

Introducción

El petróleo consta de una mezcla muy compleja de tres constituyentes principales: aceites (fracciones de Saturados y Aromáticos), Resinas y Asfaltenos (SARA). Operacionalmente, las resinas se definen como la fracción soluble en alcanos como pentano y heptano, pero insolubles en propano líquido, constituyen una fracción más pesada que los aromáticos y saturados, pero más ligera que las asfaltenos. La fracción de resinas esta compuesta de una mezcla compleja de hidrocarburos que contienen en su estructura anillos aromáticos fusionados sustituidos por cadenas alifáticas y grupos polares, con alto contenido de heteroátomos, tales como S, N y O. Se presume que las mismas son responsables de mantener separados a los asfaltenos en una suspensión coloidal, sin embargo, resultados más recientes dieron a conocer el modelo de Yen modificado que propone que los agregados de asfaltenos en solución se forman sin necesidad de ser estabilizados por resinas. El análisis en conjunto de una variedad de técnicas espectroscópicas, que brindan información promedio sobre la estructura molecular presente en estas fracciones, permite obtener una estructura hipotética promedio de las resinas presentes en crudos argentinos.

Método de separación SARA

Tres muestras de petróleos crudos argentinos provenientes del golfo San Jorge en Comodoro Rivadavia (Chubut), del complejo Loma Negra en Rio Negro y de La Salina en La Pampa (C1, C2 y C3, respectivamente) fueron procesadas para obtener las cuatro fracciones que componen el petróleo crudo: Saturados (S), Aromáticos (A_R), Resinas tipo I y tipo II (R-I y R-II) y Asfaltenos (A_S), utilizando modificaciones de las normas IP-143. Para ello, se realizó la precipitación de asfaltenos empleado como solvente en n-pentano (C5) y en n-heptano (C7) para las tres muestras de crudo.

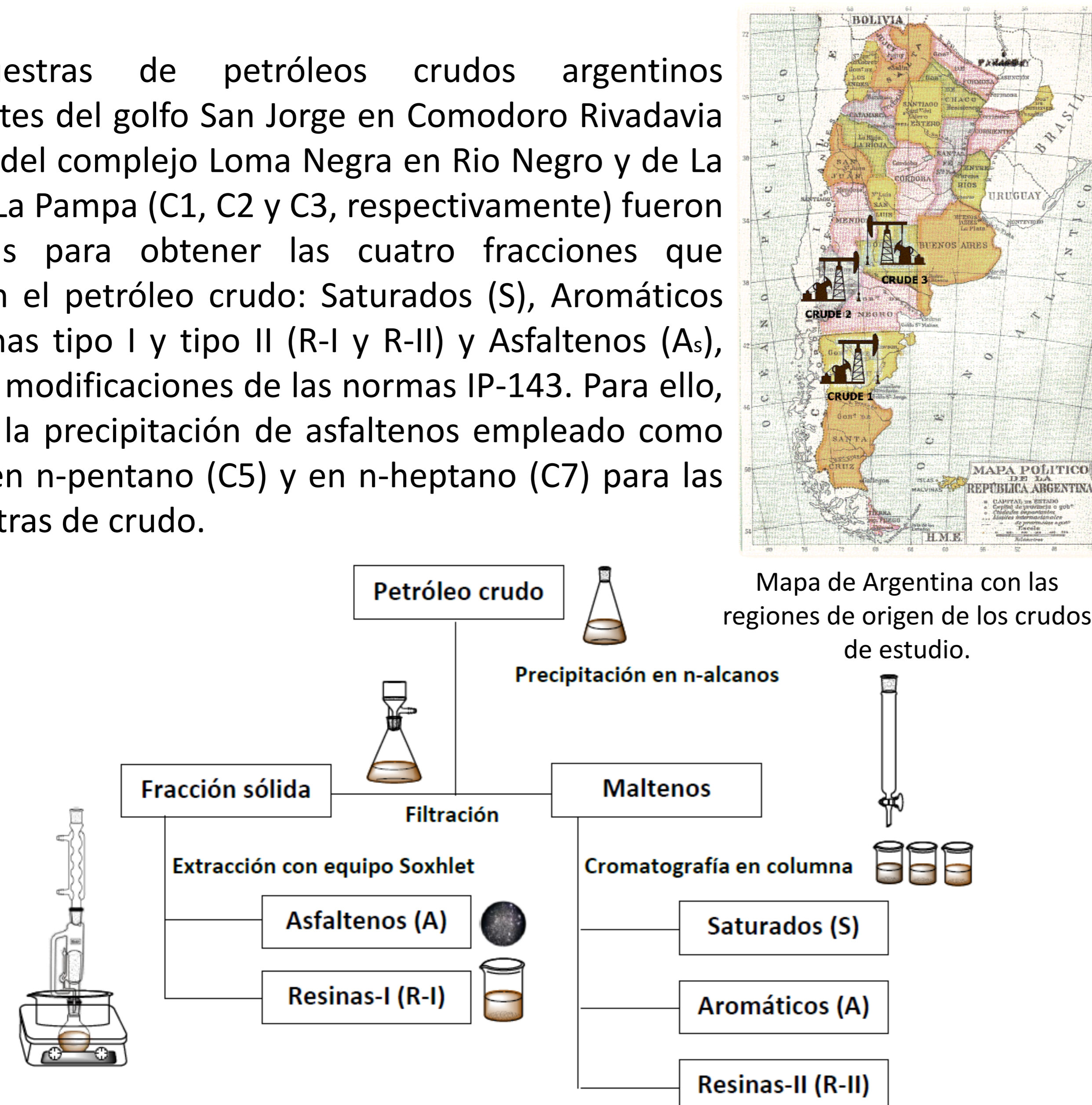


Diagrama de la separación de los cuatro fracciones del petróleo (separación SARA)

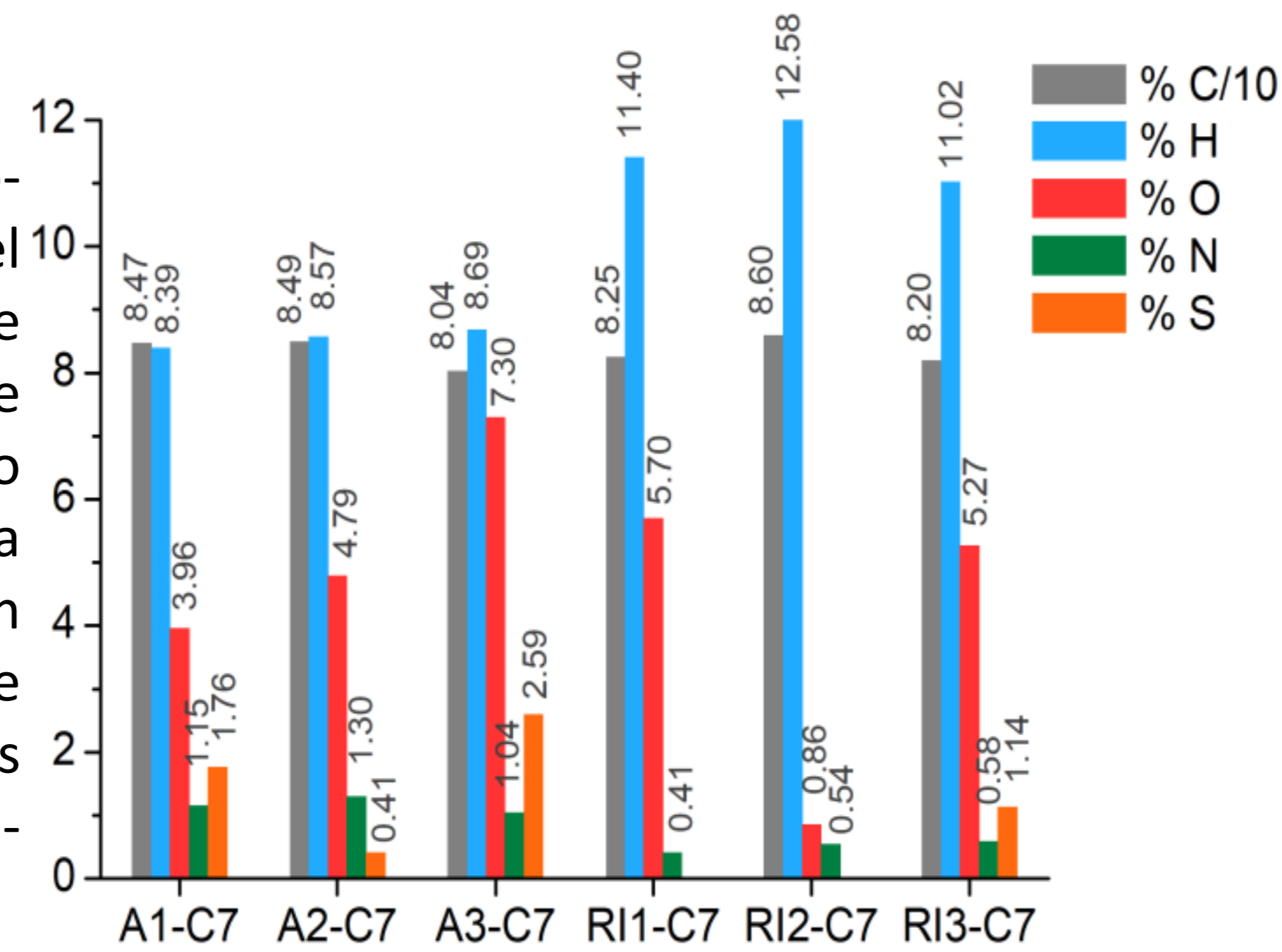
%wt	Saturados	Aromáticos	Resinas I	Resinas II	Asfaltenos (C7)
C1	57.4	36.3	1.0	4.8	0.5
C2	52.8	36.8	7.3	3.0	0.1
C3	66.8	24.2	0.5	8.3	0.3

Porcentaje m/m de saturados, aromáticos, resinas-I y II, y asfaltenos extraídos en heptano para los tres crudos estudiados

Se determinó que el crudo 2 posee el mayor contenido de resinas, seguido por el crudo 3 y el crudo 1. Además, se observó que la masa de resinas tipo II extraídas de los maltenos son mucho mayores que las tipo I en C1 y C3, mientras que en C2 se observa la relación inversa.

Análisis Elemental

De la proporción hidrógeno-carbono (H/C), extraída del análisis elemental, se puede inferir que las fracciones de resinas extraídas en n-heptano (C7) presentan una estructura menos aromática y con un menor contenido de heteroátomos totales que las de asfaltenos precipitadas en n-heptano (C7).

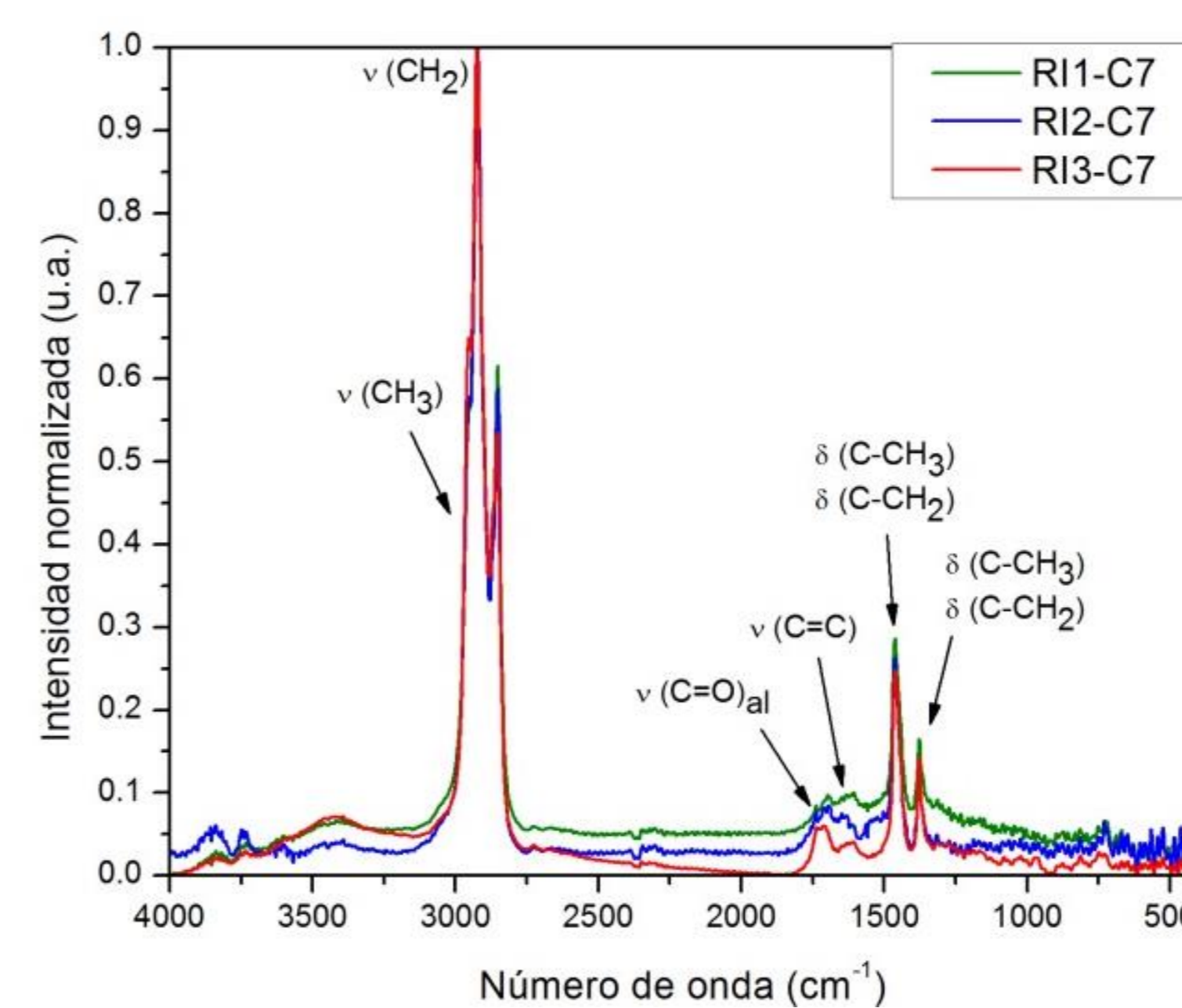


Muestra	R11-C7	R12-C7	R13-C7	A1-C7	A2-C7	A3-C7
% C	82,49	86,01	81,99	84,74	84,93	80,38
% H	11,4	12,58	11,02	8,39	8,57	8,69
% N	0,41	0,54	0,58	1,15	1,3	1,04
% S	ND	ND	1,14	1,76	0,41	2,59
% O	5,7	0,86	5,27	3,96	4,79	7,30
H/C	1,66	1,76	1,61	1,19	1,21	1,30

Contenido de C, H, N, S, O y relación H/C para resinas-I y asfaltenos extraídos en heptano para los tres crudos estudiados

Espectroscopía FTIR

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) recolectados para las muestras de resinas tipo 1 precipitadas en heptano muestran características espectrales similares. Entre los 900-700 cm⁻¹ se observa una región de bandas característica de los anillos aromáticos fusionados atribuida a las deformaciones C-H aromáticas fuera del plano, que brinda información de la distribución sobre la estructura de anillos aromáticos condensado en resinas.

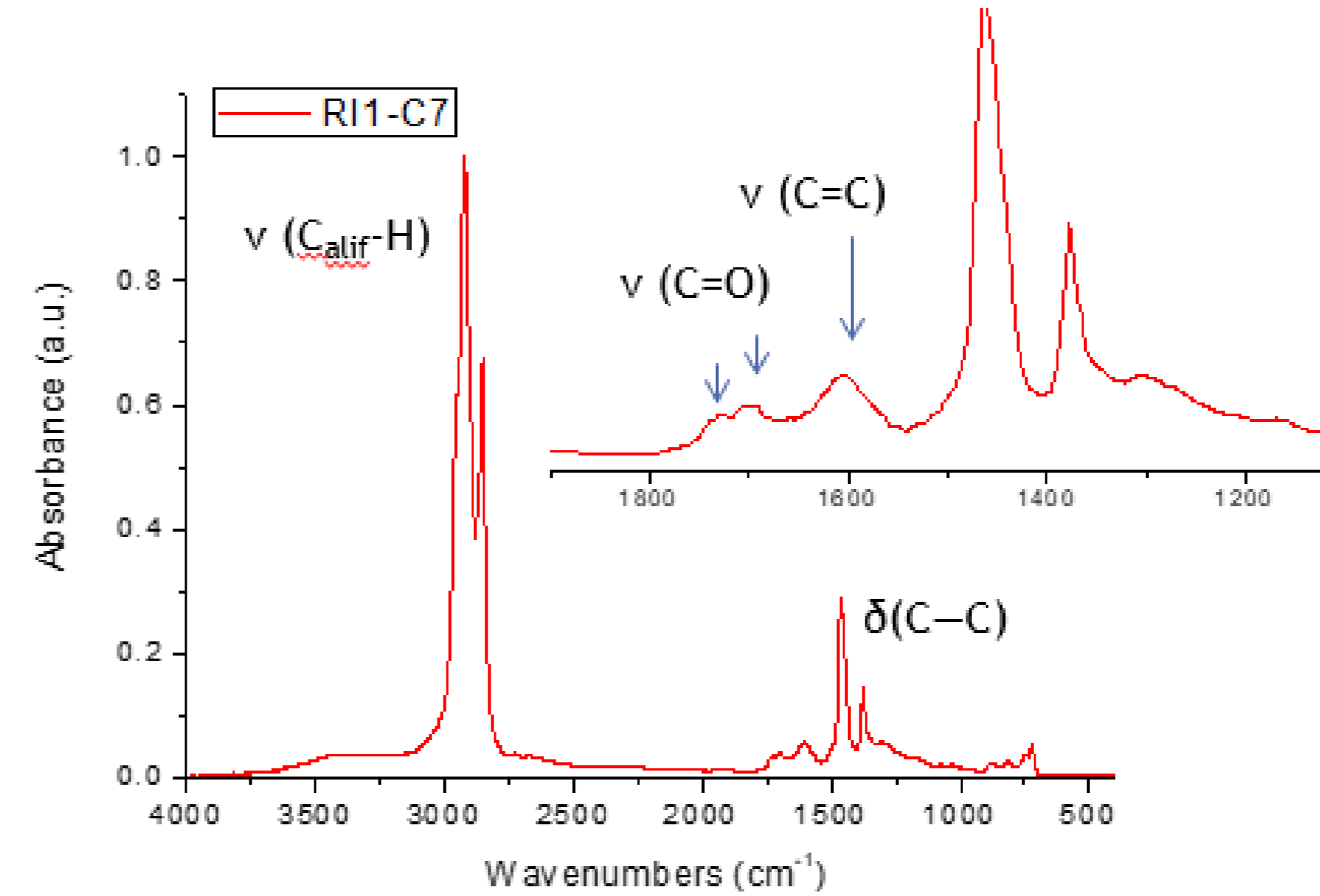


De esta manera es posible inferir que su estructura molecular promedio está constituida por un sistema de anillos pericondensados.^{1,2}

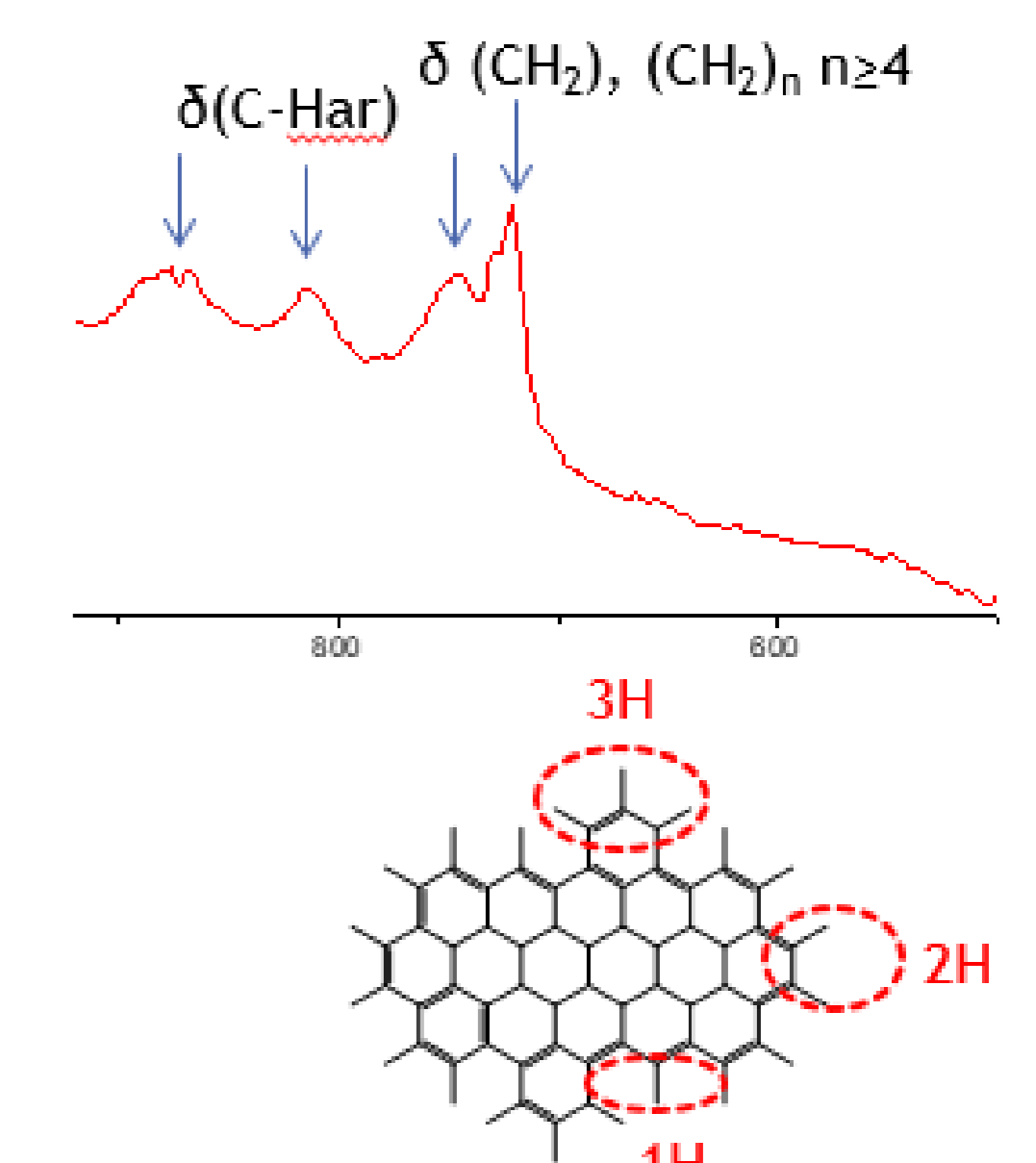
Modo vibracional	Frecuencia (cm ⁻¹)		
	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3
ν(CH ₃)	2953	2951	2953
ν(CH ₂)	2917	2922	2923
CH ₂ simétrico	2870	2870	2869
CH ₃ simétrico	2849	2850	2851
ν(C=O)	1717, 1739	1720, 1737	1712, 1737
ν(C=C)	1600	1600	1599
δ(C-CH ₂ sim.)	1463	1462	1462
δ(C-CH ₂ asim.)	1376	1376	1377
δ(C-Har)	871, 887	871, 888	872, 888
δ(CH ₂)	719, 730	721, 729	721, 729

Asignaciones de las señales más importantes para los tres crudos estudiados

Espectro IR de resinas-I extraídas con heptano para los tres crudos



Espectro IR de resina-I para el crudo 1 con las asignaciones respectivas



Espectroscopía 1H-RMN

Los espectros 1H-RMN fueron tomados para las muestras de resinas, y se asignaron los picos a los diferentes tipos de hidrógenos.



Espectro 1H-RMN de resina-I para el crudo 1

La señal de H_{aro} en el espectro de resinas es mucho menor que la señal en el espectro de asfaltenos, lo cual es otro indicio de la menor aromaticidad de esta fracción. Al igual que en los asfaltenos, la señal de H_β sigue siendo más intensa que las señales de H_γ y H_α, lo cual indica la presencia de cadenas alifáticas con poca ramificación y gran contenido de H secundarios.

REFERENCIAS

- Yen, T. F.; Wu, W. H.; Chilingar, G. V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy. *Energy Sources* **1984**, 7 (3), 203-235.
- Bava, Y. B.; Geronés, M.; Buceta, D.; De La Iglesia R Oordríguez, D.; López-Quintela, M. A.; Erben, M. F. "Elucidation of the Average Molecular Structure of Argentinian Asphaltenes", *ENERGY & FUELS* (PRINT); Año: 2019.