

EFFECTO DE LA INSERCIÓN DEL BENZOATO DE COBALTO (II) EN LOS ASFALTENOS^a

EFFECT OF INSERTING COBALT (II) BENZOATE IN ASPHALTENES

DANIEL PACHECO^b *, HENRY LABRADOR ^b

Recibido 03-09-2019, aceptado 25-11-2019, versión final 04-12-2019.

Artículo Investigación

RESUMEN: Los asfaltenos del crudo Ayacucho fueron modificados con la inserción de benzoato de cobalto (II). Los resultados de FTIR, muestran cambios estructurales en los asfaltenos, producto de la modificación con la inserción del benzoato de cobalto (II). En el análisis elemental, se observan variaciones de la relación H/C y el aumento del porcentaje de oxígeno, confirmando la presencia del Co en los asfaltenos, reiterándolo a través del uso de espectroscopia de absorción atómica. Con la medición de la conductancia, se determinó que el benzoato de cobalto se insertó en la matriz asfalténica y no quedó adsorbido. Utilizando los espectros obtenidos del RMN-¹H, se observó la disminución de protones aromáticos en los asfaltenos con benzoato de Co, producto de la inserción del mismo en la zona aromática. Adicionalmente, a través de los espectros infrarrojos y de RMN-¹H, se denota la presencia del THF-HPO, atrapado en la matriz asfalténica. La modificación de estos asfaltenos provoca un aumento en el parámetro de solubilidad de Hildebrand, pasa a ser $\geq 22 \text{ MPa}^{0.5}$.

PALABRAS CLAVE: Asfaltenos; Cobalto; THF; THF-HPO

ABSTRACT: The asphaltenes of the Ayacucho crude were modified with the insertion of cobalt (II) benzoate. The results of FTIR, show structural changes in asphaltenes, product of the modification with the insertion of cobalt (II) benzoate. In the elementary analysis, variations of the H/C ratio and the increase in the percentage of oxygen are observed, confirming the presence of Co in asphaltenes, reiterating it through the use of atomic absorption spectroscopy. With the measurement of conductance, it was determined that cobalt benzoate was inserted into the matrix of asphaltenes and was not adsorbed. Using the spectra obtained from ¹H-NMR, the decrease of aromatic protons in the asphaltenes with Co benzoate was observed, product of its insertion in the aromatic zone. Additionally, through the infrared and ¹H-NMR spectra, the presence of THF-HPO, trapped in the asphaltenes matrix is denoted. The modification of these asphaltenes causes an increase in the Hildebrand solubility parameter, causing it to be $\geq 22 \text{ MPa}^{0.5}$

KEYWORDS: Asphaltenes; Cobalt; THF; THF-HPO.

^aPacheco, D. & Labrador H. (2020). Efecto de la inserción del benzoato de cobalto (II) en los asfaltenos. *Rev. Fac. Cienc.*, 9 (1), 55–71. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v9n1.56684>

^bLaboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, Departamento de Química, Facultad Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo. Venezuela.

* Autor para correspondencia: dapachecom13@gmail.com

1. INTRODUCCIÓN

Venezuela presenta una de las fuentes de reservas de hidrocarburos líquidos más grandes del mundo, ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez Frías (FPO). Este gran reservorio petrolero fue dividido en cuatro grandes áreas, siendo estas de oeste a este: Boyacá, Ayacucho, Carabobo y Junín. Los tipos de crudos que mayoritariamente se encuentra en esa extensión, son pesados (CP) y extrapesados (XP).

Estos crudos, son difíciles de tratar, debido a sus dificultades de extracción, transporte, fraccionamiento, almacenamiento, destilación; además del alto contenido de residuos que genera después de procesarlo por completo (formación de coque en los procesos de mejoramientos de estos crudos), generando altos costos durante todo el proceso.

Uno de los principales causantes del difícil tratamiento de estos crudos, se encuentra en uno de sus componentes, los cuales son los asfaltenos; donde esa fracción, es quien hace tan complicado el procesamiento de este tipo de petróleo, también causantes de la formación de coque, alta viscosidad y formación de emulsiones con agua (Sheu & Mullins, 1993; Adams, 2014; Mullins *et al.*, 2007; Siqueira *et al.*, 2007).

Los Asfaltenos representan la fracción más refractaria/pesada del petróleo (Sheu & Mullins, 1993). Desde el punto de vista operacional, los asfaltenos se definen en base a la solubilidad, siendo aquellos insolubles en hidrocarburos no polares con tensiones superficiales por debajo de 25 mN/m (parafinas de baja masa molecular) y solubles en líquidos con tensiones superficiales por encima de los 25 mN/m (Delgado, J. G., 2015). Están constituidos principalmente por un núcleo poliaromático condensado, ligado con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen nitrógeno, azufre y oxígeno (Mullins *et al.*, 2007; Akbarzadeh *et al.*, 2007). La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen.

Se ha determinado que los asfaltenos son especies monoméricas de distintas masas moleculares, cuyo valor promedio se aproxima a los 1000 g/mol (Mullins *et al.*, 2007); acotando que en investigaciones anteriores se han encontrado masas moleculares mayores y menores que 1000 g/mol, cerca de los 700 g/mol y 1300 g/mol (Pereira *et al.*, 2008; Rogel *et al.*, 2000). Diversos grupos funcionales pueden encontrarse en los asfaltenos, como: pirrol, piridina, carboxilo, fenol, cetona, benzotiofenos, sulfóxidos, entre otros; también metales como V y Ni, que forman parte de la estructura de las petroporfirinas (Mullins, 2011).

En la actualidad, es aceptado que los asfaltenos se encuentran en forma coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfalténicas están dispersas en una fase continua, como es el aceite (Mullins *et al.*, 2007). Cuando el carácter parafínico del medio (en el crudo) incrementa, los asfaltenos tienden a agrergarse formando coloides de mayor tamaño, que permanecen dispersos en el crudo por la acción de algunos agentes peptizantes (ap), como las resinas, las mismas generan repulsión estérica. La estabilidad de estos

EFECTO DE LA INSERCIÓN DEL BENZOATO DE COBALTO (II) EN LOS ASFALTENOS

coloides, está en función de la concentración y la naturaleza del agente peptizante, la fracción de los asfaltenos solvatados por el ap, el equilibrio del ap en disolución y sobre la superficie del agregado (Andersen & Speight, 2001).

Teniendo en cuenta estas características, entre los métodos modernos de tratamiento utilizados para los crudos que presentan problemas con los asfaltenos, está la utilización de catalizadores que se añaden directamente al yacimiento, teniendo contacto con el crudo in situ, con el motivo del mejoramiento del mismo y facilitar su extracción; como por ejemplo, la utilización de un catalizador líquido iónico para el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, invención realizada por Nares *et al.* (2009), con patente registrada. Con la ayuda de estos tipos de catalizadores, se busca transformar una buena fracción o toda la fracción porcentual representada por asfaltenos en el crudo, en aromáticos y/o saturados.

Actualmente el catalizador más usado para estos tipos de procesos de mejoramientos, es uno a base Fe y Mo. Los metales del grupo VIIIB (Co, Fe, Ni y Ru) son utilizados como promotores en los catalizadores, ya que se ha determinado que la presencia de estos metales en pequeñas proporciones junto con el molibdeno, vanadio y tungsteno, producen catalizadores con actividad mayor que aquellas que contienen solamente uno de estos metales (Barbosa, Vega & Amador, 2014).

En esta investigación, el estudio se hizo a partir de cobalto (Co) en su forma de benzoato, teniendo como referencia la investigación realizada por Pereira *et al.* (2008); utilizando benzoato de hierro, buscando la inserción del Fe en la matriz asfalténica, modificando sus propiedades originales, utilizándolo como un promotor catalítico en reacciones de hidrotratamiento. Por lo tanto, la selección del Co se hace para expandir el registro de estos estudios, sabiendo el papel catalítico de los metales del grupo VIIIB, buscando la inserción del metal en la matriz asfalténica, creando sitios activos que promuevan reacciones de interés, para un mejor aprovechamiento de los crudos mencionados.

Al establecer algunas comparaciones entre ciertas características parecidas que posee el Co con respecto al hierro, está su ferromagnetismo y en ciertos estados de oxidación pueden ser iguales isoelectrónicamente (Housecroft & Sharpe, 2006). Entre algunas de sus diferencias está, la característica anfótera del Co y su poca resistencia química, aunque es más estable que el Fe, ya que se mantiene estable en aire y agua. No reacciona con oxígeno a no ser que se caliente, no se combina directamente ni con el hidrógeno ni con el nitrógeno (Housecroft & Sharpe, 2006). Se oxida fácilmente con el agua y el oxígeno; puede combinarse con el carbono, flúor y azufre al calentarlo (Wilkinson & Cotton, 2008).

Aunado a esto, una evaluación inicial de algunas propiedades de estos asfaltenos modificados es importante, así tener una base para su posterior estudio catalítico. Entre las propiedades evaluadas a los asfaltenos en este trabajo, se encuentra: una cuantificación del Co presente, la verificación de la inserción del metal dentro de la matriz asfalténica, cambio en la estabilidad coloidal en un medio heptol, cuantificación porcentual de

algunos elementos representativos de la muestra (C, N, H, S y O) y evidencia de posibles cambios estructurales de los asfaltenos.

2. METODOLOGÍA

El crudo utilizado fue Ayacucho (de 11 °API) de la FPO, fue suministrado por PDVSA. A todas las muestras obtenidas, fueron analizadas con las siguientes técnicas: medición de conductancia, elucidación de espectros de FTIR y RMN-¹H, análisis elemental, absorción atómica y umbral de floculación.

2.1. Extracción de los asfaltenos

Se realizó el siguiente procedimiento modificado, teniendo como base la norma ASTM D-6560-00: Fueron tomados 50 mL del crudo Ayacucho, diluyéndolo en n-hexano, en una relación masa/volumen de 1/30 (crudo/disolvente), manteniéndose en agitación por 6 h, dejándolo luego en reposo por 12 h, filtrándose por gravedad con papel de filtro regular. Se separó la parte sólida, dejándose secar a temperatura ambiente.

El precipitado fue envuelto en papel de filtro, para luego introducirlo en el Soxhlet, usando como disolvente n-hexano. Se dejó aproximadamente 40 h en el proceso, hasta que el disolvente estuvo incoloro. Posteriormente, el sólido se colocó a reflujo con n-hexano por 6 h. Fue filtrado por gravedad, secándose al vacío utilizándose un Schlenk y a temperatura de 120 °C. Por último, fueron pesados los asfaltenos (Asfs) y almacenados en un frasco ámbar en atmósfera de nitrógeno (inerte).

2.2. Obtención del benzoato de cobalto (II)

Para la síntesis del benzoato de cobalto, se realizó un procedimiento modificado al utilizado por Siqueira *et al.* (2007): Se prepararon dos disoluciones por separado. Disolución 1: se disolvió el benzoato de sodio en agua destilada. Disolución 2: fue disuelto el cloruro de cobalto hexahidratado en agua destilada. La disolución 2 se mezcló con la disolución 1; homogeneizando y dejando reposar; colocándose en un baño térmico a 100 °C. Dejando enfriar y disolviendo con etanol el precipitado obtenido. Se filtró, obteniéndose el sólido. Procediendo a trabajar con la fase acuosa, sometiéndola a un baño térmico a 75 °C, evaporando todo el alcohol y dejando solamente el sólido (benzoato de cobalto tetrahidratado).

2.3. Adición del benzoato de cobalto a los asfaltenos

El procedimiento utilizado fue el siguiente: fueron preparadas dos disoluciones. En ambas disoluciones se tomaron 25 mL de tetrahidrofurano (THF), solo que en la disolución 1 fueron disueltos los asfaltenos y en la disolución 2 el benzoato de cobalto; posteriormente mezclando ambas disoluciones. La mezcla obtenida, se colocó en reflujo por 8 h, a una temperatura de 65 °C. La disolución fue rota-evaporada, obteniéndose

EFECTO DE LA INSERCIÓN DEL BENZOATO DE COBALTO (II) EN LOS ASFALTENOS
una sustancia semejante a una goma de color negro.

Para retirar el exceso de benzoato de cobalto de la muestra, se disolvió en cloroformo (CHCl_3), haciéndose extracciones sucesivas con hidróxido de sodio (NaOH) al 10% m/m. Por último, fue retirándose el CHCl_3 por rotaevaporación, obteniéndose el sólido (Asfs-THF-benzCo); secándose al vacío, haciendo uso de un Schlenk por 6 h en un baño de glicerina a 120 °C. Por último, se almacenó en un envase ámbar bajo una atmósfera inerte.

2.4. Obtención de espectros infrarrojos

Se utilizó un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spectrometer; se tomó una mínima porción del sólido a analizar y con ayuda de un tornillo mecánico que posee el equipo, es presionado contra el lente del mismo, sometida igualmente a radiación infrarroja, la presión correcta para una mejor visualización del espectro la va indicando el equipo a medida que se va presionando el sólido con el tornillo, dando siempre una previa visualización del espectro.

2.5. Análisis de RMN- ^1H

Utilizando un equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), preliminarmente las muestras son disueltas en un disolvente deuterado, y la disolución resultante fue introducida en un porta muestras, para que el equipo prosiguiera con el análisis de la misma. Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente al desplazamiento químico, expresado en partes por millón (ppm), y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular.

2.6. Análisis elemental (AE), para: azufre (S), carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y oxígeno (O)

Se usó el equipo Vario Macro Cube de Elementar GmbH, se analizaron las concentraciones porcentuales de C, N, H y S presente en las muestras. Cuyo principio es la combustión de la misma, haciendo uso de un catalizador de trióxido de tungsteno (WO_3), oxígeno (O_2) como comburente y helio como gas inerte de arrastre; elevando la temperatura del sistema, colocando la muestra hasta 1150 °C, para que se produzca la combustión. Para detectar el C, N y H se usa un detector de conductividad térmica; para el S presente se usa un infrarrojo; por último, el oxígeno se obtiene por diferencia, aunque en el porcentaje representado por el O también pueden encontrarse representados los metales presentes en la muestra. Para reportar el valor del H/C, que es la relación de átomos de hidrógeno con los de carbono, se utilizó la ecuación (9).

$$\frac{\text{H}}{\text{C}} = \frac{\% \text{H}/\text{MM}_H}{\% \text{C}/\text{MM}_C} \quad (1)$$

Los porcentajes de %H y %C, corresponden al reportado por el equipo para esos dos elementos al finalizar el análisis; MM_H y MM_C , son las masas moleculares del hidrógeno y el carbono respectivamente (Culmo *et al.*, 2013).

2.7. Umbral de floculación (UF)

Se preparó una disolución de 3 g/L de asfaltenos en tolueno, las disoluciones preparadas son llevadas al equipo de ultrasonido por 20 minutos hasta homogenizar. Tomando alícuotas de 2 mL de la disolución, las cuales fueron tituladas con n-heptano bajo agitación constante. Con cada adición del titulante, se tomaban porciones de la disolución resultante con una pipeta Pasteur, para realizar la prueba de la mancha en un papel de filtro, hasta visualizar la formación de una gota con sombra clara, nítida y oscura alrededor. Para el cálculo del porcentaje de la combinación heptano-tolueno (% heptol) en disolución, se hace uso de la ecuación (2), mostrada a continuación:

$$\%heptol = \frac{V_{agregado}}{V_{total}} * 100 \quad (2)$$

Donde:

$V_{agregado}$: Volumen añadido por el titulante (heptano), mL.

V_{total} : Volumen de la alícuota titulada (2 mL) + $V_{agregado}$, mL.

2.8. Evaluación de la conductancia eléctrica

Haciendo uso del equipo Accumet ® BASIC AB30 Conductivity Meter Fisher Scientific, fueron medidas las conductancias de las muestras. Usando como disolvente al THF, ya que por medio de él se realiza la adición de la sal de Co a los asfaltenos, así teniendo un medio líquido para realizar dicha medición. Midiendo previamente la conductancia del THF, teniéndola como base, manteniéndolos en recipientes separados cada combinación a evaluar. Adicionando la muestra a analizar al disolvente, homogeneizando, para luego proceder a realizar la medición introduciendo el electrodo, teniendo en cuenta la temperatura.

2.9. Cuantificación de Co por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

2.9.1. Tratamiento de la muestra, proceso de digestión ácida

Para que la muestra estuviera apta para el análisis de EAA, se procedió a realizar una digestión ácida, de esta forma la muestra estaría en una matriz líquida (homogénea).

Preparación de la disolución ácida (DA): se preparó combinando 3 partes de ácido sulfúrico al 95-97 % con una parte de ácido nítrico al 65 %.

Procesamiento de la muestra: Se tomó aproximadamente unos 0.1 g de asfaltenos en un vaso de precipitado, triturando lo más posible, añadiendo 5 mL de DA. Manteniendo bajo calentamiento moderado y agitación constante por 3 h, agregando al inicio del proceso de 2 a 3 gotas de formaldehido. A medida que avanzaba la reacción, se añadían alícuotas de DA, dejando reaccionar propiamente entre adiciones, utilizando un aproximado de 14 mL en total. Se trasvasó, aforó y homogeneizó en un balón aforado de 25 mL.

2.9.2. Curva de calibración

Se prepararon por dilución 6 patrones de Co, cuyas concentraciones se encontraban entre: 0,2 y 8,0 mg/L.

2.9.3. Análisis de muestras

Se hace uso del equipo Atomic Absorption Spectrophotometer GBC 932 plus, primordialmente estableciendo la longitud de onda a trabajar de mayor sensibilidad y menor cantidad de interferentes ($\lambda=240,7$ nm). Procediendo con el análisis del blanco (agua destilada), luego los patrones y por ultimo las muestras problema, empezando por la muestra de asfaltenos Asfs y luego los Asfs-THF-benzCo.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Rendimiento y apariencia de asfaltenos obtenidos

En la ecuación (3) se presenta la posible reacción, en donde el benzoato de cobalto queda en la matriz asfalténica.



El rendimiento de la reacción, fue de 96 % m/m, teniendo en cuenta que la base de cálculo fue asumiendo una masa molecular de 1000 g/mol para los asfaltenos.

El Asfs-THF-benzCo presentó diferencia física con respecto al Asfs y Asfs-THF (es un blanco, son asfaltenos solamente colocados en reflujo con THF), indicando que el benzoato de cobalto se está insertando.

3.2. Elucidación de espectros FTIR

3.2.1. Asfaltenos Asfs y Asfs-THF

En la Figura 1 se muestran los FTIR del Asfs y Asfs-THF.

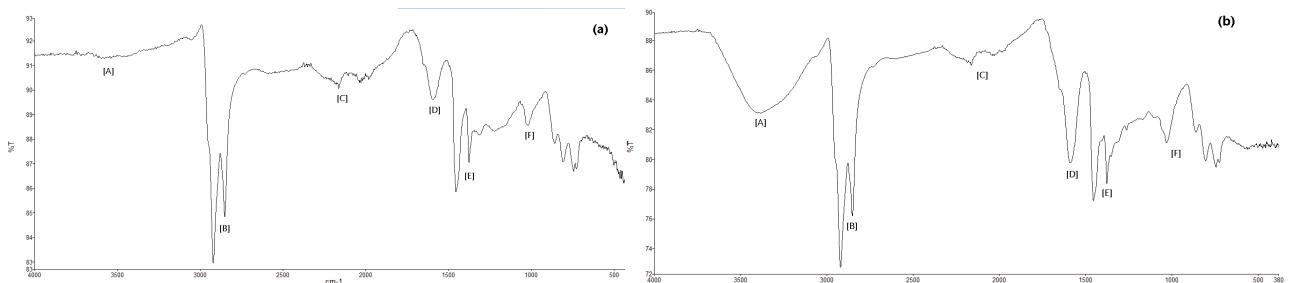


Figura 1: Espectro FTIR de los asfaltenos Asfs (a) y Asfs-THF (b). Fuente: Elaboración propia.

Se denotan algunas diferencias entre los espectros de FTIR, observándose las bandas en 2920 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} [B], estiramiento de la tensión $C_{SP}^3\text{-H}$. Las bandas entre 1374 cm^{-1} y 1494 cm^{-1} [E], son las flexiones de los grupos

CH_2 y CH_3 respectivamente (Silverstein & Webster, 1997). La banda que aparece aproximadamente en 1030 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del grupo sulfóxido (RSOR) [F]. En el intervalo entre 900 y 700 cm^{-1} , corresponde a los hidrógenos fuera del plano aromático (Pretsch *et al.*, 2009).

Para los asfaltenos Asfs-THF (ver Figura 1), las zonas afectadas son: [A], [D] y la zona de huella dactilar (incluyendo a [F]). En [A] se observa una banda ancha, a los 3388 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace O-H asociado al hidroperóxido formado por el disolvente usado.

El THF reacciona con el oxígeno formando el hidroperóxido THF-HPO (Figura 2). La formación de estos hidroperóxidos es común en sustancias inestables como el THF, ellos se auto-oxidan, generan este cambio en su composición química durante su almacenamiento, es por eso que el THF comercial es habitualmente estabilizado con butilhidroxitolueno, el cual es un antioxidante (Matsubara *et al.*, 2015), pero aun así se van concentrando estos peróxidos orgánicos por medio de la destilación, presente durante la rotaevaporación.

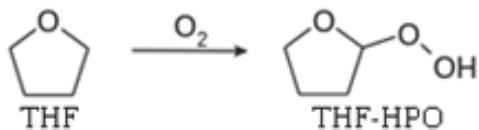


Figura 2: Reacción del THF con oxígeno molecular. Fuente: (Matsubara *et al.*, 2015, p. 282).

La Figura 1, puede observarse también una mayor pronunciación del estiramiento C-O en 1030 cm^{-1} observable en [F] (característico para éteres), además del resto de la zona de la huella dactilar, ya que se incluye mayor presencia de estiramientos, balanceos, tijereteos y deformación de los enlaces C-H, C-O, C-C y C-O-O; conviviendo a una confirmación de la presencia de THF y/o su hidroperóxido, atrapado en los asfaltenos. Lo que nos lleva a la banda [D], la cual aumenta su intensidad, tornándose más definida, donde compuestos tensoactivos antes presentes pudieron contraer la proyección de esas bandas (Nakamoto, 2009), así como se indicó antes la posibilidad del THF de retirar compuestos atrapados, por lo tanto eso genera cambios en su composición.

3.2.2. Asfaltenos Asfs-THF-benzCo

En la Figura 3, el FTIR de los asfaltenos después de la inserción del benzoato de cobalto, comparando con el FTIR de la Figura 1, se observan diferencias.

Puede observarse el estiramiento del grupo carbonilo que se ubica aproximadamente en 1700 cm^{-1} , indicando la presencia del benzoato, en la zona entre 1300 y 1100 cm^{-1} se observa un ensanchamiento indicando un aumento de la presencia del estiramiento C-O, el FTIR nos indica la presencia del benzoato.

EFECTO DE LA INSERCIÓN DEL BENZOATO DE COBALTO (II) EN LOS ASFALTENOS

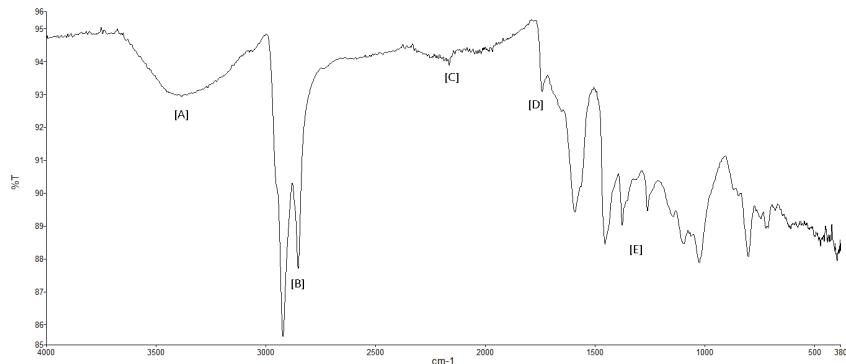


Figura 3: Espectro FTIR de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo. Fuente: Elaboración propia.

En las bandas de absorción proyectadas por debajo de los 700 cm^{-1} (ver Figura 3), son indicativo de la presencia de un metal producto del estiramiento del Co-C. Las frecuencias de vibración de estiramiento asimétrico y simétrico del enlace Co-C, se encuentran entre 1081 y 456 cm^{-1} ; y entre 680 y 414 cm^{-1} respectivamente (los intervalos varían de acuerdo al metal enlazado al C) (Nakamoto, 2009). Confirmando que el benzoato de cobalto está presente en la matriz asfalténica.

3.3. Elucidación de espectros RMN- ^1H

En las Figuras 4 y 6, se muestran los espectros de RMN- ^1H de los asfaltenos y de las modificaciones realizadas.

El RMN- ^1H de la zona alifática, que comprende entre 4 y 0 ppm , se puede dividir en varios intervalos: los hidrógenos alfa (H_α) están entre 4 y 2 ppm , los beta (H_β) están entre 2 y 1 ppm ; por último, los gamma (H_γ) están entre 1 y 0 ppm , en el caso para los protones aromáticos se encuentran en el intervalo de 7 a 9 ppm ; y se calculó el valor de " n ", que corresponde a una aproximación del tamaño de la cadena alifática (Petrakis & Allen, 1987), utilizando la ecuación (4).

$$n = \frac{(\text{H}_\alpha + \text{H}_\beta + \text{H}_\gamma)}{\text{H}_\alpha} \quad (4)$$

En el punto de 0 ppm se encuentra el patrón de referencia utilizado, mientras que en 7.3 ppm está la señal del disolvente empleado (CDCl_3) (Wade, 2004).

Tabla 1: Cuantificación de las áreas alifáticas y aromáticas, representadas por los RMN- ^1H de los asfaltenos

Asfaltenos	^1H - alifáticos			$^1\text{H} \leftrightarrow$	RMN- ^1H - aromáticos			n
	α	β	γ		Compuesto	Disolvente	%	
Asfs	1.92	6.14	1.93	-	1.05	0.11	9.5	5
Asfs - THF	2.23	5.85	1.91	0.64	0.99	0.14	9.0	4
Asfs - THF - benzCo	2.37	6.29	1.34	0.15	0.68	0.03	6.4	4

n = aproximado del tamaño de las cadenas carbonadas presentes, \leftrightarrow = protones en el intervalo de 4 a 6 ppm

Para el espectro de los asfaltenos Asfs, presentes en la Figura 4, de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 1, es coherente que la cantidad de protones aromáticos sea menor a los alifáticos, esto se debe a que los anillos aromáticos se encuentran

de forma pericondesada, dando menor cantidad de protones, adicionalmente los asfaltenos son representados por centro aromáticos con ramificaciones lineales y/o cíclicas, lo que disminuye la cantidad de los protones aromáticos y aumentan los alifáticos.

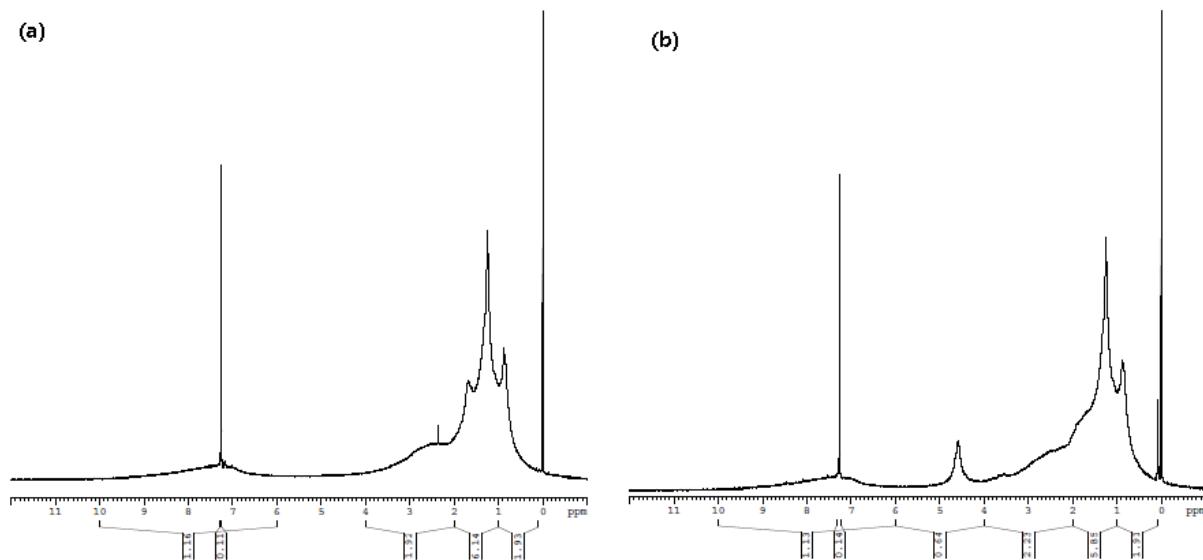


Figura 4: Espectro RMN-¹H de los asfaltenos Asfs (a) y Asfs-THF (b). Fuente: Elaboración propia.

Se encuentra que hay una mayor cantidad de H_{β} , donde ellos se posicionan es el sitio intermedio entre los H_{α} y H_{γ} , indicando mayor sustitución (mas no saturación) en los carbonos α y γ , pudiendo encontrarse ramificaciones en esos sitios, dejando libre los C_{β} de las estructuras de los asfaltenos, de esta forma habría menor impedimento estérico entre las ramificaciones posicionadas en α y γ , haciendo más estables las estructuras.

En el caso donde hay mayor cantidad de H_{γ} que de H_{α} , se debe a la presencia de ramificaciones de cadena larga, ya que también los C en posición posterior a γ se proyectan en el intervalo de 0 a 1 ppm, marcando mayor presencia de H_{γ} que de H_{α} , aun así, los H_{β} son los de mayor abundancia. También, hay una tendencia aproximada a mayor presencia de cadenas de cinco carbonos, pudiendo ser: las ramificaciones enlazadas al centro aromático o compuestos atrapados, bien sean lineales o cíclicos (ver valor n en la Tabla 1).

En el caso del espectro de los asfaltenos Asfs-THF, mostrado en la Figura 4, entre los cambios consecuentes, está la aparición de picos a los 3.7 ppm y un cambio entre 1.7 ppm y 1.9 ppm, esto se debe al THF y/o THF-HPO atrapado, ambos en el RMN-¹H proyecta un triplete a 3.74 ppm, generado por sus H_{α} acoplados con los H_{β} , mientras que el desdoblamiento de los H_{β} también generan un triplete a campos más altos, a 1.85 ppm (Pretsch *et al.*, 2009), ellos también son los causantes de ese cambio entre 1.7 ppm y 1.9 ppm.

Adicionalmente es señalada la aparición de un pico a los 4.6 ppm, el cual pertenece al H asociado al C que se encuentra enlazado a dos átomos de oxígeno del THF-HPO, donde los protones pertenecientes a hidroperóxidos en el carbono alfa se encuentran enlazados a 2 átomos de oxígeno, se pueden encontrar en el intervalo de 4 a 6 ppm (Díaz, Gavín & Andrade, 2008; Ledea *et al.*, 2001; Betterton & Hoffmann, 1988), corroborando también con el software libre "NMR Assigner & NMR resurrector" (Banfi & Patiny, 2008), la simulación del espectro se muestra en la Figura 5. Mostrando

EFECTO DE LA INSERCIÓN DEL BENZOATO DE COBALTO (II) EN LOS ASFALTENOS

que el THF-HPO se encuentra atrapado en la matriz asfáltica, dando dos posibilidades: que solo sea el hidroperóxido el atrapado en los asfaltenos o quizás una combinación THF/THF-HPO, ya que genera señales en el espectro RMN-¹H en los mismos puntos que el THF con distintos acoplamientos entre protones (ver Figura 2).

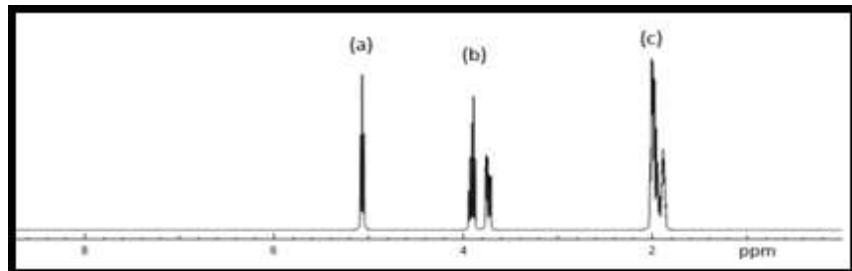


Figura 5: Simulación del espectro RMN-¹H para el THF-HPO. Fuente: Elaboración propia.

Ocurre además un incremento en la intensidad y el área abarcada entre 2 a 0.9 ppm, también debido al THF/THF-HPO, siendo una molécula heterocíclica alifática, generando un aumento cuantitativo de protones alifáticos. A pesar de la contribución del THF/THF-HPO en esta zona, hay una disminución en los H_γ y H_β e inclusive también de los protones aromáticos, indicando la salida de compuestos que se encontraban en la matriz asfáltica que poseían estos tipos de protones.

La disminución del porcentaje de protones aromáticos, se debe a la oclusión del compuesto alifático usado en el proceso (THF). También hay una disminución de las cadenas carbonadas, bajando de 5 carbonos a 4 carbonos, puede haber una relación entre el tamaño de las cadenas carbonadas y su estabilidad, donde al disminuir puede desestabilizarse el coloide, fomentando la agregación entre partículas, como muestra el umbral de flokulación.

Para el espectro de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo, expuesto en la Figura 6, se puede observar ensanchamientos de todas las zonas antes mencionadas e interferencia en las mismas, esto ocurre debido a la presencia del Co, el cual es un compuesto ferromagnético, siendo el atraído por el campo magnético generado por el equipo RMN.

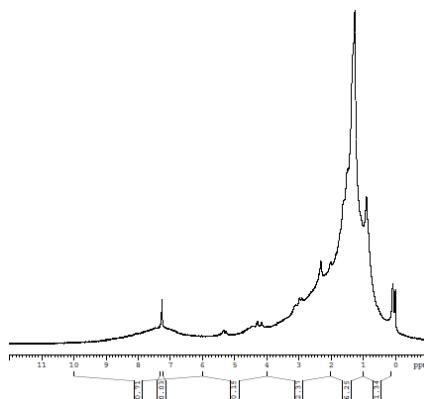


Figura 6: Espectro RMN-¹H de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo. Fuente: Elaboración propia.

Hay una disminución de los protones aromáticos, ya que si la zona aromática interaccionó con el benzoato de Co,

insertándose a la matriz de los asfaltenos a través de esa vía, habrá pérdida de protones pertenecientes al centro aromático al llevarse a cabo la inserción. Disminuyendo así el porcentaje de protones aromáticos y aumentando la de alifáticos; las saturaciones generadas, convierten a algunos protones aromáticos en H_α y H_β , disminuyendo los H_γ . Se denota la presencia de protones en el intervalo de 6 a 4 ppm perteneciente al THF-HPO, pero con menos intensidad que para los asfaltenos Asfs-THF, debido a la interferencia con el benzoato de Co.

3.4. Análisis de composición elemental (AE) de los asfaltenos

En la Tabla 2, se muestran los resultados obtenidos del AE para todos los tipos de asfaltenos. Mostrándose un aumento en la relación H/C en las muestras identificadas como Asfs-THF, indicando una disminución de su aromaticidad, debido a que el THF no es una molécula aromática, y al estar ocluida en los asfaltenos, aumenta la cantidad de O, C y H, mostrando una mayor proporción de hidrógenos presentes por cada carbono (2H:1C), por ende la relación H/C va aumentando.

Para los Asfs-THF-BenzCo, hay un aumento en la relación H/C pero un valor menor con respecto al Asfs-THF, posiblemente esté ocurriendo doble inserción, tanto el THF/THF-HPO como el benzoato de Co se están anclando a la matriz asfalténica, todo esto nos indica que los asfaltenos actúan como trampas moleculares.

Tabla 2: Composición elemental de los asfaltenos obtenidos.

Asfaltenos	Porcentaje (%)					H/C
	N	C	H	S	O*	
Asfs	1.370	80.80	7.519	5.639	4.672	1.11
Asfs - THF	1.160	73.240	7.575	4.929	13.096	1.23
Asfs - THF - benzCo	0.920	59.575	5.851	4.440	29.215	1.17

* Obtenido por diferencia

En el porcentaje de O (ver Tabla 2), nos confirma que ambas moléculas se están insertando en la matriz asfalténica, es decir, el THF/THF-HPO y el benzoato de cobalto se están incorporando, alterando a los asfaltenos. Parte de los demás elementos analizados, disminuyen significativamente a raíz de la presencia del Co, generando un aumento mayor en el parámetro O*.

3.5. Espectroscopía de Absorción Atómica (cuantificación del Co)

En la Tabla 3, se reportan las concentraciones de Co en los asfaltenos.

Tabla 3: Concentraciones de Co en los asfaltenos.

Asfaltenos	Concentración (mg/kg de asfaltenos) $\pm \Delta E$
Asfs	56 \pm 13
Asfs - THF - benzCo	1858 \pm 189

EFECTO DE LA INSERCIÓN DEL BENZOATO DE COBALTO (II) EN LOS ASFALTENOS

Estos resultados nos confirman, que el cobalto se incorpora a los asfaltenos, indicando que la matriz asfalténica actúa como trampa del benzoato de cobalto. Determinando también que los asfaltenos poseen una cantidad de Co inicial.

3.6. Evaluación de la conductancia

Los valores de conductancia están reportados en la Tabla 4. Al observar los valores de conductancia generados por los asfaltenos Asfs, indica la presencia de especies iónicas que generan dicho efecto, que pudiesen ser orgánicas y/o inorgánicas. Los grupos funcionales presentes allí también aportan con ese efecto, deslocalizando la carga en las moléculas a través de sus estructuras de resonancia, estabilizando algunos iones orgánicos que tienen instauraciones (Wade, 2004).

Tabla 4: Conductancia generada por el benzoato de Co sintetizado, y en los asfaltenos obtenidos.

Sustancia	Conductancia (μS)		
	Inicial	C ₁	C ₂
Asfs	0.105	0.305	
Asfs + benzoato de Co	0.435	0.638	
Asfs - THF	0.032	0.154	0.185
Asfs - THF - benzCo	0.048	0.064	
Benzoato de Co	0.053	0.070	

Nota: La conductancia inicial, es la que se reporta con el THF solo, medido a una temperatura de 25 °C. C₁ es una concentración de 0.015 g/mL y C₂, una concentración de 0.04 g/mL.

Para los asfaltenos Asfs + benzoato de Co, no reaccionaron, solo se homogeneizaron, usando como medio disolvente al THF. Se denota un aumento en la conductancia entre más concentrada esté la muestra. Es de esperarse un mayor aumento de la conductancia, a causa del incremento de especies iónicas por el benzoato de Co, y al distribuirse homogéneamente, generando que entre los grupos aromáticos pertenecientes al benzoato de cobalto y los asfaltenos en la disolución tengan contacto entre sí con mayor facilidad, aumentando las interacciones $\pi - \pi$ (Wade, 2004). Provocando, una mejora en la interacción ion-disolvente, favoreciendo a la disolución de la sal (Housecroft & Sharpe, 2006).

Para los asfaltenos Asfs-THF, se observa una disminución de la conductancia, esto puede ser indicativo de que el reflujo con el THF ha extraído compuestos iónicos atrapados, presentes en el coloide asfalténico (como se muestra en la Figura 7) que generaban parte de la conductancia. De quedar THF atrapado en la matriz, no inhibiría la conductancia, ya que tiene un valor asociado que fue tomado al inicio de cada ensayo.

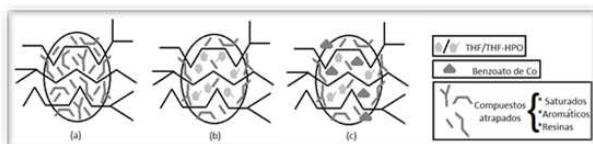


Figura 7: Modelos coloidales para los asfaltenos actuando como trampa molecular: (a) Asfs, (b) Asfs-THF y (c) Asfs-THF-benzCo. Fuente: Elaboración propia.

Hay que señalar que el THF es protófilico, dado a los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno (ver

Figura 2) que le dan características de base de Lewis (Lucht & Collum, 1999), pudiendo hacer cambios en los asfaltenos, retirando algunos iones hidrógeno (H^+) suficientemente lábiles, como puede ocurrir con grupos funcionales carboxílicos, fenoles o pirroles, que pueden estar presentes en los asfaltenos, y al retirarlos generaría ciertas alteraciones en las moléculas.

Para los asfaltenos Asfs-THF-benzCo, reportan una conductancia menor con respecto a los otros analizados, para este caso se aprecia algo distinto. El Co al entrar en contacto con un compuesto rico en electrones, como lo es la zona aromática de los asfaltenos y los grupos funcionales que lo rodean, los cuales poseen electrones desapareados, tiene esa alta probabilidad de coordinarse con alguno de ellos. Al coordinarse el Co, disminuye la conductancia a causa de que se generan saturaciones en las moléculas asfálticas, decrecen las estructuras de resonancia y las interacciones $\pi - \pi$ entre el grupo benzoato y el centro aromático de los asfaltenos, por lo tanto, menor movilidad en el medio y habrá menor cantidad de especies iónicas libres (además de las especies que ya retira el THF en el proceso, mencionado anteriormente).

3.7. Estabilidad en una mezcla heptol (heptano-tolueno)

Los resultados del Umbral de Floculación (UF), son presentados en la Tabla 5.

Tabla 5: UF para los asfaltenos evaluados.

Asfaltenos	% Heptol
Asfs	61
Asfs - THF	47
Asfs- THF - benzCo	N.D
N.D: No determinable	

En los asfaltenos Asfs-THF, tienen menor estabilidad en el heptol, floculando con un menor volumen de titulante. Esto aporta otro indicio más a la posibilidad de que las moléculas de THF hayan extraído compuestos atrapados (Acevedo *et al.*, 2012), encontrados en el coloide asfáltico como se representa en la Figura 7, ocasionando que su estabilidad disminuya. Esto no se debe al THF atrapado, ya que tanto el tolueno como el THF son miscibles entre sí, mas no reaccionan entre ellos y ambos solubilizan a los asfaltenos con éxito, por lo tanto no debería afectar su solubilidad.

En los asfaltenos Asfs-THF-benzCo, ya floculaban sin la adición del n-heptano. Como se había mencionado anteriormente, la interacción del Co afecta ese centro aromático por medio de su coordinación. Esto genera inestabilidad en el disolvente (tolueno), ya que promueve la agregación entre los asfaltenos (ver Figura 7.c); además de la extracción del THF de compuestos atrapados en el coloide asfáltico, las cuales mantenían al coloide con una mayor estabilidad.

Hay que acotar el parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_H), cuya ecuación implica (ver ecuación (5)) que la energía cohesiva es aquella necesaria para separar una unidad de volumen de moléculas vecinas hasta una separación infinita a modo de gas ideal.

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H - RT}{M/\rho} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Este parámetro sirve de guía para determinar la solubilidad de los asfaltenos en una gama de disolventes.

EFFECTO DE LA INSERCIÓN DEL BENZOATO DE COBALTO (II) EN LOS ASFALTENOS

Se determinó que al inicio el δ_A , era $\leq 21.5 \text{ MPa}^{0.5}$ aproximadamente, luego del reflujo con THF su parámetro de solubilidad ha variado, el δ_A pasa a ser $\geq 22 \text{ MPa}^{0.5}$, ocasionando su temprana floculación, por lo tanto se necesita de un disolvente que posea una mayor energía cohesiva.

4. CONCLUSIONES

La reacción entre el benzoato de cobalto (II) y los asfaltenos, tuvo como consecuencia la inserción del cobalto y el grupo benzoato en la matriz asfalténica.

Con los espectros FTIR, se observó la presencia de nuevas bandas y desplazamiento de otras bandas presentes, denotando la presencia del Co y el benzoato.

El THF y/o THF-HPO, quedan atrapados en los agregados de asfaltenos, corroborando su presencia a través del RMN- ^1H y FTIR.

El reflujo con THF, hace que los asfaltenos disminuyan en su: estabilidad en heptol, aromaticidad y conductancia; aumentando la relación H/C.

La inserción del benzoato de cobalto (II), genera un cambio en el parámetro de solubilidad de los asfaltenos (δ_A), ocasionando un aumento del mismo, pasando a ser $\geq 22 \text{ MPa}^{0.5}$, requiere entonces de un disolvente que posea una mayor energía cohesiva.

Referencias

- Acevedo, S., Guzmán, K., Labrador, H., Carrier, H., Bouyssiere, B., & Lobinski, R. (2012). Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography With High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study. *Energy & Fuels*, 26 (8), 4968-4977.
- Adams, J. J. (2014). Asphaltene Adsorption, a Literature Review. U.S.A. *Energy & Fuels*, 28, 2831-2856.
- Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang D., Allenson, S. & Creek, J. (2007). Asphaltenes, problematic but rich in potential. *Oilfield Rev*, 2017, 22-43.
- Andersen, S. & Speight J. (2001). Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology*, 19 (1-2), 1-34.
- Banfi, D. & Patiny, L. (2008). www.nmrdb.org: Resurrecting and Processing NMR Spectra On-line. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 62(4), 280-281.
- Barbosa, A., Vega, A. & Amador E. (2014). Hydrodesulfurization of crude oil: basis for improving fuel. A review. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5 (3), 37-60.
- Betterton, E. A. & Hoffmann, M. R. (1988). Henry law constants of some environmentally important aldehydes. U.S.A. *Environ. Sci. Technol.*, 22 (12), 1415-1418.
- Culmo, R. F., Swanson, K. J. & Brennan, W. P. (2013). Elemental Analysis - Calculation of Molar Element Ratios. PerkinElmer, Inc. Connecticut, U.S.A., p 2.

- Delgado, J. G. (2015). Precipitación de asfaltenos. *Cuaderno FIRP S368-NT*, 2. Mérida, Venezuela. pp. 1, 2, 3.
- Díaz, M., Gavín, J. & Andrade, J. (2008). Structural characterization by Nuclear Magnetic Resonance of ozonized triolein. Brazil. *Grasas y aceites*, 59 (3), 274-281.
- Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. (2006). Química Inorgánica. Pearson-Prentice Hall. Reino Unido, pp. 214-215, 288, 627, 839.
- Leda, O., Diaz, M., Molerio, J., Jardines, D., Rosado, A. & Correa, T. (2001). 1H-NMR Spectroscopy Study of Oleic Acid and Methyl Oleate Ozonation in different reaction conditions. Ciudad de la Habana, Cuba. *CENIC Ciencias Químicas*, 34 (1).
- Lucht, B. L. & Collum, D. B. (1999). Lithium Hexamethyldisilazide: A View of Lithium Ion Solvation through a Glass-Bottom Boat. U.S.A., *Acc. Chem. Res.*, 32, 1035-1042.
- Matsubara, H., Suzuki, S. & Hirano, S. (2015). An ab initio and DFT study of the autoxidation of THF and THP. Osaka, Japan. *Org. Biomol. Chem.*, 13, 4686-4692.
- Mingos, D. M. P. (1998). Essential Trends in Inorganic Chemistry. 1era edición. *Oxford University Press*. U.S.A., pp. 107, 287, 295.
- Mullins O. (2011). The asphaltenes. U.S.A. *Ann Rev Anal Chem*, 4, 393-418.
- Mullins, O., Sheu, Y. E., Hammami, A. & Marshall, A. (2007). Asphaltenes, heavy oils, and petreolomics. *Springer*. New York, U.S.A., pp. 1, 2, 6, 13, 14.
- Nakamoto, K. (2009). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B. 6ta edición. *WILEY*. U.S.A., pp. 1, 2, 23, 24, 64, 109, 175, 278, 279, 283.
- Nares, R., Schacht, P., Cabrera, M., Ramirez, M., Castrejon, F. & Ramirez, R. (2009). N° de publicación internacional: WO 2009/011559 Al. Madero, México. Organización Mundial de la Propiedad Intelectual Oficina internacional.
- Pereira, J. C., Luis Luis, M. A., & Cubillos, S. P. (2008). Changes in Asphaltenes Properties Modified with Fe in Hydrotreating Reactions. *Petroleum Science and Technology*, 26(2), 181-190.
- Petrakis, L. & Allen, D. (1987). NMR for Liquid Fossil Fuels. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, *The Netherlands*, pp. 91, 93, 94, 96, 97.
- Pretsch, E., Bühlmann, P. & Badertscher M. (2009). Structure Determination of Organic Compounds. 4ta edición. *Springer*. Berlín, pp. 116, 120, 132.
- Rogel, E., Leon, O., Torres, G. & Espidel, J. (2000). Aggregation of asphaltenes in organic solvents using Surface tensión measurements. *Fuel*, 79, 1389-1394.
- Sheu, Y. E. & Mullins, O. (1993). Asphaltenes: fundamental and applications. *Springer*. Chicago, U.S.A., p. 1.
- Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1997). Spectrometric Identification of Organic Compounds. 6ta edición. *WILEY*. Houston, U.S.A., pp. 83-87.
- Siqueira, A., Ionashiro, E., de Carvalho, C., Bannach, G., Rodrigues, E. & Ionashiro, I. (2007). Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of benzoates with some bivalent transition metal ions. Araraquara, Brasil. *Quim. Nova*, 30 (2), 318-322.

EFECTO DE LA INSERCIÓN DEL BENZOATO DE COBALTO (II) EN LOS ASFALTENOS

- Song, X., Shi, P., Zhao, S., Duan, M., Wang, C. & Ma, Y. (2016). Dissipative Particle Dynamics Study on the Aggregation Behavior of Asphaltenes under Shear Fields. China. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 9077-9086.
- Stuart, B. (2004). Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. WILEY. U.S.A, pp. 74, 79.
- Wade, Jr. L. G. (2004). Química Orgánica. 5ta edición. Pearson-Prentice Hall. Madrid, pp. 62, 63, 232, 494, 499, 504, 505, 692-700, 707.
- Wilkinson, G. & Cotton, F.A. (2008). Química Inorgánica Avanzada. Limusa, México, p. 894.
- Workman, J. JR. (1999). Handbook of organic compounds 1. 2da edición. CRC Press. New York, pp. 245-248.