}_3\text{-}\alpha$ a aromático
9	2,4	2,8	A, A003, A35, A42, A13	$\text{CH}_n\text{-}\alpha$ a aromático
10	2,8	3,0	A, A003, A52, A13	CH_2 o CH- α a aromático
11	3,0	3,1	A, A003, A13	CH_2 o CH- α a aromático
12	3,1	3,3	A, A003, A06, A13	CH_2 o CH α , H en C unido a oxígeno
13	3,3	3,5	A, A003, A13	CH_2 o CH α a aromático
14	3,5	4,0	A, A003, A43, A13	CH_2 o CH α a aromático
15	4,0	4,5	A, A003, A43	$\text{CH}_2\text{-}\alpha$ a aromático
16	4,6	4,8	O, O1	CH_2 en olefina gem-disustituida
17	4,8	5,0	O, O2	CH_2 en olefina monosustituida
18	5,0	5,1	O, A61	fenol, olefina
19	5,1	5,3	O, A61, O3, O4	fenol, CH, olefina trisustituida o ramificada
20	5,3	5,6	O, A61, O5	fenol, CH, olefina normal
21	5,6	6,0	O, A61, O6	fenol, CH, olefina monosustituida
22	6,0	6,2	O, A61	fenol, olefina
23	6,2	6,3	A61	fenol
24	6,3	6,5	Ar, A61	fenol, CH aromático
25	6,5	7,2	Ar, A61, Ar-1	fenol, CH aromático monocíclico
26	7,2	7,3	Ar, A61, Ar-1, Ar-2, Ar-5, Ar-4	fenol, CH Ar. mono-, di-, tetra- o policíclico
27	7,3	7,4	Ar, A61, Ar-2, Ar-5, Ar-4	fenol, CH aromático di-, tetra- o policíclico
28	7,4	8,2	Ar, A61, Ar-3, Ar-2, Ar-5, Ar-4	fenol, CH Ar. di-, tri-, tetra- o policíclico
29	8,2	8,5	Ar, A61, Ar-3, Ar-5, Ar-4	fenol, CH aromático tri-, tetra- o policíclico
30	8,5	8,9	Ar, A61, Ar-5, Ar-4	fenol, CH aromático tetra- o policíclico
31	8,9	9,0	Ar, A61, Ar-4	fenol, CH aromático tetracíclico
32	9,0	9,1	Ar, Ar-4	CH aromático tetracíclico
33	9,1	9,3	Ar, Ar-4	CH aromático tetracíclico

* Se escribe en cursiva el código de la asignación que, aunque no es evidente en las Figuras 2 y 3, por extensión pertenece al intervalo, lógicamente.

Tabla 4. Intervalos de integración y asignación en espectros RMN ^{13}C de petróleos, carbones o sus fracciones determinados con criterio estadístico, $C_v = 5\%$, media $\pm t_{0.05}(\sigma_{n-1})$, en una muestra de publicaciones especializadas hechas entre 1972 y 2006.

No.	Intervalo (ppm)		Códigos de intervalos de integración o de asignación que se intersecan
	Desde	Hasta	
1	10	11	S, S-0
2	11	15	S, S-0, S-01
3	15	18	S, S-0, S-02
4	18	21	S, S-0, S-03, S-04, S-031
5	21	22	S, S-0, S-03, S-04
6	22	23	S, S-0, S-04
7	23	24	S, S-11, S-12
8	24	25	S, S-1, S-14, S-06, S-13
9	25	27	S, S-1, S-2, S-14, S-31, S-06, S-13
10	27	28	S, S-1, S-2, S-14, S-31, S-141, S-06, S-13
11	28	29	S, S-1, S-2, S-3, S-14, S-31, S-141, S-142, S-15
12	29	30	S, S-1, S-2, S-3, S-14, S-31, S-141, S-142, S-15, S-16
13	30	31	S, S-1, S-2, S-3, S-14, S-31, S-141, S-142, S-15, S-17
14	31	32	S, S-1, S-2, S-3, S-14, S-31, S-141, S-142, S-15
15	32	33	S, S-1, S-2, S-3, S-14, S-31, S-141, S-142, S-15, S-18
16	33	37	S, S-1, S-2, S-3, S-14, S-31, S-141, S-142, S-15, S-143
17	37	43	S, S-1, S-2, S-3, S-14, S-31, S-20, S-32, S-143
18	43	49	S, S-1, S-2, S-3, S-31, S-20, S-32
19	49	51	S, S-1, S-2, S-31, S-20, S-32
20	51	58	S, S-2, S-31, S-20, S-32
21	58	60	S, S-2, S-20, S-32
22	102	105	Ar, Ar-01
23	105	106	O, Ar, Ar-01, Ar-0
24	106	116	O, Ar, Ar-01, Ar-0
25	116	123	O, Ar, Ar-0
26	123	127	O, Ar, Ar-11, Ar-0
27	127	128	O, Ar, Ar-11, Ar-0, Ar-12
28	128	129	O, Ar, Ar-11, Ar-0, Ar-12, Ar-13
29	129	130	O, Ar, Ar-0, Ar-12, Ar-13, Ar-1, Ar-14
30	130	131	O, Ar, Ar-15, Ar-0, Ar-12, Ar-13, Ar-1, Ar-14, Ar-16
31	131	133	O, Ar, Ar-15, Ar-12, Ar-13, Ar-1, Ar-14, Ar-16
32	133	135	O, Ar, Ar-15, Ar-17, Ar-12, Ar-13, Ar-1, Ar-14, Ar-16
33	135	137	O, Ar, Ar-15, Ar-17, Ar-12, Ar-13, Ar-1, Ar-18
34	137	141	O, Ar, Ar-15, Ar-17, Ar-12, Ar-13, Ar-1, Ar-18, Ar-19
35	141	147	O, Ar, Ar-15, Ar-17, Ar-12, Ar-13, Ar-1, Ar-19
36	147	148	O, Ar, Ar-15, Ar-17, Ar-12, Ar-13, Ar-1, Ar-20, Ar-19
37	148	149	O, Ar, Ar-15, Ar-17, Ar-13, Ar-1, Ar-20, Ar-19
38	149	150	O, Ar, Ar-21, Ar-17, Ar-13, Ar-1, Ar-20, Ar-19
39	150	151	O, Ar, Ar-21, Ar-17, Ar-13, Ar-1, Ar-20
40	151	153	O, Ar, Ar-21, Ar-13, Ar-1, Ar-20
41	153	162	Ar, Ar-21, Ar-13, Ar-1, Ar-20
42	162	164	Ar, Ar-21, Ar-20
43	164	165	Ar, Ar-20

Tabla 5. Conjunto de ecuaciones planteadas para la asignación de la integral en espectros RMN ^1H , útiles en la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones.

Tipos de hidrógeno	Ecuación ⁽⁶⁾
Asignaciones generales	
alifáticos	$I_{A*} = I_{0,5-4,5}$ 1
olefinicos	$I_O = I_{4,6-6,2} - \alpha_0(I_{5,0-6,2})/5$ 2
aromáticos	$I_{Ar*} = I_{6,3-9,3} - \alpha_0(I_{6,3-9,0})/5$ 3
fenólicos	$I_{OH} = \alpha_0(I_{5,0-9,0})/5 = I_{A61}$ 4
Asignaciones particulares indefinidas	
$\text{CH}_n\text{-}\gamma$, $-\delta$ o más a aromático	$I_{A001*} = [3I_{0,5-1,0} + 2(I_{1,0-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0})]/4$ 5
$\text{CH}_n\text{-}\beta$, $-\gamma$, $-\delta$ o más a aromático	$I_{A002*} = I_{0,5-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0}$ 6
$\text{CH}_n\text{-}\beta$ a aromático	$I_{A002\beta*} = [I_{0,5-1,0} + 2(I_{1,0-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0})]/4$ 7
$\text{CH}_n\text{-}\alpha$ a aromático	$I_{A003*} = I_{2,0-4,5} - (\alpha_1 I_{2,0-2,1} + 0,8\alpha_0 I_{3,1-3,3}) = I_{A05*}^{(**)}$ 8
CH_n en carbono α a $\text{C}=\text{C}$	$I_{A04} = \alpha_1 I_{1,9-2,1}$ 9
CH_n en C sp^3 unido a oxígeno	$I_{A06} = 4(\alpha_0 I_{3,1-3,3})/5$ 10
CH_3 , CH_2 , o $\text{CH-}\gamma$, $-\delta$, o más a aromático ^(**)	$I_{A01} = 3(I_{0,5-1,0})/4$ 11
$\text{CH}_3\text{-}\beta$, CH_2 o $\text{CH-}\beta$ o $-\gamma$ a aromático, CH_2 o $\text{CH}^{(**)}$	$I_{A03*} = I_{1,0-1,9} + (1 - \alpha_1) I_{1,9-2,0}$ 12
CH en aromático monocíclico	$I_{Ar-1*} = (5 - \alpha_0)(2I_{6,3-7,2} + I_{7,2-7,3})/10$ 13
CH en aromático policíclico	$I_{Ar-5*} = I_{Ar*} - I_{Ar-1*}$ 14
Asignaciones particulares definidas	
$\text{CH}_3\text{-}\gamma$, $-\delta$, o más a aromático	$I_{A31} = \alpha_2 I_{0,5-1,0}$ 15
$\text{CH}_3\text{-}\beta$ a aromático ^(**)	$I_{A32} = (1 - \alpha_2)(I_{1,0-1,4})/2$ 16
$\text{CH}_3\text{-}\beta$ a aromático, o CH_2 interno ^(**)	$I_{A21} = 3(1 - \alpha_2)(I_{1,0-1,4})/4$ 17
H en fragmento nafténico	$I_{A11} = (1 - \alpha_2)(I_{1,4-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0})/2$ 18
CH o $\text{CH}_2\text{-}\beta$ a aromático ^(**)	$I_{A12} = I_{A002\beta*} - I_{A32}$ 19
$\text{CH}_2\text{-}\beta$ a aromático ^{(**)(3)}	$I_{A41*} = (6I_{A12} - 3I_{A11})/7$ 20
$\text{CH-}\beta$ a aromático ^(**)	$I_{A51*} = I_{A12} - I_{A41*}$ 21
$\text{CH}_3\text{-}\alpha$ a aromático monocíclico ^(**)	$I_{A33} = \alpha_3[2((1 - \alpha_1)I_{2,0-2,1} + I_{2,1-2,3}) + I_{2,3-2,4}]/2$ 22
$\text{CH}_3\text{-}\alpha$ a aromático ^(**)	$I_{A34*} = [3((1 - \alpha_1)I_{2,0-2,1} + I_{2,1-2,4}) + I_{2,4-2,8}]/3$ 23
$\text{CH}_3\text{-}\alpha$ a aromático policíclico ^(**)	$I_{A35} = I_{A34*} - I_{A33}$ 24
CH o $\text{CH}_2\text{-}\alpha$ a aromático	$I_{A13*} = I_{A03*} - I_{A34*}$ 25
$\text{CH}_2\text{-}\alpha$ a aromático ^(**)	$I_{A42*} = 4I_{A13*}/5$ 26
$\text{CH-}\alpha$ a aromático ^(**)	$I_{A52*} = I_{A13*}/5$ 27
$\text{CH}_2\text{-}\alpha$ a dos aromáticos ^(**)	$I_{A43} = (I_{3,5-4,0} + 2I_{4,0-4,5})/2$ 28
CH_2 vinílico en olefina gem-disustituida	$I_{O1} = I_{4,6-4,8}$ 29
CH_2 vinílico en olefina monosustituida	$I_{O2} = I_{4,8-5,0}$ 30

Tabla 5. Continuación

CH interno en olefina ramificada	$I_{O3} = (5 - \alpha_0)(I_{5,1-5,3})/10 = I_{O4}$	31
CH en olefina de cadena normal	$I_{O5} = (5 - \alpha_0)(I_{5,3-5,6})/5$	32
CH en vinilo de olefina monosustituída	$I_{O6} = (5 - \alpha_0)(I_{5,6-6,0})/5$	33
CH en aromático monocíclico	$I_{Ar-1} = (5 - \alpha_0)(I_{6,5-7,2} + \alpha_3 I_{7,2-7,3})/5$	34
CH en aromático dicíclico	$I_{Ar-2} = (5 - \alpha_0)[3((1 - \alpha_3)I_{7,2-7,3} + I_{7,3-7,4}) + 2I_{7,4-8,2}]/30$	35
CH en aromático tricíclico	$I_{Ar-3} = (5 - \alpha_0)(2I_{7,4-8,2} + 3I_{8,2-8,5})/30$	36
CH en aromático tetracíclico	$I_{Ar-4} = I_{Ar*} - (I_{Ar-1} + I_{Ar-2} + I_{Ar-3})$	37

§ Los subíndices junto a la letra I (abreviatura de integral) denotan código o límites del intervalo, en ppm, respectivamente.

* La extensión del intervalo se enuncia por exceso, para incluir subintervalos de integración asignados a fragmentos estructurales análogos, o equivalentes, citados por algunos otros autores e igualmente sometidos a estadística.

‡ Se asumió que en los fragmentos alquilo ramificados, máximo hay tres $\text{CH}_2\text{-}\beta$ a aromático por cada $\text{CH-}\beta$ a aromático, y que en fragmentos nafténicos, dependiendo del tamaño del ciclo y de que este se halle ortofusionado, a lo sumo la mitad del hidrógeno puede hallarse en β a aromático.

$\alpha_0 = m_H(\%O)/[640(m_{H(\text{dioxano})}(I_{3,1-3,3} + I_{5,0-9,0}))]$ = fracción media máxima de la integral en RMN ^1H de la muestra, atribuible a OH fenólico o a O-CH_n en los intervalos donde intersecan otros tipos de hidrógeno; m_H es la masa de la muestra puesta en solución para la adquisición del espectro RMN ^1H dada en mg; %O es el porcentaje de oxígeno determinado en la muestra por análisis elemental o citado como máximo en literatura, y $m_{H(\text{dioxano})}$ es la masa de ^1H en el dioxano puesto en la solución para adquisición del espectro RMN ^1H de la muestra (mg). Se asumió que la mitad del oxígeno en la muestra constituye fragmentos $\text{CH}_n\text{-O-}$ o grupos OH fenólicos, y que a lo sumo hay cuatro hidrógenos por cada oxígeno en esos fragmentos ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$); por tanto se usó una proporción molar media y máxima de hidrógeno a oxígeno igual a 5/2 y se calculó que el factor opera como 1/5 de su valor en 5,0 a 9,0 ppm y como 4/5 de su valor en 3,1 a 3,3 ppm.

$\alpha_1 = (5I_{4,6-6,2} - \alpha_0 I_{5,0-6,2})/[5(I_{0,5-4,5} + I_{4,6-6,2}) - \alpha_0 I_{5,0-6,2}] = I_O/(I_O + I_{Ar*})$ = proporción de hidrógeno olefínico respecto a la suma con hidrógeno alifático en la muestra.

** Incluido en otro más general homólogo dado en este tratamiento, pero con extensión ligeramente diferente.

$\alpha_2 = [3I_{0,5-1,0} + 2(I_{1,0-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0})]/4(I_{0,5-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0}) = I_{A001*}/I_{A002*}$ = fracción de CH_n γ , δ , o más a aromático respecto a $\text{CH}_n\text{-}\beta$, γ , δ , o más a aromático.

$\alpha_3 = (5 - \alpha_0)(2I_{6,3-7,2} + I_{7,2-7,3})/2(5I_{6,3-9,3} - \alpha_0 I_{6,3-9,0}) = I_{Ar-1*}/I_{Ar*}$ = fracción de hidrógeno aromático en fragmento monocíclico.

Una vez establecidas las proporciones de participación de cada asignación diferente en el valor de la integral de cada subintervalo, se plantearon las ecuaciones (Tablas 5 y 6) que se expresan como un balance de valores de integral, y que permiten estimar el valor de la integral particular para un número mayor de asignaciones (fragmentos estructurales) que aquel que se podría determinar sólo con base en las cartas de correlación, sin consideración alguna de la intersección entre intervalos de integración, y, hacer una caracterización estructural más exacta de carbones, petróleo o sus fracciones deri-

vadas, en virtud al mayor número y a la menor extensión de los “nuevos” intervalos de integración (subintervalos).

Es importante señalar que el factor f , enunciado en la Tabla 6, tiene la función de convertir cualquier valor de integral de señales en el espectro RMN ^1H en el respectivo valor proporcional de la integral de las señales correspondientes en el espectro $igd\text{-RMN }^{13}\text{C}$ de una misma muestra. Esta es una operación de conversión novedosa en el esquema tradicional de caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones derivadas a

Tabla 6. Conjunto de ecuaciones planteadas para la asignación de la integral en espectros *igd*-RMN ¹³C, útiles en la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones.

Tipos de carbono		Ecuación ⁽⁸⁾
Asignaciones generales		
C en parafinas y naftenos (alifáticos)	$I_S = I_{10-60}$	38
C en olefinas	$I_O = \alpha_4 I_{105-153}$	39
C en aromáticos	$I_{Ar*} = I_{102-105} + (1 - \alpha_4) I_{105-153} + I_{153-165}$	40
Asignaciones particulares indefinidas		
CH ₃ total ⁽⁺⁾	$I_{S0} = 2f(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34}^H)$	41
CH ₂ total ⁽⁺⁾	$I_{S1*} = 3f(I_{A40}^H + I_{A41}^H + I_{A42}^H)$	42
CH total ⁽⁺⁾	$I_{S3*} = 6f(I_{A50}^H + I_{A51}^H + I_{A52}^H)$	43
C sp ³ cuaternario	$I_{Cq8} = IS - (I_{S0} + I_{S1*} + I_{S3*}) = I_{10-60} - (I_{S0} + I_{S1*} + I_{S3*})$	44
CH aromático total ⁽⁺⁾	$I_{ArH*} = 6fI_{Ar*}^H \neq I_{Ar0}$	45
carbono sp ² cuaternario	$I_{ArCq} = I_{Ar*} - I_{ArH*}$	46
Asignaciones particulares definidas		
CH ₃ -γ' o más a aromático ⁽⁺⁾	$I_{S01*} = 2fI_{A31}^H$	47
CH ₃ -β a aromático, en etilo	$I_{S02} = (1 - \beta_7) I_{15-18} = I_{S141}$	48
CH ₃ -α a aromático o C aromático unido a CH ₃ ⁽⁺⁾	$I_{S03} = 2fI_{A34}^H = I_{Ar16}$	49
CH ₃ junto a CH en alquilo	$I_{S04*} \approx I_{S0} - (I_{S03} + I_{S14*}) + \alpha_8 I_{S2} + I_{S142} + I_{S143}$	50
CH ₃ -α a aromático, protegido	$I_{S031} = (1 - \beta_7)(1 - \beta_2 - \beta_3) I_{18-21}$	51
CH ₃ -β a aromático, en isopropilo	$I_{S06} = \beta_3(1 - \beta_7)(\alpha_5 I_{24-25} + \alpha_6 I_{25-28})$	52
CH ₂ -α a aromático, en tetralinas	$I_{S11} = \beta_1 \beta_3 (1 - \beta_7) I_{23-24}$	53
CH ₂ -α a CH ₃ en alquilo de 4 o más carbonos	$I_{S12} = (1 - \beta_7)(1 - \beta_4 - \beta_5) I_{23-24}$	54
CH ₂ -β a aromático, en <i>n</i> -propilo o en indano	$I_{S13} = \beta_4(1 - \beta_7)[(1 - \alpha_3) I_{24-25} + \alpha_7 I_{25-28}]$	55
CH ₂ -α a aromático o C aromático unido a CH ₂ ⁽⁺⁾	$I_{S14*} = 3fI_{A42}^H = I_{Ar19}$	56
CH ₂ -α en 1,2-diariletanos (Ar-CH ₂ CH ₂ -Ar)	$I_{S142} = \beta_5[\alpha_8(1 - \beta_7)(I_{28-33} + (1 - \beta_6) I_{33-37}) - I_{S02}]$	57
CH ₂ -α, en diarilmetanos (Ar-CH ₂ -Ar)	$I_{S143} = (3\alpha_8 \beta_4 \beta_6(1 - \beta_7)(I_{33-43} - 2\alpha_0 C I_{37-43})/3$	58
CH ₂ que no está junto a CH en alquilo ⁽⁺⁾	$I_{S15} = I_{S1*} - 2I_{S04*} - I_{S31}$	59
CH ₂ -γ', -δ o más a aromático y a CH ₃	$I_{S16} = \alpha_8(1 - \beta_7)(1 - \beta_4 - \beta_5) I_{29-30}/2$	60
CH ₂ -β a aromático y a 10 o más uniones de CH ₃	$I_{S17} = \alpha_8 \beta_4(1 - \alpha_2)(1 - \beta_7) I_{30-31}/2$	61
CH ₂ -β a CH ₃ a 10 o más uniones de Ar., alquilo o nafteno	$I_{S18} = \alpha_2 \alpha_8(1 - \beta_4 - \beta_5)(1 - \beta_7) I_{32-33}/2$	62
CH ₂ junto a CH en alquilo	$I_{S20} = 2I_{S04*}$	63
CH nafténico ⁽⁺⁾	$I_{S31} = 6f\beta_1(1 - \alpha_6 - \alpha_7) I_{Ar*}^H$	64
CH en alquilo o nafteno, no en isopropilo	$I_{S32} = (1 - \beta_7)[3(1 - \alpha_6)(I_{37-68} + I_{58-60}) - 4\alpha_0 C I_{37-60}]/6$	65
CH o CH ₂ en nafteno ⁽⁺⁾	$I_{S2} = 3f\beta_1(2 - 2\alpha_6 - \alpha_7) I_{Ar*}^H$	66
CH aromático orto a OH u OR	$I_{Ar01} = \alpha_0 C(I_{102-105} + 3\alpha_9(1 - \alpha_4) I_{105-116})/3$	67
C cuaternario aromático pericondensado (interno)	$I_{Ar11} = (1 - \alpha_4)(1 - \alpha_9)(2I_{123-128} + I_{128-129})/2$	68
C cuaternario aromático no unido a heteroátomo	$I_{Ar12} = (1 - \alpha_4)[3(1 - \alpha_9)(I_{127-130} + (1 - \alpha_N) I_{130-147}) + (3 - \alpha_0 C - \alpha_N - \alpha_5) I_{147-148}]/3$	69
C cuaternario aromático catacondensado (externo)	$I_{Ar13*} = I_{ArCq} - I_{Ar11}$	70
C aromático cabeza de puente	$I_{Ar14} = (1 - \alpha_4)(1 - \beta_9)[(1 - \alpha_9) I_{129-131} + I_{131-135}]$	71
C aromático unido a nitrógeno	$I_{Ar15} = \alpha_N(1 - \alpha_4)(1 - \beta_9)[(1 - \alpha_9) I_{131-131} + I_{131-149}]$	72

Tabla 6. Continuaciones

C aromático unido a alquilo, diferente a CH ₃	$I_{Ar17} = I_{Ar12} - (I_{Ar14} + I_{S03})$	73
C aromático unido a fragmento nafténico	$I_{Ar18} = \beta_{10}(1 - \alpha_4)(1 - \beta_8)(1 - \alpha_N)I_{135-141}/2$	74
C cuaternario aromático unido a N, S, O	$I_{Ar20} = I_{ArCq} - (I_{Ar12} + I_{Ar14})$	75
C cuaternario aromático unido a oxígeno	$I_{Ar21} = \alpha_{OC}[(1 - \alpha_4)I_{149-153} + 3I_{153-164}]/3$	76

§: Los subíndices junto a la letra I denotan código o límites del intervalo, en ppm, respectivamente.

+: La notación con un superíndice H indica que es la integral de un intervalo definido en el espectro RMN ¹H.

†: Se asumió que en fragmentos alquilo ramificados, por cada CH₃ unido a CH hay máximo dos CH₂ unidos a CH, y que en fragmentos nafténicos, dependiendo del tamaño del ciclo y de que este se halle ortofusionado, hay un CH₂ unido a CH, en promedio.

$f = 2(m_H V_C I_{C \text{ total}})(\%H)/(m_C V_H I_{H \text{ total}})(\%C)$, es un factor que permite convertir integrales del espectro RMN ¹H en integrales del espectro RMN ¹³C de una misma muestra con base en la masa de hidrógeno y de carbono determinada en la muestra, mediante la fórmula: $I_{CI} = 6fI_{HI}/n$, donde: V_C = volumen total de solución de muestra usado para RMN ¹³C (mL); $I_{C \text{ total}}$ = valor total de la integral de las señales de hidrocarburos de la muestra en el espectro *igd*-RMN ¹³C; $\%H$ = porcentaje de hidrógeno determinado en la muestra (puede ser la media de los datos obtenidos por RMN ¹H con respecto a cada patrón interno); m_C = masa de la muestra usada para RMN ¹³C (mg); V_H = volumen total de solución de la muestra usado para RMN ¹H (mL); $I_{H \text{ total}}$ = valor total de la integral de las señales de hidrocarburos de la muestra en el espectro RMN ¹H; $\%C$ = porcentaje de carbono determinado en la muestra, por análisis elemental u otra técnica analítica válida; I_{CI} = valor integral de las señales *iesimas* en el espectro *igd*-RMN ¹³C; I_{HI} = valor integral de las señales *iesimas*, correspondientes, en el espectro RMN ¹H; n = número de hidrógenos directamente unidos al carbono respectivo (3: CH₃, 2: CH₂, 1: CH).

$\alpha_{OC} = 3I_{C \text{ total}}(\%O)/[2(I_{147-165} + I_{57-60})(\%C)] \leq$ fracción de carbono asociable a alguna función oxigenada (éter, alcohol, fenol, etc.). Se consideró que este factor actúa como 1/3 de su valor en 147 a 165 ppm y como 2/3 de su valor en 37 a 60 ppm. Se asumió que hay máximo 2 carbonos por cada oxígeno en funciones oxigenadas en la muestra.

$\alpha_4 = (5I_{4,6-6,2} - \alpha_0 I_{5,0-6,2})/[5(I_{4,6-6,2} + I_{6,3-9,3}) - \alpha_0(I_{5,0-6,2} + I_{6,3-9,0})] = I_0^H/(I_{Ar}^H + I_0^H)$ = fracción de CH olefínico respecto a la suma con CH aromático.

$\alpha_5 = 2(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34*}^H)/[2(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34*}^H) + 3(I_{A4}^{OH} + I_{A41*}^H + I_{A42*}^H)] = CH_3/(CH_3 + CH_2)$ = fracción media de CH₃ respecto a la suma con CH₂.

$\alpha_6 = 2(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34*}^H)/[2(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34*}^H) + 3(I_{A40}^H + I_{A41*}^H + I_{A42*}^H) + 6(I_{A5}^{OH} + I_{A51*}^H + I_{A52*}^H)] = CH_3/(CH_3 + CH_2 + CH)$ = fracción media de CH₃ respecto a la suma con CH₂ y CH.

$\alpha_7 = 3(I_{A40}^H + I_{A41*}^H + I_{A42*}^H)/[2(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34*}^H) + 3(I_{A40}^H + I_{A41*}^H + I_{A42*}^H) + 6(I_{A50}^H + I_{A51*}^H + I_{A52*}^H)] = CH_2/(CH_3 + CH_2 + CH)$ = fracción media de CH₂ respecto a la suma con CH₃ y CH.

$\alpha_8 = 3(I_{A40}^H + I_{A41*}^H + I_{A42*}^H)/[3(I_{A40}^H + I_{A41*}^H + I_{A42*}^H) + 6(I_{A50}^H + I_{A51*}^H + I_{A52*}^H)] = CH_2/(CH_2 + CH)$ = fracción media de CH₂ respecto a la suma con CH.

$\alpha_9 = 6fI_{Ar}^H/(I_{102-105} + (1 - \alpha_4)I_{105-153} + I_{153-165})$ = fracción media de CH aromático respecto a carbono aromático (más C cuaternario olefínico).

$\beta_1 = I_{A11}^H/(1 - \alpha_6)I_{Ar}^H$ = fracción de (CH₂ + CH) en fragmento nafténico.

$\beta_2 = I_{A31}^H/(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34*}^H) = CH_3\text{-}\gamma/CH_3 \text{ total}$ = fracción de CH₃- γ o más α aromático.

$\beta_3 = I_{A32}^H/(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34*}^H) = CH_3\text{-}\beta/CH_3 \text{ total}$ = fracción de CH₃- β o más α aromático.

$\beta_4 = I_{A41}^H/(I_{A40}^H + I_{A41}^H + I_{A42*}^H) =$ fracción de CH₂ β a aromático.

$\beta_5 = I_{A42*}^H/(I_{A40}^H + I_{A41}^H + I_{A42*}^H) =$ fracción de CH₂ α a aromático.

$\beta_6 = I_{A43}^H/I_{A42*}^H = CH_2 \text{ (Ar-CH}_2\text{-Ar)}/CH_2\text{-}\alpha$ = fracción de CH₂ α a dos aromáticos.

$\beta_7 = I_{Cq8}/I_8$ = fracción media de carbono sp³ cuaternario.

$\beta_8 = 2I_{A34*}^H/(2I_{A34*}^H + 3I_{A42*}^H + 6I_{A52*}^H) = C_{Ar-q}\text{-CH}_3/C_{Ar-q}\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ = fracción de C cuaternario aromático unido a alquilo que está sustituido por CH₃.

$\beta_9 = f(2I_{A34*}^H + 3I_{A42*}^H + 6I_{A52*}^H)/I_{ArCq}$ = fracción de C cuaternario aromático que está unido a C_nH_{2n+1}.

$\beta_{10} = f\beta_{11}[3(I_{A41*}^H + I_{A42*}^H) + 6(I_{A51*}^H + I_{A52*}^H)]/I_{ArCq}$ = fracción de C nafténico respecto al carbono sp² cuaternario total.

$\alpha_N = 12I_{C \text{ total}}(\%N)/[7I_{130-165}(\%C)] \leq$ fracción de carbono asociable a alguna función nitrogenada (amina, amida, nitrilo, etc.). Se asumió que hay máximo 2 carbonos por cada nitrógeno en funciones nitrogenadas en la muestra.

$\alpha_S = 3I_{C \text{ total}}(\%S)/[4I_{147-165}(\%C)] \leq$ fracción de carbono asociable a alguna función azufrada (tiol, tiofenol, sulfuro, etc.). Se asumió que hay máximo 2 carbonos por cada azufre en funciones azufradas en la muestra.

partir de sus espectros RMN, particularmente porque f sólo depende de las masas de muestra, de los volúmenes de disolución necesarios para adquirir los espectros RMN ^1H y *igd*-RMN ^{13}C , respectivamente, y de los porcentajes de hidrógeno y de carbono determinados en la muestra. No hace referencia a la integral de algún patrón interno, porque se halló experimentalmente que la exactitud de la cuantificación de carbono a partir de espectros *igd*-RMN ^{13}C se afectó seriamente cuando esta se hizo con referencia en un patrón interno (HMDS o dioxano, en este caso) debido a que dentro de una misma muestra las dinámicas de relajación de los núcleos de ^{13}C y las transferencias de polarización de hidrógeno a carbono son diferentes en la molécula del patrón interno en comparación con aquellas que ocurren en las moléculas de los componentes de mezclas de hidrocarburos o de fracciones de petróleo (86).

CONCLUSIONES

Este trabajo mostró que los intervalos de integración de las señales en los espectros RMN –que los autores de las publicaciones revisadas asignan para hacer la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones derivadas–, son citados dentro de límites más o menos imprecisos. Mediante un tratamiento estadístico aplicado a los límites de intervalos de integración ya publicados, se determinaron límites unificados de los intervalos de integración en los espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C de petróleos, carbones o sus fracciones derivadas. Se observó que la mayoría de esos intervalos, correspondientes a asignaciones más o menos diferentes, se intersecan apreciablemente. Se

propusieron 33 intervalos de integración en RMN ^1H y 43, en RMN ^{13}C , en relación con la variedad de intersecciones observada, y se usaron como base para planear 76 ecuaciones, que permiten apreciar el reparto proporcional de los valores de integral en los espectros, en correspondencia con asignaciones o fragmentos estructurales diferentes. Se introdujo un factor que permite convertir valores de integral de señales en el espectro RMN ^1H a valores de integral de señales correspondientes en el espectro RMN ^{13}C de una misma muestra, independiente del empleo de algún patrón interno en la disolución de la muestra.

Se evidenció que aunque la RMN es una técnica útil y efectiva para la caracterización estructural que se intenta hacer de carbones, petróleos o sus fracciones derivadas, sólo es una buena primera aproximación, porque la complejidad de la mezcla en estas muestras exige operaciones de separación, resolución de señales en los espectros RMN ^1H y, adicionalmente sensibilidad, en los espectros RMN ^{13}C , que, considerando el estado actual del arte, deberán mejorarse para perfeccionar tal aproximación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Williams, R. B. Symposium on composition of petroleum oils, determination and evaluation. ASTM Spec. Technol. Publ. No. 224. Philadelphia. ASTM. 1958. pp. 168-194.
2. Rodríguez, J.; Tierney, J. W.; Wender, I. Evaluation of a delayed cooking process by ^1H and ^{13}C n. m. r. spectroscopy: 2. Detailed interpreta-

- tion of liquid n. m. r. spectra. *Fuel*. 1994. **73** (12): 1870-1875.
3. Clutter, D. R.; Petrakis, L.; Stenger Jr., R. L.; Jensen, R. K. Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Fractions. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters. *Anal. Chem.* 1972. **44** (8): 1395-1405.
 4. Rongbao, L.; Zengmin, S.; Bailing, L. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ^{13}C and ^1H NMR Spectroscopy. *Fuel*. 1988. **67** (4): 565-569.
 5. Rodríguez, J.; Tierney, J. W.; Wender, I. Evaluation of a delayed coking process by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy: 1. Material balances. *Fuel*. 1994. **73** (12): 1863-1869.
 6. Ali, F.; Khan, Z. H.; Ghaloum, N. Structural studies of vacuum gas oil distillate fractions of kuwaiti crude oil by Nuclear Magnetic Resonance. *Energy & Fuels*. 2004. **18** (6): 1798-1805.
 7. Kapur, G. S.; Chopra, A.; Sarpal, A. S. Estimation of total aromatic content of vacuum gas oil (VGO) fractions (370-560 °C) by ^1H NMR spectroscopy. *Energy & Fuels*. 2005. **19** (3): 1065-1071.
 8. Kapur, G. S.; Berger, S. Simplification and assignment of proton and two-dimensional hetero-correlated NMR spectra of petroleum fractions using gradient selected editing pulse sequences. *Fuel*. 2002. **81** (7): 883-892.
 9. Dosseh, G.; Rousseau, B.; Fuchs, A. H. Identification of aromatic molecules in intermediate boiling crude oil fractions by 2D NMR spectroscopy. *Fuel*. 1991. **70** (5): 641-646.
 10. Kapur, G. S.; Berger, S. Unambiguous resolution of α -methyl and α -methylene protons in ^1H NMR spectra of heavy petroleum fractions. *Energy and Fuels*. 2005. **19** (2): 508-511.
 11. Myers, M. E. Jr.; Stollsteimer, J.; Wins, A. M. Determination of hydrocarbon-type distribution and hydrogen/carbon ratio of gasolines by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *Anal. Chem.* 1975. **47** (12): 2010-2015.
 12. Snape, C. E.; Ladner, W. R.; Bartle, K. D. Survey of carbon-13 chemical shifts in aromatic hydrocarbons and its application to coal-derived materials. *Anal. Chem.* 1979. **51** (13): 2189-2198.
 13. Mühl, J.; Sriæa, V.; Mimica, B.; Tomašková, M. Characterization of middle petroleum fractions by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Anal. Chem.* 1982. **54** (11): 1871-1874.
 14. Bansal, V.; Kapur, G. S.; Sarpal, A. S.; Kagdiyal, V.; Jain, S. K.; Srivastava, S. P.; Bhatnagar, A. K. Estimation of global di-plus aromatics in Diesel-range products by NMR spectroscopy. *Energy & Fuels*. 1998. **12** (6): 1223-1227.

15. Lee, S. W.; Glavincevski, B. NMR method for determination of aromatics in middle distillate oils. *Fuel Processing Technology*. 1999. **60** (1): 81-86.
16. Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Chopra, A.; Jain, S. K.; Srivastava, S. P.; Bhatnagar, A. K. Hydrocarbon characterization of hydrocracked base stocks by one- and two-dimensional NMR spectroscopy. *Fuel*. 1996. **75** (4): 483-490.
17. Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Mukherjee, S.; Jain, S. K. Characterization by ^{13}C NMR spectroscopy of base oils produced by different processes. *Fuel*. 1997. **76** (10): 931-937.
18. Trejo, F.; Centeno, G.; Ancheyta, J. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. *Fuel*. 2004. **83** (16): 2169-2175.
19. Bansal, V.; Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Sharma, V. K. Estimation of bromine number of petroleum distillates by NMR spectroscopy. *Energy & Fuels*. 2000. **14** (5): 1028-1031.
20. Michael, G.; Al-Siri, M.; Khan, Z. H.; Ali, F. A. Differences in average chemical structures of asphaltene fractions separated from feed and product oils of a mild thermal processing reaction. *Energy & Fuels*. 2005. **19** (4): 1598-1605.
21. Kapur, G. S.; Findeisen, M.; Berger, S. Analysis of hydrocarbon mixtures by diffusion-ordered NMR spectroscopy. *Fuel*. 2000. **79** (11): 1347-1351.
22. Östlund, J.-A.; Wattana, P.; Nydén, M.; Fogler, H. S. Characterization of fractionated asphaltenes by UV-VIS and NMR self-diffusion spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. **271** (2): 372-380.
23. Östlund, J.-A.; Andersson, S.-I.; Nydén, M. Studies of asphaltenes by the use of pulsed-field gradient spin echo NMR. *Fuel*. 2001. **80** (11): 1529-1533.
24. Sastry, M. I. S.; Mukherjee, S.; Kapur, G. S.; Sarpal, A. S.; Jain, S. K.; Srivastava, S. P. Modified method for hydrocarbon type analysis of blended base stocks by infrared spectroscopy. *Fuel*. 1995. **74** (9): 1343-1346.
25. Artok, L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokawa, M.; Murata, S.; Nomura, M. Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene. *Energy & Fuels*. 1999. **13** (2): 287-296.
26. Abu-Dagga, F.; Rüegger, H. Evaluation of low boiling crude oil fractions by NMR spectroscopy. Average structural parameters and identification of aromatic components by 2D NMR spectroscopy. *Fuel*. 1988. **67** (9): 1255-1262.
27. Snape, C. E.; Ray, J. G.; Price, C. T. Two dimensional NMR analysis of aromatic fractions from a coal liquefaction solvent. *Fuel*. 1986. **64** (6): 877-880.
28. Cookson, D. J.; Rolls, C. L.; Smith, B. E. Structural characteristics of

- branched plus cyclic saturates from petroleum and coal derived diesel fuels. *Fuel*. 1989. **68** (6): 788-792.
29. Thiel J.; Wachowska H. ^1H and ^{13}C NMR spectral characteristics of aliphatic component of coal extracts. *Fuel*. 1989 **68** (6): 758-762.
 30. Allen, D. T.; Petrakis, L.; Grandy, D. W.; Gavalas, G. R.; Gates, B. C. Determination of functional groups of coal derived liquids by NMR and elemental analysis. *Fuel*. 1984. **63** (6): 803-809.
 31. Netzel, D. A.; Miknis, F. P. NMR study of US eastern and western shale oils produced by pyrolysis and hydropyrolysis. *Fuel*. 1982. **61** (11): 1101-1109.
 32. Cookson, D. J.; Smith, B. E. ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic methods for the analysis of fossil fuel materials: some novel approaches. *Fuel*. 1982. **61** (10): 1007-1013.
 33. Snape, C. E. Estimation of aliphatic H/C ratios for coal liquefaction products by spin-echo ^{13}C NMR. *Fuel*. 1983. **62** (5): 621-624.
 34. Ward, R. L.; Burnham A. K. Identification by ^{13}C NMR of carbon types in shale oil and their relation to pyrolysis conditions. *Fuel*. 1984. **63** (7): 909-914.
 35. Barron, P. F.; Bendall, M. R.; Armstrong, L. G.; Atkins, A. R. Application of the DEPT pulse sequence for the generation of $^{13}\text{CH}_n$ subspectra of coal-derived oils. *Fuel*. 1984. **63** (9): 1276-1280.
 36. Christopher, J.; Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Krishna, A.; Tyagi, B. R.; Jain, M. C.; Jain, S. K.; Bhatnagar, A. K. Chemical structure of bitumen-derived asphaltene by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry. *Fuel*. 1996. **75** (8): 999-1008.
 37. Haiber, S.; Buddrus, J. Isolated methyl groups as new structural parameters for petroleum crudes. *Fuel*. 2002. **81** (8): 981-987.
 38. Yang, Y.; Haitao, Xi B. L.; Sun, X.; Zhang, T. Study on relationship between the concentration of hydrocarbon groups in heavy oils and their structural parameter from ^1H NMR spectra. *Fuel*. 2003. **82** (6): 721-727.
 39. Michon, L.; Martin, D.; Planche, J. P.; Hanquet, B. Estimation of average structural parameters of bitumens by ^{13}C NMR spectroscopy. *Fuel*. 1997. **76** (1): 9-15.
 40. Guillén, M. D.; Díaz, C.; Blanco, C. G. Characterization of coal tar pitches with different softening points by ^1H NMR. Role of different kinds of protons in the thermal process. *Fuel Processing Technology*. 1998. **58** (1): 1-15.
 41. Kapur, G. S.; Singh, A. P.; Sarpal, A. S. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by ^1H NMR spectroscopy. Part I. *Fuel*. 2000. **79** (9): 1023-1029.
 42. Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Mukherjee, S.; Tiwari, A. K. PONA analyses of cracked gasoline by ^1H

- NMR spectroscopy. Part II. *Fuel*. 2001. **80** (4): 521-528.
43. Singh, A. P.; Mukherji, S.; Tewari, A. K.; Kalsi, W. R.; Sarpal, A. S. Determination of benzene and total aromatics in commercial gasolines using packed column GC and NMR techniques. *Fuel*. 2003. **82** (1): 23-33.
44. Meusinger, R.; Moros, R. Determination of octane numbers of gasoline compounds from their chemical structure by ^{13}C NMR spectroscopy and neural networks. *Fuel*. 2001. **80** (5): 613-621.
45. Burri, J.; Crockett, R.; Hany, R.; Rentsch, D. Gasoline composition determined by ^1H NMR spectroscopy. *Fuel*. 2004. **83** (2): 187-193.
46. Haw, J. F.; Glass, T. E.; Dorn, H. C. Liquid chromatography/proton nuclear magnetic resonance spectroscopy average composition analysis of fuels. *Anal. Chem.* 1983. **55** (1): 22-29.
47. Process NMR Associates LLC ^{13}C NMR Chemical shift peak assignment for functional groups of interest in petroleum chemistry. <http://www.process-nmr.com/Table%20%20%2013C%20NMR%20Chemical%20Shifts.htm> 12/07/2004.
48. Gupta, P. L.; Dogra, P. V.; Kuchal, R. K.; Kumar, P. Estimation of average structural parameters of petroleum crudes and coal-derived liquids by ^{13}C and ^1H NMR. *Fuel*. 1986. **65** (4): 515-519.
49. Winschel, R. A.; Robbins, G. A.; Burke, F. P. Correlation of microautoclave and ^1H NMR measurements of coal liquefaction solvent quality. *Fuel*. 1986. **65** (4): 526-532.
50. Yoshida, T.; Maekawa, Y.; Uchino, H.; Yokoyama, S. 1980. Derivation of structural parameters for coal-derived oil by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem.* 1980. **52** (6): 817-820.
51. Meusinger, R. Gasoline analysis by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*. 1996. **75** (10): 1235-1243.
52. Cantor, D. M. Nuclear Magnetic Resonance spectrometric determination of average molecular structure parameters for coal-derived liquids. *Anal. Chem.* 1978. **50** (8): 1185-1187.
53. Dunn, K.; Yen, T. F. A plausible reaction pathway of asphaltene under ultrasound. *Fuel Processing Technology*. 2001. **73** (1): 59-71.
54. Petrakis, L.; Allen, D. T.; Gavalas, G. R.; Gates, B. C. Analysis of synthetic fuels for functional group determination. *Anal. Chem.* 1983. **55** (9): 1557-1564.
55. Cookson, D. J.; Smith, B. E. One- and Two-Dimensional NMR Methods for Elucidating Structural Characteristics of Aromatic Fractions from Petroleum and Synthetic Fuels. *Energy & Fuels*. 1987. **1** (1): 111-120.
56. Smirnov, M. B.; Frolov, E. B. A study of petroleum alkylcarbazoles

- using ^1H NMR spectroscopy. *Org. Geochemistry*. 1997. **26** (1/2): 33-42.
57. Musser, B. J.; Kilpatrick, P. K. 1998. Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oils. *Energy & Fuels*. 1998. **12** (4): 715-725.
 58. Dutta, T. K.; Harayama, S. Analysis of long-side-chain alkylaromatics in crude oil, for evaluation of their fate in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 2001. **35** (1): 102-107.
 59. Díaz, C.; Blanco, C. G. NMR: A Powerful Tool in the Characterization of Coal Tar Pitch. *Energy & Fuels*. 2003. **17** (4): 907-913.
 60. Canel, M.; Canel, E.; Borrego, A. G.; Blanco, C. G.; Guillén, M. D. Characterization of the Göynük oil shale-derived asphaltenes and pre-asphaltenes by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance and by gas chromatography. *Fuel Processing Technology*. 1995. **43** (2): 111-122.
 61. Calemma, V.; Rausa, R.; D'Antona, P.; Montanari, L. Characterization of Asphaltenes Molecular Structure. *Energy & Fuels*. 1998. **12** (2): 422-428.
 62. Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F.; Marroquín, G.; García, J. A.; Tenorio, E.; Torres, A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. *Energy & Fuels*. 2002. **16** (5): 1121-1127.
 63. Ibrahim, H. H.; Idem, R. O. Correlations of Characteristics of Saskatchewan Crude Oils/Asphaltenes with Their Asphaltenes Precipitation Behavior and Inhibition Mechanisms: Differences between CO_2 - and n-Heptane-Induced Asphaltene Precipitation. *Energy & Fuels*. 2004. **18** (5): 1354-1369.
 64. Donga, X-G.; Leia, Q-F.; Fanga, W-J.; Yua, Q-S. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*. 2005. **427** (1/2): 149-153.
 65. Siddiqui, M. N.; Ali, M. F. 1999. Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt. *Fuel*. 1999. **78** (12): 1407-1416.
 66. Seki, H.; Kumata, F. Structural Change of Petroleum Asphaltenes and Resins by Hydrometallization. *Energy & Fuels*. 2000. **14** (5): 980-985.
 67. Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F.; Marroquín, G. Changes in Asphaltene Properties during Hydrotreating of Heavy Crudes. *Energy & Fuels*. 2003. **17** (5): 1233-1238.
 68. Siddiqui, M. N. Alkylation and oxidation reactions of Arabian asphaltenes. *Fuel*. 2003. **82** (11): 1323-1329.
 69. Ali, F. A.; Ghaloum, N.; Hauser, A. Structure Representation of Asphaltene GPC Fractions Derived from Kuwaiti Residual Oils. *Energy & Fuels*. 2006. **20** (1): 231-238.

70. Sato, S.; Sugimoto, Y.; Sakanishi, K.; Saito, I.; Yui, S. Diesel quality and molecular structure of bitumen-derived middle distillates. *Fuel*. 2004. **83** (14/15): 1915-1927.
71. Kapur, G. S.; Ecker, A.; Meusinger, R. Establishing Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR) of Diesel Samples by Proton-NMR & Multiple Linear Regression (MLR) Analysis. *Energy & Fuels*. 2001. **15** (4): 943-948.
72. Cookson, D. J.; Smith, B. E. Determination of Structural Characteristics of Saturates from Diesel and Kerosene Fuels by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *Anal. Chem.* 1985. **57** (4): 864-871.
73. Mukherjee, S.; Kapur, G. S.; Chopra, A.; Sarpal, A. S. ¹H NMR Spectroscopic-Based Method for the Estimation of Total Aromatic Content of Aviation Turbine Fuels (ATF): Comparison with Liquid Chromatographic Methods. *Energy & Fuels*. 2004. **18** (1): 30-36.
74. Andrésen, J. M.; Strohm, J. J.; Sun, L.; Song, C. Relationship between the Formation of Aromatic Compounds and Solid Deposition during Thermal Degradation of Jet Fuels in the Pyrolytic Regime. *Energy & Fuels*. 2001. **15** (3): 714-723.
75. Bansal, V.; Vatsala, S.; Kapur, G. S.; Basu, B.; Sarpal, A. S. Hydrocarbon-Type Analysis of Middle Distillates by Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy Techniques-A Comparison. *Energy & Fuels*. 2004. **18** (5): 1505-1511.
76. Saab, J.; Mokbel, I.; Razzouk, A. C.; Ainous, N.; Zydowicz, N.; Jose, J. Quantitative Extraction Procedure of Naphthenic Acids Contained in Crude Oils. Characterization with Different Spectroscopic Methods. *Energy & Fuels*. 2005. **19** (2): 525-531.
77. Philip, C. V.; Bullin, J. A.; Anthony R. G. GPC Characterization for Assessing Compatibility Problems with Heavy Fuel Oils. *Fuel Processing Technology*. 1984. **9** (2): 189-201.
78. Gallacher, J.; Snape, C. E.; Dennison, P. R.; Bales, J. R.; Holder, K. A. Elucidation of the nature of naphtheno-aromatic groups in heavy petroleum fractions by ¹³C n.m.r. and catalytic dehydrogenation. *Fuel*. 1991. **70** (11): 1266-1270.
79. Torregrosa, P.; Martínez, M.; Rodríguez, F.; Marsh, H.; Gómez de Salazar, C.; Romero-Palazón, E. Pyrolysis of petroleum residues II. Chemistry of pyrolysis. *Carbon*. 2000. **38** (4): 535-546.
80. Martínez, M.; Torregrosa, P.; Marsh, H.; Rodríguez, F.; Santamaría, R.; Gómez de Salazar, C.; Romero-Palazón, E. Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analyses. *Carbon*. 1999. **37** (10): 1567-1582.
81. Rafenomanantsoa, A.; Nicole, D.; Rubini, P.; Lauer, J. C. NMR and FIMS structural analysis of the oil obtained from the pyrolysis of Bemolanga tar-sand bitumen (Madagascar) according to a post combustion process. *Fuel*. 1998. **77** (1/2): 33-41.

82. Altgelt, K. H.; Boduszynski, M. M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. New York. Marcel Dekker. 1994. pp. 176-179; 416-444.
83. Strausz, O. P.; Iown, E. M. The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumens and Heavy Oils. Calgary. Alberta Energy Research Institute. 2003. pp. 240-242; 347-349.
84. Poindexter, M. K.; Zaki, N. N.; Kilpatrick, P. K.; Marsh, S. C.; Emmons, D. H. Factors Contributing to Petroleum Foaming. 1. Crude Oil Systems. *Energy & Fuels*. 2002. **16** (3): 700-710.
85. Martínez, C. Estadística y muestreo. 11a. ed. Bogotá: Ecoe Ediciones. 2003. pp. 86-95; 149; 156; Tabla II.
86. Avella, E.; Wist, J.; Fierro, R. Fast acquisition of ^{13}C NMR spectra. Application to petroleum fractions. Submitted to *Fuel*. Ref.: JFUE-D-09-00672.