

**AVANCES EN LA APLICACIÓN DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN
DE BAJO Y ALTO CAMPO – Y QUIMIOMETRIA PARA CARACTERIZAR CRUDOS
PESADOS Y FONDOS DE VACÍO**

ANETH YAMILE SÁENZ PAÉZ

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS, TECNOLOGÍA E INGENIERÍA
PROGRAMA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

**AVANCES EN LA APLICACIÓN DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – ii
RMN DE BAJO Y ALTO CAMPO – Y QUIMIOMETRIA PARA CARACTERIZAR
CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO**

ANETH YAMILE SÁENZ PAÉZ

Monografía para optar por el título de Química

**Director:
Lizeth Natalia Rios Pinzón
Química**

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA —UNAD—
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS, TECNOLOGÍA E INGENIERÍA
PROGRAMA QUÍMICA
CEAD BUCARAMANGA, SANTANDER
2018**

Nota de aceptación:

Jurado

Jurado

Director

Bucaramanga, Septiembre de 2018

La presente monografía expone los avances de los últimos diez años referentes a la aplicación de las técnicas analíticas de resonancia magnética nuclear (RMN) de bajo y alto campo en la caracterización de crudos pesados y fondos de vacío del petróleo, solas o en conjunto con quimiometría, específicamente la regresión lineal múltiple y la regresión de mínimos cuadrados parciales. La metodología incluye cuatro etapas: 1) la recopilación de las referencias bibliográficas, 2) la revisión y selección de los documentos, 3) el procesamiento de los documentos seleccionados mediante la elaboración de resúmenes y 4) la cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo. Con la realización de la metodología se pudo observar que los avances en las investigaciones de este tema se orientan en mayor porcentaje en la caracterización estructural química de los crudos (29%), el estudio de los asfaltenos (21%) y la determinación de la viscosidad (21%), destacando que se usa preferentemente la combinación de las dos técnicas de RMN ^1H y ^{13}C . Respecto al uso de la RMN en conjunto con métodos estadísticos, quimiometría, se observó que con un porcentaje de 70% se prefiere el uso de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) frente a un 20% del uso combinado de PLS y regresión lineal múltiple (MLR).

Lista de tablas	vii
Lista de figuras.....	viii
1. Introducción	1
2. Planteamiento del problema.....	3
2.1 Descripción del Problema.....	3
2.2 Formulación del problema	4
3. Objetivos.....	5
3.1 Objetivo general.....	5
3.2 Objetivos específicos	5
4. Hipótesis	7
5. Justificación	8
6. Marco teórico.....	10
6.1 Marco conceptual.....	10
6.1.1 El Petróleo.....	10
6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear – RMN.	12
6.1.3 Técnicas quimiométricas.	18
6.2 Estado del arte.....	20
7. Metodología	35
7.1 Recopilación de las referencias bibliográficas.....	36
7.2 Revisión y selección de las referencias bibliográficas.....	38
7.3 Procesamiento de los documentos	38
7.4 Cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo.	39
8. Resultados.....	40
8.1 Recopilación de las referencias bibliográficas.....	40
8.2 Revisión y selección de las referencias bibliográficas.....	40
8.3 Procesamiento de los documentos	42
8.3.1 Resúmenes de los documentos seleccionados sobre la aplicación de RMN de bajo y alto campo en el estudio de crudos pesados y fondos de vacío	48
8.3.2 Resúmenes de los documentos seleccionados sobre la aplicación de RMN 1H y/o 13C con quimiometría (PLS y/o MLR) en la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío	119
8.4 Cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo.	152
8.4.1 Distribución de tipo de analito en los documentos seleccionados.....	152
8.4.2 Distribución del uso de RMN 1H y/o 13C en los documentos seleccionados.....	153
8.4.3 Distribución del uso de RMN (1H y/o 13C) con Quimiometría (MLR y/o PLS) en los documentos seleccionados.....	154
8.4.4 Distribución tipo de técnica quimiométrica usada (MLR y/o PLS) en los documentos seleccionados	155
8.4.5 Cuantificación de avances en la aplicación de RMN 1H y/o 13C en la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío	156

8.4.6 Cuantificación de avances en la aplicación de RMN ¹ H y/o ¹³ C con quimiometría (PLS y/o MLR) en la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío	vi
9. Conclusiones	160
10. Recomendaciones	163
Referencias Bibliográficas	164

Tabla 1	40
Tabla 2	41
Tabla 3	43
Tabla 4	54
Tabla 5	89
Tabla 6	152
Tabla 7	153
Tabla 8	154
Tabla 9	155
Tabla 10	157
Tabla 11	158

Figura 1. Categorías de los crudos pesados de acuerdo a su densidad (Saniere, 2004, p. 455)....	11
Figura 2. Espectrómetro de RMN (Universidad de Valencia, 2012, p. 15)	13
Figura 3. Orientaciones de núcleos de los átomos. (Medarde, s.f., p.3).	14
Figura 4. Frecuencia precesional del núcleo de hidrógeno frente a un campo magnético externo (izquierda) y estado energético del núcleo (derecha) (Coates, 1999, p.35).....	15
Figura 5. Magnetización neta de los núcleos de hidrógeno frente a un campo magnético externo (Coates, 1999, p.36).....	16
Figura 6. Fenómeno de resonancia magnética nuclear (Coates, 1999, p.35).....	17
Figura 7. Angulo de inclinación después de la magnetización (Coates, 1999, p.38).....	18
Figura 8. Metodología del trabajo (Autor)	36
Figura 9. Distribución de los documentos consultados (Autor).....	41
Figura 10. Distribución de los temas relevantes en los documentos seleccionados (Autor)	42
Figura 11. Espectro RMN 1H de una muestra (Parlov <i>et al</i> , 2015, p.4)	49
Figura 12. Espectro RMN 13C de una muestra (Parlov <i>et al</i> , 2015, p.4)	50
Figura 13. Correlación entre los valores medidos y predichos de PCR realizados en 11 compartimentos de frecuencia de los espectros RMN 1H (Parlov <i>et al</i> , 2015, p.5).....	51
Figura 14. Espectro RMN 13C de asfalteno Buton Oil Sand (Zheng, 2015, p.849).....	53
Figura 15. Subdivisión de la región alifática del Espectro RMN DEPT-135 de los asfaltenos...	53
Figura 16. Espectro RMN 1H (Fergoug, 2014, p.4)	56
Figura 17. Espectro RMN 13C de los carbonos aromáticos (Fergoug, 2014, p.5)	57
Figura 18. Curvas de distribución T2 de cinco muestras en orden de incremento de viscosidad del aceite [32.36 (1); 56.30 (2); 112.38 (3); 259.07 (4), y 1416.32 mPa·s(5)] (Morgan, 2014, p.6)	59
Figura 19. Relación entre RHI y la gravedad API de 50 crudos (Morgan, 2014, p.7).....	61
Figura 20. Coeficientes de difusión de los agregados de los asfalteno al 8% de masa en tolueno (Da Silva, 2014, p.149).....	65
Figura 21. Espectro RMN 1H del diesel #2 con HMDSO (Mondal, 2014, p.8).....	67
Figura 22. Distribución del contenido de H por RMN y ASTM (Mondal, 2014, p.9)	68
Figura 23. Espectro RMN 1H típico de asfaltenos (muestra referencia) a 300MHz. (Poveda, 2014, p.5)	71
Figura 24. Espectro RMN 13C típico de asfaltenos (muestra referencia) a 75.5MHz. (Poveda, 2014, p.5)	72
Figura 16. Relación HAr / HSat de muestras de asfaltenos. (Poveda, 2014, p.8).....	74
Figura 26. Espectros 1H-RMN de los Asfaltenos Boscán. (Borges, 2014, p.9)	76
Figura 27. Espectros 1H-RMN de la resina Boscán. (Borges, 2014, p.9).....	76
Figura 28. Espectros 13C-RMN de la resina Boscán. (Borges, 2014, p.9).....	77
Figura 29. Espectros IR de los Asfaltenos Boscán. (Borges, 2014, p.9).....	77
Figura 30. Espectros IR de la resina Boscán. (Borges, 2014, p.9).....	78
Figura 31. Curvas de decaimiento CPMG de cinco muestras de petróleo del set analizado (Barbosa, 2013, p.6562).....	81
Figura 32. Curvas distribución T2 obtenida para el crudo número 3 y 4 (Barbosa, 2013, p.6563)	81

<i>Figura 33.</i> Modelos de viscosidad desarrollados a partir de la tasa de relajación transversal, $T_2 \cdot \rho$ ¹ (Barbosa, 2013, p.6563)	82
<i>Figura 34.</i> Comparación de la curva de RMN de los crudos 1 y 2 (Barbosa, 2013, p.676).....	84
<i>Figura 35.</i> Curvas de distribución RMN de fracciones de petróleo obtenido del crudo 1 (Barbosa, 2013, p.676)	85
<i>Figura 36.</i> Relación entre $T_2 \rho$ ¹ (que es indicativo de la tasa de relajación transversal) y la viscosidad dinámica de las diferentes fracciones de petróleo, para muestras conocidas (○) y desconocidas (■) (Barbosa, 2013, p.677)	86
<i>Figura 37.</i> Ilustración gráfica del esquema de integración propuesto para la corrección de la integral	91
<i>Figura 38.</i> Hidrógeno determinado por integración de 18 intervalos, en referencia con la integral de 1,4-dioxano, en espectros RMN 1H de una misma disolución (Avella, 2012, p.15).....	92
<i>Figura 39.</i> Distribución T2 de bitumen a temperaturas de 60, 70, 80, 90 °C (Yang, 2011, p.32)	94
<i>Figura 40.</i> Distribución T2 de bitumen dependiente del espaciamiento de eco (Yang, 2011, p.30)	95
<i>Figura 41.</i> Relación entre tiempos de relajación normalizados y relación viscosidad/temperatura normalizada para el Bitumen Athabasca (Yang, 2011, p.37)	95
<i>Figura 42.</i> Espectro RMN 1H corregido con los intervalos de integración de la Muestra 1 de FV (Moreno, 2011, p.40)	99
<i>Figura 43.</i> Espectro RMN 13C corregido con los intervalos de integración de la Muestra 1 de FV (Moreno, 2011, p.55)	100
<i>Figura 44.</i> Espectro RMN 1H de una solución de HMDS, 0,0094 M y Dioxano, 0,012 M, en CDCl ₃ , 99,8 %-d con TMS, 0,1 % V/V (Avella, 2011, p.36)	101
<i>Figura 45.</i> Espectro RMN 13C de una solución de HMDS, 0,0094 M y Dioxano, 0,012 M, en CDCl ₃ , 99,8 %-d con TMS, 0,1 % V/V (Avella, 2011, p.36)	102
<i>Figura 46.</i> Distribución de hidrógeno en las fracciones de FVCCL en DEMEX y en la separación SARA, hallada por integración y cálculos con base en la proporcionalidad interna entre integrales de las señales de la muestra en sus espectros RMN (Avella, 2011, p.97)	102
<i>Figura 47.</i> Fragmento de espectro RMN 1H del aceite desmetalizado de fondos de vacío de crudo Caño Limón (Avella, 2010, p.91)	104
<i>Figura 48.</i> Intervalos de integración unificados (Cv_5%) en espectros RMN 13C de petróleos, carbones, o sus fracciones derivadas (Avella, 2010, p.95)	105
<i>Figura 49.</i> Resultado de 1H-RMN para antraceno + octano + pireno utilizando las subunidades moleculares (Obiosa, 2009, p.83)	109
<i>Figura 50.</i> Espectro RMN 1H del aceite y del bitumen (Byran, 2008, p.5).....	112
<i>Figura 51.</i> Espectros RMN 1H de dos muestras de aceite de viscosidad diferente, con contenido variable de finos (Byran, 2008, p.4)	113
<i>Figura 52.</i> Predicciones de viscosidad del núcleo de RMN vs. Predicciones de viscosidad de herramienta de registro (Byran, 2008, p.5)	114
<i>Figura 53.</i> Espectro FT-IR del crudo A (Tourkmani, 2008, p.53)	115
<i>Figura 54.</i> Espectro FT-IR del crudo B (Tourkmani, 2008, p.53)	115
<i>Figura 55.</i> Espectro RMN 1H de los asfaltenos del crudo B (Tourkmani, 2008, p.62).....	116
<i>Figura 56.</i> Crudo B. R=5mL/g. Influencia del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos (Tourkmani, 2008, p.66)	117

<i>Figura 57.</i> Espectro RMN 1H para (A) Tres tipos de crudos y (B) de las 74 muestras (Duarte, x 2017, p.4)	120
<i>Figura 58.</i> DTEC versus SimDis with RE for all DT points for 21 crude oils with different API gravities (Duarte, 2017, p.6)	122
<i>Figura 59.</i> Valores medidos por el método de referencia y predicciones por LF-RMN asociados a MLR para las ocho muestras utilizadas para la prueba. Número de acidez total (Barbosa, 2016, p.151)	124
<i>Figura 60.</i> Espectros RMN 1H de las 106 muestras (Duarte, 2016, p.663).....	125
<i>Figura 61.</i> Modelos de predicción para la gravedad API (Duarte, 2016, p.666)	127
<i>Figura 62.</i> Gráfica del contenido de SAP medido versus los valores estimados por el modelo GA-SVR- Saturados (Filgueiras,2016, p.1977).....	130
<i>Figura 63.</i> Espectro RMN 1H de muestras de crudo con diferentes grados de API (a) y sus respectivas distribuciones T2 (Muhammad, 2014, p.129).....	132
<i>Figura 64.</i> Número de factores versus modelos PLSR para gravedad API (Muhammad, 2014, p.132)	134
<i>Figura 65.</i> Po y CII experimental y predicho para crudos colombianos. Correlación de MLR. 136	
<i>Figura 66.</i> Espectros de RMN 1H de 255 muestras de petróleo (Yunxia, 2014, p.2).....	139
<i>Figura 35.</i> Valores predichos por el método NMR-PLS trazados contra valores experimentales determinados para densidad (Nielsen, 2008, p.4075).....	144
<i>Figura 68.</i> Curvas de distribución de T2 para la solución acuosa impurificada de Mn ²⁺ y para el petróleo (Silva, 2012, p.2).....	146
<i>Figura 69.</i> Curvas SimDis experimentales y pronosticadas para los crudos 1, 3 y 5. (Molina, 2007, p.1679)	150
<i>Figura 70.</i> Distribución por tipo de analito en los estudios seleccionados (Autor)	153
<i>Figura 71.</i> Distribución por tipo de técnica RMN en los estudios seleccionados (Autor).....	154
<i>Figura 72.</i> Distribución por uso de RMN (1H y/o 13C) con Quimiometría (MLR y/o PLS) en los estudios seleccionados (Autor)	155
<i>Figura 73.</i> Distribución por uso con Quimiometría (MLR y/o PLS) en los estudios seleccionados (Autor)	156
<i>Figura 74.</i> Distribución por propiedad fisicoquímica determinada por RMN 1H y/o 13C en los estudios seleccionados (Autor)	157
<i>Figura 75.</i> Distribución por propiedad fisicoquímica determinada por RMN 1H y/o 13C y Quimiometría (PLS y/o MLR) en los estudios seleccionados (Autor).....	159

1. Introducción

El uso de técnicas avanzadas en análisis químico cada día realiza sus aportes para la comprensión rápida y precisa de las características de los analitos. Las técnicas de resonancia magnética nuclear ^1H y/o ^{13}C están siendo utilizadas, no solo por la cantidad de datos que se pueden interpretar a partir de las señales espectroscópicas obtenidas, sino también porque presentan varias ventajas para el manejo de la muestra, como son la poca cantidad de muestra necesaria para el análisis, no usar reactivos químicos y no ser destructiva. Adicionalmente se viene utilizando el análisis quimiométrico para mejorar la interpretación de las señales y proponer modelos para la predicción de propiedades del analito que no se calcularían de manera directa con los datos de los espectros de RMN.

Esta monografía tiene como objetivo exponer los avances en las aplicaciones de las investigaciones que se han realizado en los últimos diez años (hasta el año 2017) sobre la resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C sola o en conjunto con el análisis quimiométrico (específicamente por regresión lineal múltiple y regresión de mínimos cuadrados parciales) para el estudio y predicción de propiedades en muestras de crudos pesados y fondos de vacío.

En este documento se presenta en los capítulos 2 al 5 el planteamiento del problema, los objetivos (general y específicos), hipótesis, justificación, respectivamente; el capítulo 6 presenta el marco teórico en el cual se encuentra el marco conceptual con los temas: el petróleo, resonancia magnética nuclear y técnicas quimiométricas y el

estado del arte. A continuación en el capítulo 7 se explica la metodología de trabajo: primero se realizó la recopilación de las referencias bibliográficas; posteriormente la revisión y selección de acuerdo a los criterios como: producción científica en donde se aplique RMN (^1H y/o ^{13}C) sola o en conjunto con quimiometría (MLR y/o PLS), estudios publicados como tesis o artículos en revistas entre los años 2007 y 2017, artículos científicos publicados por revistas indiferente del idioma original; tercero el procesamiento de los documentos y cuarto la cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo. En el capítulo 8 se exponen los resultados de cada etapa de la metodología: primero de la recopilación de las referencias bibliográficas; segundo de la revisión y selección de las referencias bibliográficas mediante tablas y gráficas indicando la cantidad de documentos seleccionados y descartados; tercero del procesamiento de cada uno de los documentos seleccionados mediante la lectura y elaboración de resúmenes; y cuarto de la cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo, mediante la exposición en tablas y gráficas. Finalmente en los capítulos 9 y 10 se encuentran las conclusiones y recomendaciones.

2. Planteamiento del problema

2.1 Descripción del Problema

Los investigadores de la industria del petróleo tienen como desafío el conocer las características fisicoquímicas de los crudos pesados y fondos de vacío, debido a que éstos son composicionalmente muy complejos, formados por miles de componentes de diferente naturaleza química; por lo tanto caracterizar lo más estrictamente posible dichos analitos representaría un gran avance a largo plazo para dicha industria, pues podría facilitar a los investigadores desarrollar técnicas y modelos mejorados para la producción, transporte y procesamiento de este tipo de mezclas. De hecho, el 70 % de las reservas mundiales de petróleo corresponden a este tipo de mezclas complejas, el 25 % corresponde a crudos pesados y el 45 % restante a crudos extrapesados y bitumen (Peñuela, 2017). Por lo tanto, se ha ahondado en el uso de técnicas analíticas avanzadas para realizar la caracterización fisicoquímica de estas mezclas del petróleo.

Una de las técnicas analíticas avanzadas que vienen utilizando los investigadores para la caracterización de los crudos pesados y fondos de vacío es la resonancia magnética nuclear de alta (*RMN 13C*) y baja resolución (*RMN 1H*) solas o en conjunto con el análisis quimiométrico.

Por ser RMN una técnica de amplio uso, en la literatura científica se encuentra gran cantidad de información para muchas clases de analito, por lo tanto una recopilación bibliográfica sobre los estudios en la aplicación de las técnicas de resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C) y quimiometría para caracterizar crudos pesados y fondos de vacío será un paso inicial para que el investigador interesado en este tema se ubique en el estado actual del conocimiento, contextualice su investigación e identifique con mayor facilidad como enfocar su análisis.

2.2 Formulación del problema

Ante la necesidad de comprender la naturaleza de los crudos pesados y fondos de vacío de manera que facilite sus procesos de producción, transporte y procesamiento, una revisión bibliográfica de los avances en las investigaciones realizadas en los últimos diez años sobre la aplicación de las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) de bajo y alto campo solas o con el uso de técnicas quimiométricas para la caracterización de estas muestras le permiten al investigador identificar el estado actual de este conocimiento, los objetos de estudio y las conclusiones encontradas.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Exponer los avances en las investigaciones sobre la aplicación de Resonancia Magnética Nuclear - de bajo (*RMN 1H*) y alto (*RMN 13C*) campo- y quimiometría para la caracterización de crudos pesados y fondos de vacío, mediante la recopilación, revisión y selección, procesamiento y la cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo referentes a este tema de los últimos diez años.

3.2 Objetivos específicos

Recopilar la bibliografía, de los últimos diez años, relacionada con los avances en la aplicación de RMN de bajo y alto campo en el estudio de crudos pesados y fondos de vacío, solas o complementada con quimiometría, específicamente regresión lineal múltiple y regresión de mínimos cuadrados parciales, mediante la consulta en buscadores de investigaciones científicas y base de datos de universidades, usando criterios y palabras claves para la inclusión de los documentos.

Revisar y seleccionar los documentos recopilados inicialmente, en los que se identifiquen elementos relevantes para este trabajo, como son: objetivo, analitos, propiedades fisicoquímicas evaluadas, técnica de RMN y quimiometría utilizada.

Procesar la información de los documentos seleccionados a través de su lectura completa y la elaboración de resúmenes en donde se destaquen las propiedades fisicoquímicas de interés, los protocolos utilizados y los resultados obtenidos.

Cuantificar los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo, mediante la presentación en tablas y gráficas.

4. Hipótesis

Si se lleva a cabo una revisión bibliográfica en la literatura científica relacionada con RMN es posible identificar los trabajos enfocados al uso de esa técnica para la caracterización fisicoquímica de crudos y fondos de vacío, sean éstas usadas de manera individual, combinadas y/o con la ayuda de la quimiometría.

5. Justificación

Para los investigadores de la industria del petróleo es importante caracterizar fisicoquímicamente, y lo más rigurosamente posible, los crudos pesados y fondos de vacío para mejorar los procesos de producción, transporte y procesamiento, debido a que éstos son de naturaleza química compleja y a que actualmente representan a nivel mundial un alto porcentaje en las reservas. Para realizar este tipo de caracterización los investigadores vienen usando técnicas analíticas avanzadas, como resonancia magnética nuclear (^1H y/o ^{13}C) solas o combinadas con quimiometría.

También es importante en el ámbito académico contar con una recopilación sobre este tema específico ya que le permitirá ubicar el tema y evitar repetir investigaciones realizadas anteriormente.

La técnica de RMN es una herramienta muy útil para los investigadores, debido a que es un análisis no destructivo de la muestra, no requiere el uso de reactivos altamente contaminantes y adicionalmente las respuestas que se obtienen son señales permiten ser relacionadas para predecir otras propiedades fisicoquímicas, de manera que es de mucha utilidad ante la necesidad de comprender la naturaleza compleja de los crudos pesados y los fondos de vacío.

Recopilaciones anteriores se enfocan en el uso de la técnica de resonancia magnética nuclear y sus aplicaciones de perfilaje de pozos petroleros (Sotomayor, 2006), aplicación para caracterizaciones geológicas (Behroozmand, 2014) y en la aplicación para agroindustria (Aristizabal, 2007), lo que hace necesario exponer los estudios sobre el uso de esta técnica analítica avanzada que a nivel de laboratorio para la caracterización de propiedades fisicoquímicas de crudos pesados y fondos de vacío.

6. Marco teórico

6.1 Marco conceptual

6.1.1 El Petróleo.

Desde el punto de la composición, el petróleo se considera una mezcla de hidrocarburos que contienen de manera frecuente heteroátomos de azufre, nitrógeno, oxígeno junto con cantidades menores de metales pesados como níquel y vanadio (Tourkmani, 2008). Debido a esta naturaleza, no es posible encontrar yacimientos de petróleo que tengan igual composición o comportamiento.

El petróleo tiene su origen por la acción de la elevada presión de las capas de tierra, las altas temperaturas y la acción de bacterias anaeróbicas que fueron transformando lentamente los restos orgánicos en lo que hoy conocemos como petróleo crudo (Dirección general de la industria, energía y minas Madrid, 2002).

Crudo pesado. Este tipo de muestras provienen de la biodegradación en yacimientos de formaciones geológicamente jóvenes, como: Pleistoceno, Plioceno y Mioceno que tienen sellos poco efectivos que conducen a su condición de pesado (Oñate y Rodríguez, 2012). Esta biodegradación produce la oxidación del petróleo, reduciendo

la relación gas/petróleo (GOR) y el incremento de la densidad, acidez, viscosidad y el contenido de azufre y de otros metales (Schlumberger, 2006).

Este tipo de crudo se puede subdividir de acuerdo a la diferencia de la viscosidad (Figura 1):

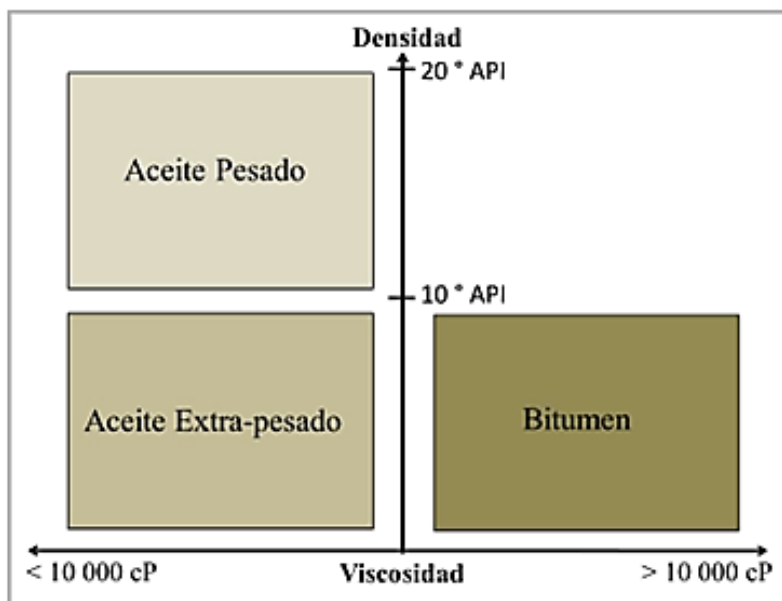


Figura 1. Categorías de los crudos pesados de acuerdo a su densidad (Saniere, 2004, p. 455)

Fondos de vacío. Corresponden a la mezcla de compuestos que varían desde hidrocarburos parafínicos y nafténicos, hasta aromáticos con una menor cantidad de heteroátomos (Cabrera, s.f). Proviene de la parte inferior de la columna de destilación de vacío (con una temperatura de ebullición por encima de 540 °C) (Ballesteros, 2010).

Estudio de Propiedades PVT. Durante la producción de gas y aceite en un yacimiento ocurren variaciones en la presión, composición y temperatura del fluido que afectan el comportamiento volumétrico y de transporte de los fluidos, lo cual es analizado en un estudio PVT (presión volumen temperatura).

Los datos obtenidos por los análisis PVT permiten determinar la cantidad y calidad de los fluidos, evaluar las reservas y desarrollar un plan de recobro (Aramendiz, 2008).

Las propiedades PVT que generalmente se analizan corresponden a composición, factor de volumen, factores de compresibilidad, densidad, viscosidad, relación de solubilidad y relación gas-aceite. Los datos necesarios para estos estudios se pueden obtener mediante correlaciones empíricas que permiten hacer predicciones y estimaciones; estudios de laboratorio que permiten ajustar los modelos que predicen el comportamiento de los fluidos (De La Cruz, 2013).

6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear – RMN.

En 1942, Wolfgang Ernst Pauli implementó las bases teóricas de la resonancia magnética nuclear al indicar que ciertos núcleos atómicos podrían tener espín y momento magnético y que, como consecuencia, al exponerlos a un campo magnético se produciría un desdoblamiento de sus niveles de energía. En los años que siguieron a este descubrimiento, los investigadores encontraron que la absorción de radiofrecuencias por

un núcleo en un campo magnético se podía correlacionar con la estructura (D'Alessio, 2012).

Un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) permite medir la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 600 megahercio (MHz) mediante un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia (Figura 2).

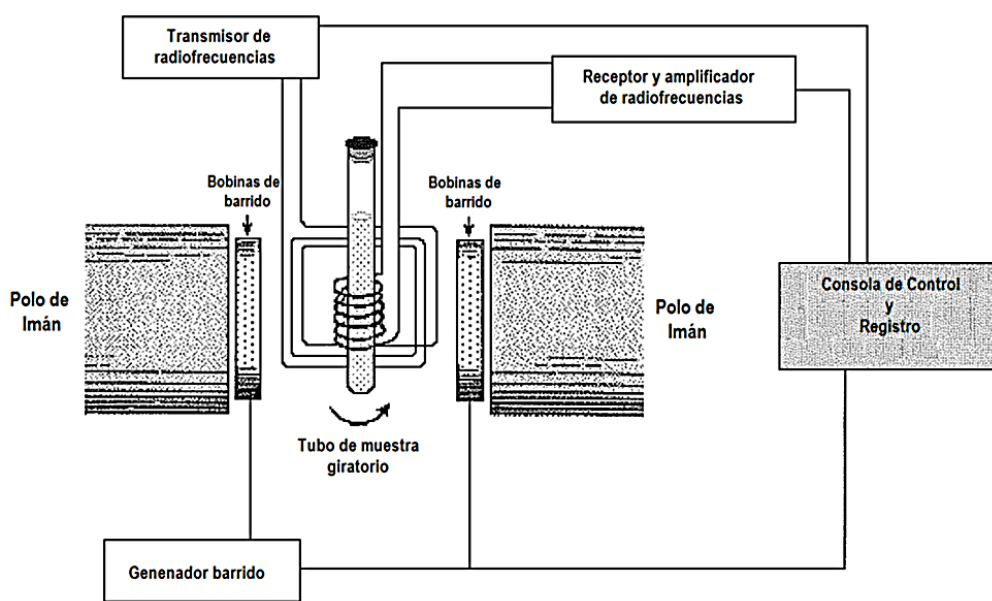


Figura 2. Espectrómetro de RMN (Universidad de Valencia, 2012, p. 15)

Hay ciertos átomos cuyos núcleos poseen momento magnético de spin en presencia de un campo magnético. Por ejemplo los núcleos de ^1H y ^{13}C , con momento de spin $\frac{1}{2}$, pueden tener dos orientaciones, una a favor y otra en contra del campo externo (Figura 3) (Medarde, s.f.).

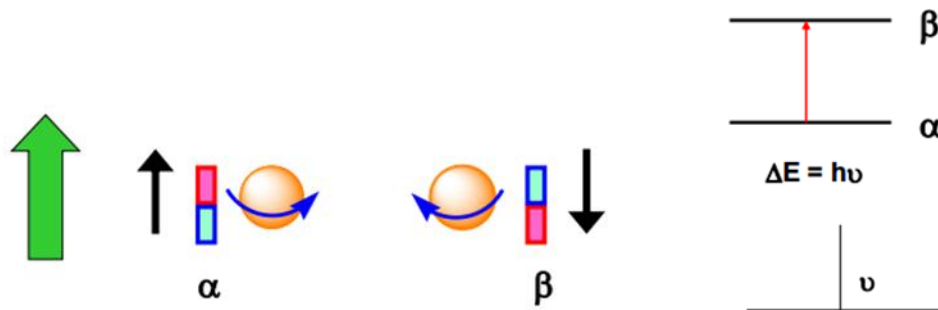


Figura 3. Orientaciones de núcleos de los átomos. (Medarde, s.f., p.3).

Coates (1999) indica que el primer paso para hacer una medición RMN es alinear los núcleos magnéticos con un campo magnético estático, B_0 . Cuando se aplica un momento de torsión a un objeto giratorio, el eje del objeto se mueve perpendicular al momento de torsión en un movimiento llamado precesión. Entonces, cuando B_0 se aplica a un núcleo magnético el núcleo hará precesión alrededor de B_0 . La frecuencia precesional f , llamada la frecuencia de Larmor, está dada por la ecuación que muestra que la frecuencia de Larmor de un núcleo es proporcional a la magnitud del campo magnético estático y a la relación giromagnética del núcleo. Es así como en un campo magnético estático, cada núcleo tiene diferente frecuencia del Larmor por lo cual es posible que eso permita diferenciarlos.

$$f = \frac{\gamma * B_0}{2\pi}$$

La diferencia entre el número de protones alineados paralela y antiparalelamente al campo B_0 forma la magnetización bruta M_0 que provee la señal medida por los dispositivos de resonancia magnética nuclear (Figura 4).

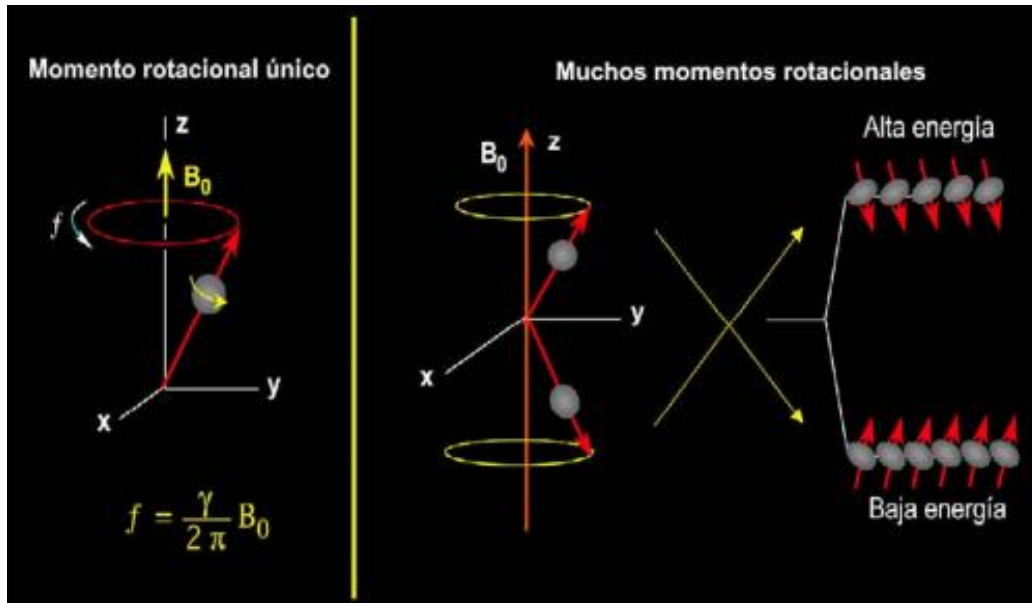


Figura 4. Frecuencia precesional del núcleo de hidrógeno frente a un campo magnético externo (izquierda) y estado energético del núcleo (derecha) (Coates, 1999, p.35)

Cuando los protones están alineados en el campo magnético estático se habla de que están polarizados. La polarización no ocurre inmediatamente sino que más bien crece en una constante de tiempo, que es el tiempo de relajamiento longitudinal, T_1 :

$$M_z = M_o \left(1 - e^{\frac{-t}{T_1}} \right)$$

t = el tiempo durante el que los protones están expuestos al campo B_o .

$M_z(t)$ = la magnitud de la magnetización al tiempo t , cuando se toma la dirección de B_o a lo largo del eje z .

M_o = la magnetización final y máxima en un campo magnético dado. (Figura 5).

T1 es el tiempo en el que la magnetización alcanza 63% de su valor final, y tres veces T1, es el tiempo en el que se logra el 95% de la polarización.

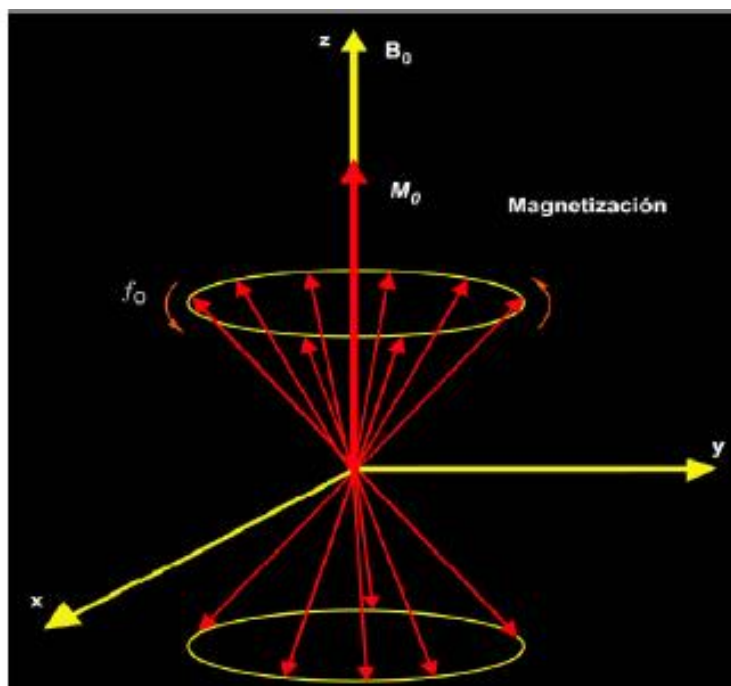


Figura 5. Magnetización neta de los núcleos de hidrógeno frente a un campo magnético externo (Coates, 1999, p.36)

El segundo paso en el ciclo de mediciones RMN es el de inclinar la magnetización desde la dirección longitudinal hasta un plano transversal. Esta inclinación se logra aplicando un campo magnético oscilatorio (B1) de 90°, perpendicular a B0, en el campo magnético estático.

Cuando un protón que está en el estado de baja energía absorbe energía provista por B1 puede saltar al estado de alta energía. La aplicación de B1 hace también que los

protones giren entre sí. Este cambio en el estado energético causado por B_1 se llama resonancia magnética nuclear (Figura 6).

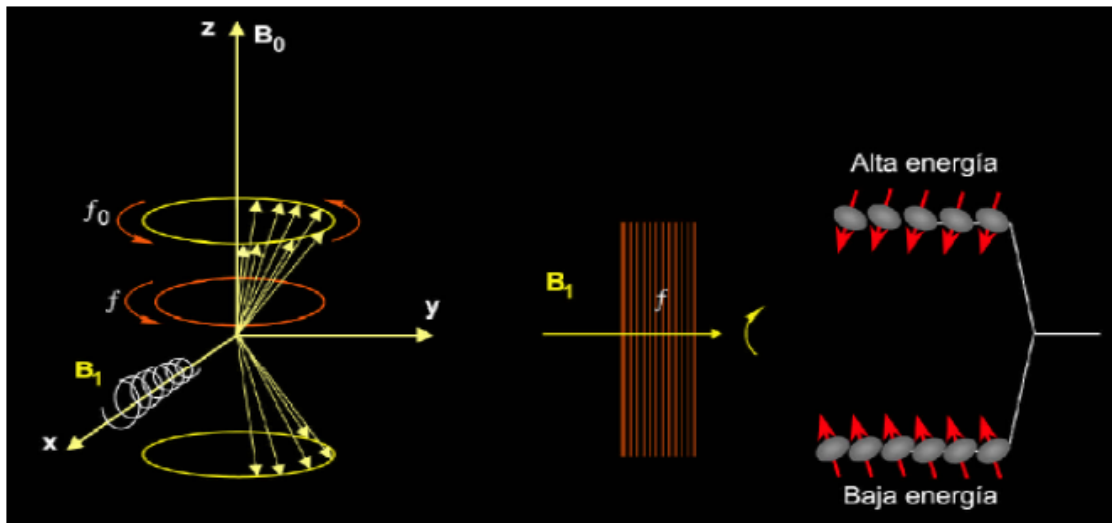


Figura 6. Fenómeno de resonancia magnética nuclear (Coates, 1999, p.35)

Cuando el campo B_1 se apaga, la población de protones comienza a desfasarse, y la magnetización neta disminuye. Es ahí cuando una bobina receptora que mide la magnetización en la dirección transversal detectará una señal de decaimiento de inducción libre (FID). La constante de tiempo del FID (T_2) es muy corta, unas pocas decenas de microsegundos (Figura 7).

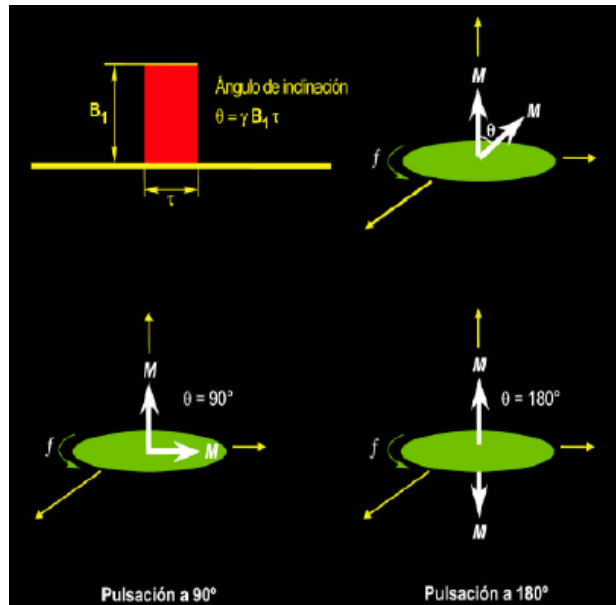


Figura 7. Angulo de inclinación después de la magnetización (Coates, 1999, p.38)

6.1.3 Técnicas quimiométricas.

La quimiometría se desarrolló por investigaciones realizadas por químicos analíticos finalizando la década de los 60 que buscaban dar una opción para modelar sistemas químicos mediante el análisis, clasificación y calibración multivariable de esos datos (Ballesteros, 2010). Mediante su aplicación se pueden resolver varios tipos de objetivos como el filtrado de datos experimentales para mejorar la calidad, clasificación de nuevas muestras y relacionar una señal analítica con alguna propiedad de la muestra (Peguero, 2010).

Regresión lineal múltiple. Rodríguez y Mora (2001) consideran que este tipo de análisis permite establecer la relación que se produce entre una variable dependiente (Y) y un conjunto de variables independientes (X1, X2,... XK).

La ecuación para este tipo de análisis es:

$$Y = a + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + e$$

En donde:

Y: la variable a predecir;

a, b₁x₁, b₂x₂... b_nx_n: son parámetros desconocidos a estimar;

e: es el error que cometemos en la predicción de los parámetros.

Esta ecuación se construye seleccionando una a una las variables que mejor expliquen la variable dependiente. Para ello se debe seleccionar la variable que cumple los requisitos de entrada, posteriormente verificar que cumple con los criterios de salida y se valora el ajuste de los datos al modelo de regresión lineal.

Regresión de Mínimos cuadrados parciales. Rodríguez (2015) considera que esta técnica combina las características del análisis de componentes principales y la regresión múltiple que permite reducir los predictores a un conjunto más pequeño de componentes no correlacionados y realiza una regresión de mínimos cuadrados con estos componentes.

La regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS por sus siglas en inglés partial least squares) se puede utilizar en problemas donde la matriz X tiene más columnas que filas. La ecuación utilizada es:

$$\min(e) = \min\|Y - XB\|^2$$

Si se presenta una sola variable respuesta recibe el nombre de PLS1, si hay más de una variable respuesta se llama PLS2.

6.2 Estado del arte

En la presente monografía se realiza una recopilación de las investigaciones hechas en los últimos diez años, a nivel nacional e internacional, referente a los temas de aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear de baja y alta resolución (RMN 1H y RMN 13C, respectivamente) para el análisis de crudos pesados y fondos de vacío, así como de la aplicación de la Quimiometría para el análisis de la información obtenida por técnicas espectroscópicas. A continuación, se presenta de forma resumida, el trabajo de numerosos investigadores, cada publicación en orden cronológico desde las más recientes.

Duarte *et al.* (2017) presentan un análisis de las curvas de temperatura de destilación de muestras de crudos provenientes de Brasil a través de la técnica de

resonancia magnética nuclear de ^1H junto con la regresión de mínimos cuadrados parciales. Inicialmente se adquirieron los espectros de RMN de ^1H y las temperaturas de destilación de las muestras, posteriormente con los datos se construyeron los modelos de regresión de mínimos cuadrados parciales para predecir la temperatura de destilación (DT) de 5 a 90% de los productos; se monitorearon los coeficientes de determinación múltiple (R^2) y errores cuadráticos medios (RMSEs) a lo largo del rango estudiado. Los resultados obtenidos muestran, a través del error cuadrático medio de la predicción (%RMSEP), un comportamiento decreciente a lo largo del rango estudiado. Se concluyó que la metodología desarrollada puede aplicarse con éxito a muestras de petróleo bruto brasileñas y similares para determinar la temperatura de destilación de 5 a 90%.

Duarte et al. (2016) estudian la determinación de algunas propiedades fisicoquímicas en petróleo crudo brasileño, como la gravedad API (American Petroleum Institute), el residuo de carbono (sus siglas en inglés CR), la temperatura de aspecto de la cera (sus siglas en inglés WAT) y el nitrógeno orgánico básico (sus siglas en inglés BON), mediante la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H asociada al análisis quimiométrico. Para ello se analizaron 106 muestras de crudos brasileños con rangos de API de 54 a 11.4. Se presentan los resultados de las pruebas analíticas de las propiedades fisicoquímicas, realizadas mediante métodos estándar y los espectros de RMN de ^1H . Los espectros obtenidos de RMN de ^1H son similares cualitativamente al hacer el análisis de las señales.

Los modelos de predicción fueron construidos usando el algoritmo de Kennard y Stone, usando el 70% de los datos para calibración y el 30% de los datos para predicción. Los resultados se obtuvieron con un nivel de confianza del 95%. Esta metodología presenta como ventajas el uso de poca cantidad de muestra y la posibilidad de predecir cuatro propiedades con un solo espectro RMN de ^1H . Se concluye que los resultados obtenidos pueden ser usados para muestras con características similares al petróleo brasileño.

Filgueiras et al. (2016) proponen en esta investigación un estudio para la determinación de los contenidos de ácidos grasos saturados, aromáticos y polares en muestras de crudos, mediante la técnica de resonancia magnética nuclear RMN de ^{13}C junto con regresión vectorial de soporte. Los modelos desarrollados presentaron errores de muestra de predicción del 4,4% (p/p) para los saturados, del 4,3% (p/p) para los compuestos aromáticos (p/p) y del 3,7% (p/p) para los polares. Los resultados se consideran aceptables para la industria petrolera ya que el error obtenido es del 5% (p/p), el cual es el valor máximo de variación permitido en el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos).

Barbosa, Sad, Morgan, Figueieras y Castro (2016) exponen la aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear de bajo campo como una alternativa para predecir el número ácido total y el contenido de azufre en muestras de petróleo provenientes de Brasil en asociación con la regresión lineal múltiple (RLM). De cada

propiedad se construyó un modelo de calibración por la regresión lineal múltiple con el método de mínimos cuadrados. La significación de los modelos de coeficientes se evaluó mediante la prueba de t-student con un nivel de confianza del 95%. Este estudio demostró por primera vez el potencial de la resonancia magnética nuclear de bajo campo (siglas en inglés LF-NMR) como una alternativa a la titulación potenciométrica y la espectrometría de fluorescencia de rayos X.

Parlov *et al.* (2015) presentan una investigación de la aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) y Quimiometría para el análisis de residuos de vacío y gasóleos de vacío a partir de crudos de diferentes orígenes. Con los datos obtenidos de estos espectros de RMN se determinaron los grupos funcionales característicos en residuos de vacío y gasóleos de vacío, las regiones espectrales en las que resuenan sus protones y las regiones integradas de interés. El análisis numérico se realizó utilizando la herramienta de análisis de componentes principales (en español ACP, en inglés, *PCA*). Se construyeron modelos de regresión de componentes principales utilizando áreas de señales de resonancia que comprenden 11 compartimientos de frecuencia de los espectros de RMN de ^1H . Los resultados obtenidos han demostrado que las técnicas de RMN en combinación con quimiometría son muy útiles para analizar residuos de vacío y gasóleos de vacío.

Zheng, Zhu y Zhang (2015) presentan la caracterización de asfaltenos, extraídos de muestras de crudos, mediante la técnica de resonancia magnética nuclear ^{13}C y el

incremento sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT). Los datos estructurales moleculares de los asfaltenos se determinaron usando un espectro de RMN de ^{13}C líquido en combinación con DEPT. La distribución del peso molecular de los asfaltenos se midió usando un espectrómetro de masas MALDI-TOF (Se denomina MALDI por sus siglas en inglés *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization* (desorción/ionización láser asistida por matriz) y TOF por el detector de iones que se acopla al MALDI y cuyo nombre procede también de sus siglas en inglés *Time-Of-Flight*). Los resultados señalan que la estructura molecular representativa de los asfaltenos contiene predominantemente sólo un núcleo de PAH (hidrocarburo aromático policíclico (HAP o *PAH*, por sus siglas en inglés)) de 6 anillos con un peso molecular medio alrededor de 800 Dalton (símbolo Da). Se concluye que la técnica de resonancia magnética nuclear ^{13}C es una herramienta potente y útil para caracterizar y predecir las estructuras moleculares de asfaltenos.

Da Silva, Neto, Lacerda, Ribeiro y Cabral. (2014) presentan un estudio sobre la agregación de asfaltenos mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. Los experimentos de se utilizaron para estudiar la relación entre el tipo estructural (archipiélago o continente) y las propiedades de agregación de tres asfaltenos diferentes (asph_A, asph_B y asph_C). Se aplicó espectroscopia de RMN de difusión ordenada (DOSY) para investigar los coeficientes de difusión, los resultados de esta técnica muestran la presencia de tres agregados, con tres diferentes coeficientes de difusión, llamados nanoagregados, microagregados y macroagregados y se observan distintos

comportamientos para los tres asfaltenos en función de su composición química, que resultan en dos estados de agregación, llamados nanoagregado y macroagregado. Se encontró que el contenido de asfaltenos aumenta con la disminución de API del aceite de origen. Se consideran dos estructuras diferentes para los asfaltenos, una en la que los anillos aromáticos están condensados y otra, que presenta cadenas laterales llamados tipo continental asfaltenos. El segundo tipo estructural está dado por un número reducido de anillos condensados que están vinculados entre sí mediante cadenas de carbono, por lo general contiene puentes de éter y tioéter.

Molina, Angulo, Dueñez y Guzmán (2014) presentan un análisis quimiométrico de los espectros de resonancia magnética nuclear de muestras de crudos colombianos, mediante mínimos cuadrados parciales (sus siglas en inglés PLS), correlaciones lineales múltiples entre los parámetros de estabilidad de Heithaus (Po) y los índices de inestabilidad coloidal (CII). Los espectros de RMN obtenidos se dividieron en doce regiones de cambio químico y estas regiones fueron seleccionadas de diferentes autores que publicaron anteriormente. Del conjunto de crudos utilizados en este estudio, se observó que los crudos con baja tendencia a precipitar asfaltenos son aquellos con alto contenido aromático y bajo contenido de parafinas debido a que presentan un índice de inestabilidad coloidal (CII) muy bajo y un poder peptizante muy elevado para asfaltenos (Po).

Muhammad y Vasconcellos (2014) exponen una investigación titulada “Espectroscopia RMN de ^1H de bajo campo para predecir la viscosidad y la gravedad API de crudos de Brasil – un estudio comparativo”, en el cual se realiza una correlación entre los datos de RMN de ^1H mediante el análisis de componentes principales para desarrollar modelos de regresión de mínimos cuadrados parciales (o sus siglas en inglés Partial Least Squares, PLSR). Los modelos mostraron una buena correlación lineal global entre los valores medidos y los valores predichos para todos los modelos.

Morgan, Barbosa y Lacerda (2014) realizan una evaluación de las propiedades fisicoquímicas de muestras de crudo mediante RMN de bajo campo. Se proponen el desarrollo de modelos de viscosidad y gravedad API utilizando los datos de relajación transversal (T_2) y el índice relativo de hidrógeno (RHI) del petróleo. Luego de realizados los análisis postularon algunos modelos que mostraron un buen grado de fiabilidad para las muestras analizadas, dando un valor de coeficiente de determinación (R^2) cercano a 1 para muestras con una viscosidad que varió de 23,75 a 1801,09 milipascal segundo (mPa-s) y una gravedad API de 16,8 a 30,6. La validación se realizó comparando los valores de API y viscosidad con los obtenidos por la American Society for Testing and Materials (ASTM) 7042-04. También los autores proponen una forma de clasificar el petróleo a través de T_2 y RHI con la posibilidad de estimar simultáneamente las propiedades fisicoquímicas antes mencionadas sobre la base de una única medición rápida y fiable.

Poveda, Molina y Pantoja (2014) exponen una investigación titulada “Caracterización estructural por RMN de ^1H y ^{13}C de asfáltenos de residuos de vacío modificados por ruptura térmica”. El objetivo de esta investigación fue identificar el uso de la técnica de RMN de ^1H y ^{13}C en la caracterización química de muestras de crudos, específicamente de asfáltenos de residuos de vacío de una mezcla de crudos colombianos las cuales se sometieron a ruptura térmica en diferentes temperaturas (673, 693 y 713 K) y tiempos de reacción (10, 20 y 30 minutos). Los resultados sugieren que no sólo los compuestos aromáticos están presentes en la muestra, también se encuentran cadenas parafínicas; encontrando que la relación C/H disminuye. Como conclusión se encuentra que los desplazamientos químicos observados pueden atribuirse a algunos reordenamientos estructurales en la subestructura aromática.

Borges, Del Carpio, Urbina y Ortega (2014) realizan una investigación para la caracterización morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de muestras de crudos venezolanos a través de microscopía electrónica de barrido. También se hizo la caracterización espectroscópica mediante absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C para los asfaltenos y las resinas Boscán. La evaluación del efecto de agente precipitante se hizo empleando n-pentano y n-heptano como solventes alifáticos, encontrándose que al disminuir la masa molecular del agente precipitante se incrementa el grado de porosidad de los asfaltenos una vez realizadas las respectivas extracciones Soxhlet para eliminar las resinas adsorbidas y ocluidas en el asfalteno; mientras que los asfaltenos precipitados con n-heptano, presentaron estructuras morfológicas similares, en

donde su diferencia solamente puede atribuirse a la composición del crudo, así como el origen y procesos geoquímicos involucrados en la formación de petróleo. La caracterización espectroscópica realizada para los asfaltenos y las resinas Boscán precipitadas con n-heptano demostraron el elevado contenido de anillos aromáticos, de cadenas alifáticas lineales y ramificadas presentes en su estructura.

Fergoug y Bouhadda (2014) proponen en esta investigación, determinar la estructura aromática de los asfaltenos a partir del análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , derivadas del yacimiento argelino Hassi Messaoud. Al acoplar los análisis aromáticos y alifáticos conocidos con la evaluación de la abundancia de carbono alfa, se encontró que el asfalteno de este campo contenía aproximadamente siete anillos aromáticos condensados unidos con cadenas alifáticas cortas de 4-6 carbonos. El análisis espectral también sugiere que los fragmentos aromáticos contienen un promedio de una cadena alifática colgante por hexágono.

Yunxia, Xiaoli, Yupeng y Songbai (2014) estudian los factores que influyen en la repetibilidad de las mediciones de RMN de ^1H en muestras de crudos. Los factores que influyen en la repetibilidad de las mediciones incluyen el contenido de metal, el contenido de cera, la temperatura de precalentamiento, etc. El precalentamiento influyó mucho en la viscosidad de la muestra y por tanto la resolución del análisis espectral. La repetibilidad de las mediciones espectrales fue influenciada por el contenido de metal y cera de las muestras de aceite. Estos factores han evidenciado por qué los dispositivos de

precalentamiento y la unidad de filtro son necesarios cuando se utiliza un sistema de RMN de campo bajo en el proceso de análisis de este tipo de muestras.

Mondal, Kumar, Bansal y Patel (2014) proponen la utilización de la técnica de resonancia magnética nuclear de ^1H para la estimación del contenido de hidrógeno en productos del petróleo. El método determina la relación hidrógeno oxígeno (H/C) y oxígeno carbono (O/C) del combustible mezclado con etanol en una muestra dada y puede ser utilizado para diversos productos derivados del petróleo como la nafta, el queroseno, los gasóleos de vacío y los residuos, así como para la gasolina reformulada y el oxi-diesel. El método basado en RMN de ^1H también es aplicable a fracciones de bajo punto de ebullición y compuestos que contienen un contenido de hidrógeno muy bajo. Se encontró que el método de resonancia magnética nuclear determina valores de hidrógeno cerca de sus valores teóricos. También se determinó que el método desarrollado puede usarse directamente para estimar el contenido de etanol/oxígeno en gasolina mezclada o oxi-diesel.

Barbosa et al. (2013) hacen un estudio de la aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear de ^1H junto con la quimiometría para la clasificación de 48 muestras de petróleo de nuevos yacimientos de petróleo offshore en Brasil. Se usaron las técnicas quimiométricas de análisis de componentes principales (siglas en inglés PCA), análisis discriminante lineal (siglas en inglés LDA) y análisis de agrupamiento jerárquico (siglas en inglés HCA). Los resultados del primer componente principal (PC1) frente al

segundo componente principal (PC2) representan el 97,2%, valor considerado satisfactorio para explicar la variabilidad de muestras en campos y reservorios con HCA y LDA. El presente estudio demostró que el tiempo de relajación transversal obtenido de la resonancia magnética nuclear de bajo campo (LF-NMR) puede predecir la viscosidad cinemática en el rango de 21-1892 mm² s⁻¹ y la gravedad API entre 17° y 29,4°, permitiendo clasificar las muestras estudiadas.

Borges, Del Carpio, Urbina y Ortega (2013), en esta investigación se hizo un análisis morfológico y espectroscópico de unas muestras de asfaltenos. Estas muestras se obtuvieron de diferentes clases de crudos. Las técnicas que se usan son microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de absorción infrarroja con transformada de Fourier (siglas en inglés FT-IR), resonancia magnética de protones (RMN de ¹H) y de carbono 13 (RMN de ¹³C). Los resultados de morfología de microscopia electrónica de barrido presentan estructuras diferentes de acuerdo al solvente que se use para extraer el asfálteno, siendo algunas compactas y otras más porosas. La caracterización espectroscópica muestra que las fracciones de resinas son cadenas alifáticas lineales; mientras que los asfaltenos son anillos aromáticos policíclicos.

Barbosa et al. (2013) exponen el uso de la técnica de resonancia magnética nuclear de bajo campo para el análisis de muestras de fracciones de petróleo con API que oscilan entre 21,7 y 32,7; buscando hacer una correlación con propiedades como viscosidad, densidad, índice de refracción y número ácido total (siglas en inglés TAN).

Las correlaciones se hacen con los valores medios del tiempo de relajación transversal $1H$ en el intervalo entre 25 Y 675 ms. La comparación de los datos de resonancia magnética nuclear de bajo campo (siglas en inglés LF-RMN) con los resultados obtenidos usando métodos ASTM estándar mostró que hay correlaciones claras entre los valores medios del tiempo de relajación transversal (T2LM) de protones en los hidrocarburos y los valores de los parámetros físico-químicos medidos para las fracciones como viscosidad, número de ácido total, índice de refracción y gravedad API.

Avella, Gómez y Fierro (2012) presentan una investigación en donde propusieron una determinación rápida y precisa del contenido de hidrógeno en mezclas de hidrocarburos por RMN de $1H$, justificada en la importancia que representa para la industria de la refinación del petróleo la determinación del contenido de hidrógeno. Inicialmente se hace una exposición de los métodos encontrados para hacer esta determinación los cuales se basan en Normas ASTM (American Society for Testing and Materials). Usando experimentos distintos se prueba el efecto de operar con dos formas conocidas de cuantificación para el contenido de hidrógeno, obteniendo resultados mediante el uso de ecuaciones propuestas por los mismos autores en una investigación realizada en el año 2010. Se concluye que la determinación de hidrógeno total, aromático o alifático, por integración de señales con patrones de cuantificación internos permite obtener desviaciones pequeñas en relación con el valor esperado.

Silva et al. (2012) presentan una investigación cuyo objetivo fue realizar el estudio de mezclas bifásicas petróleo-agua por medio de la técnica de RMN de bajo campo. Las muestras se prepararon en mezclas bifásicas y se realizaron las mediciones de distribución T2 de resonancia magnética nuclear. De este estudio se concluye que la cuantificación de petróleo crudo y agua en mezclas bifásicas es una tarea relativamente simple cuando los comportamientos de relajación de los fluidos son muy distintos; también se concluye que la utilización de los métodos multivariados es acertada para analizar los datos de resonancia magnética nuclear de bajo campo.

Poveda y Molina (2012) exponen una investigación titulada “Parámetros moleculares promedio de los crudos pesados y sus fracciones usando espectroscopia de RMN”. Su objetivo fue proponer un nuevo procedimiento para obtener un conjunto completo de parámetros moleculares promedio (siglas en inglés AMPs), de crudos pesados y sus fracciones. Se expone una definición de la nomenclatura para la identificación de grupos estructurales, seguida del desarrollo del esquema para obtener los AMP. A partir de los resultados de los análisis elementales y del peso molecular promedio, se calcula el contenido por número medio de átomos usando el procedimiento estándar desarrollado para calcular la fórmula química mínima. Este nuevo procedimiento permite el cálculo de los AMPs a partir de datos analíticos, incluyendo el peso molecular promedio, los resultados de los análisis elementales y los datos de espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C . Estos parámetros proporcionan información

estructural detallada que ayuda a la elucidación de las estructuras moleculares de los sistemas aromáticos altamente condensados.

Avella y Fierro (2010) investigaron la consistencia de los intervalos de integración unificados en las técnicas de RMN de ^1H y RMN de ^{13}C que son usados en la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones; ya que en las revisiones bibliográficas encontraron algunas diferencias al respecto. En este estudio se considera importante que la integral que se determine en los espectros de resonancia magnética nuclear resulte de intervalos de desplazamiento bien definidos, cuyos límites sean únicos y reconocidos por todos los autores. Se realiza un análisis estadístico a los límites de intervalos de integración ya publicados, resultando 33 intervalos de integración para RMN de ^1H , y 43 intervalos para RMN de ^{13}C , con lo cual se plantearon 76 ecuaciones que se expresan como un balance de valores de integral particular para un número mayor de asignaciones. Otro aporte importante es un factor que permite convertir la integral de señales en el espectro RMN de ^1H a valores de integral de señales en el espectro RMN de ^{13}C , de una misma muestra.

Nielsen, Dittmer, Malmendal y Nielsen (2008), realizaron un análisis cuantitativo de los constituyentes del petróleo pesado, mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y estudio de datos multivariados. Se construyó un modelo refinado de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) que contiene seis componentes PLS significativos que describen el 92% de la variación espectral. Con el análisis se obtuvo

buenos modelos de predicción para un gran número de parámetros, incluyendo el índice de aromaticidad calculado, la densidad, los valores caloríficos brutos y netos, y los contenidos de agua y azufre, así como los residuos de micro-carbono. Al finalizar la investigación se demuestra que la combinación de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) estándar y análisis de datos multivariados puede emplearse para la extracción rápida y precisa de parámetros relacionados con las propiedades físicas y químicas de suspensiones complejas.

Byran, Kantzas y Mai (2008), justificados en la necesidad actual de trabajar con crudos de alta viscosidad y bitumen, presentaron un estudio en el cual proponen el uso de la tecnología de RMN de bajo campo para caracterizar estos reservorios. Consideran, de acuerdo a investigaciones previas, que con una sola medición de RMN se puede obtener información respecto a la viscosidad, el contenido del fluido y la naturaleza de la arcilla. En esta investigación se presentan datos de la herramienta de RMN de varios campos en Alberta, Canadá; como por ejemplo espectros RMN en donde se compara el contenido de agua en la arena y agua en la arcilla y espectros RMN de arena con aceite comparado con el bulk de arena original. Los investigadores concluyen que la herramienta de RMN permite obtener información muy importante del reservorio, ya que, al conocer el valor de la amplitud de relajación relativa, es posible predecir un modelo la viscosidad de la muestra de crudo.

7. Metodología

La resonancia magnética nuclear ha sido abordada por diferentes autores, siendo aplicada en el estudio de diversos tipos de analitos. Al consultar la producción científica indexada bajo el descriptor RMN en bases de datos como: Scopus, ACS publications y Scielo se observa que el número de documentos (artículos y tesis) publicados se encuentra alrededor de 900. Esta gran cantidad de información requiere que el investigador interesado en la aplicación de RMN (^1H y/o ^{13}C) sola o en conjunto con quimiometría (específicamente MLR y/o PLS) para caracterizar fisicoquímicamente crudos pesados y fondos de vacío invierta parte de su trabajo en definir cuál de estas investigaciones son relevantes para su investigación.

La metodología que se propone para cumplir con los objetivos de este trabajo comienza con la recopilación de las referencias bibliográficas usando buscadores de investigaciones científicas y bases de datos de universidades y siguiendo criterios de búsqueda que se explican en el numeral correspondiente; posteriormente se hace la revisión y selección de los documentos de acuerdo a: tipo de analito (crudo pesado y/o fondo de vacío), la técnica RMN (^1H y/o ^{13}C), la técnica quimiométrica usada (específicamente MLR y/o PLS); a continuación se hace el procesamiento a través de la lectura de los documentos y la elaboración de resúmenes; y finalmente se cuantifican de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo, mediante la exposición en tablas y gráficas.

A continuación se presenta un esquema en donde se explica la metodología desarrollada (Figura 8).

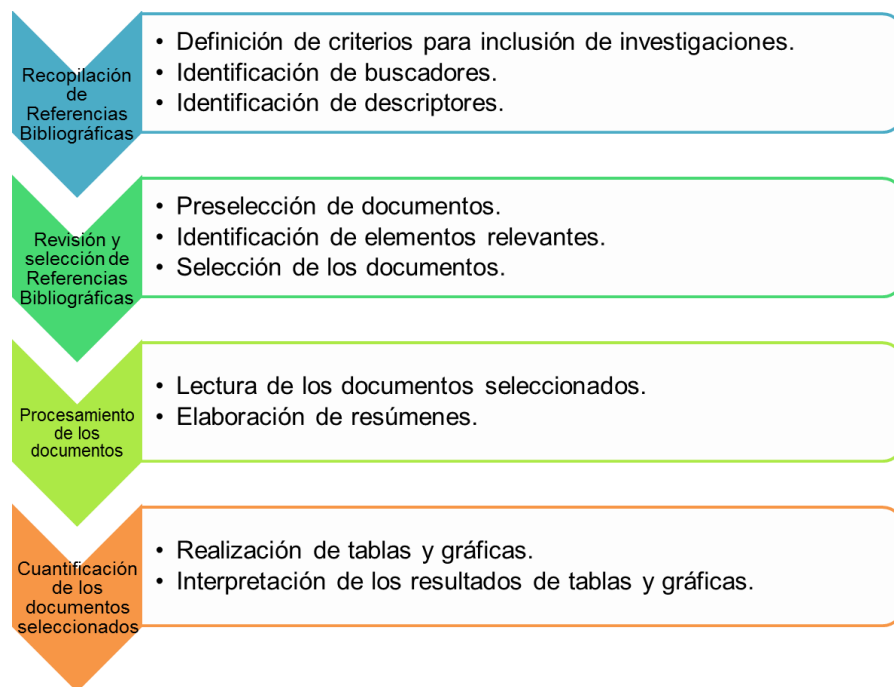


Figura 8. Metodología del trabajo (Autor)

7.1 Recopilación de las referencias bibliográficas

Para comenzar este proceso se definieron los criterios para la inclusión de las producciones científicas, se identificaron los buscadores y las palabras claves a utilizar.

Criterios para la inclusión de investigaciones

Los criterios que se usaron para seleccionar las referencias bibliográficas fueron:

1. Producción científica en donde se aplique Resonancia Magnética Nuclear de bajo o alto campo para caracterizar fisicoquímicamente crudos pesados y fondos de

vacío, solas o con el uso de Quimiometría, específicamente regresión lineal múltiple y regresión de mínimos cuadrados parciales.

2. Estudios publicados como tesis o en revistas indexadas entre los años 2007 al 2017.

3. Artículos científicos publicados por revistas indexadas indiferente del idioma original.

Identificación de buscadores

Para elaborar la revisión se consultaron los buscadores Scielo, Scopus, Redalyc, Dialnet, ACS Publicatios, Base de datos de la Universidad Industrial de Santander y Base de datos de la Universidad Nacional Abierta y a Distancia.

Identificación de palabras claves o descriptores

Se utilizaron los siguientes descriptores:

Resonancia magnética nuclear (RMN) + petróleo.

Resonancia magnética nuclear de bajo campo (RMN 1H) + crudos pesados.

Resonancia magnética nuclear de bajo campo (RMN 1H) + fondos de vacío.

Resonancia magnética nuclear de alto campo (RMN 13C) + crudos pesados.

Resonancia magnética nuclear de alto campo (RMN 13C) + fondos de vacío.

Resonancia magnética nuclear de bajo campo (RMN 1H) + crudos pesados + MLR.

Resonancia magnética nuclear de bajo campo (RMN 1H) + crudos pesados + PLS.

Resonancia magnética nuclear de bajo campo (RMN 1H) + fondos de vacío + MLR.

Resonancia magnética nuclear de bajo campo (RMN 1H) + fondos de vacío + PLS.

Resonancia magnética nuclear de alto campo (RMN 13C) + crudos pesados + MLR.

Resonancia magnética nuclear de alto campo (RMN 13C) + crudos pesados + PLS.

Resonancia magnética nuclear de alto campo (RMN 13C) + fondos de vacío + MLR.

Resonancia magnética nuclear de alto campo (RMN 13C) + fondos de vacío + PLS.

7.2 Revisión y selección de las referencias bibliográficas

La revisión de las investigaciones se realizó leyendo el resumen y la metodología. Primero se identificaron elementos relevantes en cada documento, como son: título, palabras claves, año de publicación; y por último, la información vinculada con el objetivo general de este trabajo, tales como: objetivo, analitos, propiedades fisicoquímicas evaluadas, técnica de RMN y quimiometría utilizada. Como resultado se seleccionaron 29 publicaciones.

7.3 Procesamiento de los documentos

La información de los 29 documentos fue procesada leyéndola completamente y extrayendo los aspectos relevantes de cada uno de ellos, tales como: las propiedades fisicoquímicas estudiadas, los respectivos protocolos y los resultados obtenidos. Con estos datos se generaron resúmenes de cada uno de los documentos científicos.

Con el propósito de organizar los documentos, la información de las 29 publicaciones seleccionadas se clasificó en dos grupos: a) Documentos publicados de la aplicación de RMN de bajo y alto campo en el estudio de crudos pesados y fondos de

vacío, b) Documentos publicados de la aplicación de RMN de bajo y alto campo en conjunto con el análisis quimiométrico, específicamente con regresión lineal múltiple y regresión de mínimos cuadrados parciales, en el estudio de crudos pesados y fondos de vacío.

7.4 Cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo.

Para exponer los avances de las investigaciones seleccionadas, se presentan consolidadas en tablas y gráficas las caracterizaciones fisicoquímicas de interés. Adicionalmente se recopilan las preferencias de los investigadores respecto a: tipo de analito (crudo pesado y/o fondo de vacío), técnica RMN usada (^1H y/o ^{13}C), técnica RMN usada sola y/o en conjunto con quimiometría (MLR y/o PLS), técnica quimiométrica usada (MLR y/o PLS).

8. Resultados

8.1 Recopilación de las referencias bibliográficas

Al finalizar la recopilación se seleccionaron 80 documentos que abordaban en sus contenidos los temas de los descriptores, y se completó la búsqueda con la lectura y rastreo de la bibliografía referenciada en los documentos seleccionados, contando con 7 artículos más.

8.2 Revisión y selección de las referencias bibliográficas

Al finalizar la revisión de los documentos de acuerdo a los elementos expuestos en la metodología se seleccionaron 29 publicaciones. En la siguiente tabla 1 y figura 9 se presentan la distribución de los documentos consultados, seleccionados y descartados. Y en la tabla 2 y la figura 10 se presentan la distribución de los temas relevantes en los documentos seleccionados.

Tabla 1

Distribución de los documentos consultados

Característica	Número de documentos
Documentos seleccionados Criterio de inclusión: RMN (1H y/o 13C) sola o en conjunto con quimiometría (MLR y/o PLS) para caracterizar crudos pesados y fondos de vacío	29
Documentos descartados Criterio de exclusión: Año de publicación, tipo de analito.	58
Documentos consultados Criterio de inclusión: RMN en petróleo en conjunto con Quimiometría	87

Fuente: Autor

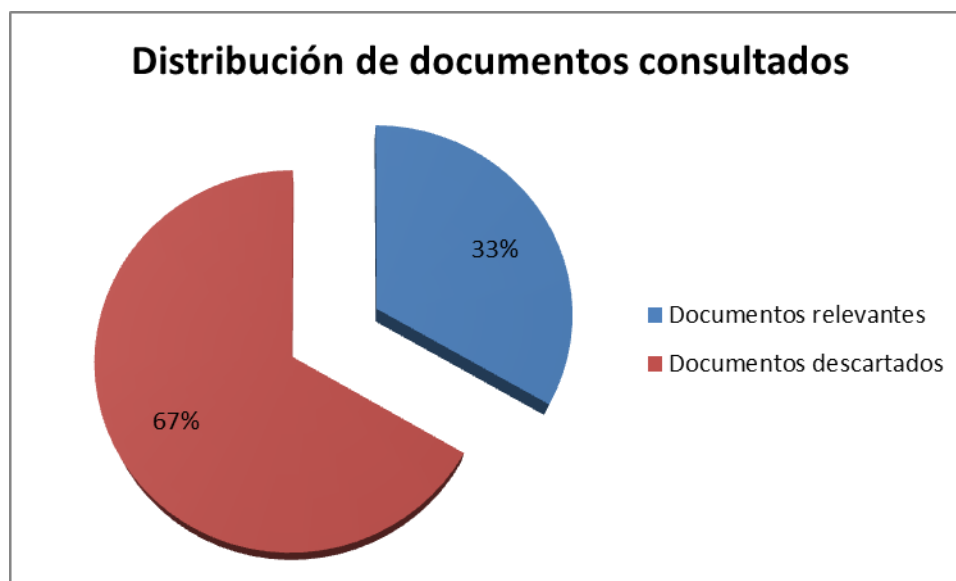


Figura 9. Distribución de los documentos consultados (Autor)

Tabla 2

Distribución de los temas relevantes en los documentos seleccionados

Tema Relevante	Cantidad de documentos
RMN en crudo pesado	6
RMN en fondos de vacío	10
RMN en crudo pesado y fondos de vacío	3
RMN en crudo pesado junto con MLR	1
RMN en crudo pesado junto con PLS	7
RMN en crudo pesado junto con MLR y PLS	1
RMN en crudo pesado y fondos de vacío junto con MLR y PLS	1

Fuente: Autor

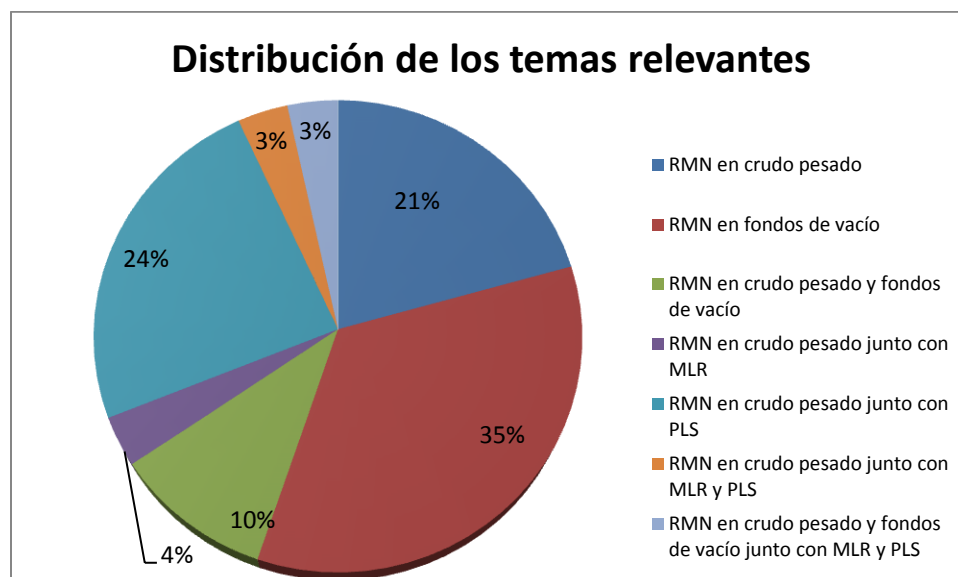


Figura 10. Distribución de los temas relevantes en los documentos seleccionados (Autor)

8.3 Procesamiento de los documentos

Con el propósito de presentar los avances de las aplicaciones de la técnica RMN sola o en conjunto con quimiometría, una vez se realizó la lectura completa de cada uno de los documentos se identificaron los aspectos de interés como: analito, técnica de análisis, propiedades fisicoquímicas caracterizadas y resultados. En la Tabla 3 se presentan consolidados estos aspectos, organizados en orden decreciente por fecha de publicación. Adicionalmente se encuentra posteriormente un resumen de cada uno de estos documentos los cuales se presentan clasificados en dos grupos que corresponden a:

a) Documentos publicados de la aplicación de RMN de bajo y alto campo en el estudio de crudos pesados y fondos de vacío, b) Documentos publicados de la aplicación de RMN de bajo y alto campo en conjunto con el análisis quimiométrico, específicamente con regresión lineal múltiple y regresión de mínimos cuadrados parciales, en el estudio de crudos pesados y fondos de vacío.

Tabla 3

Resumen de los aspectos relevantes en los documentos seleccionados

Nombre del documento	Aspectos relevantes
Duarte <i>et al.</i> (2017). Study of Distillation Temperature Curves from Brazilian Crude Oil by ¹ H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Association with Partial Least Squares Regression.	Analito: Crudo pesado Técnica de análisis: RMN 1H y PLS Propiedades fisicoquímicas analizadas: Temperaturas de destilación. Resultados: la metodología propuesta de RMN-PLS presenta resultados exitosos para las muestras de crudo, ya que fue posible pronosticar 18 DTs referidos a su respectivo porcentaje destilado.
Duarte <i>et al.</i> (2016). Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude oil by 1H NMR spectroscopy associated to chemometric approach.	Analito: Crudo pesado Técnica de análisis: RMN 1H y PLS Propiedades fisicoquímicas analizadas: gravedad API, residuo de carbono, temperatura de aparición de la cera y nitrógeno orgánico básico. Resultados: se aplicaron con éxito modelos de resonancia magnética nuclear de bajo campo junto con PLS para las propiedades fisicoquímicas de interés.
Filgueiras <i>et al.</i> (2016). Determination of Saturates, Aromatics, and Polars in Crude Oil by 13C NMR and Support Vector Regression with Variable Selection by Genetic Algorithm.	Analito: Crudo pesado Técnica de análisis: RMN 13C y PLS con algoritmo genético Propiedades fisicoquímicas analizadas: determinación de saturados, aromáticos y compuestos polares. Resultados: Los modelos desarrollados presentaron errores de predicción del 4,4% (p/p) para los saturados, del 4,3% (p/p) para los aromáticos (p/p) y del 3,7% (p/p) para los polares. Estos resultados se consideran aceptables ya que el error obtenido por la metodología estándar es del 5% (p/p).
Barbosa, Sad, Morgan, Figueiras & Castro. (2016). Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs.	Analito: Crudos pesados Técnica de análisis: RMN 1H con MLR Propiedades fisicoquímicas analizadas: ácido total y contenido de azufre en los crudos Resultados: la técnica de resonancia magnética nuclear de bajo campo junto a MLR proporciona un método rápido y no destructivo que permitió determinar el número ácido total y el contenido de azufre de los crudos analizados.
Parlov <i>et al.</i> (2015). NMR and Chemometric Characterization of Vacuum Residues and Vacuum Gas Oils from	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H y 13C, con componentes principales. Propiedades fisicoquímicas analizadas: composición y estructura química. Resultados: Los resultados obtenidos demostraron que las técnicas de RMN (1H y 13C) en combinación con quimiometría son muy útiles para analizar residuos de vacío y gasóleos de vacío ya que permite obtener en más detalles la

Crude Oils of Different Origin.	composición, la estructura y las propiedades de estos sistemas moleculares complejos.
Zheng, Zhu & Zhang. (2015). Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF.	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 13C e Incremento sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT). Propiedades fisicoquímicas analizadas: caracterización de asfaltenos Resultados: el uso de espectro de RMN 13C / DEPT proporcionó una herramienta potente y un método útil para caracterizar y predecir las estructuras moleculares de las muestras de asfaltenos.
Yunxia, Xiaoli, Yupeng & Songbai. (2014). Corresponding Factors Influencing Crude Oils Assay Using Low-field Nuclear Magnetic Resonance.	Analito: crudo pesado Técnica de análisis: RMN 1H y PLS Propiedades fisicoquímicas analizadas: viscosidad, contenido de metales, contenido de ceras. Resultados: se logró tener un modelo robusto de calibración por el algoritmo PLS y se discutieron los principales factores que influyen en las mediciones por medio de la resonancia magnética nuclear de campo bajo (1H).
Molina, Angulo, Dueñez & Guzmán. (2014). Partial Least Squares (PLS) and Multiple Linear Correlations between Heithaus Stability Parameters (Po) and the Colloidal Instability Indices (CII) with the 1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils.	Analito: Crudos pesados Técnica de análisis: RMN 1H, MLR y PLS Propiedades fisicoquímicas analizadas: parámetros de estabilidad de los crudos. Resultados: Se concluyó que a partir de los datos de los espectros de RMN 1H se pudo predecir los parámetros de estabilidad de Heithaus (Po) e índices de inestabilidad coloidal (CII) para una amplia variedad de crudos colombianos usando diferentes métodos de regresión.
Muhammad & Vasconcelos. (2014). ¹ H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils – A comparative study.	Analito: Crudo pesado Técnica de análisis: RMN 1H y PLS Propiedades fisicoquímicas analizadas: Viscosidad y gravedad API Resultados: Los modelos de PLSR de espectroscopia-relajación híbrida tienen mejor precisión que los modelos individuales tanto para la viscosidad como para la gravedad API, demostrando por primera vez un efecto sinérgico entre estas dos respuestas de RMN 1H en el modelado de las propiedades del petróleo crudo.
Fergoug & Bouhadda. (2014). Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from 1H & 13C NMR analysis.	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H y 13C Propiedades fisicoquímicas analizadas: parámetros estructurales de asfaltenos. Resultados: los resultados por este tipo de técnica permitieron identificar para este asfalteno, en promedio, restos aromáticos con 7 ciclos benzoicos con cadenas alifáticas laterales de aproximadamente 4-6 carbonos; lo cual es consistente con los datos obtenidos por otras técnicas analíticas.
Poveda, Molina & Pantoja. (2014). Caracterización estructural por RMN	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H y 13C Propiedades fisicoquímicas analizadas: Caracterización estructural. Resultados: Al finalizar esta investigación se describieron los cambios

1H y 13C de asfáltenos de residuo de vacío modificados por ruptura térmica.	estructurales en asfaltenos al ser sometidos a craqueo térmico de un residuo de vacío, a través de análisis de las áreas integradas en los espectros de RMN de 1H y 13C.
Borges, Del Carpio, Urbina & Ortega. (2014). Caracterización morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de diferentes crudos.	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: microscopía electrónica de barrido, absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear de 1H y 13C Propiedades fisicoquímicas analizadas: morfología de los asfaltenos. Resultados: Se presentan los resultados de cada una de las caracterizaciones.
Da Silva, Neto, Lacerda, Ribeiro y Cabral. (2014). Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy.	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H y 13C, RMN de difusión ordenada (sus siglas en inglés DOSY) Propiedades fisicoquímicas analizadas: Asfaltenos, su tipo de estructura (archipiélago continental o) y las propiedades de agregación. Resultados: los espectros de RMN de 1H y de 13C aportan parámetros moleculares importantes que permitieron crear relaciones entre los modelos estructurales de los asfaltenos. Los experimentos de RMN DOSY proporcionaron información sobre el tipo de interacción entre los grupos relacionados con su composición.
Morgan, Barbosa, Lacerda & Ribeiro (2014). Evaluation of the Physicochemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR.	Analito: crudo pesado Técnica de análisis: RMN 1H Propiedades fisicoquímicas analizadas: viscosidad y la gravedad API Resultados: Modelo con un grado de confiabilidad del 96%
Mondal, Kumar, Bansal & Patel (2014). A 1H NMR method for the estimation of hydrogen content for all petroleum products.	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H Propiedades fisicoquímicas analizadas: Contenido de hidrógeno Resultados: se ha desarrollado un método espectroscópico simple y altamente confiable para la estimación del contenido de hidrógeno en todos los productos derivados del petróleo
Barbosa, Sad, Morgan, Santos & Castro (2013). Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and Classification of Brazilian Petroleum.	Analito: crudo pesado Técnica de análisis: RMN 1H y Componente principal Propiedades fisicoquímicas analizadas: viscosidad cinemática, gravedad API Resultados: el tiempo de relajación transversal obtenido de la resonancia magnética nuclear de bajo campo puede predecir la viscosidad cinemática y la gravedad API , permitiendo así la clasificación de las muestras.
Barbosa <i>et al.</i> (2013). Application of Low-Field NMR for the Determination of Physical Properties of Petroleum Fractions.	Analito: Crudo pesado Técnica de análisis: RMN Propiedades fisicoquímicas analizadas: de viscosidad, gravedad API, número ácido e índice de refracción Resultados: se demostró que la RMN de 1H (ó de bajo campo) puede ser aplicada para mediciones rápidas y eficientes de viscosidad, gravedad API, número ácido e índice de refracción de tres fracciones de petróleo (ligero, medio y pesado).
Poveda & Molina.	Analito: Crudo pesado

(2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy.	Técnica de análisis: RMN 1H Propiedades fisicoquímicas analizadas: parámetros moleculares promedio Resultados: se presenta la cuantificación de nuevos grupos estructurales debido a la presencia de los heteroátomos. Además, se corrigieron algunos parámetros estructurales y se introdujo un método completamente nuevo de calcularlos.
Avella, Gómez & Fierro. (2012). Determinación rápida y precisa del contenido de hidrógeno en mezclas de hidrocarburos por RMN 1H.	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H Propiedades fisicoquímicas analizadas: Contenido de hidrógeno Resultados: la aplicación del esquema para la caracterización estructural de la muestra propuesto en la investigación permite obtener información de un número mayor de fragmentos que el que se obtiene por aplicación de las normas ASTM que se usan para estos casos.
Silva <i>et al.</i> (2012). Studies on crude oil-water biphasic mixtures by low field NMR.	Analito: Crudo pesado Técnica de análisis: RMN 1H y PLS Propiedades fisicoquímicas analizadas: cuantificación de agua. Resultados: la cuantificación de crudo y agua en mezclas bifásicas es una tarea relativamente simple cuando los comportamientos de relajación de los fluidos son muy distintos. Para las mezclas complejas que contienen señales de RMN superpuestas con tasas de relajación similares, la regresión PLS fue una forma para procesar y analizar los datos; lo que demostró la robustez de los métodos multivariados.
Yang. (2011). Viscosity Evaluation of Heavy Oils from NMR Well Logging.	Analito: Crudos pesados y fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H Propiedades fisicoquímicas analizadas: viscosidad Resultados: Los hallazgos son válidos tanto para el bitumen como crudo, y permiten evaluar la viscosidad del petróleo pesado a través del registro de pozos de RMN.
Moreno. (2011). Estudio sobre la composición y la estructura de los productos de destilación molecular de fondos de vacío de petróleos colombianos por medio de RMN 1H y 13C.	Analito: Fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H y 13C y componentes principales Propiedades fisicoquímicas analizadas: Composición y estructura. Resultados: Se hacen hallazgos de la composición y estructura. Se hace una propuesta para la distribución de los carbonos e hidrógenos, mediante los datos obtenidos por RMN 1H y RMN 13C.
Avella. (2011). Aplicación de Resonancia Magnética Nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX).	Analito: Crudo pesado Técnica de análisis: RMN 1H y 13C Propiedades fisicoquímicas analizadas: Caracterización química estructural Resultados: el contenido de carbono aromático o alifático total se puede determinar por integración de las señales de los espectros RMN de 13C. Mientras que las señales integradas de los espectros de RMN 1H y RMN 13C permitieron cuantificar los núcleos.
Avella & Fierro. (2010). Intervalos de integración unificados para la caracterización estructural de	Analito: fondos de vacío Técnica de análisis: RMN 1H y 13C Propiedades fisicoquímicas analizadas: Caracterización estructural. Resultados: Se plantean las ecuaciones para estimar el valor de la integral particular para un número de fragmentos estructurales. Se estableció un factor f,

petróleos, carbones o sus fracciones por RMN ¹ H y RMN ¹³ C.	que busca convertir el valor de integral de las señales en un espectro RMN ¹ H en el respectivo valor de la integral de las señales en el espectro RMN ¹³ C de una misma muestra.
Obiosa. (2009). Predicción de la estructura molecular no definida de hidrocarburos, usando espectroscopia vibracional y resonancia magnética nuclear ¹ H y ¹³ C.	Analito: crudo pesado y fondos de vacío Técnica de análisis: RMN ¹ H y ¹³ C y espectroscopia vibracional. Propiedades fisicoquímicas analizadas: estructura molecular Resultados: se desarrolló una técnica de optimización para explorar la posibilidad de utilizar datos de frecuencia vibratoria para predecir la estructura molecular de esta clase de fracciones de petróleo. Se puede usar un conjunto de datos de RMN para construir estructuras diversas para moléculas de hidrocarburo más grandes.
Byran, Kantzas & Mai. (2008). Heavy oil reservoir characterization using low field NMR.	Analito: Crudo pesado y fondos de vacío Técnica de análisis: RMN ¹ H Propiedades fisicoquímicas analizadas: viscosidad Resultados: la técnica de RMN es una herramienta prometedora para la caracterización de reservorios de aceite pesado y bitumen, ya que es posible obtener bastantes datos de una sola medición, como: la viscosidad del aceite.
Tourkmani. (2008). Obtención de datos de equilibrio en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo.	Analito: Crudo pesado Técnica de análisis: RMN ¹ H y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier. Propiedades fisicoquímicas analizadas: Datos de equilibrio en la precipitación de asfaltenos. Resultados: se obtuvo que la estructura de los asfaltenos para todas las muestras caracterizadas presenta un alto grado de aromaticidad. Los resultados obtenidos mostraron grandes variaciones estructurales de las muestras caracterizadas con el aumento del tiempo. También se concluyó que la caracterización mediante RMN no es adecuada para la caracterización de asfaltenos.
Nielsen, Dittmer, Malmendal & Nielsen. (2008). Quantitative Analysis of Constituents in Heavy Fuel Oil by ¹ H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Multivariate Data Analysis.	Analito: crudo pesado Técnica de análisis: RMN ¹ H y PLS Propiedades fisicoquímicas analizadas: Caracterización fisicoquímica. Resultados: De esta investigación se concluyó que la técnica de resonancia magnética nuclear RMN ¹ H en combinación con quimiometría proporcionan un método confiable de para la obtención datos fisicoquímicos.
Molina, Navarro & Murgich. (2007). Partial Least Squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the ¹ H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils.	Analito: crudo pesado Técnica de análisis: RMN ¹ H, MLR y PLS Propiedades fisicoquímicas analizadas: estabilidad de los crudos. Resultados: permitió una estimación rápida y fácil de la estabilidad en bruto sino que también hizo posible desarrollar o formular aditivos con estructura química específica para controlar la estabilidad de los crudos

Fuente: Autor

8.3.1 Resúmenes de los documentos seleccionados sobre la aplicación de RMN de bajo y alto campo en el estudio de crudos pesados y fondos de vacío

A continuación se presentan los resúmenes de los documentos en los cuales los investigadores se han interesado en la aplicación de RMN de bajo y alto campo para el estudio de crudos pesados y fondos de vacío. En los 19 documentos que tratan estos temas se encuentran que los avances han estado dirigidos principalmente para la caracterización estructural química de los crudos, el estudio de los asfaltenos y la determinación de la viscosidad, usando preferentemente la combinación de las dos técnicas de RMN ^1H y ^{13}C .

Los resúmenes que se exponen explican: el objetivo, la propiedad fisicoquímica determinada, el protocolo que se siguió en la investigación y por último los resultados y/o conclusiones; en orden decreciente de fecha de publicación:

Parlov *et al.* (2015). NMR and Chemometric Characterization of Vacuum Residues and Vacuum Gas Oils from Crude Oils of Different Origin. Esta investigación tuvo como objetivo el estudio de los residuos de vacío y gasóleos de vacío mediante la técnica de resonancia magnética nuclear unida a métodos estadísticos. Las muestras provinieron de diferentes refinerías de Croacia (32 crudos en total).

Se obtuvieron asfaltenos a partir de muestras de aceite crudo y fracciones de residuo pesado de vacío utilizando el método ASTM D6560-12. Se tomaron los espectros

de RMN ^1H y ^{13}C haciendo previamente las preparaciones necesarias (Figura 11 y 12). Con los datos obtenidos de estos espectros de RMN se determinaron los grupos funcionales característicos en residuos de vacío y gasóleos de vacío, las regiones espectrales en las que resuenan sus protones y las regiones integradas de interés. Las integrales resultantes se normalizaron y los contenidos de asfalteno se estimaron previamente utilizando el procedimiento ASTM estándar.

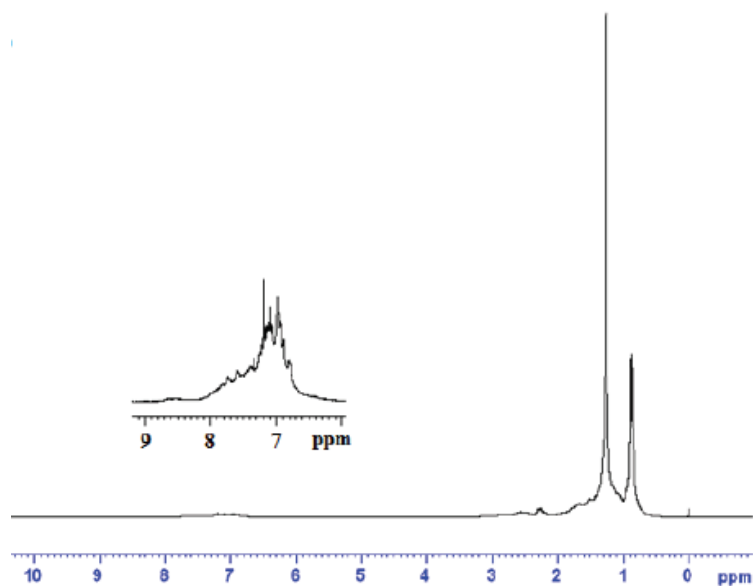


Figura 11. Espectro RMN ^1H de una muestra (Parlov *et al.*, 2015, p.4)

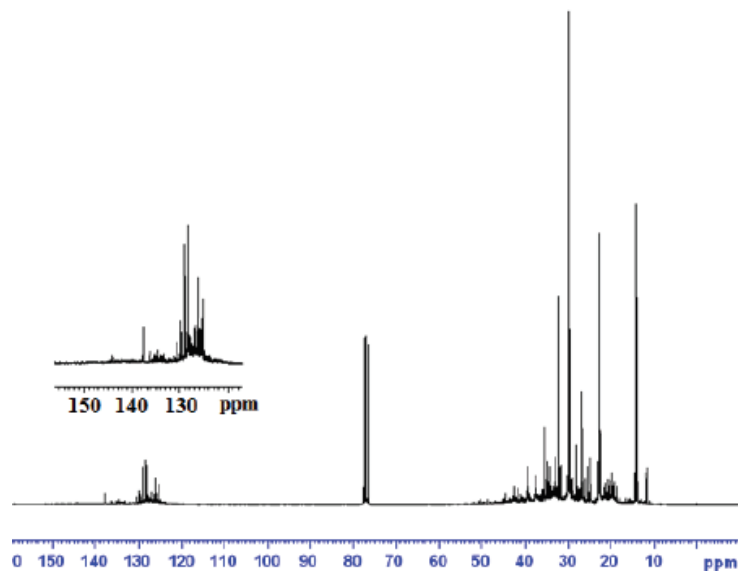


Figura 12. Espectro RMN ^{13}C de una muestra (Parlov *et al*, 2015, p.4)

El análisis numérico se realizó utilizando la herramienta de análisis de componentes principales (sus siglas en inglés PCA) donde la matriz de datos (o matriz bidireccional) X de rango r se descompone como una suma de r Matrices de rango 1. Los datos obtenidos fueron exportados al formato de Código estándar americano para intercambio de información (siglas en inglés ASCII) y dispuestos en un Matriz. Se realizó la integración numérica y se calcularon intensidades relativas en 11 regiones espectrales. Los datos se centraron en la media y PCA en la matriz de covarianza se llevó a cabo utilizando el código moonee basado en el algoritmo NIPALS (en inglés Nonlinear estimation by Iterative Partial Least Square).

Para predecir cuantitativamente la composición de asfaltenos, se construyeron modelos de regresión de componentes principales utilizando áreas de señales de

resonancia que comprenden 11 compartimientos de frecuencia de los espectros de RMN de ^1H (Figura 13).

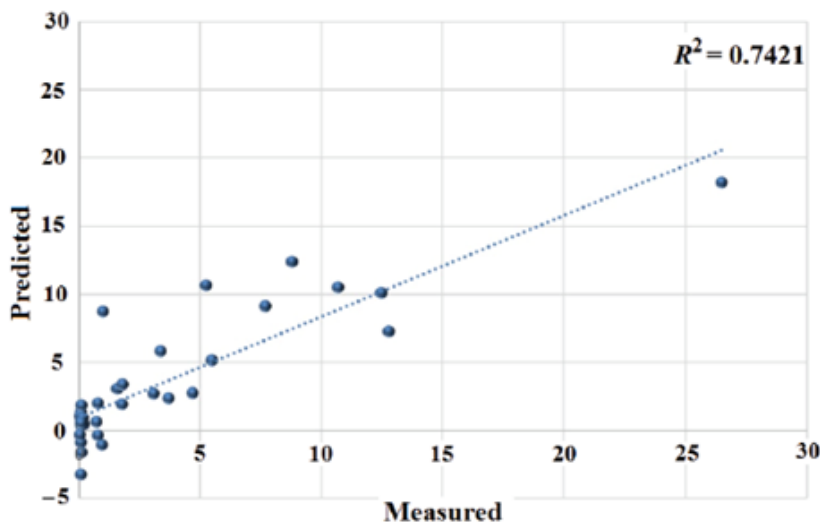


Figura 13. Correlación entre los valores medidos y predichos de PCR realizados en 11 compartimientos de frecuencia de los espectros RMN ^1H (Parlov *et al.*, 2015, p.5)

Los primeros 5 componentes principales representaron más del 94% de las variaciones en el conjunto de datos de entrada y el coeficiente de determinación para la correlación entre los valores medidos y los predichos fue de $R^2 = 0,7421$ y el error estándar estimado de predicción fue 2,484. Aunque este valor no es significativo, indicó una dependencia lineal subyacente en los datos.

Se usaron experimentos de RMN DOSY pseudo-bidimensionales para evaluar la composición y las propiedades estructurales de asfaltenos en un crudo seleccionado y su residuo de vacío sobre la base de su diferente comportamiento hidrodinámico y coeficientes de difusión traslacional. Los espectros de DOSY mostraron la presencia de

varios agregados de asfaltenos que difieren en tamaño e interacciones. Los resultados obtenidos demostraron que las técnicas de RMN (^1H y ^{13}C) en combinación con quimiometría son muy útiles para analizar residuos de vacío y gasóleos de vacío ya que permite obtener en más detalles la composición, la estructura y las propiedades de estos sistemas moleculares complejos.

Zheng, Zhu & Zhang. (2015). Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF. Esta investigación tuvo como objetivo hacer un estudio preliminar sobre la estructura molecular y las propiedades de asfaltenos mediante resonancia magnética nuclear ^{13}C e incremento sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT).

Se usaron crudos de arena de Indonesia, Buton Oil Sand. Las muestras fueron trituradas y pulverizadas, luego sometidas a extracción Soxhlet con tolueno para obtener la fracción orgánica. La fracción orgánica se fraccionó después para obtener los asfaltenos de acuerdo con la norma ASTM D-3279. Los parámetros estructurales moleculares de los asfaltenos se determinaron usando un espectro de RMN de ^{13}C (Figura 14) líquido en combinación con Incremento sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT).

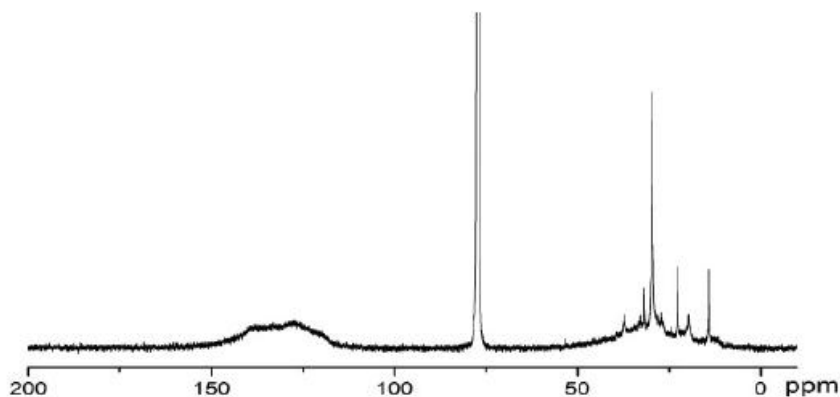


Figura 14. Espectro RMN ^{13}C de asfalteno Buton Oil Sand (Zheng, 2015, p.849)

La aromaticidad se calculó utilizando la ecuación de Dickinson haciendo una relación entre los carbonos alifáticos y aromáticos, obtenidos del espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C (Figura 15). Se determinó la cantidad de carbono aromático protonado usando DEPT-135, con lo que se obtuvo una relación cuantitativa entre carbono metil parafínico a carbono aromático protonado en el espectro DEPT y luego se aplicó al espectro cuantitativo de RMN ^{13}C para calcular la intensidad del carbono aromático protonado en la región solapada (Tabla 4).

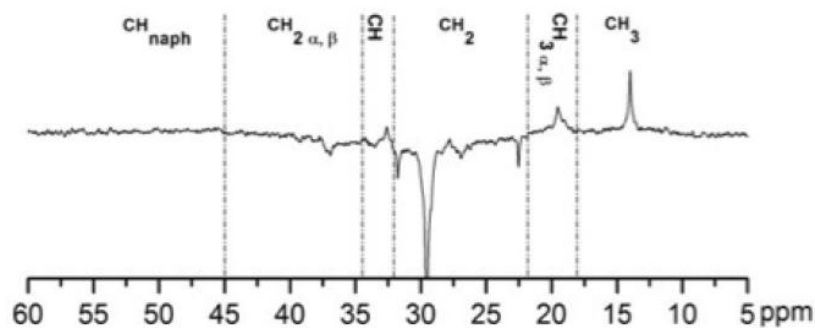


Figura 15. Subdivisión de la región alifática del Espectro RMN DEPT-135 de los asfaltenos (Zheng, 2015, p.849)

Tabla 4*Parámetros estructurales definidos y calculados utilizando espectros RMN 13C DEPT*

Average Molecular Parameters	Asphaltenes	Average Molecular Parameters	Asphaltenes
Carbon aromaticity C _{ar} %	44.44	Phenolic aromatic C _{phen} %	1.22
Carbon aliphaticity C _{al} %	55.56	Xb-mole fraction of bridgehead C	0.453
Terminal methyl group CH ₃ %	6.25	C – average aromatic PAH size	22.11
Methyl group at α,β position CH _{3α,β} %	5.35	Substitutions per PAH	9.15
Methylene group CH ₂ %	26.17	Average length of substitutions	3.02
Methine group CH%	4.77	Molecular carbón atoms	49.75
Methylene group at α,β position CH _{2α,β} %	9.06	Molecular Hydrogen atoms	62.47
Methine group in naphthenic rings CH _{naph} %	3.97	Molecular nitrogen atoms	0.48
Protonated/hetero aromatic C _{pr} %	13.62	Molecular sulphur atoms	2.07
Bridgehead aromatic C _{br} %	11.17	Molecular oxygen atoms	3.89
Substituted aromatic C _{sub} %	18.40	Average molecular weight	795

Fuente: Tomado de Zheng, Zhu & Zhang, 2015, p.851

Los resultados indicaron que la estructura molecular representativa de los asfaltenos de Buton Oil Sand contenía predominantemente sólo un núcleo de PAH (hidrocarburo aromático policíclico) de 6 anillos. A través de uso de MALDI-TOF (por sus siglas en inglés Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time-Of-Flight) se observó que los asfaltenos tienen un peso molecular medio de alrededor de 800 Da. Los resultados también mostraron que el uso de espectro de RMN 13C / DEPT proporcionó una herramienta potente y un método útil para caracterizar y predecir las estructuras moleculares de las muestras de asfaltenos. Y se demostró que los asfaltenos de estas muestras contienen un alto nivel de oxígeno y azufre.

Fergoug & Bouhadda. (2014). Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from 1H & 13C NMR analysis. En esta investigación el objetivo

fue realizar experimentos de RMN ^1H y ^{13}C para investigar los parámetros estructurales de las moléculas de asfalteno derivado del campo de petróleo argelino Hassi Messaoud.

Las muestras de asfalteno se obtuvieron a partir de residuos calentados a 210°C . Los espectros de RMN (^1H y ^{13}C) y el área de banda se interpretaron aplicando métodos de autores anteriores (Speight y Gillet). Los parámetros estructurales fueron número promedio de carbonos por cadena n, aromaticidad, número de cadena alifática por hexágono aromático y relación de tamaño aromático Cp / Ca , donde Cp y Ca representan átomos de carbono aromáticos periféricos y aromáticos.

Para los asfaltenos se encontró mediante el análisis de los espectros de ^1H y ^{13}C una naturaleza rica y compleja. Para los espectros de RMN ^1H (Figura 16), los picos aromáticos se observaron más definidos con presencia a 6,5-9,5 ppm, mientras que los alifáticos se encontraron entre 0,5-4,5 ppm. El valor de $\text{H}/\text{C} = 0.98$ (relación hidrógeno-carbono) sugirió que la muestra es moderadamente aromática. Sin embargo, se identificó una región aromática y un gran dominio alifático. Con los resultados se determinó el valor de aromaticidad alrededor de 0,56, lo que sugirió una estructura moderadamente aromática. El número de carbonos por cadena lateral alifática fue de 4. El valor de CP/CA fue de 0,31, lo cual indicó 15^+ ciclos aromáticos por cada capa.

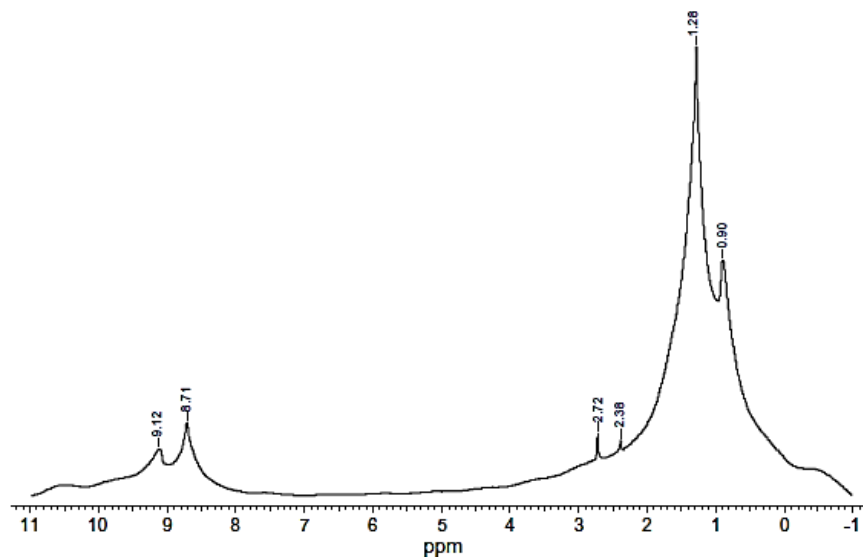


Figura 16. Espectro RMN 1H (Fergoug, 2014, p.4)

El análisis de los espectros de RMN 13C (Figura 17) reportó resultados similares a los obtenidos con RMN 1H. Al acoplar los análisis aromáticos y alifáticos conocidos con la evaluación de la abundancia de carbono alfa, se encontró que el asfalteno de este campo contenía aproximadamente siete anillos aromáticos condensados unidos con cadenas alifáticas cortas de 4-6 carbonos. El análisis espectral también sugiere que los fragmentos aromáticos contienen un promedio de una cadena alifática colgante por hexágono.

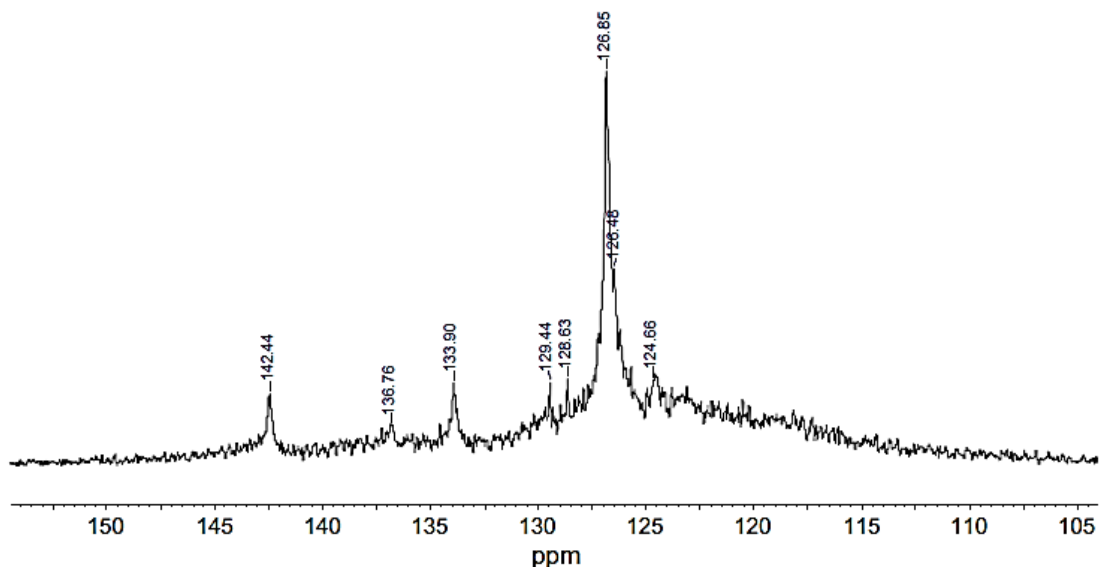


Figura 17. Espectro RMN ^{13}C de los carbonos aromáticos (Fergoug, 2014, p.5)

Se concluyó en esta investigación que los resultados por este tipo de técnica permitieron identificar para este asfalteno, en promedio, restos aromáticos con 7 ciclos benzoicos con cadenas alifáticas laterales de aproximadamente 4-6 carbonos; lo cual es consistente con los datos obtenidos por otras técnicas analíticas.

Morgan, Barbosa, Lacerda & Ribeiro (2014). Evaluation of the Physicochemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR. Por ser la viscosidad y la gravedad API, las propiedades fisicoquímicas de gran interés para la industria del petróleo, ya que el primer parámetro puede ser un obstáculo para la producción, mientras que este último se utiliza para evaluar y comercializar el producto. En esta investigación se propuso desarrollar modelos de viscosidad y gravedad API utilizando los datos de relajación transversal (T2) y el índice relativo de hidrógeno (por

sus siglas en inglés, RHI) del petróleo crudo obtenido de resonancia magnética nuclear de bajo campo.

Se trabajaron 50 muestras de crudo de diferentes embalses en el estado de Espiritito Santo. Las muestras tenían las siguientes características: viscosidad entre 23,75 y 1801,09 mPa·s a 27,5 ° C y gravedad API entre 16,8 a 30,6. A partir de esta caracterización, se establecieron correlaciones con T2 y RHI. La caracterización de los crudos se realizó previamente como se indica por ASTM 7042-041 para obtener la correlación requerida. Además se utilizaron 15 muestras de crudos más para validar los modelos y desarrollar la correlación.

Para validar los modelos de viscosidad, se correlacionaron los valores T2 (Figura 18) obtenidos por la secuencia de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) y el RHI calculado a través del decaimiento de inducción libre (sus siglas en inglés, FID) con la viscosidad dinámica, determinada por ASTM D7042-04.1 En el caso del modelo RHI, estos parámetros se estimaron utilizando el T2 de crudos. Finalmente, se validó la gravedad API calculándola por los modelos RHI para 15 muestras de crudos y comparando con los valores de las caracterizaciones. Los valores de T2 y RHI para los 50 crudos permitieron observar que el valor T2 está fuertemente afectado por la viscosidad; los crudos de baja viscosidad están constituidos predominantemente por compuestos saturados, por lo que T2 y RHI tienden a elevarse en comparación con el crudos con alta viscosidad.

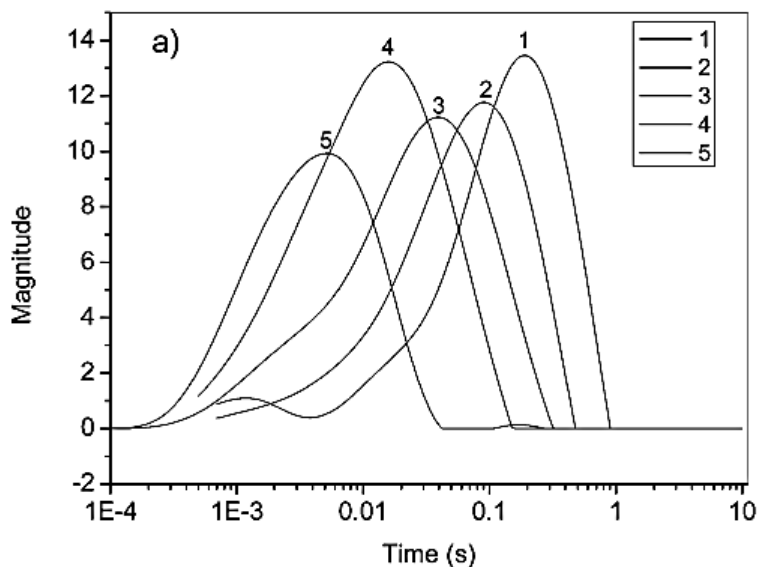


Figura 18. Curvas de distribución T2 de cinco muestras en orden de incremento de viscosidad del aceite [32.36 (1); 56.30 (2); 112.38 (3); 259.07 (4), y 1416.32 mPa·s(5)] (Morgan, 2014, p.6)

Las curvas de distribución T2 de los crudos proporcionaron datos sobre la presencia o ausencia de agua en el crudo, las masas de cada fase y la viscosidad. Además de la influencia de la viscosidad sobre la distribución de las curvas T2, también se observó que la gravedad API ejerce un marcado efecto en las curvas de decaimiento para la secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Es posible observar que la curva con menor gravedad API (17.0) tiene el decaimiento más rápido, es decir, la T2 más baja. En contraste, el crudo con mayor gravedad (API 29.6) tiene el T2 más alto debido a la mayor movilidad de las moléculas de crudo. Por lo tanto, este resultado indicó la posibilidad de correlacionar el T2 con la gravedad API, lo que sugirió una nueva forma de clasificar el crudo como pesado y medio por el valor T2.

La disminución de T2 en los crudos es una fuerte evidencia de la presencia de fracciones pesadas tales como resinas y asfaltenos, que tienen cadenas largas con alto peso molecular, elevada viscosidad y baja gravedad API.

Así, se obtuvo una correlación lineal entre el RHI y el tiempo de relajación transversal aplicando el logaritmo natural de T2 en una ecuación establecida. La ecuación indicó una fuerte dependencia entre la relajación Tiempo y el RHI. Los resultados proporcionaron una buena correlación ($R^2 = 0,96$) para determinar el RHI rápidamente y sin destruir la muestra.

También se presentó por medio de una ecuación el modelo de viscosidad en función de RHI y T2. Esta expresión matemática es válida para el intervalo de viscosidad entre 23,75 y 1801,09 mPa·s y valores de RHI de 0,94 y 1,18 a 27,5 ° C. Por otro lado, los crudos muy viscosos tienen tiempos de relajación más bajos, lo que conduce a valores más altos de RHI/ T2.

Adicionalmente se presentó una ecuación donde se modela la gravedad API y los tiempos de relajación T2, esta correlación es aplicable a 27,5 °C, ya que la variación de la temperatura cambia la T2 y la viscosidad ($T2 = T/\eta$).

También se hizo una correlación entre la gravedad API y RHI (Figura 19). Se predijo que los crudos pesados presentan un alto contenido en resinas y asfaltenos y, por

tanto, tienen bajos niveles de hidrógeno y gravedad API. Esta ecuación también muestra que la clasificación de los crudos depende en realidad de la cantidad de hidrógeno en la muestra. Las resinas y asfaltenos tienen no sólo un bajo contenido de hidrógeno (reducción de RHI) sino también otros compuestos, por ejemplo, aromáticos. Por el contrario, los compuestos saturados presentan un alto contenido de hidrógeno, contribuyendo a la elevación del valor RHI.

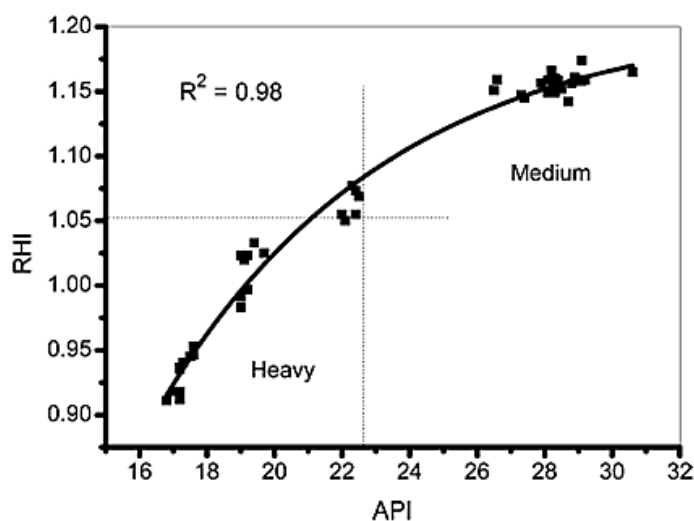


Figura 19. Relación entre RHI y la gravedad API de 50 crudos (Morgan, 2014, p.7)

Se concluyó en esta investigación que los modelos mostraron un buen grado de fiabilidad para 50 muestras ($R^2 > 0,96$) con una viscosidad que varió de 23,75 a 1801,09 mPa·s y una gravedad API de 16,8 a 30,6. Se utilizó un conjunto de más de 15 muestras "desconocidas" para la validación, con valores calculados por el API y viscosidad comparados con los obtenidos por la American Society for Testing and Materials (ASTM) 7042-04. Por último, este estudio propuso una nueva forma de clasificar el

petróleo a través de T2 y RHI con la posibilidad de estimar simultáneamente las propiedades fisicoquímicas antes mencionadas sobre la base de una única medición rápida y fiable.

Además, se desarrolló en este trabajo un modelo de viscosidad que tiene en cuenta la relación simultánea entre viscosidad con índice relativo de hidrógeno y T2, aumentando la cantidad de información obtenida.

Da Silva, Neto, Lacerda, Ribeiro y Cabral. (2014). Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. En esta investigación se analizaron tres tipos de asfaltenos, identificados como (asph_A, asph_B y asph_C), a través de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C para estudiar la relación entre el tipo de estructura (archipiélago continental o) y las propiedades de agregación. Adicionalmente se aplicó la técnica de espectroscopia de RMN de difusión ordenada (sus siglas en inglés DOSY) para investigar los coeficientes de difusión.

Las tres muestras de asfaltenos se obtuvieron a partir de petróleo brasileño mediante precipitación con n-heptano. Los espectros de RMN de los tres asfaltenos se separaron en regiones de cambio químico por los tipo de átomos (aromático y alifático). La integración de las señales proporcionaron información sobre los parámetros estructurales moleculares. Con estos parámetros se correlacionaron la estructura de los asfaltenos con sus propiedades de agregación.

En la caracterización de muestras se encontró que el contenido de asfaltenos aumenta con la disminución de API del petróleo original. Esto es debido al hecho de que los asfaltenos son la parte más polar del petróleo. Por lo tanto, para petróleos con menor API (más pesado), se espera una mayor cantidad de asfaltenos.

Se observó que la relación entre los tres diferentes asfaltenos (asph_A, asph_B, asph_C) es muy similar en cuanto al contenido de hidrógeno y nitrógeno. Sin embargo, el contenido de carbono, oxígeno y azufre es más pequeño en el asfalteno asph_C. El contenido de níquel aumenta en el contenido de asfaltenos a medida que disminuye el API. La relación de C/H para los tres asfaltenos aumenta de manera proporcional al aumento en el valor de la densidad de las muestras.

Los espectros de RMN de las muestras estudiadas dieron información acerca de la disposición de los carbonos e hidrógenos en las moléculas de asfaltenos. La región de carbono aromático (160-110 ppm) fue integrada en relación con los carbonos totales en los espectros (aromáticos + compuestos alifáticos (0-70 ppm)). De igual manera se hizo para los espectros de hidrógeno (RMN de ^1H), donde los intervalos utilizados para la integración eran de 9,0 a 6,0 ppm para aromático y 4,0 a 0,0 ppm para los hidrógenos alifáticos.

Los investigadores consideran dos estructuras diferentes para los asfaltenos, una en la que los anillos aromáticos están condensados, presentan cadenas laterales llamados

asfaltenos tipo continental. El segundo tipo de estructura está dado por un número reducido de anillos condensados que están vinculados entre sí mediante cadenas de carbono, por lo general contiene puentes de éter y tioéter.

Con el análisis de los datos de RMN se encontró que el valor de 7,1% obtenido para la asph_B contra el 21,0% y 21,7%, obtenido para asph_A y asph_C, respectivamente, indica que asph_B tiene un condensado aromático de estructura mucho más continental que los otros. De los espectros RMN de ^{13}C no se observó variación significativa en el carbono aromático total.

En los experimentos RMN de ^1H DOSY se determinaron tres agregados diferentes para los asfaltenos que fueron llamados nanoagregados, microagregados y macroagregados (Figura 20).

Los experimentos RMN ^1H DOSY se relacionan con los coeficientes de difusión de una muestra, es decir, aportan datos sobre el tamaño dando y las interacciones intermoleculares entre soluto-solvente y soluto-soluto para de esta manera tener información sobre el estado de agregación de los asfaltenos.

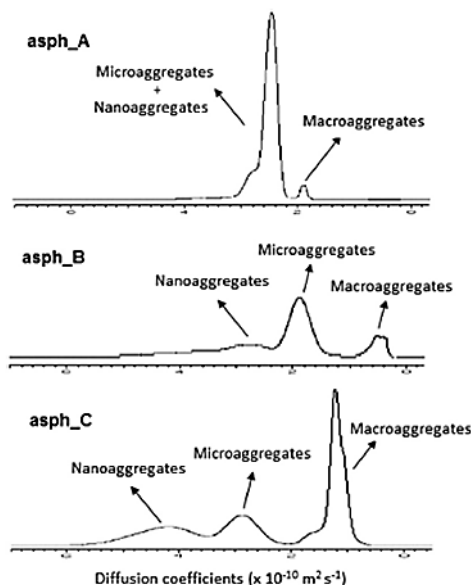


Figura 20. Coeficientes de difusión de los agregados de los asfaltos al 8% de masa en tolueno (Da Silva, 2014, p.149)

Los macroagregados de asph_B presentan un coeficiente de difusión mucho más baja que las mismas especies en asph_A y asph_C. Los macroagregados en asph_A tienen el mismo coeficiente de difusión de microagregados en solución asph_B.

La formación de macroagregados se observó a una concentración de 0,1%, lo que indica la mayor afinidad entre los agregados de tipo continental. Esta observación confirmó que la precipitación de asfaltos está relacionada con el tipo de petróleo, su composición y la estructura de los asfaltos presentes en el petróleo.

Un hecho muy importante presentado en este documento fue la aparición de un estado intermedio de agregación entre nanoagregados y estados macroagregados.

Se concluye que los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C aportan parámetros moleculares importantes que permitieron crear relaciones entre los modelos estructurales de los asfaltenos. Los asph_A y asph_C tienen alrededor de 21% hidrógenos aromáticos, los asph_B contiene sólo el 7%, lo que indica que este asfalteno tiene una molécula aromática muy condensada, lo que sugirió una estructura de tipo continental para esta muestra.

Los experimentos de RMN DOSY proporcionaron información sobre el tipo de interacción entre los grupos relacionados con su composición. Para los asfaltenos asph_A y asph_C, la formación de macroagregados se produjo sólo a partir de una concentración de 1% o superior, mientras que para el asph_B se puede observar macroagregados. Para el modelo archipiélago, esta interacción no es favorable debido a la cantidad de cadenas laterales y la poca cantidad de anillos aromáticos condensados.

Mondal, Kumar, Bansal & Patel (2014). A ^1H NMR method for the estimation of hydrogen content for all petroleum products. Este trabajo propuso calcular el consumo total de hidrógeno durante la producción de diferentes productos petrolíferos, mediante un método universal basado en la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN), que permita estimar el contenido de hidrógeno en todas las fracciones del petróleo, desde el punto inicial de ebullición (sus siglas en inglés IBP) hasta 530 °C.

Para esta investigación se usaron veinticinco compuestos modelo (adquiridos de Sigma-Aldrich y Merck (New Delhi)) y aproximadamente 100 fracciones de crudo (tomados de diferentes plantas piloto (PP) y refinerías de crudo de la India) se analizaron por el método de RMN ^1H usando Hexametildisiloxano (HMDSO) como patrón de referencia (Figura 21). En algunos casos, también se utilizó dioxano como patrón de referencia. La mayoría de las muestras también se analizaron mediante el método de combustión ASTM D5291 y se compararon los resultados.

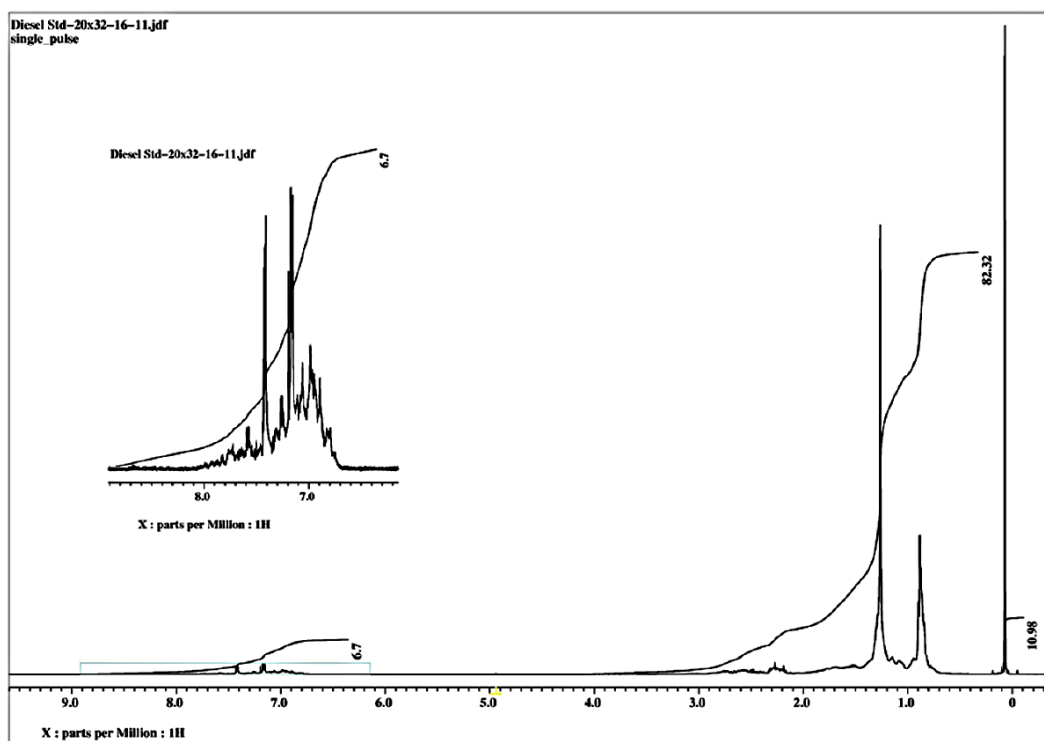


Figura 21. Espectro RMN ^1H del diesel #2 con HMDSO (Mondal, 2014, p.8)

En las pruebas de RMN de ^1H se tomaron dieciséis repeticiones y se promediaron con 32K puntos de datos y 6,24 y 6,38 min de tiempo experimental. Todos los espectros de RMN se integraron después de la corrección de la línea base y se tomó una media de mínimos tres valores de integración para cada cálculo. El método de RMN determinó con éxito y con precisión el contenido de hidrógeno en moléculas con un rango entre 1,67% y 15,88% en peso de hidrógeno.

Aunque el contenido de Hidrógeno derivado de RMN muestra valores poco más altos que el método ASTM en el primer caso, muestra menos contenido de Hidrógeno para este último (Figura 22). Las muestras con menos compuestos aromáticos (destilados ligeros y medios) dieron mayor contenido de hidrógeno y las muestras con menor proporción de compuestos aromáticos (cortes más pesados) proporcionaron menos contenido de hidrógeno por el método de RMN.

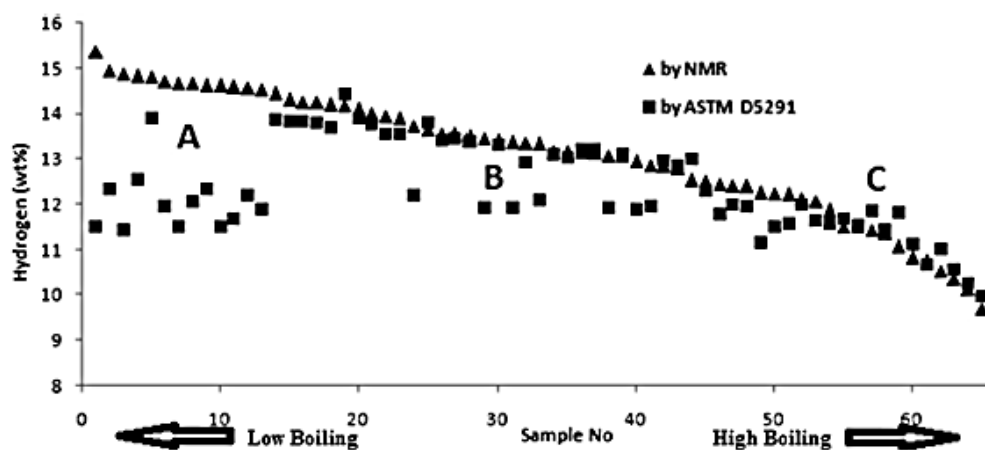


Figura 22. Distribución del contenido de H por RMN y ASTM (Mondal, 2014, p.9)

Se determinó el contenido de hidrógeno diferencial de los productos de hidrotratamientos a diferentes temperaturas por el método de RMN y el contenido de hidrógeno correspondiente calculado según el método de combustión ASTM D5291. Se concluyó que algunas de estas muestras compuestas dieron contenidos de hidrógeno que variaban $\pm 5\%$.

De esta investigación se concluyó que se ha desarrollado un método espectroscópico simple y altamente confiable para la estimación del contenido de hidrógeno en todos los productos derivados del petróleo, independientemente de su origen, composición, intervalo de ebullición, entre otras características. El método es aplicable a una amplia gama de productos petrolíferos tales como nafta, queroseno, diesel, gasóleos de vacío, y los residuos, así como para gasolina reformulada y oxi-diesel. El método basado en RMN de ^1H también es aplicable a fracciones de bajo punto de ebullición y compuestos que contienen un contenido de hidrógeno muy bajo. En la mayoría de los compuestos modelo, el método de resonancia magnética nuclear suministra hidrógeno cerca de sus valores teóricos. Además del contenido de hidrógeno, el método desarrollado puede utilizarse directamente para estimar el contenido de etanol/ contenido de oxígeno en gasolina mezclada o Oxi-diesel.

Poveda, Molina & Pantoja. (2014). Caracterización estructural por RMN ^1H y ^{13}C de asfáltenos de residuo de vacío modificados por ruptura térmica. En este trabajo se usó la resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C para analizar los cambios

estructurales de muestras de asfaltenos obtenidos a partir de un residuo de vacío con ruptura térmica a tres tiempos de reacción (10, 20 y 30 minutos) y a diferentes temperaturas (673, 693 y 713 K).

Las muestras de asfalteno fueron obtenidas de un residuo de vacío de una mezcla de crudos colombianos que provenía de una unidad de destilación al vacío. Las muestras se caracterizaron mediante análisis elemental. Los datos de RMN se procesaron usando el procedimiento estándar de la siguiente manera: los decaimientos de inducción libres se apodizaron usando ventanas exponenciales con un factor de peso de 1, seguido por la transformada de Fourier, la fase de cero, un orden y la corrección de línea de base. Finalmente, se integraron y normalizaron las áreas seleccionadas.

Los cambios estructurales de las muestras de asfaltenos obtenidas tras el craqueo térmico de los residuos de vacío (VR) se analizaron en base a las áreas de RMN de ^1H y ^{13}C reportadas por autores anteriores (Poveda y Molina, 2012). El análisis elemental reveló que a medida que aumenta la gravedad de la reacción, el porcentaje de carbono y nitrógeno aumenta, mientras que el porcentaje de hidrógeno y azufre disminuye. Los cambios en el análisis elemental demostraron que se están produciendo cambios químicos durante el proceso de craqueo térmico. La condensación de las subestructuras aromáticas puede aumentar a medida que se produce la reacción y el porcentaje relativo de hidrógeno disminuyó como resultado de la escisión de los enlaces que unen las subestructuras parafinicas con los núcleos aromáticos.

Con el propósito de identificar los principales cambios en las estructuras químicas que ocurren durante el proceso de craqueo térmico, se estudiaron los cambios de las áreas del grupo funcional en los espectros de RMN ^1H (Figura 23) y ^{13}C (Figura 24) . El análisis se centró en los cambios estructurales que ocurren en las subestructuras aromáticas, nafténicas y parafínicas, y cómo éstas aumentan o disminuyen en función de las variables de reacción.

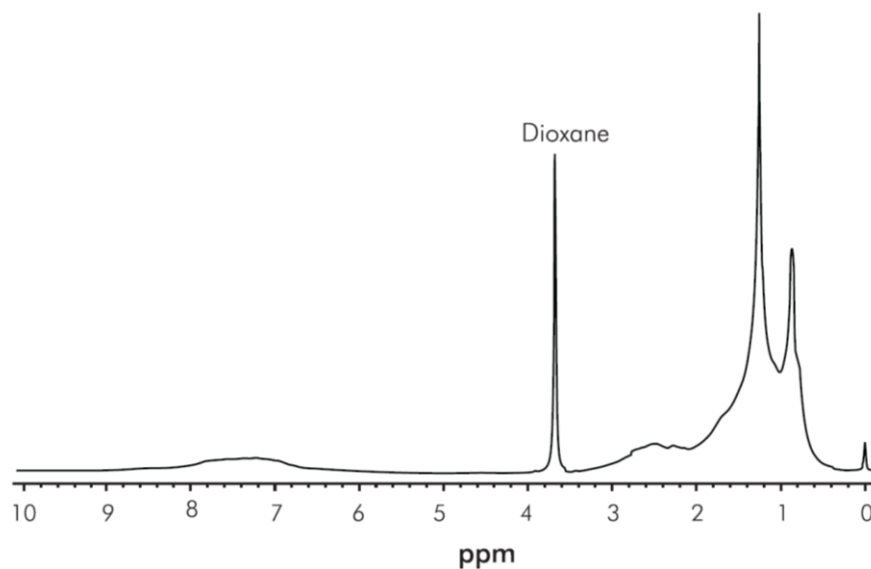


Figura 23. Espectro RMN ^1H típico de asfaltenos (muestra referencia) a 300MHz. (Poveda, 2014, p.5)

A partir de los espectros de RMN ^1H y sus áreas integradas se observó que a medida que aumentan las condiciones del craqueo térmico (tiempo de residencia y temperatura de reacción), algunas áreas muestran tendencias particulares, por ejemplo para la región H_1 , aparecieron resonancias de hidrógenos parafínicos en grupos CH_3 , el área relativa disminuye debido a que el tratamiento térmico reduce la cantidad de dicho

grupo, probablemente por una escisión de enlace C-C. También, se observó la misma tendencia en la región H₂, donde aparecen hidrógenos, correspondientes a CH₃ y CH₂ en una posición β a anillos aromáticos. El comportamiento se puede explicar debido a un mecanismo de dos etapas: primero, la formación de radicales permite la posible fusión de cadenas parafínicas a los núcleos aromáticos, formando anillos nafténicos y en segundo lugar, si la eliminación del hidrógeno tiene lugar a partir de anillos nafténicos, es posible un aumento en el número de anillos aromáticos.

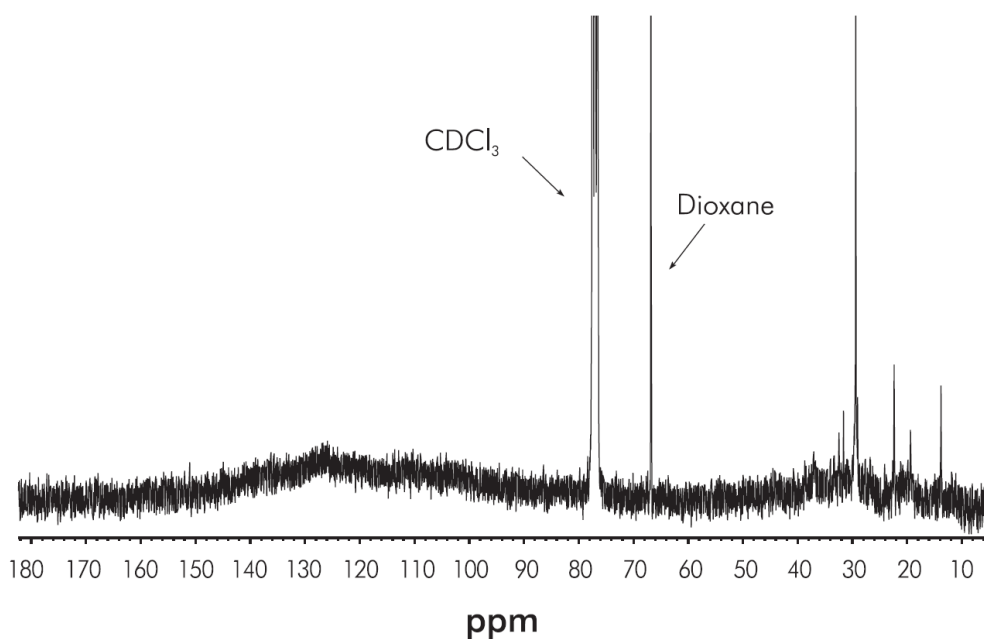


Figura 24. Espectro RMN ¹³C típico de asfaltenos (muestra referencia) a 75.5MHz. (Poveda, 2014, p.5)

En este trabajo se identificó que la relación hidrógeno aromático (HAr) – hidrógeno de saturados (HSat) (HAr/HSat), donde HAr = H6 + H7 y HSat = H1 + H2 + H3 + H4, no muestra una clara tendencia en función del tiempo de reacción. A un tiempo

de reacción de 10 minutos, la relación HAr / HSat no mostró un comportamiento claro pero disminuyó comparativamente en la muestra que no es sometida a la ruptura térmica. A 673 K, la relación HAr / HSat es cercana a 0.113, disminuyendo a 0.042 a 693 K, pero aumentando cuando la temperatura alcanza 713 K (Figura 18). Este comportamiento mostró que los asfaltenos de residuos de vacío reducen la cantidad de estructuras saturadas mientras que los aromáticos aumentan. Esto podría ser posible cuando las escalas de los enlaces C-C aumentan a largos tiempos de reacción, más de 20 minutos; Por lo tanto, se eliminan partes de cadenas alifáticas de moléculas.

En el análisis de la relación carbono aromático (CAr) – carbono saturados (CSat) (CAr/CSat), donde $CAr = C6 + C7 + C8$, y $CSat = C1 + C2 + C3 + C4$, los resultados estuvieron de acuerdo con la explicación propuesta para el comportamiento del HAr / HSat. A tiempos de reacción bajos, la cantidad de carbono aromático en relación con el carbono saturado disminuyó. A medida que aumentó el tiempo de reacción, se formaron compuestos aromáticos, aumentando posiblemente el tamaño de unidades aromáticas condensadas mediante un mecanismo que implica la fusión y deshidrogenación de anillos nafténicos a compuestos aromáticos, y el tamaño de los anillos aromáticos aumenta.

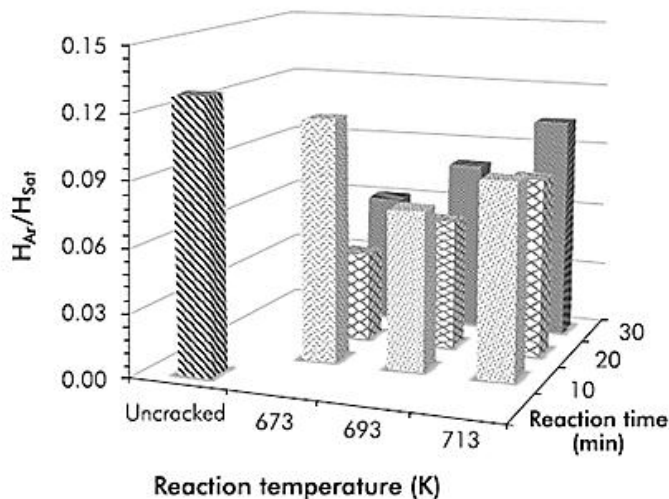


Figura 25. Relación H_{Ar}/H_{sot} de muestras de asfaltenos. (Poveda, 2014, p.8)

Al finalizar esta investigación se describieron los cambios estructurales en asfaltenos al ser sometidos a craqueo térmico de un residuo de vacío, a través de análisis de las áreas integradas en los espectros de RMN de 1H y ^{13}C . En las condiciones de craqueo térmico utilizadas en este trabajo, hay una reacción aumentada en temperaturas y tiempos de reacción en asfaltenos escindidos, produciendo gases ligeros y aumentando la complejidad molecular de asfaltenos que quedan después del procesamiento. Los resultados indicaron que los asfaltenos expuestos al craqueo térmico aumentaron su tamaño aromático.

Borges, Del Carpio, Urbina & Ortega. (2014). Caracterización morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de diferentes crudos. En esta investigación se estudió la morfología de los asfaltenos provenientes de diferentes crudos venezolanos y de muestras de asfaltenos provenientes de un crudo peruano, a través de

varias técnicas espectroscópicas como: microscopía electrónica de barrido, absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

Las muestras investigadas fueron los asfaltenos Zuata, Morichal y Boscán que se obtuvieron de los crudos venezolanos originales; también se trabajó con asfaltenos San Jacinto obtenidos del crudo peruano San Jacinto. Las muestras de asfaltenos y resinas fueron obtenidos y purificados usando una modificación a la norma ASTM D 2007.

Los resultados de morfología mediante microscopia electrónica de barrido mostró diferencias en porosidad de ambos asfaltenos Zuata, lo cual es atribuible al tipo de agente precipitante empleado, la precipitación de los asfaltenos ocurre de manera poco selectiva, producto de una variación drástica del parámetro de solubilidad del asfalto. Los espacios generados después del proceso de purificación del asfalto son debido a la remoción de las resinas sobre la superficie del mismo por parte del solvente empleado en el proceso. Para los asfaltenos Boscán con resinas, se observaron dos tipos de morfologías diferentes; la primera conformada por una superficie lisa de poca porosidad y la segunda conformada por una superficie en forma rocosa cuya porosidad es debida a la topografía del asfalto.

La caracterización espectroscópica mediante FTIR, RMN ^1H y RMN ^{13}C , se realizó a los asfaltenos y las resinas Boscán, debido a que los asfaltenos Boscán

precipitados con n-heptano presentaron dos estructuras morfológicas diferentes (Figura 26, 27, 28, 29, 30).

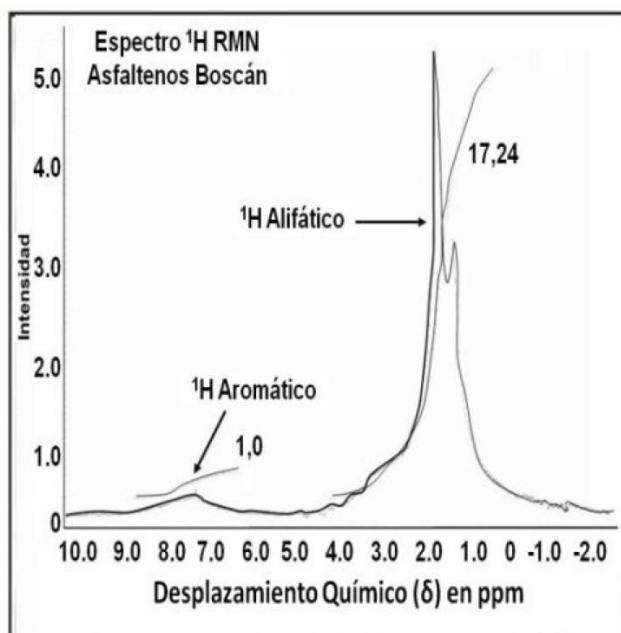


Figura 26. Espectros ^1H -RMN de los Asfaltenos Boscán. (Borges, 2014, p.9)

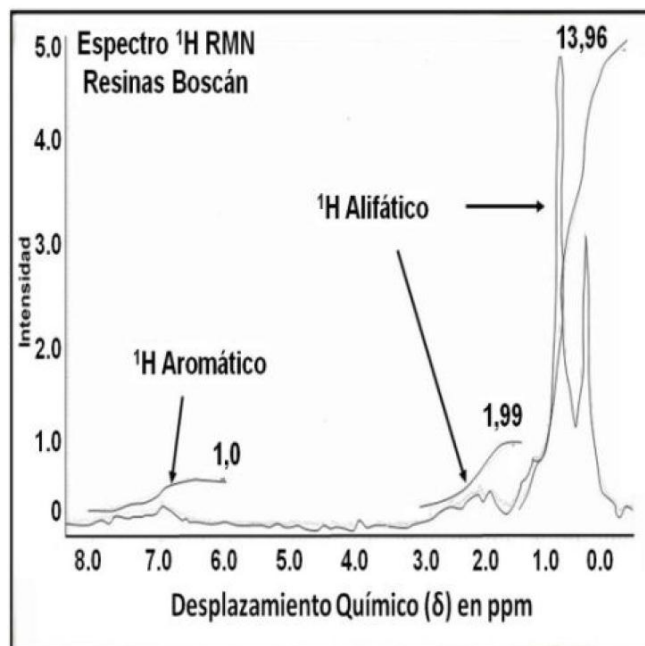


Figura 27. Espectros ^1H -RMN de la resina Boscán. (Borges, 2014, p.9)

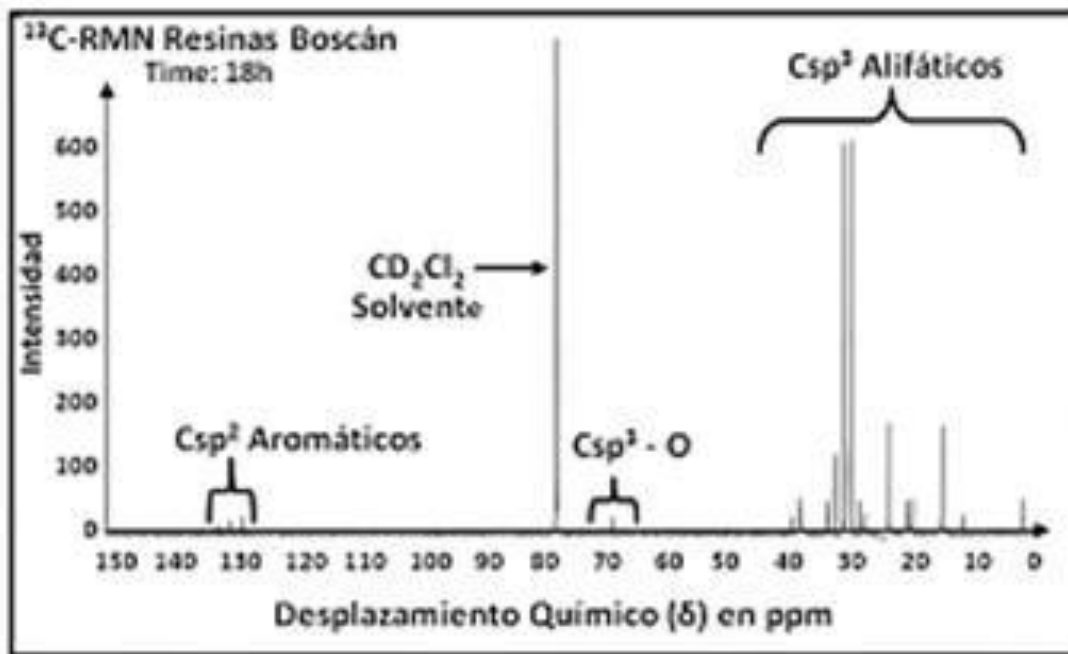


Figura 28. Espectros ¹³C-RMN de la resina Boscán. (Borges, 2014, p.9)

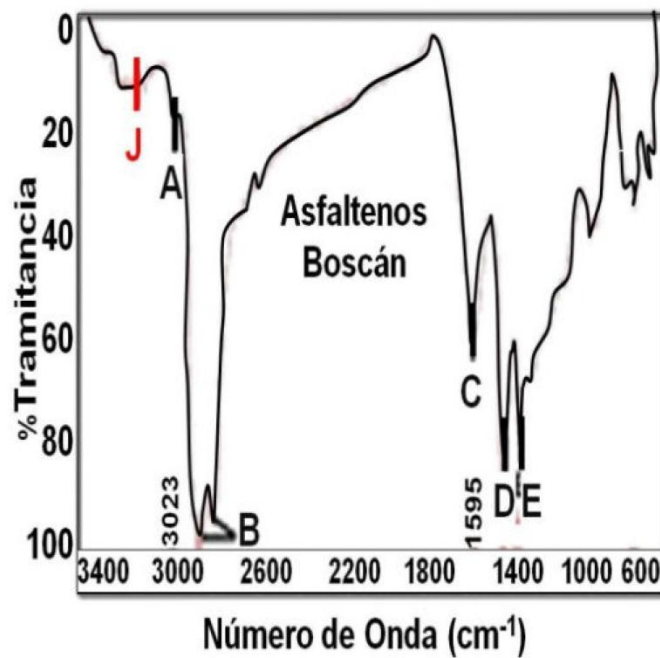


Figura 29. Espectros IR de los Asfaltenos Boscán. (Borges, 2014, p.9)

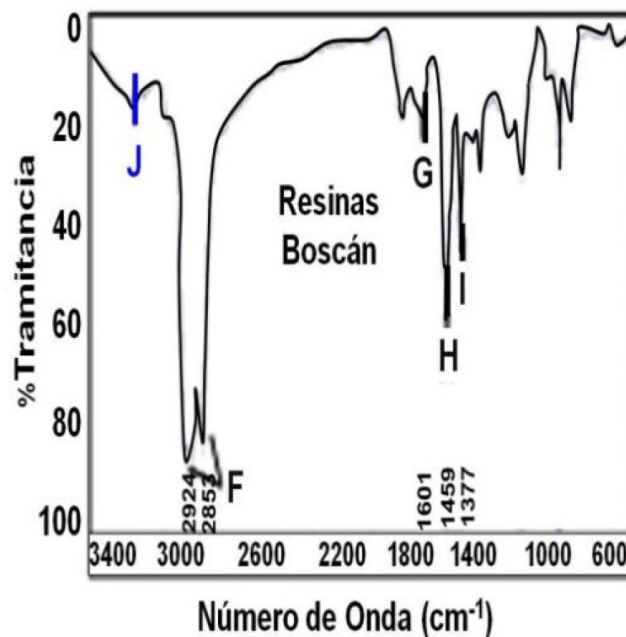


Figura 30. Espectros IR de la resina Boscán. (Borges, 2014, p.9)

En los espectros FT-IR (Figura 26 y Figura 27), tanto los asfaltenos como las resinas Boscán presentaron los mismos grupos funcionales presentes en su estructura. Solamente pueden notarse diferencias significativas en la zona de la huella dactilar presente a números de onda menores a los 1000cm^{-1} .

Uno de los datos espectroscópicos más importantes que pudieron obtenerse de los espectros de resonancia magnética de ^1H es la relación protones alifáticos/protones aromáticos (Figura 26 y 27). La elevada relación protones alifáticos/protones aromáticos de aproximadamente (17:1) para los asfaltenos Boscán comprobó que los asfaltenos Boscán son unidades policíclicas con sustituciones alifáticas y alicíclicas de tipo anillos nafténicos. Por esta razón se consideró que los asfaltenos Boscán posean una estructura molecular promedio “*tipo rosario*” o “*tipo archipiélago*”. Con respecto a las resinas

Boscán puede verse que las mismas poseen una elevada relación protones alifáticos/protones aromáticas de aproximadamente (16:1), lo que sugiere que las resinas Boscán presentan pocos anillos aromáticos en su estructura molecular promedio. La información espectroscópica obtenida para las resinas Boscán hacen suponer que las mismas poseen una estructura molecular promedio conformada por cadenas alifáticas lineales y ramificadas con posibles estructuras nafténicas de tamaño variable.

En este estudio se demostró que a medida que se utilizan solventes alifáticos de pequeña masa molecular, la precipitación del asfalteno se hace menos selectiva, debido a una variación drástica del parámetro de solubilidad del asfalteno, por consiguiente; existirá un mayor número de resinas desorbidas al realizar los lavados con n-pentano que con n-heptano, situación que es fácilmente observable en los estudios de microscopía electrónica de barrido. También pudo demostrarse que la caracterización espectroscópica resulto ser eficiente y permitió inferir que las resinas Boscán son cadenas alifáticas lineales; mientras que los asfaltenos Boscán son anillos aromáticos policíclicos probablemente con una estructura “*tipo archipiélago*”.

Barbosa, Sad, Morgan, Santos & Castro (2013). Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and Classification of Brazilian Petroleum. El objetivo de este trabajo fue estudiar la aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear de bajo campo como una alternativa rápida, eficiente y no destructiva que permita hacer el análisis de muestras de

crudo y que en conjunto con análisis de técnicas quimiométricas permita la predicción de la viscosidad cinemática, gravedad API.

Se analizaron 48 muestras de crudo naturalmente emulsionadas producidas en tres campos mar adentro, designados como A, B y C, y dos reservorios, designados como R1 (pre-sal) y R2 (post-sal), situados en la cuenca sedimentaria de la costa brasileña. La caracterización consistió en determinar: contenido de agua, gravedad API, viscosidad cinemática; y con resonancia magnética nuclear se obtuvieron los tiempos de relajación T2.

En las mediciones de resonancia magnética nuclear se obtuvieron las curvas de decaimiento de CPMG en donde se observó que la viscosidad está altamente asociada con la reducción de la media de tiempo de relajación transversal (T2) (Figura 31). Es posible determinar la viscosidad y clasificar los crudos en pesados y medios sobre la base de las curvas de distribución T2 (Figura 32).

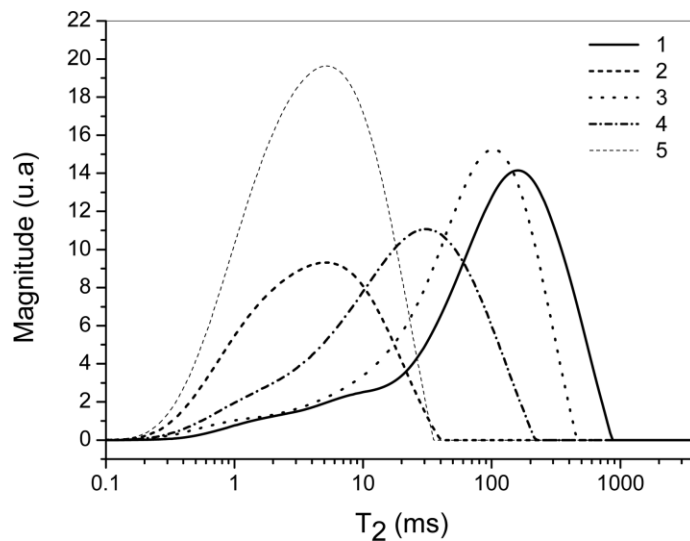


Figura 31. Curvas de decaimiento CPMG de cinco muestras de petróleo del set analizado (Barbosa, 2013, p.6562)

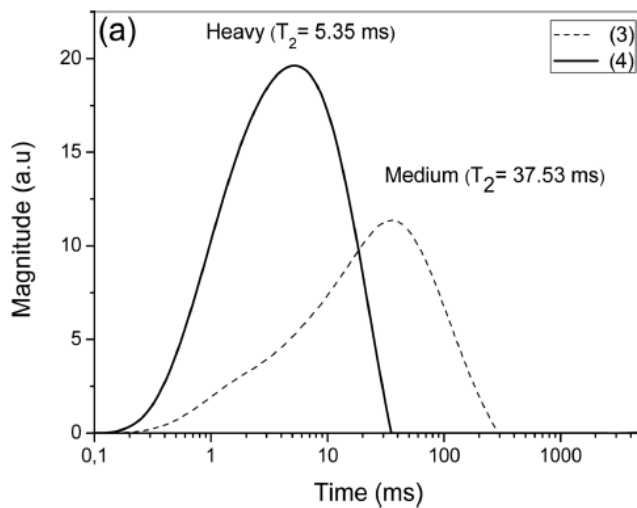


Figura 32. Curvas distribución T2 obtenida para el crudo número 3 y 4 (Barbosa, 2013, p.6563)

Los valores de tiempo de relajación transversal de 48 muestras deshidratadas de crudo analizadas (de 5,09 a 186 ms) presentaron una relación de tipo exponencial con la gravedad API en el intervalo de 17-29. La aplicación del logarítmico natural en los valores de T2 se convierte en la correlación lineal. Y es posible con estos resultados

clasificar las muestras y proponer una ecuación para expresar la relación lineal entre el logaritmo natural de T2 y la gravedad API.

Para la medición de viscosidad, se trabajó con muestras deshidratadas, ya que el contenido de agua hace difícil establecer la correlación. En este trabajo se obtuvieron correlaciones lineales entre T_2^{-1} y la viscosidad cinemática de crudo deshidratado de diferentes campos en el intervalo de 21-1892 mm^2s^{-1} . La ecuación propuesta es válida a 25°C, obteniéndose un fuerte coeficiente de correlación ($R^2 = 0,98$) en el rango de viscosidad cinemática investigado para los aceites brasileños. El modelo de viscosidad fue validado midiendo los valores T2 para crudos desconocidos y aplicando la ecuación para calcular la viscosidad cinemática (Figura 33). Los valores de viscosidad se compararon con los medidos por los métodos ASTM.

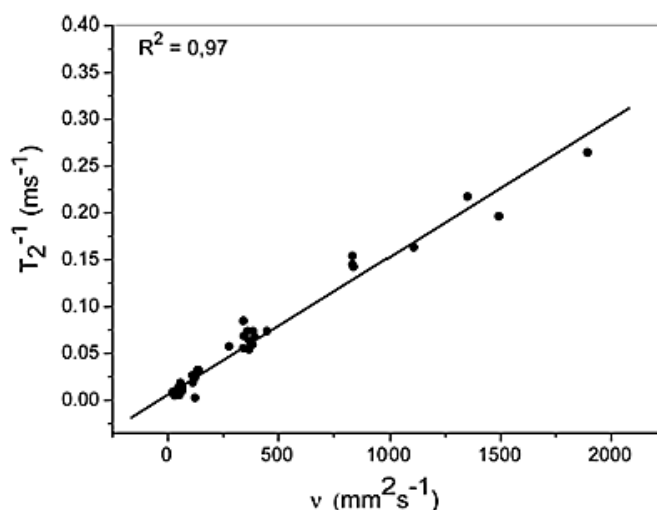


Figura 33. Modelos de viscosidad desarrollados a partir de la tasa de relajación transversal, T_2^{-1} (Barbosa, 2013, p.6563)

Los resultados del primer componente principal (PC1) frente al segundo componente principal (PC2) representan el 97,2% de confianza, un valor superior al obtenido por métodos convencionales (93,8%). Como tal, este resultado indicó que la técnica de RMN puede usarse para identificar y clasificar diferentes tipos de crudos.

El presente estudio también mostró que el tiempo de relajación transversal obtenido de la resonancia magnética nuclear de bajo campo (siglas en inglés LF-NMR) puede predecir la viscosidad cinemática en el rango de 21-1892 mm²s⁻¹ y la gravedad del American Petroleum Institute (API) entre 17 ° y 29,4 °, permitiendo así la clasificación de las 48 muestras de crudo brasileño en medio y pesado.

Barbosa *et al.* (2013). Application of Low-Field NMR for the Determination of Physical Properties of Petroleum Fractions. Este trabajo tuvo como objetivo hacer una correlación de las propiedades de las fracciones de petróleo (índice de refracción, viscosidad, densidad y número ácido total (sus siglas en inglés TAN) medidas de acuerdo a metodologías estándar, y los resultado de las mediciones de resonancia magnética nuclear de bajo campo (siglas en inglés LF-RMN).

Las muestras estudiadas correspondieron a crudos de Brasil con API que oscila entre 21,7 y 32,7. Las muestras fueron caracterizadas mediante metodologías estándar (ASTM D-1218, D-445-06, D-664-06, D-2892 y D-4052) determinando la gravedad

específica, número ácido total, índice de refracción, viscosidad cinemática y punto de destilación.

Los experimentos de RMN de $1H$ de bajo campo se realizaron teniendo las muestras estabilizadas a $27,5^{\circ}C$. El tiempo de relajación transversal (T_2) se midió usando la secuencia de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). La señal de decaimiento de eco de cada medición se invirtió utilizando una transformada inversa de Laplace (siglas en inglés ILT) para obtener la distribución de los tiempos de relajación T_2 (Figura 34). La ILT se realizó utilizando el paquete de software WINDXP 7.0. Los tiempos de relajación transversales log-media (T_{2LM}) se calcularon a partir de las distribuciones T_2 . En este trabajo, sólo las distribuciones T_2 se utilizaron para investigar las correlaciones con las propiedades físicas de las fracciones de petróleo (Figura 35).

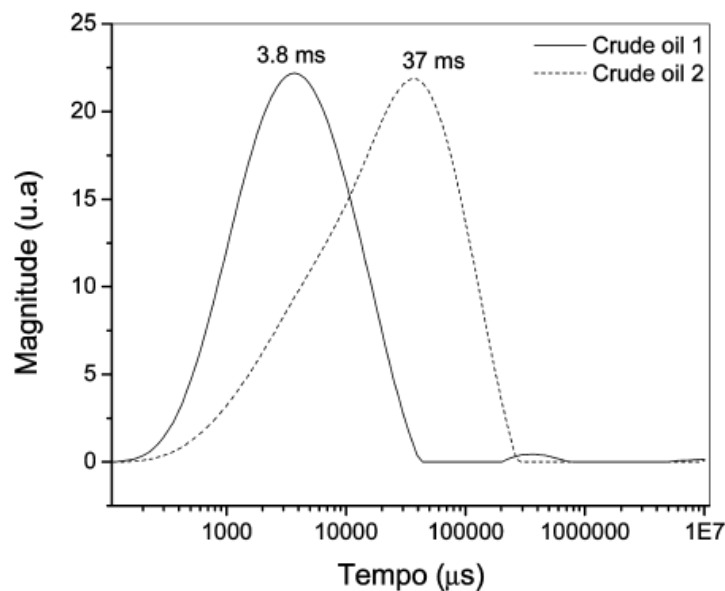


Figura 34. Comparación de la curva de RMN de los crudos 1 y 2 (Barbosa, 2013, p.676)

Se observó en las curvas diferentes constantes de tiempo de decaimiento que pueden atribuirse a características físicas distintas (por ejemplo, viscosidad). Los valores de tiempo de relajación transversal para cada fracción reflejan las diferencias en las propiedades del crudo, tales como el aumento de la longitud de la cadena (número de carbonos), el grado de saturación y la presencia de heteroátomos.

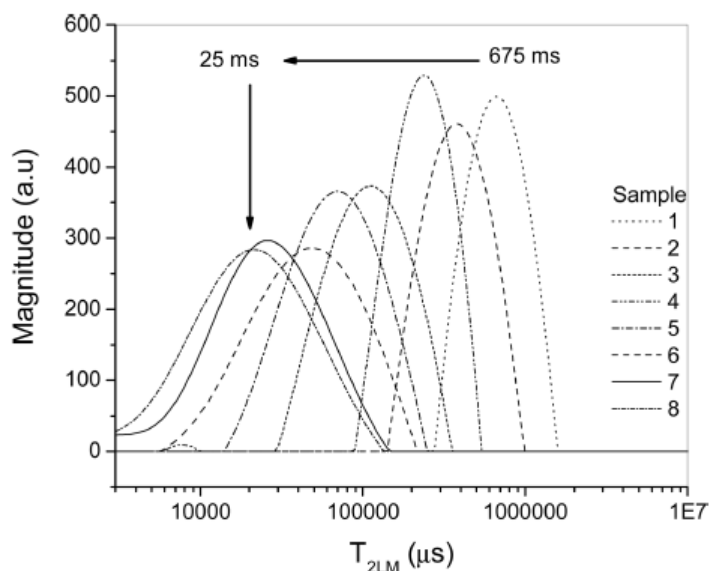


Figura 35. Curvas de distribución RMN de fracciones de petróleo obtenido del crudo 1 (Barbosa, 2013, p.676)

Para la predicción de la gravedad API se realizó una relación de tipo exponencial de los valores de T2LM de 25 a 675 ms con el API de las fracciones de petróleo estudiadas. Los resultados se linealizaron, dando lugar a una correlación lineal entre T2LM y API en el intervalo de 22 a 33 API. Esta correlación se logró por una relación matemática propuesta en esa investigación. Por lo tanto, las mediciones T2 por RMN 1H pudieron usarse para monitorear los cambios de densidad de las fracciones de petróleo y

determinar indirectamente el API, permitiendo así la clasificación de las fracciones en los rangos habituales como aceites pesados, medios o ligeros.

Se encontró una relación lineal entre los valores T2LM (velocidades de relajación transversales) y las viscosidades dinámicas de las fracciones de petróleo (obtenidas a partir del aceite crudo 1) en el intervalo de aprox. 2 a 65 m^2s^{-1} (Figura 36). Con estos datos los autores propusieron una relación matemática la cual es un método confiable, robusto y eficiente para determinar indirectamente la viscosidad dinámica de muestras desconocidas de fracciones de petróleo, sin emplear procedimientos laboriosos para la medición directa.

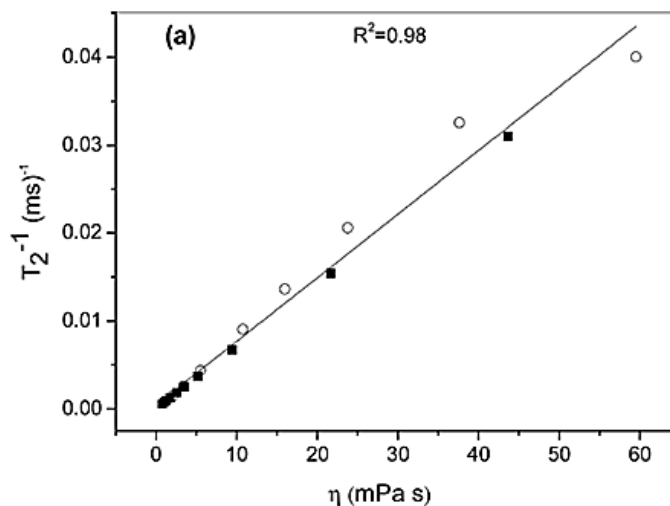


Figura 36. Relación entre T_2LM^{-1} (que es indicativo de la tasa de relajación transversal) y la viscosidad dinámica de las diferentes fracciones de petróleo, para muestras conocidas (○) y desconocidas (■) (Barbosa, 2013, p.677)

Los resultados de este estudio también concluyeron que la RMN de bajo campo (RMN 1H) puede ser utilizada eficientemente para predecir el índice de refracción. Ya

que la expresión matemática propuesta fue satisfactoria en la aplicación de todas las fracciones del crudo.

La correlación entre la acidez de las fracciones (TAN) y $\ln(T2LM)$ permite usar una relación lineal que se presenta como una expresión matemática. De esta manera, es posible predecir indirectamente los valores de TAN y luego determinar la acidez de las fracciones de petróleo en el intervalo de aprox. 0,10 a 1,50 mg de KOH / g usando medidas de LF-NMR T2.

En este trabajo, se demostró que la RMN de 1H (ó de bajo campo) puede ser aplicada para mediciones rápidas y eficientes de viscosidad, gravedad API, número ácido e índice de refracción de tres fracciones de petróleo (ligero, medio y pesado). El método de RMN tiene un bajo costo, ya que no necesita dilución con tolueno o cualquier otro disolvente, evitando así el cambio de composición química de las fracciones analizadas. La comparación de los datos de RMN 1H con los resultados obtenidos usando métodos ASTM estándar mostró que hay correlaciones claras entre los valores medios del tiempo de relajación transversal ($T2LM$) de protones en los hidrocarburos y los valores de los parámetros físico-químicos medidos para las fracciones. Por lo tanto, se sugiere que la técnica RMN de bajo campo se puede aplicar para el análisis rutinario de fracciones de petróleo, en el control de calidad de los productos destilados.

Poveda & Molina. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. El objetivo de esta investigación fue proponer un nuevo procedimiento para obtener un conjunto completo de parámetros moleculares promedio (siglas en inglés AMPs) de crudos pesados y sus fracciones.

En primer lugar, se propuso un sistema de nomenclatura para la identificación de los posibles grupos químicos presentes en una estructura molecular media derivada de las AMPs calculadas. En segundo lugar, se realizaron algunas correcciones en las ecuaciones utilizadas para derivar algunos parámetros anteriormente descritos en la literatura, incluyendo el factor de aromaticidad (f_a), el número de anillos nafténicos (RN), el número de anillos totales (RT) y la longitud media del alquilo Cadenas (nAlk). Finalmente, se introdujo un nuevo grupo de parámetros: el número de centros de condensación (η), el índice de condensación aromática (ϕ) y el grado de condensación aromática (ξ), que ayudan a identificar la estructura de los sistemas condensados y dan una nueva perspectiva de la cuantificación del oxígeno, azufre y nitrógeno dentro de los grupos funcionales en las estructuras moleculares promedio (Tabla 5).

A partir de los resultados de los análisis elementales y del peso molecular promedio, se calculó el contenido por número medio de átomos usando el procedimiento estándar desarrollado para calcular la fórmula química mínima.

Tabla 5
Asignaciones estructurales 1H RMN en este trabajo

Region (ppm)		Structural assignation	Composition in average number
9.0-12.0	H ₁	H ₁ Aldehydic and carboxylic hydrogen	$H_{Ald} + H_{Car} = H_1 \cdot H$
7.2-9.0	H ₂	Aromatic hydrogen linked to aromatic carbons in di or poliaromatic rings	$H_{Ar}^{pa} = H_2 \cdot H$
6.0-7.2	H ₃	Aromatic hydrogen linked to monoaromatic rings	$H_{Ar}^{ma} = H_3 \cdot H$
4.5-6.0	H ₄	Oleofinic hydrogen	$H_{Ole} = H_4 \cdot H$
2.0-4.5	H ₅	Paraffinic and naphthenic hydrogen CH, CH ₂ y CH ₃ type, linked to aromatics systems in α position, other groups can be appear in this región (-OH y -SH)	$(H_{Par}^{\alpha-Ar} + H_{Nap}^{\alpha-Ar} + H_{OH} + H_{SH}) = H_5 \cdot H$
1.5-2.0	H ₆	Naphthenic hydrogen, β to aromatic systems, alkyl termination.	$H_{Nap-CH_2}^{\beta-Ar} = H_6 \cdot H$
1.0-1.5	H ₇	Paraffinic hydrogen, β to aromatic systems, alkyl termination.	$H_{Par-CH_2}^{\beta-Ar} - H_{Par-CH_2}^{\beta-Ar} = H_7 \cdot H$
0.1-1.0	H ₈	Paraffinic hydrogen CH ₃ type, γ and more to aromatic systems.	$H_{Par-CH_3}^{\gamma-Ar} = H_8 \cdot H$

Fuente: Tomada de Poveda (2012, p.3).

La principal diferencia entre este trabajo y trabajos anteriores se presenta en la cuantificación de nuevos grupos estructurales debido a la presencia de los heteroátomos. Además, se corrigieron algunos parámetros estructurales y se introdujo un método completamente nuevo de calcularlos. Los nuevos parámetros proporcionan información estructural detallada que ayuda a la elucidación de las estructuras moleculares de los sistemas aromáticos altamente condensados.

Avella, Gómez & Fierro. (2012). Determinación rápida y precisa del contenido de hidrógeno en mezclas de hidrocarburos por RMN 1H. Esta investigación tenía como objetivo presentar y analizar los resultados de la determinación de hidrógeno en mezclas de hidrocarburos y de fracciones pesadas de petróleo por integración de las señales en los espectros RMN de 1H.

El trabajo presentó una discusión de los resultados cuando la determinación de hidrógeno se hace mediante la integración de las señales de los espectros RMN de ^1H de mezclas de hidrocarburos de composición conocida; y cuando se realiza en una muestra de fondo de vacío, a sus fracciones obtenidas por extracción Demex y por separación SARA, en espectros adquiridos como experimentos de múltiples barridos (*multiscan*) y transformada de Fourier. Con experimentos distintos, se prueba el efecto de operar con cada una de las dos formas conocidas de cuantificación del contenido de hidrógeno (es decir, en relación con la integral de la señal de un patrón interno o con la integral total de las señales de la muestra), y se dan resultados de la determinación de hidrógeno en fracciones pesadas de petróleo obtenidos mediante el uso de los intervalos de integración unificados en espectros de RMN de ^1H en muestras de petróleo y las ecuaciones para RMN de ^1H propuestas.

Para la realización de los experimentos se usaron muestras de fondos de vacío del crudo “Caño Limón” (siglas FVCCL), de sus fracciones obtenidas por extracción Demex en la planta piloto de la refinería de Ecopetrol en Barrancabermeja y de sus respectivas fracciones en la separación SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) proporcionadas por el Instituto Colombiano del Petróleo.

La adquisición de los espectros de RMN de ^1H se hizo mediante una secuencia de pulsos convencional en una ventana espectral de 14 ppm, centrada en 6,125 ppm, mediante ensayos por separado, se experimentó con diferentes tiempos de reciclado, con

adición o no, de un agente de relajación, y con varias concentraciones de muestra en la disolución. Las FIDs se procesaron mediante transformada de Fourier, y de cada FID, de cualquier fracción de petróleo, se obtuvo una pareja de espectros RMN ^1H idénticos (Figura 37).

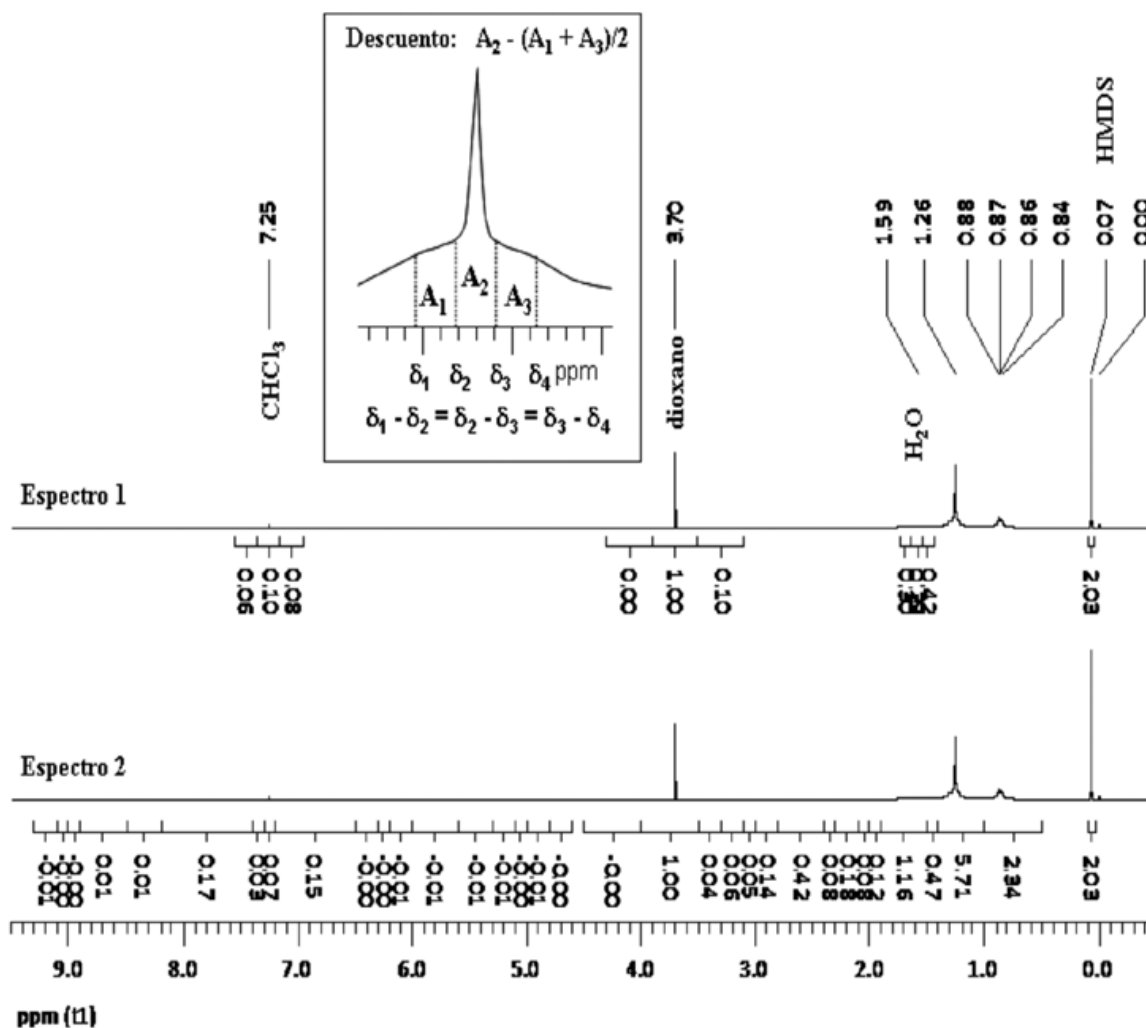


Figura 37. Ilustración gráfica del esquema de integración propuesto para la corrección de la integral en los espectros RMN ^1H idénticos de DMOCC (Avella, 2012, p.12)

La determinación de hidrógeno total, aromático, o alifático, por integración de señales, en referencia con 1,4-dioxano o con HMDS usados como patrones de cuantificación internos, o en referencia con la integral total de las señales de la muestra en espectros RMN de ^1H (de mezclas de hidrocarburos en disoluciones con 2,5 % a 5 % de muestra), da desviaciones pequeñas relativas al valor esperado (Figura 38). Por ello los investigadores encuentran que para la determinación de hidrógeno por RMN de ^1H en este tipo de muestras no es indispensable el uso de tiempos de reciclado tan amplios como los que se describen en las normas ASTM aplicables a la determinación de hidrógeno desde espectros de resonancia magnética nuclear ^1H (ASTM D7171-05, D4808-01, D3701-01 y D-5292-99).

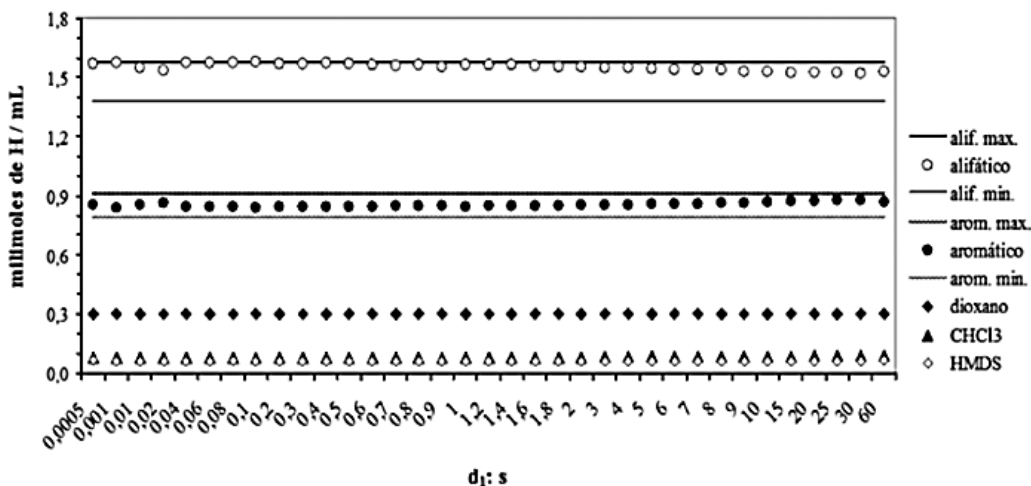


Figura 38. Hidrógeno determinado por integración de 18 intervalos, en referencia con la integral de 1,4-dioxano, en espectros RMN ^1H de una misma disolución (Avella, 2012, p.15)

Mediante una muestra de resultados se probó que la aplicación del esquema para la caracterización estructural de la muestra propuesto en la investigación permite obtener información de un número mayor de fragmentos que el que se obtiene por aplicación de

las normas ASTM que se usan para estos casos. Se halló que de manera opuesta a lo descrito por la norma ASTM D4808-01, no resulta recomendable la adición de agente de relajación a la disolución para adquirir espectros RMN ^1H de este tipo de muestras debido a que las desviaciones encontradas son notables.

Yang. (2011). Viscosity Evaluation of Heavy Oils from NMR Well Logging.

Esta investigación propuso y evaluó un método para corregir los valores de T2 medidos en muestras de aceites pesados y bitumen, a través de herramientas de pozo, debido a que en los registros de RMN se encontraron altos niveles de ruido debido a la pérdida de información T2 por el espaciamiento de eco.

Los autores plantearon que las discrepancias en las mediciones de T2 podrían deberse al gas disuelto en el bitumen; por lo cual propusieron hacer mediciones en la muestra de bitumen vivo recombinado y el aceite Brookfield sintético en función de las concentraciones de gas disuelto.

La muestra de bitumen proviene de Athabasca en Alberta, Canadá; y consiste en bitumen, agua y una pequeña cantidad de arcilla. Las mediciones de RMN se realizaron a temperaturas entre 8 a 90 °C (Figura 39).

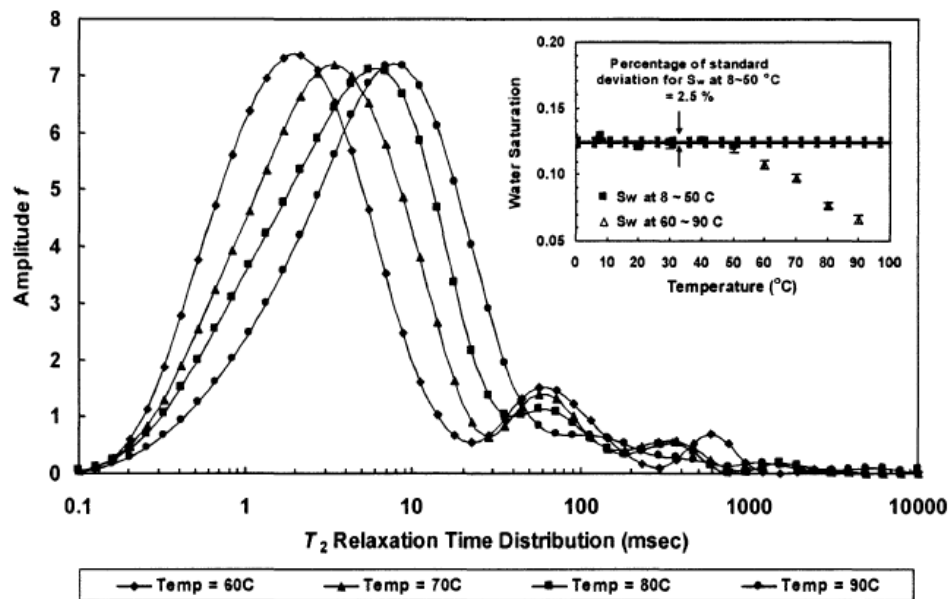


Figura 39. Distribución T₂ de bitumen a temperaturas de 60, 70, 80, 90 °C (Yang, 2011, p.32)

Se encontró que las distribuciones de tiempo de relajación T₂ tienen una fuerte dependencia del espaciamiento de eco aplicado, es así que cuando el espaciamiento de eco aumenta, el pico de bitumen se desplaza al tiempo de relajación mayor, mientras que el área del pico del bitumen disminuye significativamente. Por lo tanto, al aplicar un mayor espaciamiento de eco, se perdía más información de distribución T₂ del bitumen (Figura 40). La señal de bitumen y la señal de agua se separan claramente en la distribución del tiempo de relajación T₂ a 30 °C, y después del pico del bitumen se encuentran los picos de aceite y agua. Las respuestas de RMN de agua y bitumen en la muestra permitieron determinar que la suma de la amplitud del bitumen se mantiene difusa cuando aumenta el espaciado de eco aplicado.

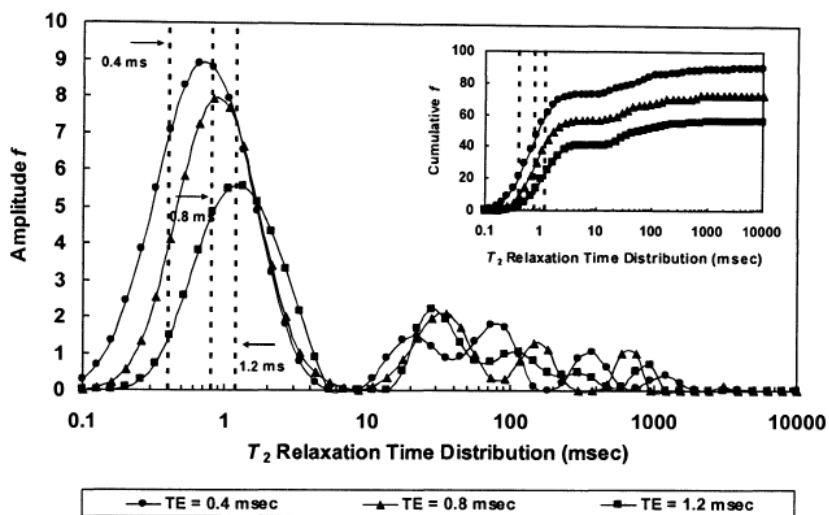


Figura 40. Distribución T2 de bitumen dependiente del espaciamento de eco (Yang, 2011, p.30)

Se encontró que la viscosidad del bitumen aumenta cuando la temperatura disminuye. Las correlaciones que se encuentran en la literatura respecto a T2/viscosidad no son aplicables para las muestras con viscosidad alta como el bitumen canadiense (Figura 41). Los T1 y T2 del bitumen están de acuerdo siguen la tendencia de los datos de la literatura. La estimación de índice del hidrógeno HI es 0.82.

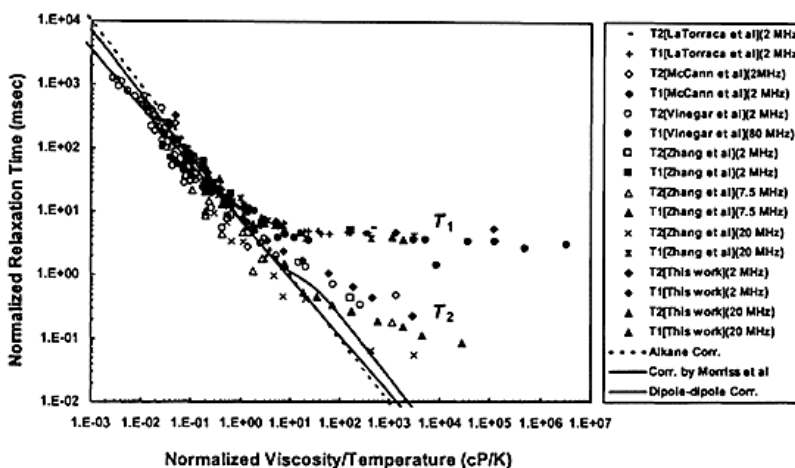


Figura 41. Relación entre tiempos de relajación normalizados y relación viscosidad/temperatura normalizada para el Bitumen Athabasca (Yang, 2011, p.37)

Los resultados obtenidos de la solubilidad de los gases (dióxido de carbono CO_2 , metano CH_4 y etano C_2H_6) en el aceite de Brookfield se calcularon usando los datos de presión corregidos. La relación entre la solubilidad de gas calculada y el correspondiente aceite vivo T2 presentan una tendencia lineal. Para todos los gases la medición T2 del aceite vivo se correlaciona con la relación viscosidad/temperatura en la escala logarítmica. También se encuentra que los cambios de T2 y la relación de viscosidad/temperatura causados por el gas disuelto siguen la misma tendencia que los que se generan por las variaciones de temperatura en el aceite muerto. Esto crea una nueva forma de evaluar la viscosidad in situ del aceite pesado a través del registro de pozos de RMN.

El T2 del bitumen vivo es significativamente más grande que el T2 de bitumen muerto, incluso al nivel de presión más bajo en este trabajo (100 psia). La relación entre la presión de equilibrio y la medición T2 del aceite vivo de la muestra de bitumen se encuentra estrechamente lineal en la escala semi-logarítmica para los tres gases de reserva. El C_2H_6 tiene la influencia más significativa en el T2, mientras que CH_4 da el menor cambio de T2 al mismo nivel de presión.

La disolución de CH_4 y C_2H_6 en la muestra de bitumen sigue adecuadamente la ley de Henry. Sin embargo, el comportamiento de CO_2 se desvía significativamente de la Ley de Henry. Se observaron resultados similares en el caso del aceite CO_2 -Brookfield. La relación entre la solubilidad de gas calculada y el correspondiente valor de T2 del

aceite vivo se encuentra estrechamente lineal en una escala semi-logarítmica para los tres gases. Las desviaciones en el caso de CO₂ posiblemente se deben a un comportamiento de fase inesperado.

De esta investigación se concluye que durante las evaluaciones de viscosidad de estas dos muestras de aceite pesado bajo condiciones diferentes, se encontró que, independientemente del tipo de gas utilizado para la saturación, el aceite vivo T2 se correlaciona con la relación viscosidad/temperatura en la escala logarítmica. Aunque los datos del petróleo de Brookfield se desvían de la tendencia de los crudos, los datos T2 y T1 obtenidos de las mediciones del bitumen siguen la tendencia de los datos de referencia de otros crudos. Los cambios de T2 y la relación de viscosidad/temperatura causados por el gas disuelto siguen la misma tendencia de los causados por las variaciones de temperatura en el aceite muerto. Estos hallazgos son válidos tanto para el bitumen como para el aceite de Brookfield sintético, y crean una manera para la evaluación in situ de la viscosidad del petróleo pesado a través del registro de pozos de RMN.

Moreno. (2011). Estudio sobre la composición y la estructura de los productos de destilación molecular de fondos de vacío de petróleos colombianos por medio de RMN 1H y 13C. El objetivo de este proyecto fue aplicar las técnicas de RMN de 1H y RMN de 13C para estudiar químicamente muestras provenientes de tres campos petroleros. Correlacionar la estructura con las propiedades físicas de las fracciones de

petróleo; y correlacionar los estudios estructurales de las fracciones de destilación molecular y extrapolar a posibles aplicaciones con base en estos resultados.

Se analizó 21 muestras, 18 fracciones obtenidas mediante destilación molecular y 3 fondos de vacío (FV). Inicialmente se hicieron los análisis elementales de acuerdo a las normas ASTM D5291, ASTM D 1552 y ASTM D3228.

Los investigadores usaron la metodología propuesta por Avella E. y Fierro (2010) para obtener los parámetros estructurales a través de RMN de ^1H y de ^{13}C . A los espectros RMN de ^1H se les aplicó la Transformada de Fourier a la caída libre de inducción (siglas en inglés FID) realizando la corrección polinomial de línea base de orden 0 y el polinomio de Bernstein. En los espectros de RMN de ^{13}C , la cuantificación de carbono a partir de los datos de integración se realizó mediante el experimento “*Inverse Gated Decoupling*” (*igd-*). Los valores de la integral se expresaron como porcentaje de carbono (%C) respecto al porcentaje de carbono total.

Una vez obtenidas las fracciones, se analizaron utilizando los intervalos de integración unificados para la caracterización estructural de petróleos por RMN ^1H (Figura 42). Se identificó que a través de RMN de ^1H sólo se pueden observar los hidrógenos detectables en carbonos sp^3 y sp^2 , pero no se identifican en fragmentos estructurales como anillos saturados y anillos aromáticos policondensados.

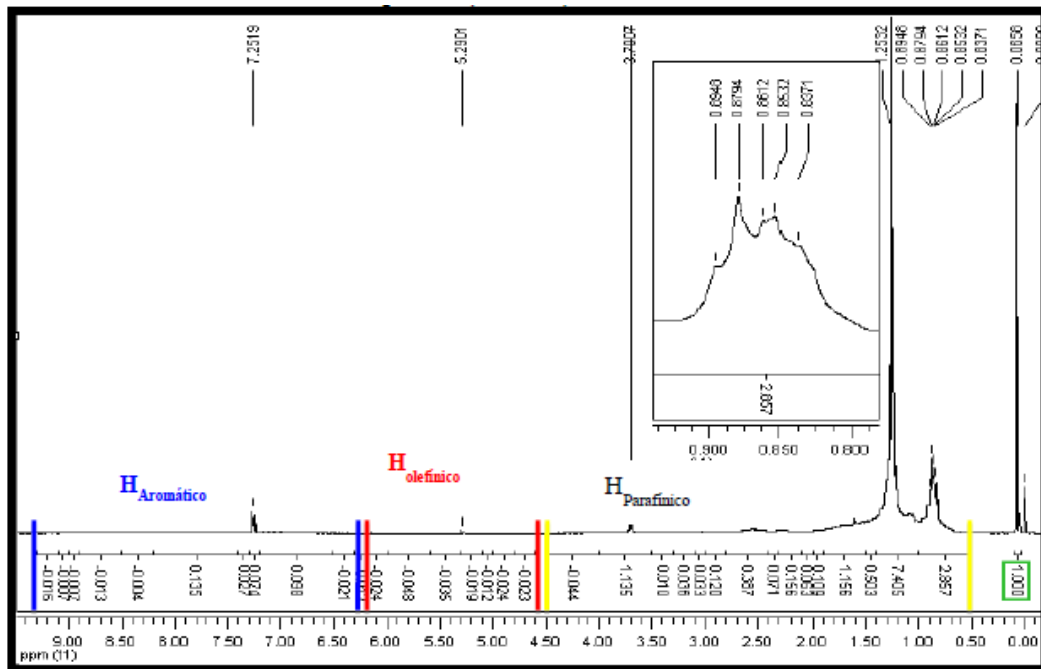


Figura 42. Espectro RMN $1H$ corregido con los intervalos de integración de la Muestra 1 de FV (Moreno, 2011, p.40)

En las muestras de los cortes de destilación se detectó que el porcentaje de hidrógenos alifáticos aumenta con la temperatura. Y en los residuos, los hidrógenos alifáticos se concentraron en las temperaturas más altas.

En la obtención de los espectros de RMN de ^{13}C se usó una metodología que permitió obtener 21 espectros; luego se obtuvieron los resultados expresados como valores absolutos de integración para cada uno de los intervalos propuestos y a través de los datos suministrados por el análisis elemental, (como %C presente en la muestra). Con los resultados se identificó la distribución de los fragmentos estructurales (Figura 43). También se verificó lo obtenido en los análisis por RMN de $1H$, que se presentan altas concentraciones de carbono alifático en los fondos de vacío y en sus fracciones. Para el

tratamiento de los datos se usó el análisis de datos multivariados mediante componentes principales, buscando que se necesiten menos variables que si se usaran los datos originales.

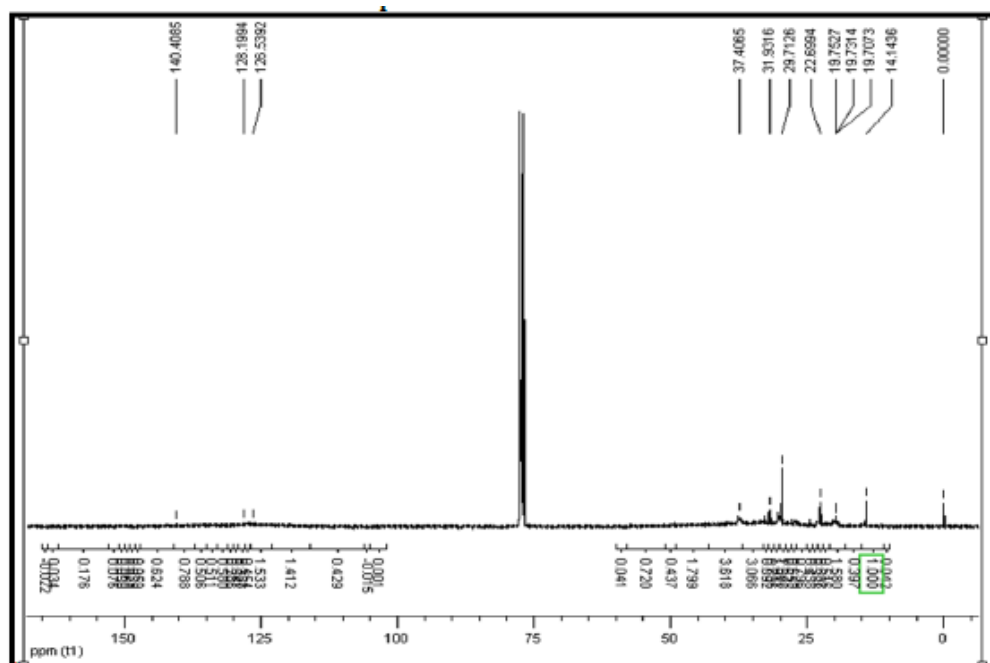


Figura 43. Espectro RMN ¹³C corregido con los intervalos de integración de la Muestra 1 de FV (Moreno, 2011, p.55)

Uno de los hallazgos importantes de este trabajo fue que los tipos de carbonos encontrados en los fondos y sus respectivas fracciones no coinciden con los tipos de estructuras propuestas por algunos autores (Qingtao Fu y Murgich). Además se hace una propuesta para la distribución de los carbonos e hidrógenos, mediante los datos obtenidos por RMN ¹H y RMN ¹³C.

Avella. (2011). Aplicación de Resonancia Magnética Nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX). Este proyecto propuso una metodología para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo (proveniente de Caño Limón), mediante la aplicación las técnicas de RMN de ^1H y de RMN de ^{13}C .

Las muestras se caracterizaron mediante análisis elemental por la norma ASTM D-5291-02; y la determinación de masa molecular promedio mediante osmometría de presión de por (siglas en inglés VPO).

Los espectros RMN se adquirieron a 400,13 MHz en RMN ^1H y a 100,6 MHz en RMN de ^{13}C . Las FID fueron procesadas mediante la transformada de Fourier. La línea base de los espectros RMN de ^1H se ajustó mediante la ecuación de Bernstein de orden cero y la de los espectros RMN ^{13}C , a través de multipuntos e interpolación segmentaria lineal (Figura 44 y 45).

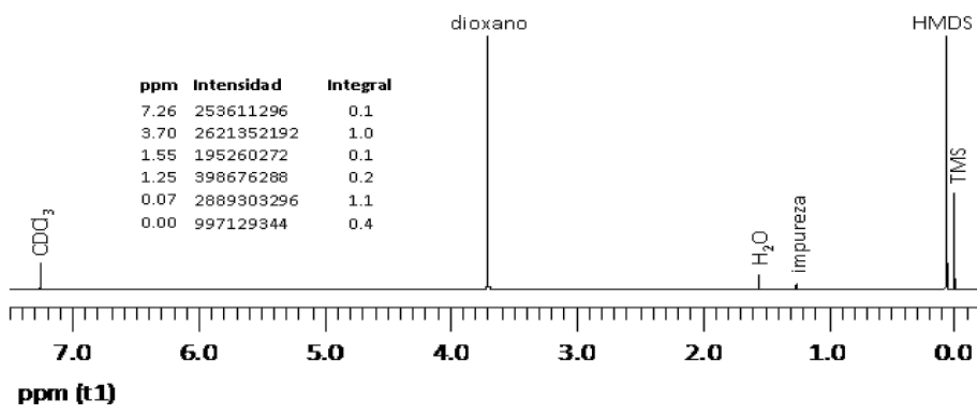


Figura 44. Espectro RMN ^1H de una solución de HMDS, 0,0094 M y Dioxano, 0,012 M, en CDCl_3 , 99,8 % -d con TMS, 0,1 % V/V (Avella, 2011, p.36)

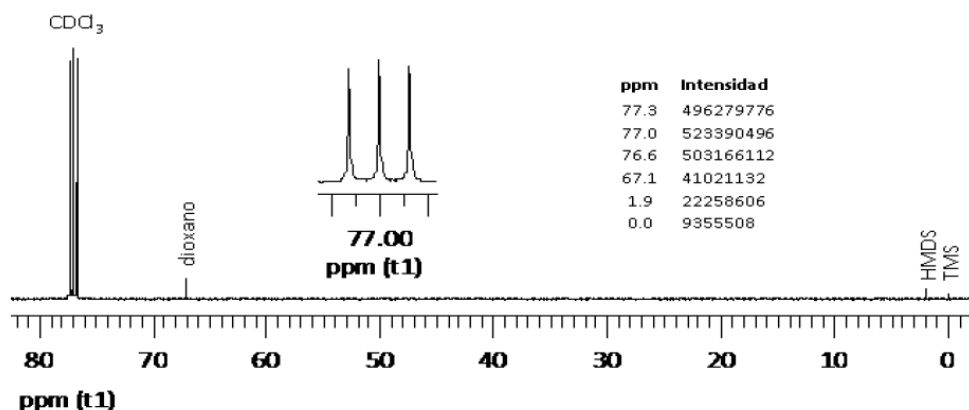


Figura 45. Espectro RMN ^{13}C de una solución de HMDS, 0,0094 M y Dioxano, 0,012 M, en CDCl_3 , 99,8 %-d con TMS, 0,1 % V/V (Avella, 2011, p.36)

Los resultados mostraron que el fraccionamiento SARA logró que se concentre el hidrógeno en la fracción de saturados y de aromáticos; mientras que en los asfaltenos y resinas se ve disminuido (Figura 46). También se encontró que en la fracción de saturados se presentan los fragmentos alquilo de mayor longitud.

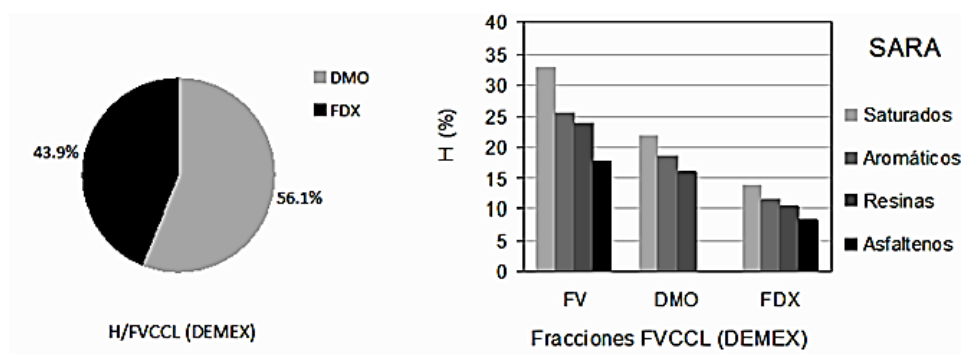


Figura 46. Distribución de hidrógeno en las fracciones de FVCCL en DEMEX y en la separación SARA, hallada por integración y cálculos con base en la proporcionalidad interna entre integrales de las señales de la muestra en sus espectros RMN (Avella, 2011, p.97)

Se realizó una propuesta de fórmula molecular condensada a través de la información de los espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C , y la masa molar determinada mediante osmometría de presión de vapor.

Al finalizar esta investigación se concluyó que el contenido de carbono aromático o alifático total se puede determinar por integración de las señales de los espectros RMN de ^{13}C . Mientras que las señales integradas de los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C permitieron cuantificar los núcleos.

Avella & Fierro. (2010). Intervalos de integración unificados para la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones por RMN ^1H y RMN ^{13}C . En esta investigación, a través de la aplicación de las técnicas de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C , se buscó determinar los límites de intervalos de integración unificados para la caracterización estructural de muestras de petróleo, carbón o sus fracciones derivadas. Este objetivo se justificó debido a que en publicaciones científicas hechas anteriormente, se encuentran imprecisiones en la asignación de las señales para estas muestras.

Para ello se utilizaron límites de intervalos de integración en espectros RMN de petróleos, carbones, sus fracciones de 83 referencias que fueron publicadas entre 1972 y 2006. En la adquisición de los espectros RMN de ^1H y RMN de ^{13}C se trabajó con una

muestra de aceite desmetalizado de fondos de vacío de crudo Caño Limón (DMOCCL), proporcionada por Ecopetrol (Figura 47).

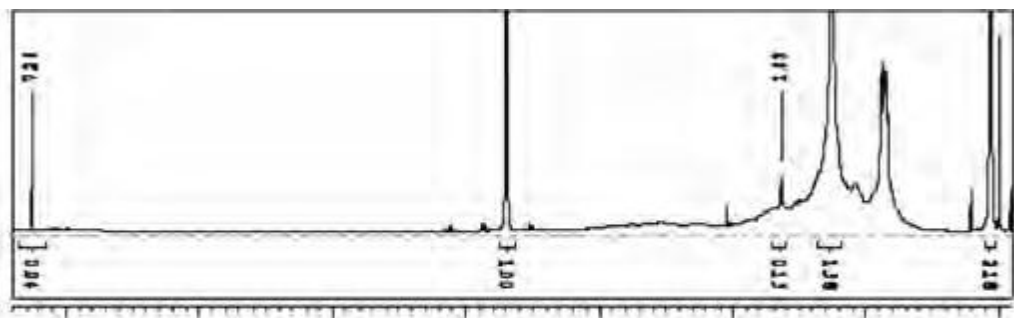


Figura 47. Fragmento de espectro RMN 1H del aceite desmetalizado de fondos de vacío de crudo Caño Limón (Avella, 2010, p.91)

Los autores sometieron los datos publicados a un tratamiento estadístico para hallar la media aritmética, x , con un 95% de confianza para establecer los límites unificados. Luego se hicieron las cartas de correlación, asignando una expresión abreviada a los intervalos de integración unificados (Figura 48).

Se plantearon las ecuaciones con las cuales es posible estimar el valor de la integral particular para un número mayor de asignaciones (fragmentos estructurales). También se estableció un factor f , que busca convertir el valor de integral de las señales en un espectro RMN 1H en el respectivo valor de la integral de las señales en el espectro RMN 13C de una misma muestra.

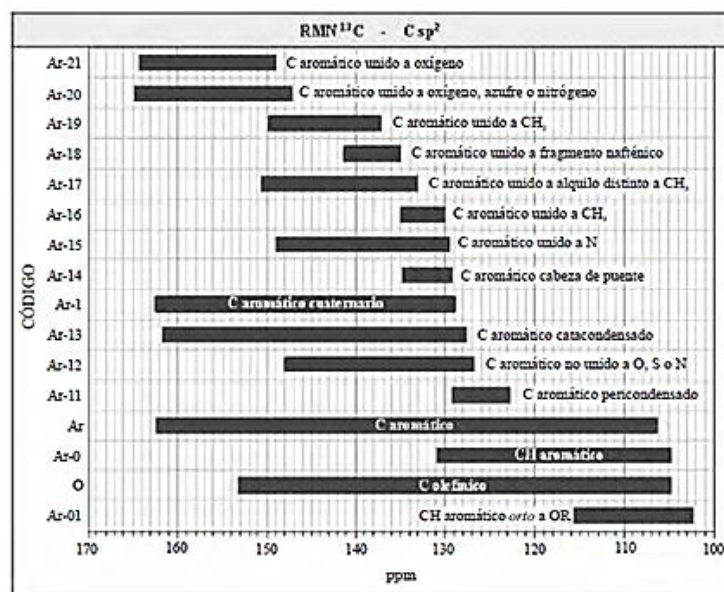


Figura 48. Intervalos de integración unificados (Cv_5%) en espectros RMN13C de petróleos, carbones, o sus fracciones derivadas (Avella, 2010, p.95)

Como aporte de este trabajo se encuentran 33 intervalos de integración en RMN 1H y 43 para RMN 13C, adicionalmente se plantean 76 ecuaciones para hacer la distribución proporcional de las integrales en los espectros.

Los autores presentaron un factor que permite convertir los valores de integral de señales en el espectro RMN 1H a valores de integral de señales correspondientes en el espectro RMN 13C de una misma muestra, independiente del empleo de algún patrón interno en la disolución de la muestra. También se concluyó que es necesario perfeccionar la resolución de las señales de los espectros y su sensibilidad con el objetivo de mejorar la caracterización estructural de este tipo de muestras.

Obiosa. (2009). Predicción de la estructura molecular no definida de hidrocarburos, usando espectroscopia vibracional y resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C . El objetivo de este proyecto fue hacer un estudio usando la Espectroscopia de vibración y Resonancia Magnética Nuclear para predecir la estructura molecular de la fracción no definida del petróleo, incluyendo asfaltenos, crudo pesado y fondos de vacío.

Se investigaron 20 compuestos modelo que comprenden dos hidrocarburos aromáticos polinucleares de múltiples anillos (HAP) conectados por diferentes longitudes de cadena alifática. Se desarrolló un algoritmo de optimización de mínimos cuadrados para determinar la contribución de las subunidades moleculares en los compuestos modelo.

Los compuestos grandes en este estudio comprenden dos grupos aromáticos polinucleares variables conectados por cadenas variables de n-alcano (octano a dodecano). Se analizó la frecuencia vibratoria y los datos de RMN de estos compuestos (que representan las variables independientes) y los datos correspondientes de una serie de seis anillos aromáticos y cinco compuestos de cadena alifática (las variables dependientes) mediante regresión lineal. Los datos de frecuencia de los grandes compuestos y la serie de fragmentos moleculares se obtuvieron utilizando un nivel de la teoría funcional de la densidad (siglas en inglés DFT) y un conjunto de bases, de los valores de frecuencia IR y Raman consistentes con la medición. Por lo tanto, todos los análisis y comparaciones son sólo entre los espectros calculados.

Los compuestos modelo se construyeron utilizando los seis grupos de anillos aromáticos y cinco cadenas alifáticas que van desde el octano hasta el dodecano. Se utilizó el software Gaussian para generar datos de frecuencia vibratoria para este estudio. Como este estudio es de naturaleza exploratoria, los datos de frecuencia de los compuestos modelo estudiados se han obtenido para sus estados de base y en fase gaseosa. Además, debido a que el cálculo de las propiedades moleculares, incluidas las frecuencias vibratorias, se basa en cálculos mecánicos cuánticos, es posible generar un espectro de frecuencias completo para los sistemas moleculares; esto facilita la aplicación de la técnica de adición espectral empleada en este estudio.

Los cálculos de frecuencia se realizaron para 6 compuestos de anillo aromático y 5 compuestos de cadena alifática; así como por otras 20 combinaciones diferentes de estos compuestos. Las 20 mezclas representaron modelos de estructuras de hidrocarburos complejos. Utilizando el complemento Solver de Excel (Solver), se analizaron los datos espectrales del anillo aromático combinado y los compuestos modelo de cadena alifática (variable independiente) y la serie de anillos aromáticos puros y compuestos de cadena alifática (variables dependientes) por regresión lineal.

El modelo desarrollado para encontrar la relación entre estos dos conjuntos de datos constaba de tres partes: la función objetivo, los coeficientes de regresión lineal y las restricciones del modelo. La función objetivo se definió como la suma de la diferencia cuadrática entre los datos espectrales del anillo aromático combinado y los compuestos

de cadena alifática (CAA), el anillo aromático puro y los compuestos de cadena alifática (AA); el objetivo de la optimización fue minimizar esta diferencia sujeto a las restricciones del modelo mediante el ajuste de los coeficientes de regresión lineal. Los coeficientes de regresión se vieron obligados a ser valores positivos; y proporcionaron una medida cualitativa de la abundancia relativa de cada AA puro en la CAA que se estaba investigando.

Dado que la relación de los anillos aromáticos con n-decano en los compuestos modelo es cualitativamente 2:1, los coeficientes deberían reflejar al menos esta relación para que sea factible. Por lo tanto, el primer paso en el análisis fue probar esta hipótesis para ambos infrarrojos y Raman. Los resultados obtenidos para los seis casos investigados fueron bastante satisfactorios (cualitativamente) y por lo tanto, permitieron extender la técnica a una serie más grande de subunidades moleculares; así como varias combinaciones de anillos aromáticos y cadenas alifáticas.

Los resultados mostraron como tendencia general la identificación de dodecano y/o undecano en las cadenas alifáticas presentes para construir los compuestos modelo. Los resultados mostraron una tasa de éxito de aproximadamente 40% en la identificación de las subunidades moleculares de los compuestos modelo, pero no distingue entre longitudes de cadena de n-alcanos. En consecuencia, se ha elegido la identificación de undecano y / o dodecano para representar la presencia de una cadena de n-alcano.

Los resultados de los tres compuestos mostraron la correcta identificación del antraceno, pireno y dodecano, pero la identificación errónea del fenantreno, tiene un coeficiente medio de 0,33 para todos los casos; de ahí que la técnica no pueda identificar con precisión este conjunto de compuestos modelo (Figura 49). Sin embargo, cabe señalar que los coeficientes de antraceno, pireno y dodecano son superiores al valor del fenantreno.

Los resultados de Raman identificaron una gran mejora sobre los resultados de infrarrojos. En el caso del infrarrojo, sólo aproximadamente el 30% de los compuestos fueron identificados con éxito, mientras que los resultados de Raman muestran casi un 70% de éxito.

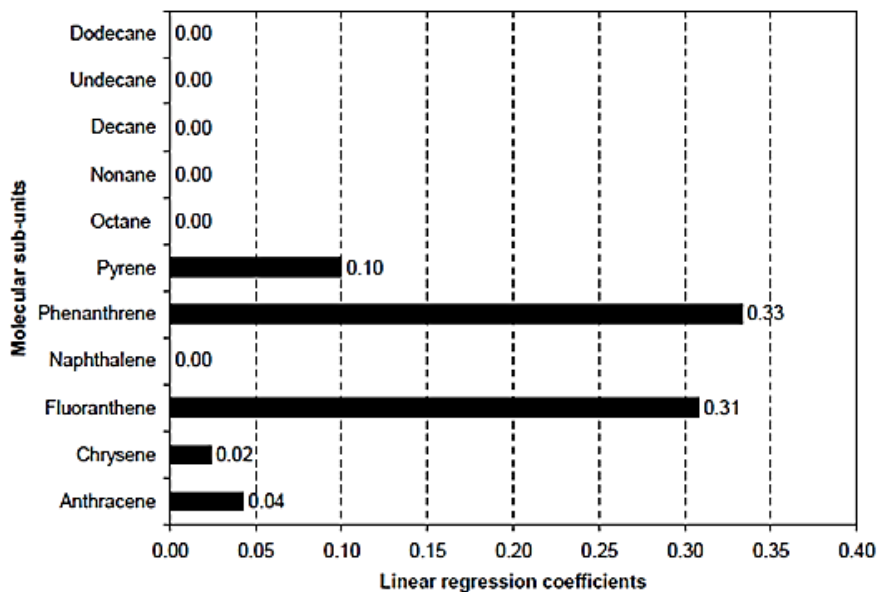


Figura 49. Resultado de $^1\text{H-RMN}$ para antraceno + octano + pireno utilizando las subunidades moleculares (Obiosa, 2009, p.83)

La comparación de los resultados infrarrojo y Raman revela su naturaleza complementaria. Por ejemplo, mientras que los resultados de Raman muestran una identificación completa de todos los compuestos modelo basados en antraceno, los resultados de infrarrojos no logran identificar completamente ninguno de ellos. Los resultados de infrarrojos para el mismo conjunto de compuestos muestran una tasa de éxito del 40%, y el equivalente Raman muestra una tasa de éxito del 60%.

Los coeficientes de regresión lineal obtenidos del proceso de minimización se utilizaron para proporcionar una indicación de la abundancia relativa de subunidades moleculares en los compuestos modelo.

Para corroborar los resultados de infrarrojos y Raman se usó RMN. Los resultados de RMN señalaron que independientemente del compuesto modelo utilizado, cualquier combinación de los anillos aromáticos puede predecirse. Aunque estos resultados sugieren que el algoritmo de optimización que tuvo éxito con los espectros vibracionales ha fracasado completamente con espectros de RMN.

Al finalizar este proyecto se desarrolló una técnica de optimización para explorar la posibilidad de utilizar datos de frecuencia vibratoria para predecir la estructura molecular de esta clase de fracciones de petróleo. Los resultados presentados apoyan el uso de la espectroscopía infrarroja y Raman en la predicción de la estructura molecular de las estructuras de hidrocarburos; esto puede extenderse a hidrocarburos complejos,

incluyendo asfaltenos, fondos de vacío y bitumen. Usando solo datos infrarrojos, aproximadamente el 40% de los compuestos modelo estudiados fueron completamente identificados; del mismo modo, el uso de datos Raman solo resultó en un 65% de identificación. La combinación de estos dos métodos aumentó más la precisión de la técnica, dando lugar a que más del 80% de los compuestos modelo hayan sido completamente identificados.

Por el contrario, una serie de espectros de RMN (^1H y ^{13}C) para moléculas pequeñas falló en identificar correctamente los compuestos modelo grandes; los resultados indican que se puede usar un conjunto de datos de RMN para construir estructuras diversas para moléculas de hidrocarburo más grandes. El espectro de RMN de un compuesto hidrocarbonado sólo proporciona información sobre los átomos individuales de carbono y de hidrógeno y sus vecinos más próximos. La espectroscopia infrarroja y Raman puede desempeñar un papel importante en la resolución de la ambigüedad que rodea la estructura molecular de los hidrocarburos complejos.

Byran, Kantzas & Mai. (2008). Heavy oil reservoir characterization using low field NMR. Este estudio propuso el uso de tecnología de RMN de campo bajo para caracterizar las muestras de crudo pesado y bitumen. Ya que las mediciones convencionales de la viscosidad del aceite y del contenido de fluido consumen tiempo y son costosas de realizar y pueden variar considerablemente en el depósito. En este estudio, se obtuvieron datos para las mediciones de RMN de las herramientas nucleares y

de registro realizadas en varios campos diferentes en Alberta, y se abordaron conceptos sobre cómo se puede obtener información sobre las propiedades de la roca y del fluido usando la tecnología RMN (Figura 50).

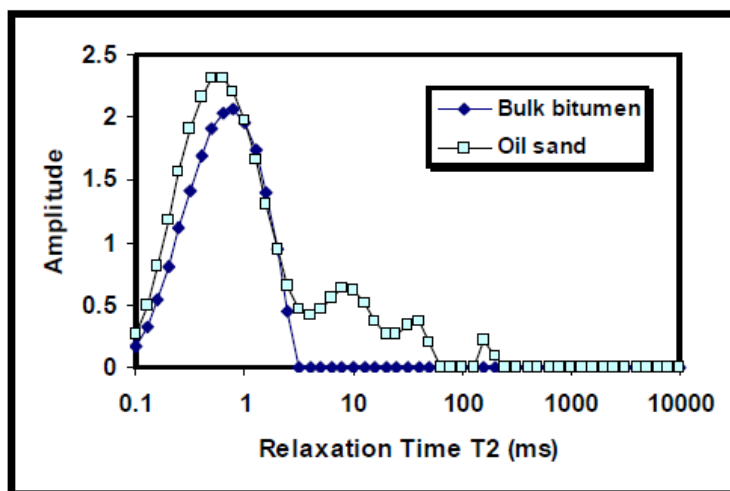


Figura 50. Espectro RMN 1H del aceite y del bitumen (Byran, 2008, p.5)

Se explicó que la técnica de resonancia magnética nuclear mide la respuesta de los fluidos en los medios porosos, y con los datos de relajación de los fluidos se pueden determinar propiedades de los mismos (como por ejemplo la viscosidad) o el tamaño de los poros en los que están localizados los fluidos (Figura 51).

El agua sola es un fluido de baja viscosidad, por lo que su relajación es lenta. El aceite pesado y el bitumen, son altamente viscosos, por lo cual tienen tiempos de relajación más rápidos.

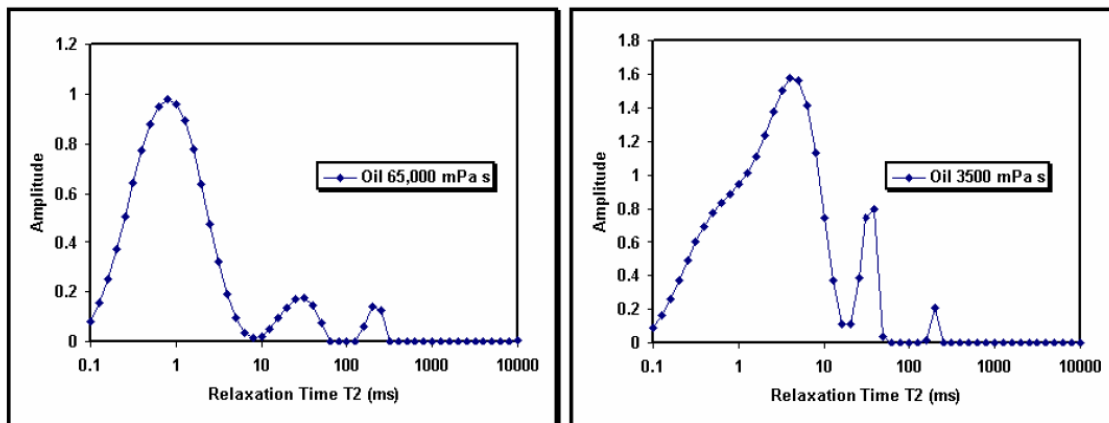


Figura 51. Espectros RMN 1H de dos muestras de aceite de viscosidad diferente, con contenido variable de finos (Byran, 2008, p.4)

Se presentó un modelo de la literatura en donde la viscosidad del aceite se relaciona con el tiempo medio de relajación del aceite (T_{2gm}) y el índice de amplitud del aceite dividido por el índice de amplitud del agua (RHI). El parámetro T_{2gm} es sencillo para determinar, ya que la señal del aceite no es afectada por el medio poroso. La determinación del parámetro RHI del petróleo es una medida del índice de amplitud del aceite normalizado por el índice de amplitud del agua. Una vez que se conoce el valor de RHI, entonces se puede predecir la viscosidad del aceite usando el modelo de viscosidad. También si se conoce el parámetro RHI, es posible usar las señales de RMN para obtener datos de la viscosidad del aceite, y el contenido de aceite y agua en el reservorio (Figura 52).

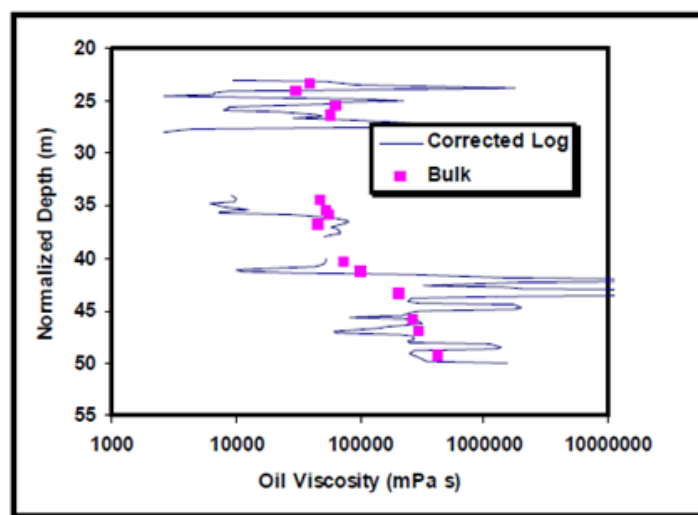


Figura 52. Predicciones de viscosidad del núcleo de RMN vs. Predicciones de viscosidad de herramienta de registro (Byran, 2008, p.5)

En este trabajo se concluyó que la técnica de RMN es una herramienta prometedora para la caracterización de reservorios de aceite pesado y bitumen, ya que es posible obtener bastantes datos de una sola medición, como: la viscosidad del aceite, el contenido de los fluidos y el contenido de finos en la arena.

Tourkmani. (2008). Obtención de datos de equilibrio en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo. En este proyecto realizó un estudio experimental del efecto de la relación n-parafina/crudo y el tiempo en la precipitación de asfaltenos de dos tipos de muestras, identificadas como crudos A y B.

Las muestras usadas para esta investigación, identificadas como A y B, corresponden a crudos medio/nafténico y pesado/nafténico, respectivamente. Estas muestras fueron sometidas al proceso de separación de asfaltenos y posteriormente

fueron caracterizadas mediante las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear ^1H y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Figura 53, 53 y 55).

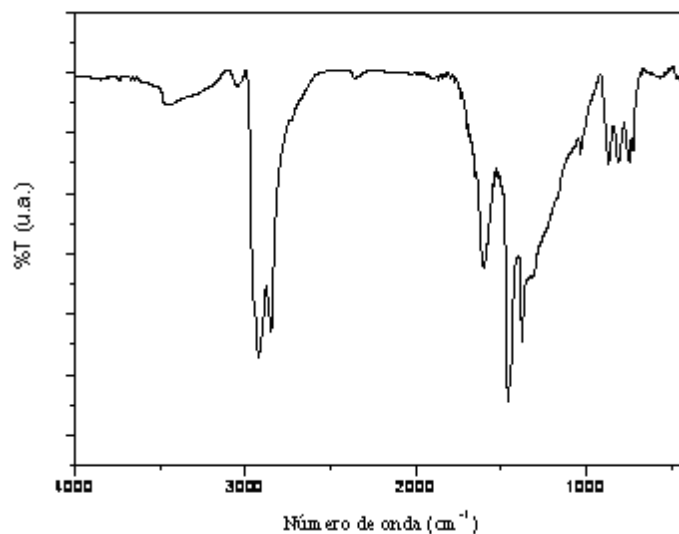


Figura 53. Espectro FT-IR del crudo A (Tourkmani, 2008, p.53)

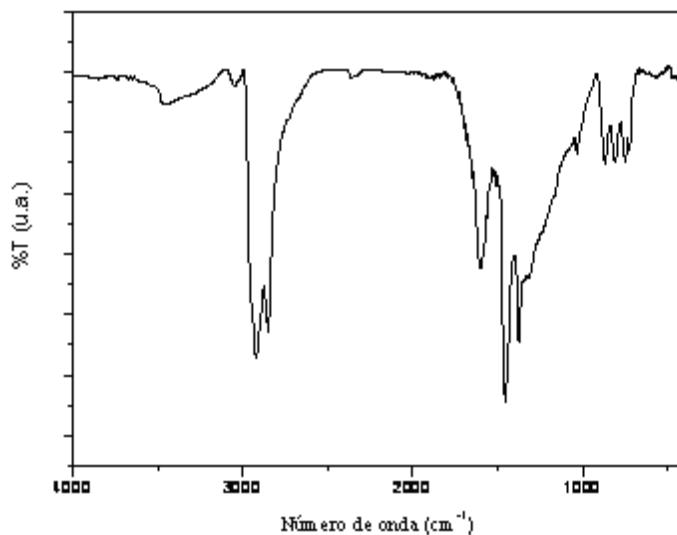


Figura 54. Espectro FT-IR del crudo B (Tourkmani, 2008, p.53)

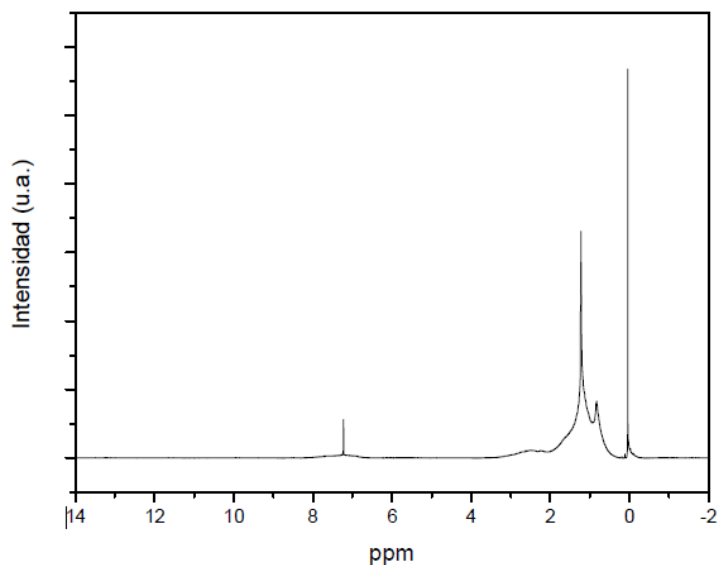


Figura 55. Espectro RMN ^1H de los asfaltenos del crudo B (Tourkmani, 2008, p.62)

Luego de los análisis se encontraron los siguientes resultados: Se observó que el tiempo no influyó en el porcentaje de asfaltenos precipitados ya que, a medida que aumenta el tiempo de contacto, la cantidad de asfaltenos precipitados se mantiene prácticamente constante (Figura 56). Este efecto no se esperaba, ya que, a medida que se incrementa el tiempo de contacto n-parafina/crudo, la cantidad de asfaltenos precipitados debería aumentar hasta alcanzar el equilibrio de precipitación. Para ambos crudos el porcentaje de asfaltenos precipitados aumenta a medida que la relación n-parafina/crudo es mayor hasta un punto en el que se mantiene constante. Esto se debe a que al aumentar la relación, la concentración de n-parafina es mayor por lo que la capacidad de desestabilización de las micelas es mayor y, por lo tanto, precipitará una mayor cantidad de asfaltenos.

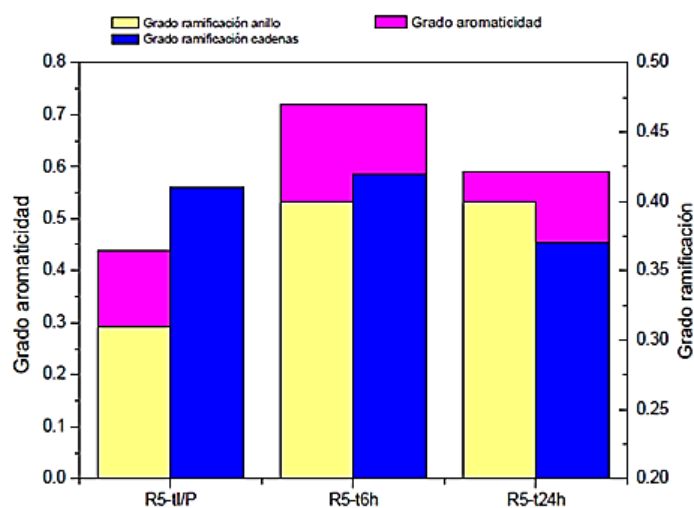


Figura 56. Crudo B. R=5mL/g. Influencia del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos (Tourkmani, 2008, p.66)

De acuerdo a los resultados de la caracterización por infrarrojo la estructura de los asfaltenos presentaron un alto grado de ramificación de las cadenas y un bajo grado de aromaticidad, pero no se observa una influencia clara del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos.

Se identificaron en los espectros de RMN los picos correspondientes a los protones interés y se calculó el área del pico. A partir de estas áreas mediante correlaciones empíricas y estequiométricas se obtuvo el porcentaje de cada tipo de protón y de los distintos tipos de carbonos. Se calculó el grado de aromaticidad y de ramificación de las muestras.

Mediante esta técnica se obtuvo que la estructura de los asfaltenos para todas las muestras caracterizadas presenta un alto grado de aromaticidad siendo este mayor que el grado de ramificación pero no se observa una tendencia clara de la influencia del tiempo en la estructura de los asfaltenos. Los resultados obtenidos mostraron grandes variaciones estructurales de las muestras caracterizadas con el aumento del tiempo cuando deberían presentar estructuras similares ya que para las relaciones estudiadas el tiempo apenas influye en la cantidad de asfaltenos precipitados.

También se concluyó que la caracterización mediante RMN no es adecuada para la caracterización de asfaltenos, debido a que estas muestras no son lo suficientemente puras para una precisa caracterización espectroscópica. Y una mayor purificación de la muestra provocaría pérdidas de parte de las moléculas de asfaltenos de forma que no estaríamos cuantificando la totalidad de la molécula.

Las variaciones que se encontraron en la aromaticidad se consideró que se deben a que parte de los maltenos presentes en el crudo pudieron haber precipitado con los insolubles en n-heptano y, por lo tanto, no se estaría caracterizando únicamente la molécula de asfaltano. Los maltenos tienen una estructura lineal que puede contribuir a la disminución de la aromaticidad en mayor o menor grado dependiendo de la cantidad que haya precipitado en la etapa de los lavados con n-heptano.

8.3.2 Resúmenes de los documentos seleccionados sobre la aplicación de RMN ^1H y/o ^{13}C con quimiometría (PLS y/o MLR) en la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío

En los documentos seleccionados se encontraron diez en los cuales los investigadores usaron la técnica RMN ^1H y/o ^{13}C en conjunto con quimiometría (PLS y/o MLR). Los avances se han dado en varios temas, pero los que más han interesado a los investigadores ha sido la determinación de viscosidad, API y caracterización química estructural.

A continuación se presenta un resumen de cada uno de los documentos científicos en donde se han publicado estos estudios, explicando: el objetivo, la propiedad fisicoquímica determinada, el protocolo que se siguió en la investigación y por último los resultados y/o conclusiones; en orden decreciente de fecha de publicación:

Duarte *et al.* (2017). Study of Distillation Temperature Curves from Brazilian Crude Oil by ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Association with Partial Least Squares Regression. En este estudio se propuso un método alternativo para predecir las temperaturas de destilación (DTs) en muestras de crudo brasileño usando espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^1H (RMN ^1H) en asociación con la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS).

Se trabajó con 74 muestras de diferentes campos de petróleo del Brasil, con las propiedades fisicoquímicas variables, y clasificación de ligeros a muy pesados. Se adquirieron 18 espectros DT y RMN de ^1H para cada una de las 74 muestras (Figura 57). A partir de la adquisición de espectros de RMN ^1H de 74 muestras de crudo junto con sus DT obtenidos por cromatografía de gases, se construyeron modelos PLS para predecir DT de 5 a 90% destilados. Estos resultados se agruparon en 18 vectores Y y sólo 1 matriz X, respectivamente, donde X contiene variables (respuestas instrumentales) y Y contiene la propiedad de interés a ser modelada para construir 18 modelos PLS1. Además, se construyó un modelo para estimar cada temperatura.

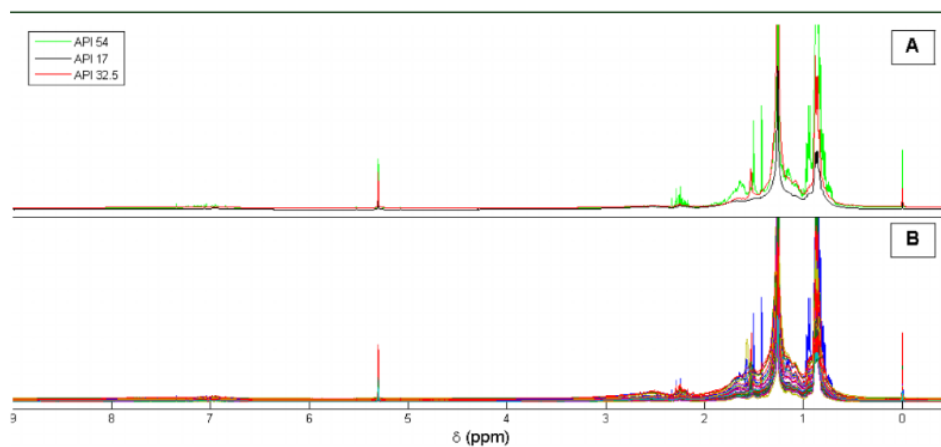


Figura 57. Espectro RMN ^1H para (A) Tres tipos de crudos y (B) de las 74 muestras (Duarte, 2017, p.4)

Inicialmente, se evaluó visualmente los espectros de las muestras. El conjunto de datos se dividió en calibración (70% de las muestras originales) y predicción (otro 30%) utilizando el algoritmo Kennard-Stone (KS). El subconjunto de calibración se evaluó a

través de un procedimiento interno mediante un método de validación cruzado. En los pasos de calibración y predicción, se monitorearon los coeficientes de determinación múltiple (R^2) y los errores cuadráticos medios (RMSEs) a lo largo del rango estudiado. El error cuadrático medio de la predicción (RMSEP,%) fue el parámetro de modelado más importante, mostrando un comportamiento decreciente a lo largo del rango estudiado y a valores inferiores al 5% para algunos modelos. Los parámetros de RMSECV y RMSEP se describieron con la misma ecuación matemática.

Para todos los modelos, del 5 al 90% destilado, se realizó análisis residual mediante la prueba de sesgo y la prueba de permutación no paramétrica. En la primera prueba, se accedió a los errores sistemáticos que afectan a la estimación siempre en la misma dirección, dando lugar a resultados por encima o por debajo de lo esperado. La segunda prueba evaluó las tendencias y, para este caso, se usaron funciones lineales y cuadráticas para describir los valores de referencia reordenados contra los residuos originales relacionados con cada valor predicho.

Al finalizar este trabajo se concluyó que la metodología propuesta de RMN-PLS presenta resultados exitosos para las muestras de crudo de Brasil, ya que fue posible pronosticar 18 DTs referidos a su respectivo porcentaje destilado. Se monitorearon coeficientes de determinación múltiple y errores cuadráticos medios para ambos pasos (calibración y predicción) en todo el rango estudiado. El RMSEP (%) fue el parámetro de modelado que más se monitoreó, alcanzando valores inferiores al 5% para modelos con

porcentajes de destilados mayores del 55% y valores inferiores al 8% para menos del 55% destilado, excepto el punto inicial (5% destilado) con RMSEP (%) igual al 12%. La curva RMSEP (%) mostró un comportamiento decreciente del 5 al 90% destilado. Por lo tanto, con los DT estimados para todos los porcentajes destilados, las curvas DTEC se compararon con SimDis respectivo, encontrando una buena correlación entre las mediciones de las muestras (Figura 58).

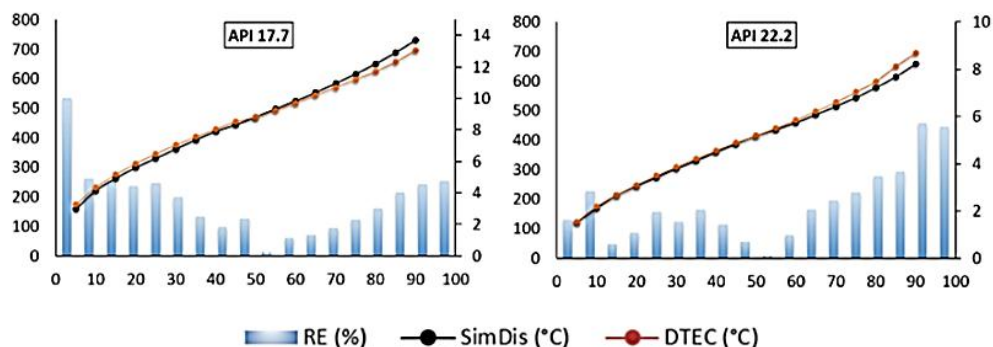


Figura 58. DTEC versus SimDis with RE for all DT points for 21 crude oils with different API gravities (Duarte, 2017, p.6)

Barbosa, Sad, Morgan, Figueiras & Castro. (2016). Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs. El objetivo principal de esta investigación fue hallar una alternativa a los métodos tradicionales de análisis de número ácido total y contenido de azufre en los crudos, a través de resonancia magnética nuclear ^1H (o de bajo campo) en asociación con la regresión lineal múltiple (MLR), debido a que estos métodos resultan contaminantes, complejos, demorados y destructivos.

Se trabajó con 40 muestras de crudo de la costa de Brasil que se clasificaron entre crudos pesados y medios. Estas muestras se caracterizaron mediante métodos estándar ASTM para las siguientes propiedades: gravedad API, contenido de agua, índice de acidez total (TAN), contenido de azufre total, viscosidad cinemática.

Las mediciones de resonancia magnética nuclear indicaron una correlación con las propiedades fisicoquímicas del crudo. Se observó decaimiento de CPMG y reducción de los valores de T2 cuando aumenta la viscosidad cinemática, debido a que los crudos pesados tienen moléculas con grandes longitudes de cadena y por lo tanto menor movilidad molecular.

El azufre total tiene una mayor correlación con los parámetros RMN de bajo campo que el número ácido total. Con respecto a la viscosidad cinemática y la gravedad API, éstas tienen correlaciones significativas con el contenido de azufre y el número ácido total. Sin embargo, el número ácido total (TAN) tiene correlación exponencial con la gravedad API.

Para cada propiedad se construyó un modelo de calibración por la regresión lineal múltiple (MLR) con el método de mínimos cuadrados. La significación de los modelos de coeficientes se evaluó mediante la prueba de t-student con un nivel de confianza del 95%. La significancia del modelo de regresión se evaluó mediante el análisis de la varianza (sus siglas en inglés ANOVA, analysis of variance).

Los modelos presentaron coeficientes de determinación ajustado (R^2_{adj}) de 0,915 y 0,959 para número ácido total (TAN) y contenido de azufre respectivamente, con una desviación estándar de regresión de 0,30 mg KOH/g y 0,051% en peso para número ácido total (TAN) y contenido de azufre respectivamente (Figura 59).

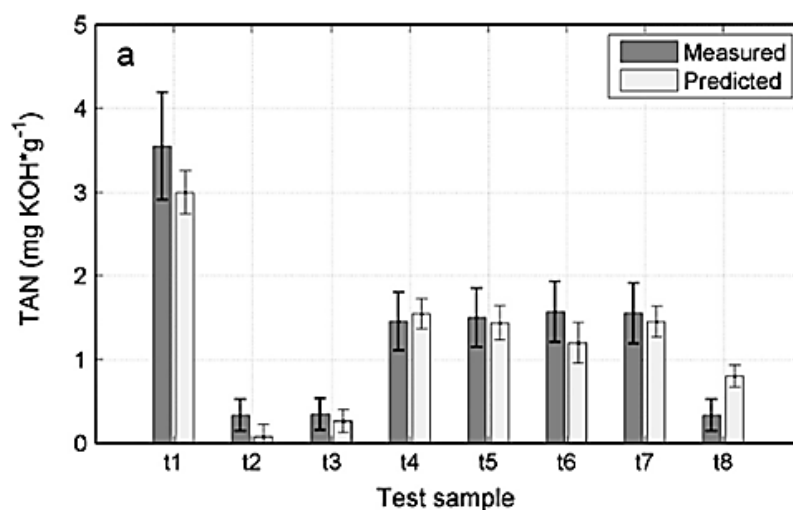


Figura 59. Valores medidos por el método de referencia y predicciones por LF-RMN asociados a MLR para las ocho muestras utilizadas para la prueba. Número de acidez total (Barbosa, 2016, p.151)

Se concluyó que la técnica de resonancia magnética nuclear de bajo campo junto a MLR proporciona un método rápido y no destructivo que permitió determinar el número ácido total y el contenido de azufre de los crudos brasileños.

Duarte *et al.* (2016). Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude oil by ¹H NMR spectroscopy associated to chemometric approach.

Esta investigación tuvo como objetivo explorar los datos de resonancia magnética nuclear de bajo campo (¹H) para construir y validar modelos PLS en la determinación de

gravedad API, residuo de carbono (siglas en inglés CR), temperatura de aparición de la cera (siglas en inglés WAT) y nitrógeno orgánico básico (siglas en inglés BON).

Se trabajó con 106 muestras de crudo brasileño provenientes de diferentes campos petrolíferos - off-shore y onshore - ubicados en la cuenca sedimentaria de la costa del Brasil, clasificados desde crudos ligeros a pesados. Los ensayos analíticos de las propiedades fisicoquímicas se realizaron por métodos estándar. Para la adquisición de los espectros de resonancia magnética nuclear de bajo campo se hicieron las mediciones realizando previamente la preparación adecuada de las muestras (Figura 60).

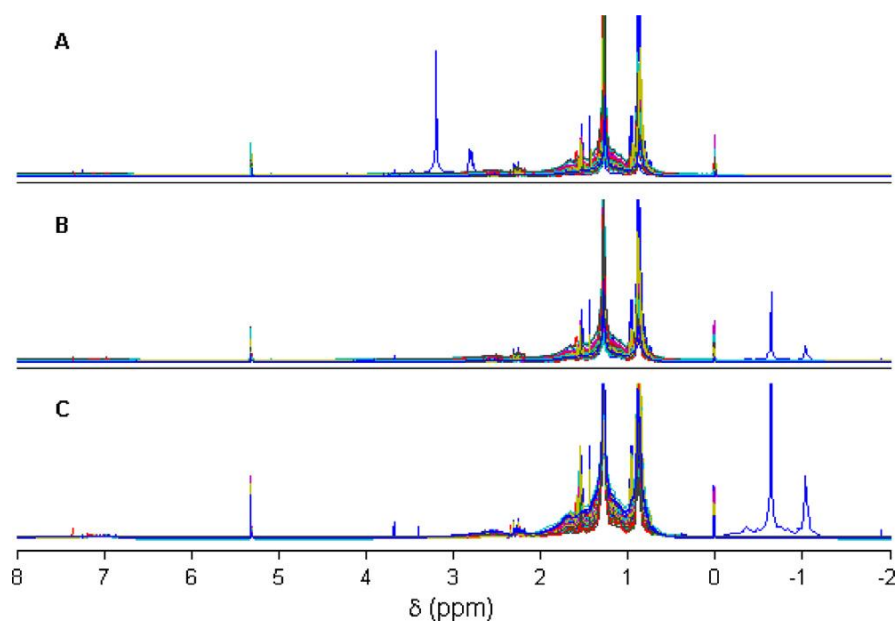


Figura 60. Espectros RMN ¹H de las 106 muestras (Duarte, 2016, p.663)

Los modelos de predicción se ajustaron a cada una de las propiedades analizadas y para cada uno de ellos se utilizaron 106, 90, 92 y 91 muestras, respectivamente. Todos los modelos fueron construidos siguiendo el mismo procedimiento. Primero, el conjunto de datos se separó en calibración (70%) y predicción (30%) utilizando el algoritmo desarrollado por Kennard y Piedra. El preprocesamiento de los datos consistió en la alineación espectral utilizando el algoritmo icoshift seguido de la transformación de datos con la Norma de Variación Normal (siglas en inglés SNV) para corregir las variaciones en la línea de base. El número adecuado de variables latentes (siglas en inglés LV) para optimizar cada modelo se determinó utilizando el método de validación cruzada. Como primer paso, se seleccionaron los LVs que analizaban gráficamente el perfil de RMSECV vs LVs donde el número optimizado de LVs para cada modelo de calibración fue de 7, 4, 3 y 7, logrando RMSECV de 1,4, 0,674% p / p, 5,5 °C y 0,013% p / p y R²_{cv} de 0,978, 0,844, 0,757 y 0,936 para los modelos de gravedad API, CR, WAT y BON.

Los modelos fueron inicialmente probados con 20 variables latentes y luego optimizados. Se evaluó el error cuadrático medio de la validación cruzada (RMSECV) y su porcentaje. Con un nivel de confianza del 95%, los principales resultados obtenidos para los modelos de gravedad API (Figura 61), CR, WAT y BON proporcionaron coeficientes de determinación para la predicción (R²_p) y error cuadrático medio para la predicción (RMSEP) igual a 0,945, 0,802, 0,857 y 0,789; y 0,8, 0,598% p / p, 3,8 °C, 0,009% p / p, respectivamente.

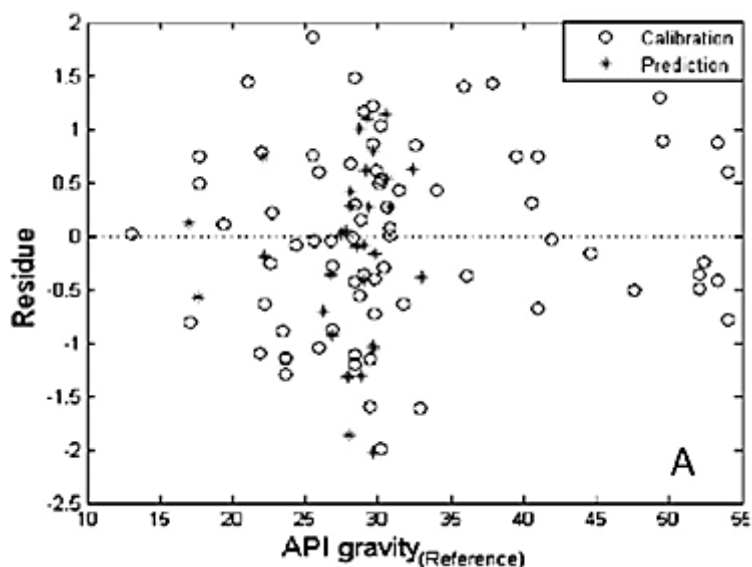


Figura 61. Modelos de predicción para la gravedad API (Duarte, 2016, p.666)

Se concluyó que se aplicaron con éxito modelos de resonancia magnética nuclear de bajo campo junto con PLS para la determinación de gravedad API, residuo de carbono, temperatura de aparición de cera y nitrógeno orgánico básico en muestras de crudo brasileño. Los modelos fueron validados según ASTM E 1655-12. Para lograr modelos de PLS más robustos y con mayor capacidad predictiva, se utilizó el análisis de PCA para verificar la presencia de datos atípicos y el reconocimiento de patrones. La exactitud media y el coeficiente de determinación para la predicción obtenidos a la gravedad de la API, el residuo de carbono, la temperatura de aparición de la cera y los modelos de nitrógeno orgánico básico fueron de 0,8, 0,598% p / p, 3,8 ° C y 0,009% p / p; Y 0,945, 0,802, 0,857 y 0,789, respectivamente. Esta metodología presentó como ventaja el uso de una pequeña cantidad de muestra y que es posible predecir cuatro propiedades a partir de un único espectro de RMN 1H. Además, esta metodología se

pudo utilizar para cualquier tipo de crudo con características similares al petróleo brasileño. Por último, estos métodos permiten minimizar el costo y el tiempo de análisis, maximizando el procesamiento y valoración del crudo.

Filgueiras *et al.* (2016). Determination of Saturates, Aromatics, and Polars in Crude Oil by ¹³C NMR and Support Vector Regression with Variable Selection by Genetic Algorithm. En este trabajo se propuso determinar los contenidos de ácidos grasos saturados, aromáticos y polares en muestras de crudo utilizando resonancia magnética nuclear ¹³C asociada con regresión vectorial de soporte usando el algoritmo genético para la selección simultánea de variables espectrales y parámetros del modelo de regresión vectorial de soporte (SVR).

Se utilizaron 65 muestras de crudo, con características fisicoquímicas muy diferentes, que van desde crudos ligeros hasta pesados. Los contenidos de ácidos grasos saturados, aromáticos y polares se determinaron mediante una columna cromatográfica. Se realizó una separación representativa de la fracción de hidrocarburos saturados, aromáticos y polares de petróleo, de acuerdo con la norma ASTM D2549-0226 modificada. Debido a la inexactitud en la cuantificación de las resinas y asfaltenos por separado, se determinaron como una sola propiedad, llamada polar. Las muestras se prepararon y se adquirieron los espectros de RMN ¹³C a 27°C.

Las muestras de petróleo se dividieron en dos conjuntos: 45 muestras para calibración (desarrollo de modelos) y 20 muestras para predicción, utilizando el algoritmo Kennard Stone. Antes de la construcción del modelo GA-SVR, los espectros se alinearon usando el algoritmo icoshift. Para los parámetros del modelo optimización, se utilizó un conjunto de 15 códigos binarios para la representación de cada parámetro del modelo SVR. En la selección de las variables espectrales, cada espectro inicialmente tuvo 5530 variables, y cada variable estaba representada por un código, recibiendo un valor de 0 si la variable no estaba seleccionada para el modelo de desarrollo o un valor de 1 si la variable fue seleccionada.

De los 100 modelos GA-SVM, el RMSECV se estimó en base a la frecuencia de selección de las variables. La evaluación de RMSECV se realizó utilizando variables seleccionadas en el 30% al 80% de las determinaciones GA. La implementación del algoritmo genético se llevó a cabo en el Software desarrollado en Matlab por los autores. Además, se construyeron los modelos PLS acompañados por la misma técnica de selección de variables (Algoritmo Genético) empleado para SVR.

Para los saturados y aromáticos, el RMSECV mínimo se alcanzó usando las variables seleccionadas en el 35% de las ejecuciones de optimización de GA. El modelo final de GA-SVR para el contenido de polares se obtuvo utilizando las variables seleccionadas en el 45% de las ejecuciones de optimización GA (Figura 62).

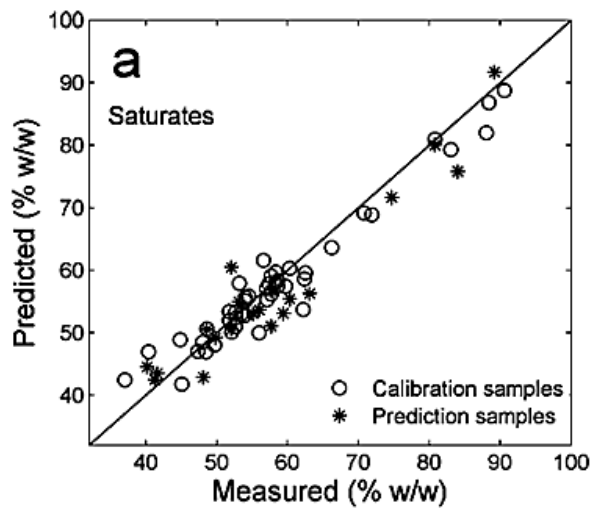


Figura 62. Gráfica del contenido de SAP medido versus los valores estimados por el modelo GA-SVR-Saturados (Filgueiras,2016, p.1977)

Se esperaba que la región por debajo de 40 ppm tuviera una contribución significativa al modelado de la propiedad saturada debido a que la región está relacionada con los grupos de carbono alifático, que constituyen la fracción de petróleo saturada. Sin embargo, se observó una mayor contribución de la región con un predominio de compuestos aromáticos. Este hecho puede estar relacionado con la reducción de la señal relacionada con compuestos aromáticos en muestras de crudo ricas en compuestos saturados. Durante el modelado SVR, las variables se normalizan en el rango de 0 a 1, y este procedimiento dio la misma importancia inicial a todas las variables. Por lo tanto, las regiones espectrales seleccionadas por el GA están directamente relacionadas con la propiedad de interés, sin considerar la intensidad absoluta de las señales de RMN. Las variables seleccionadas para el modelado aromático presentaron el predominio de la región aromática relacionada en el espectro de RMN del ^{13}C . Sin embargo, el modelado del contenido de polares también seleccionó variables en esta región debido al

predominio de heteroátomos asociado a compuestos de alto peso molecular, que en el caso de crudos corresponde a grupos aromáticos que constituyen resinas y asfaltenos.

Los modelos desarrollados presentaron errores de predicción del 4,4% (p/p) para los saturados, del 4,3% (p/p) para los aromáticos (p/p) y del 3,7% (p/p) para los polares. Estos resultados se consideran aceptables ya que el error obtenido por la metodología estándar es del 5% (p/p), que es el valor máximo de variación permitido en el análisis SARA; y las relaciones lineales de los modelos son fuertes, con R^2 superior a 0,70 para todos los conjuntos de predicción. La metodología propuesta hizo estas determinaciones utilizando pequeñas cantidades de muestras (aproximadamente 2 ml) en un tiempo relativamente corto (aproximadamente 2 h).

Muhammad & Vasconcellos. (2014). ^1H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils – A comparative study. Esta investigación presentó el análisis por Resonancia magnética nuclear ^1H de muestras de crudo de Brasil, realizando la comparación de los espectros y de las distribuciones de tiempos de relajación transversal (T_2) mediante el análisis por componentes principales (PCA). Adicionalmente se desarrollaron modelos de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) para predecir la viscosidad y densidad del petróleo.

Se trabajó con 76 muestras de crudos de Brasil clasificadas entre ligero a extrapesado, de acuerdo a la caracterización que se desarrolló con la norma ASTM D7042. Se midieron los tiempos de relajación transversales (T_2) de RMN $1H$ usando una secuencia de pulso estándar de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), las curvas de relajación T_2 se registraron a $35^\circ C$, y se realizaron 32 adquisiciones sucesivas las cuales se promediaron para mejorar la relación señal a ruido. Las distribuciones de relajación $f(T_2)$ se obtuvieron invirtiendo los datos CPMG. Las inversiones se realizaron utilizando el programa 2D Laplace Inversion y la ejecución de un algoritmo de cuadrados mínimos no negativos (siglas en inglés NNLS) con regularización Tikhonov.

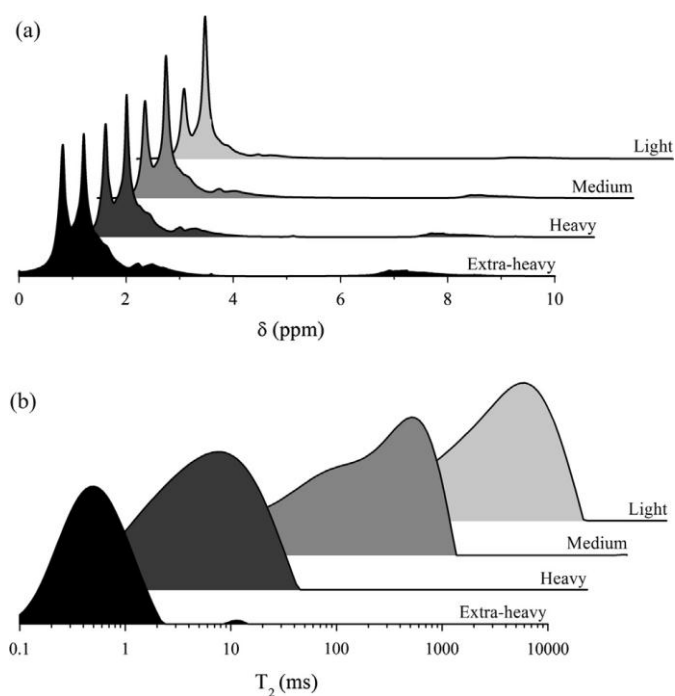


Figura 63. Espectro RMN $1H$ de muestras de crudo con diferentes grados de API (a) y sus respectivas distribuciones T_2 (Muhammad, 2014, p.129)

Todos los análisis se realizaron mediante el uso de The Unscrambler-X ver.10.3 y la selección de la medida de distancia Euclidiana con el método completo de agrupamiento de enlaces para HCA. Para determinar PCA y PLSR se utilizó el algoritmo no lineal iterativo parcial de mínimos cuadrados (NIPALS). Se aplicaron análisis de agrupación jerárquica (HCA) y análisis de componentes principales (PCA) a los espectros de RMN 1H y a los datos de relajación, para identificar similitudes entre muestras y detectar posibles valores atípicos.

Después de estudiar la estructura de datos, se desarrollaron dos modelos PLSR para cada conjunto de datos: uno para predecir la viscosidad y otro para predecir la gravedad API (Figura 64). Los modelos basados en espectros mostraron un número óptimo superior de factores. Los niveles en precisión para los modelos basados en datos de relajación tuvieron errores que fueron 16% y 26% menores para la viscosidad y API, respectivamente.

Los modelos de PLSR de espectroscopia-relajación híbrida tienen mejor precisión que los modelos individuales tanto para la viscosidad como para la gravedad API, demostrando por primera vez un efecto sinérgico entre estas dos respuestas de RMN 1H en el modelado de las propiedades del petróleo crudo.

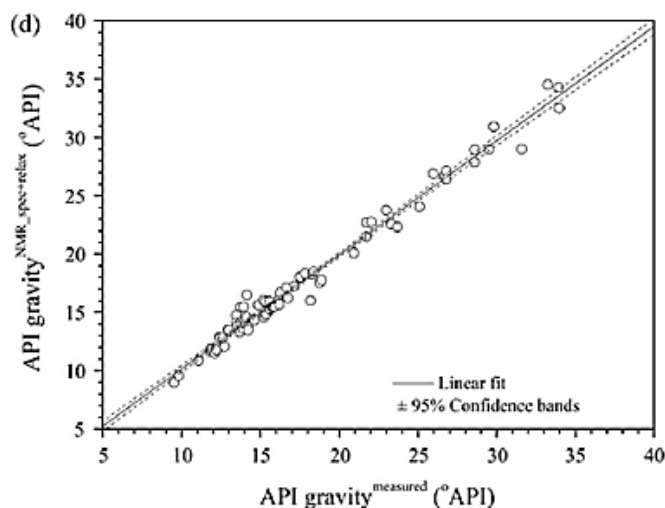


Figura 64. Número de factores versus modelos PLSR para gravedad API (Muhammad, 2014, p.132)

Molina, Angulo, Dueñez & Guzmán. (2014). Partial Least Squares (PLS) and Multiple Linear Correlations between Heithaus Stability Parameters (Po) and the Colloidal Instability Indices (CII) with the 1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. Este estudio desarrolló diversos métodos para predecir la estabilidad de los crudos colombianos, al correlacionar las integraciones de los espectros de resonancia magnética nuclear 1H con los parámetros de estabilidad de Heithaus (Po) y el índice de inestabilidad coloidal (CII).

Se trabajó con 12 regiones de espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) 1H de 29 crudos, los cuales presentaban parámetros de estabilidad de Heithaus (Po) y el índice de inestabilidad coloidal (CII) muy diferentes.

Se aplicó la norma ASTM D7112 para determinar el poder de peptización de los maltenos (Po). El procedimiento ASTM D2007 permitió determinar la composición SARA de las muestras. Y el índice de inestabilidad coloidal (CII) fue calculado mediante una ecuación en la cual se definió como la relación entre asfaltenos-saturados y aromáticos-resinas.

Las muestras analizadas son representativas de los crudos colombianos ya que poseen una amplia gama de valores SARA.

Se hizo un análisis de los espectros de RMN 1H de 3 de los 29 crudos utilizados en este estudio, los cuales presentaban unos contenidos variados de asfaltenos, que correspondían a 0,6; 3,7 y 14,2% en peso. Estos tenían los mismos picos en el mismo cambio químico, lo que indicó que los crudos tienen los mismos tipos de protones, pero con diferente cantidad relativa de estos tipos de protones.

Para este estudio, debido a la complejidad de los espectros de RMN 1H, estos se dividieron en doce regiones de cambio químico, las cuales se seleccionaron de acuerdo a los aportes de diferentes autores. Se obtuvo el porcentaje relativo de los tipos de átomos de hidrógeno químicamente diferentes obtenidos a partir de los espectros de RMN 1H de tres crudos diferentes; en cada región de cambio químico, se representa el área correspondiente de los tres crudos en el orden del contenido de asfalteno más bajo hasta

el más alto. Las integrales promediadas se correlacionaron con el parámetro de estabilidad de Heithaus (Po) y el índice de inestabilidad coloidal (CII).

La correlación entre los datos de Po y CII con los espectros de RMN ^1H de los crudos representados por regiones de desplazamiento químico se determinó usando el método MLR (Figura 65). Con el método MLR, se supuso que existe una relación lineal (establecida en una ecuación) entre las propiedades Y_i y las 12 regiones de desplazamiento químico (es decir, $X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{i12}$). La significación estadística de los modelos de MLR se evaluó mediante el análisis de los valores de R^2 y R^2 ajustados. Su valor tuvo en cuenta la relevancia del número de descriptores utilizados en el modelo, proporcionando una mejor calidad del modelo MLR.

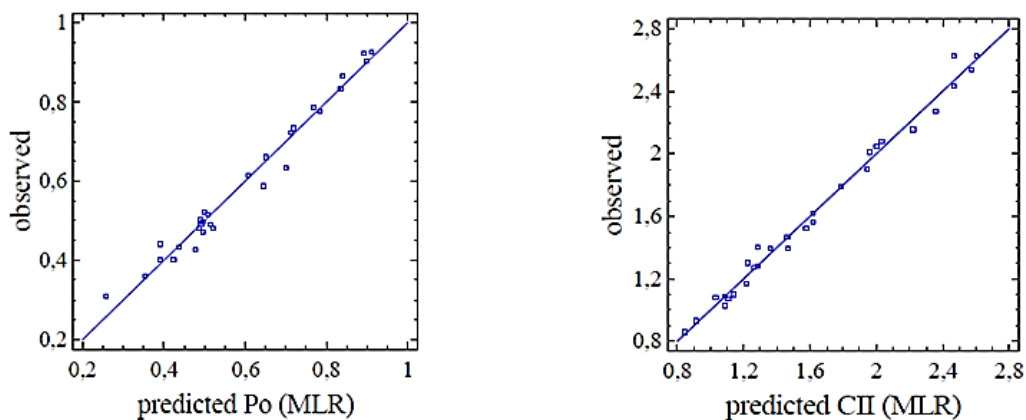


Figura 65. Po y CII experimental y predicho para crudos colombianos. Correlación de MLR (Molina, 2014, p.29)

La correlación entre los datos de Po y CII con los espectros de RMN ^1H de los crudos también se determinó usando la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS).

Para seleccionar el modelo óptimo en cada caso, se calculó la suma residual predicha de cuadrados (PRESS) para los modelos con validación cruzada con varios números de factor h . Se empleó un método de regresión de validación cruzada (CV). De acuerdo con este procedimiento, el mejor modelo de predicción es el que tiene el mayor valor CV- q^2 .

Los modelos de predicción de P_o y CII por PLS tuvieron coeficientes de determinación (R-cuadrado) de $R^2 > 98\%$ y $R^2 > 99\%$, respectivamente, mientras que los valores de validación cruzada (CV- q^2) oscilaron entre 89% y 90%, respectivamente.

Estos resultados mostraron que las diferencias en la composición química de los crudos pueden detectarse fácilmente y con alta precisión por espectroscopia de RMN 1H en la mayoría de las regiones de desplazamiento químico. Se encontró entre el conjunto de crudos utilizados en este estudio que los crudos con baja tendencia a precipitar asfaltenos son aquellos con alto contenido de compuestos aromáticos y de baja parafina, y se demostró que presentan un CII muy bajo y un poder peptizante muy elevado para asfaltenos, P_o . Las curvas de tendencia y sus valores R^2 indican una clara relación entre los saturados ($R^2 = 0,92$) y la CII; se observó una correlación aceptable con el aromático ($R^2 = 0,81$) y una baja correlación con las resinas ($R^2 = 0,65$).

Se propuso que los asfaltenos no deben considerarse como un factor negativo para el cálculo de la estabilidad, sino que el factor determinante deben ser las cantidades de compuestos saturados y aromáticos presentes en el crudo. Un pequeño aumento en el

valor de los compuestos saturados, podría producir precipitación del asfalteno. Diferentes modelos fueron obtenidos por MLR y PLS, pero sólo los mejores se indicaron, es decir, los que presentaron los valores de R² y CV-q² más altos. Se obtuvieron los polinomios resultantes para la predicción de Po y CII obtenidos a partir de la correlación PLS de los datos de RMN 1H. También se muestran los valores experimentales y predichos de Po y CII con las correlaciones PLS y MLR, respectivamente, para los 29 crudos utilizados en este estudio. Igualmente se presentan los parámetros estadísticos (R² y CV-q²) para los modelos de predicción para Po y CII de los métodos PLS y MLR.

Se concluyó que a partir de los datos de los espectros de RMN 1H se pudo predecir los parámetros de estabilidad de Heithaus (Po) e índices de inestabilidad coloidal (CII) para una amplia variedad de crudos colombianos usando diferentes métodos de regresión. El Po y CII se predijeron con mayor precisión utilizando el método PLS. Se observó que los crudos con baja tendencia a precipitar asfaltenos son aquellos con alto contenido aromático y bajo contenido en parafina debido a que han mostrado un CII muy bajo y un poder peptizante muy elevado para asfaltenos.

Yunxia, Xiaoli, Yupeng & Songbai. (2014). Corresponding Factors Influencing Crude Oils Assay Using Low-field Nuclear Magnetic Resonance. Este estudio se centró en discutir los factores importantes de la RMN 1H de bajo campo en el laboratorio, incluyendo el efecto de la viscosidad de los crudos y el contenido de metales y cera. Se planteó un modelo de calibración basado en análisis multivariado.

Se trabajó con 255 muestras de crudo, las cuales se analizaron para obtener los valores de propiedades químicas y físicas de cada muestra de acuerdo a diversos métodos analíticos estándar (Figura 66).

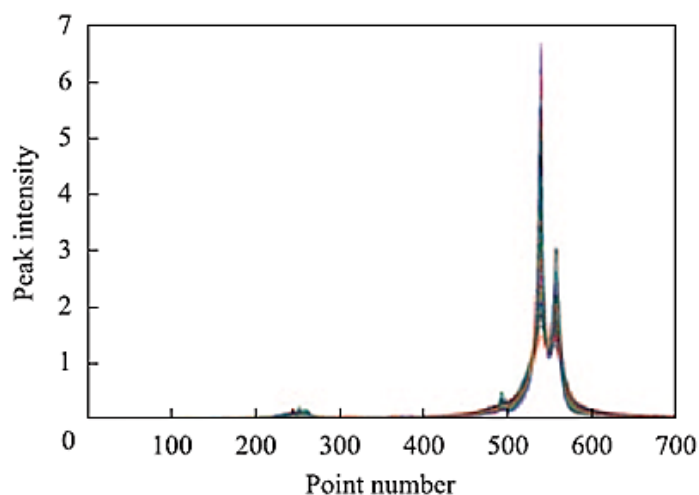


Figura 66. Espectros de RMN 1H de 255 muestras de petróleo (Yunxia, 2014, p.2)

El análisis multivariado se realizó utilizando el software desarrollado independientemente por el Departamento de Química Analítica del Instituto de Investigación de Procesamiento de Petróleo (RIPP). Las 255 muestras fueron divididas aleatoriamente en un conjunto de entrenamiento y un conjunto de validación usando el método Kernel-Stone; el conjunto de entrenamiento tenía 220 muestras y el conjunto de validación tenía 35. Las 220 muestras del conjunto de calibración se sometieron a una regresión PLS, en la que se incluyeron 4 variables fisicoquímicas (densidad, residuo de carbono de Conradson, contenido de resinas y contenido de asfaltenos).

Para evaluar el rendimiento de la calibración se calculó el error cuadrático medio de la calibración (RMSECV). El modelo de calibración para las propiedades del crudo se obtuvo con el número óptimo de factores PLS latentes; se seleccionó basándose en la suma residual predicha de cuadrados (PRESS) por los resultados de validación cruzada.

Los resultados obtenidos de los modelos de calibración y validación de variables están en el rango requerido de exactitud, que permitió que sean utilizados efectivamente para la estimación rápida de muestras de crudo. Los resultados de la evaluación de la viscosidad en la resolución del espectro permitieron observar que para las muestras de crudo ligero los cambios son pocos al variar las temperaturas de precalentamiento, mientras que en las muestras de crudo pesado hay variación de los valores de viscosidad al variar las temperaturas, haciendo que la resolución de los espectros varíe. Por lo que se consideró necesario que el procedimiento de resonancia magnética nuclear cuente con dispositivos de precalentamiento para reducir la viscosidad de las muestras de aceite.

El efecto del contenido de metal en las muestras sobre la medición se realizó haciendo ensayos de repetibilidad de las mediciones. Se consideró que el mayor contenido de metal en el crudo puede afectar la estabilidad del campo magnético. Para verificar que los metales pueden influir en la estabilidad magnética, se trabajó con muestras a las que se adicionaron dos compuestos de hierro diferentes. Se pudo observar a partir de los resultados que los valores de desviación estándar para muestras de crudo mezcladas con compuestos de hierro fueron significativamente más altos que los de la

muestra de crudo sin adición de compuestos metálicos, indicando que el contenido de hierro tuvo un efecto definido sobre la repetibilidad de las mediciones. Es por eso que el proceso de RMN debe tener una unidad de filtro para evitar que entren demasiadas impurezas (los metales en particular) en el analizador.

Otro factor que puede influir en la repetibilidad de las mediciones es el contenido de cera en las muestras de crudo. La cera tiene baja solubilidad en el crudo y se puede cristalizar a bajas temperaturas. Estos hechos llevan a la diferencia en la movilidad de la muestra, lo que hace que la resolución espectral sea muy deficiente. Las muestras con alto contenido de cera no pudieron ser analizadas por resonancia magnética nuclear.

Al final de este estudio se logró tener un modelo robusto de calibración por el algoritmo PLS y se discutieron los principales factores que influyen en las mediciones por medio de la resonancia magnética nuclear de campo bajo (^1H). La repetibilidad de las mediciones espectrales fue impactada por el contenido de metal y cera de las muestras de aceite. Estos factores han evidenciado que son necesarios los dispositivos de precalentamiento y la unidad de filtro cuando se utiliza un sistema de resonancia magnética nuclear de bajo campo.

Nielsen, Dittmer, Malmendal & Nielsen. (2008). Quantitative Analysis of Constituents in Heavy Fuel Oil by ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. El objetivo de esta investigación fue la

combinación de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) estándar y el análisis de datos multivariados para el desarrollo de un modelo quimiométrico que permitiera la extracción rápida y precisa de parámetros relativos a las propiedades físicas y químicas de muestras de crudo pesado.

En el presente estudio, se analizaron 83 muestras de crudo pesado que fueron recolectadas durante el abastecimiento de petróleo en varios puertos de todo el mundo y analizadas en el Laboratorio de Análisis y Asesoramiento de Bunker de Combustible (FOBAS).

Las mediciones se realizaron en equipos de RMN móviles basados en equipos de RMN de bajo campo. Para la adquisición de los espectros se alineó usando el pico con la intensidad más alta (típicamente un grupo de CH₂ o CH₃ solapantes en la región alifática) para compensar el desplazamiento distinto que se observó. En el análisis quimiométrico, el área espectral entre 9 y -1 ppm se subdividió en 100 cajas, cada una de ellas con una extensión de 0,1 ppm.

Se realizó una calibración multivariable en relación con el conjunto de pruebas, usando el modelo matemático de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). La matriz X consistió en los espectros de RMN, y la matriz Y fueron los datos físico-químicos obtenidos a partir del análisis de laboratorio. La validación cruzada se llevó a cabo mediante la omisión sistemática de partes de los datos de tal manera que cada

elemento de datos se mantuviera una vez y sólo una vez. El número de grupos de validación cruzada fue de 7. El análisis de datos multivariados realizado durante la presente investigación se llevó a cabo utilizando el software SIMCA P 11.5 (Umetrics, Suecia).

Debido a la naturaleza aglomerada y altamente superpuesta de los espectros de RMN, no fue posible realizar ninguna asignación atómica o molecular. Sin embargo, fue posible asignar distintas regiones estructurales a diferentes grupos funcionales en los crudos pesados.

La investigación quimiométrica reveló una buena correlación predictiva entre los espectros de RMN ^1H y el índice calculado de aromaticidad del carbono (CCAI), la densidad, los valores caloríficos bruto y neto (GCV y NCV, respectivamente), y los contenidos de azufre y agua (Figura 37). Para lograr una comprensión más profunda del conjunto de datos, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) tanto a los datos de RMN como a los datos fisicoquímicos. El número estadísticamente significativo de componentes principales se evaluó mediante validación cruzada, ajustando un dato que mostraba valores atípicos. En las 82 muestras restantes se obtuvieron cinco componentes principales significativos, entre los cuales los dos primeros componentes describieron el 77% de la variación, mientras que el componente menos dominante dio el 3,1%. Los dos primeros componentes revelaron que estos factores reflejan las cantidades relativas de señales de protones aromáticos y alifáticos en los espectros de RMN.

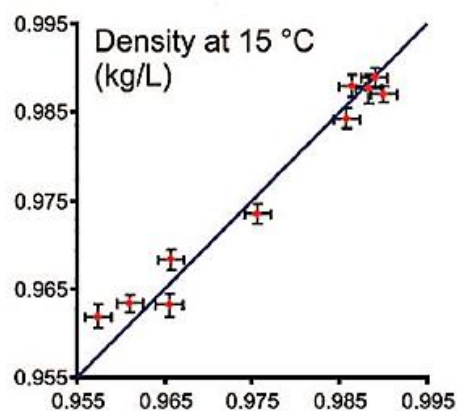


Figura 67. Valores predichos por el método NMR-PLS trazados contra valores experimentales determinados para densidad (Nielsen, 2008, p.4075)

Se encontró que el aluminio y el silicio están estrechamente correlacionados. La cantidad de estos elementos en el crudo se debe al residuo de catalizadores del procedimiento de craqueo durante el refinamiento del crudo. CCAI y la densidad están estrechamente correlacionados, lo que es de esperar porque CCAI se calcula a partir de la densidad y la viscosidad. Los valores caloríficos bruto y neto están casi perfectamente correlacionados. Esto también es bastante comprensible porque el valor calorífico neto se calcula sobre la base del valor calorífico bruto.

También se encontró que la cantidad de azufre y el valor calorífico no están correlacionados. El fósforo y el zinc no presentaron una buena correlación, y el níquel y el vanadio muestran una tendencia común. El análisis PCA de ambas matrices también indicó que el conjunto de datos es homogéneo sin ningún tipo de agrupación.

Se construyó un modelo refinado PLS que contiene seis componentes PLS significativos que describen el 92% de la variación espectral [R2X (cum)].

De esta investigación se concluyó que la técnica de resonancia magnética nuclear RMN 1H en combinación con quimiometría proporcionan un método confiable de para la obtención datos fisicoquímicos en crudos extrapesados. Además, el uso de esta técnica no necesitó una manipulación extensiva y una preparación de muestras. En el presente estudio, se obtuvieron buenos modelos predictivos que relacionaron propiedades físicas y químicas de crudos extrapesados con espectros de RMN 1H. Estos modelos se pueden utilizar en muestras de crudo desconocidas para predecir la calidad de ignición (CCAI), la propensión a formar depósitos carbonosos (MCR), el contenido de agua y el contenido de azufre.

Silva *et al.* (2012). Studies on crude oil-water biphasic mixtures by low field NMR. Debido a la importancia de la identificación de la presencia de agua en el petróleo, en este estudio se propuso usar la resonancia magnética nuclear 1H para la cuantificación de los fluidos presentes en mezclas de petróleo crudo y agua.

Se prepararon 22 mezclas bifásicas (denominadas Serie I), partiendo de aceite crudo (con viscosidad cinemática de 60,8 mm² y gravedad específica de 0,8823 g.cm⁻³, ambos valores a 27,5 ° C) y agua desionizada (conductividad eléctrica de 0,05 \ \muScm⁻¹). Posteriormente, se prepararon 17 mezclas bifásicas (aproximadamente 40 g) del aceite

bruto anterior y una solución Mn^{2+} (denominada Serie II) (Figura 68). Las curvas de distribución T2 se calcularon mediante la transformada inversa de Laplace (ILT) de los datos de decaimiento de eco, utilizando el software WinDXP.

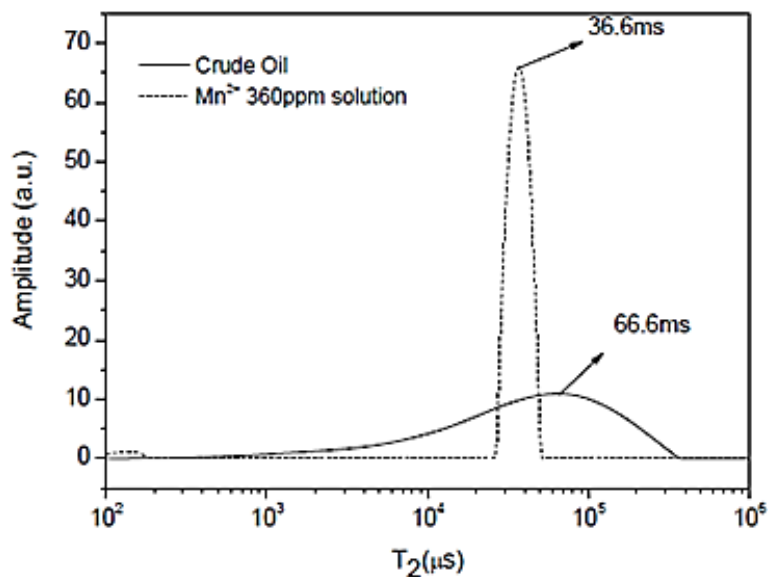


Figura 68. Curvas de distribución de T2 para la solución acuosa impurificada de Mn^{2+} y para el petróleo (Silva, 2012, p.2)

Las mediciones de las mezclas de la Serie I arrojaron distribuciones T2 en las cuales se calculó el contenido de agua en las muestras con el área relativa (corregida por RHI) en la curva de distribución T2. Para el crudo utilizado, se encontró un valor de RHI de 1,13 (valor también confirmado por análisis elemental del aceite). Se observó una buena correlación lineal ($R^2 = 0.999$), y también una desviación estándar de 0.9%.

La distribución T2 para las mezclas de la Serie II mostró señales con ruido, para corregir esto se realizó una regresión PLS usando los primeros 1000 ecos pares en los

datos CPMG. Este método resultó en un modelo de dos variables latentes con RMSECV = 1,6%.

De este estudio se concluyó que la cuantificación de crudo y agua en mezclas bifásicas es una tarea relativamente simple cuando los comportamientos de relajación de los fluidos son muy distintos. Para las mezclas complejas que contienen señales de RMN superpuestas con tasas de relajación similares, la regresión PLS fue una forma para procesar y analizar los datos; lo que demostró la robustez de los métodos multivariados.

Molina, Navarro & Murgich. (2007). Partial Least Squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils. El objetivo de este estudio fue desarrollar modelos para predecir la estabilidad de los crudos colombianos utilizando mínimos cuadrados parciales (PLS) y regresiones lineales múltiples (MLR), en las que las áreas integrales de las señales de resonancia de RMN ^1H de crudos se correlacionaron con el parámetro de estabilidad de Heithaus (P_o) y el índice de inestabilidad coloidal (CII).

Se analizaron 29 crudos colombianos. En el Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP) se realizó el fraccionamiento SARA, de acuerdo al método estándar ASTM-2007; y el parámetro de estabilidad de Heithaus (P_o) de acuerdo al método estándar ASTM D7112. El índice de inestabilidad coloidal (CII) se calculó usando una

ecuación que se definió como la relación de masa entre la suma de los asfaltenos y los saturados y la suma de los agentes peptizantes (aromáticos y resinas). La integración se realizó dentro de cada uno de estos segmentos espectrales, minimizando los pequeños cambios observados entre muestras. Esto se logró ajustando cuidadosamente la señal TMS a 0 ppm, y se normalizó las integrales resultantes de los diferentes segmentos del espectro. Para este estudio, el espectro se dividió en doce regiones de cambio químico.

La correlación entre los datos Po y CII con los espectros de RMN ^1H de los crudos representados por regiones de desplazamiento químico se determinó usando el método MLR. Con el método MLR, se propuso que existe una relación lineal entre las propiedades Y_i (es decir, Po o CII) y las 12 regiones de desplazamiento químico. La significación estadística de los modelos de MLR se evaluó mediante el análisis de R^2 y el ajuste de los valores R^2 . Los valores de R^2 aumentan con el número de regiones de desplazamiento químico, por lo que el ajuste de R^2 es un indicador de la calidad de la medición.

También se realizó la correlación entre los datos de Po y CII con los espectros de RMN ^1H de los crudos usando la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). Para seleccionar el modelo óptimo en cada caso, se calculó la suma residual predicha de cuadrados (PRESS) para los modelos con validación cruzada con varios números de factor h . Se empleó un método de regresión de validación cruzada (CV) para calcular las estadísticas de predicción. De acuerdo con este procedimiento, el mejor modelo de

predicción es el que tuvo el mayor valor de CV-q². Se obtuvieron altos valores de correlación para todos los modelos PLS. Los valores de R² de los modelos de predicción para las propiedades fisicoquímicas y los resultados de SimDis fueron > 0,95, mientras que los valores de CV-q² fluctuaron entre 0,74 y 0,99 (Figura 69).

Los resultados mostraron que las diferencias en la composición química de los crudos pueden detectarse fácilmente por espectroscopia de RMN 1H en la mayoría de las regiones de desplazamiento químico, y las discrepancias pueden usarse para distinguir sus diferencias químicas con alta precisión, que es una herramienta valiosa en su caracterización. En el conjunto de crudos de este estudio, los crudos con baja tendencia a precipitar asfaltenos son aquellos con alto contenido de compuestos aromáticos y de baja parafina, y se ha demostrado que presentan un CII muy bajo y un poder peptizante muy alto para asfaltenos, Po. Las curvas de tendencia y sus valores R² indicaron una clara relación entre los saturados (R² = 0,92) y el CII; se observó una correlación aceptable con los aromáticos (R² = 0,81) y una baja correlación con las resinas (R² = 0,65), pero esta relación no fue clara con el contenido de asfalteno porque el R² es muy bajo (0,20).

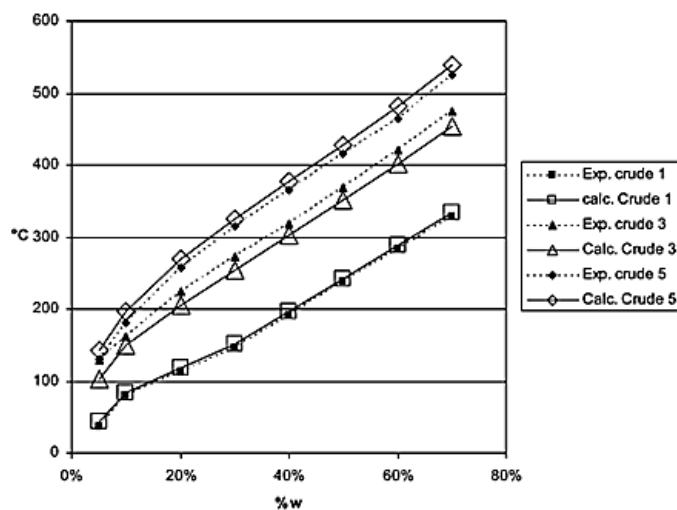


Figura 69. Curvas SimDis experimentales y pronosticadas para los crudos 1, 3 y 5. (Molina, 2007, p.1679)

Según la CII, cuando $CII \geq 0,9$, los asfaltenos son inestables en el medio; cuando $0,7 \leq CII < 0,9$, hay incertidumbre sobre la estabilidad; y si $CII < 0,7$, los asfaltenos son estables en el aceite. El crudo más inestable, con el Po más bajo (0,31), mostró un valor CII consistentemente alto (2,5). Sin embargo, ninguno de los crudos en el conjunto indicó valores de CII inferiores a 0,7 basado en la clasificación CII correspondiente a los crudos más estables. Por el contrario, el crudo más estable, con el Po más alto (0,93) presentó un valor CII de 1,1 que debería corresponder a un crudo inestable. Para el conjunto utilizado en este estudio, se observó que algunos crudos con bajo contenido de asfalteno tenían bajo poder peptizante y que algunos crudos con alto contenido de asfaltenos mostraban un poder alto. Debido a que los asfaltenos aparecen en el numerador de la relación para calcular CII, se espera que los crudos con alto contenido de asfalteno condujeran a un CII mayor y fueran más inestables. Sin embargo, en esta investigación se encontró que algunos crudos con alto contenido de asfaltenos han resultado en crudos más estables (Po mayor). Sobre la base de estos resultados, se propuso que en el cálculo

del índice de estabilidad coloidal, los asfaltenos no deben considerarse como un factor negativo de estabilidad, sino que el factor más determinante debe ser las cantidades de saturados y aromáticos presentes en un crudo. Un pequeño incremento en el valor de los saturados, que es causado por la mezcla cruda por ejemplo, puede conducir a la precipitación del asfaleno.

Diferentes modelos fueron obtenidos por MLR y PLS, pero sólo los mejores se muestran en este estudio, es decir, aquellos con los más altos R^2 y $CV-q^2$ valores. Se obtuvieron polinomios resultantes para la predicción de P_o y CII obtenidos a partir de la correlación PLS de los datos de 1H NMR. Los modelos quimiométricos predijeron con precisión la estabilidad de los asfaltenos, haciendo posible un enfoque molecular para la descripción de la estabilidad del crudo en términos de la proporción de los diferentes protones proporcionados por el espectro de RMN 1H de alta resolución. Los coeficientes, calculados por los algoritmos multivariados MLR y PLS, indicaron qué protones influyen positivamente y negativamente en la estabilidad de los crudos y por lo tanto proporcionaron una herramienta para mezclar crudos basándose en sus contribuciones al tipo de protones que son determinantes de la compatibilidad. Este enfoque no sólo permitió una estimación rápida y fácil de la estabilidad en bruto sino que también hizo posible desarrollar o formular aditivos con estructura química específica para controlar la estabilidad de los crudos.

8.4 Cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo.

Una vez realizado el procesamiento de los documentos seleccionados se recopilaron los avances mediante la elaboración de tablas y gráficas en donde se presenta la cuantificación de los documentos seleccionados según tipo de analito, Resonancia magnética nuclear, metodología de quimiometría y propiedades fisicoquímicas estudiadas en cada trabajo, mediante tablas y gráficas.

8.4.1 Distribución de tipo de analito en los documentos seleccionados

De los 29 documentos seleccionados se encontró que el tipo de analito más estudiado corresponde al crudo pesado, con un 52%, seguidos por el estudio de fondos de vacío y el estudio de ambos analitos, con 34% y 14% respectivamente (Tabla 6 Figura 70).

Tabla 6

Distribución de tipo de analito en los documentos seleccionados

Tipo de analito	Cantidad de documentos
Crudo Pesado	15
Fondo de Vacío	10
Crudo Pesado y Fondo de Vacío	4

Fuente: Autor

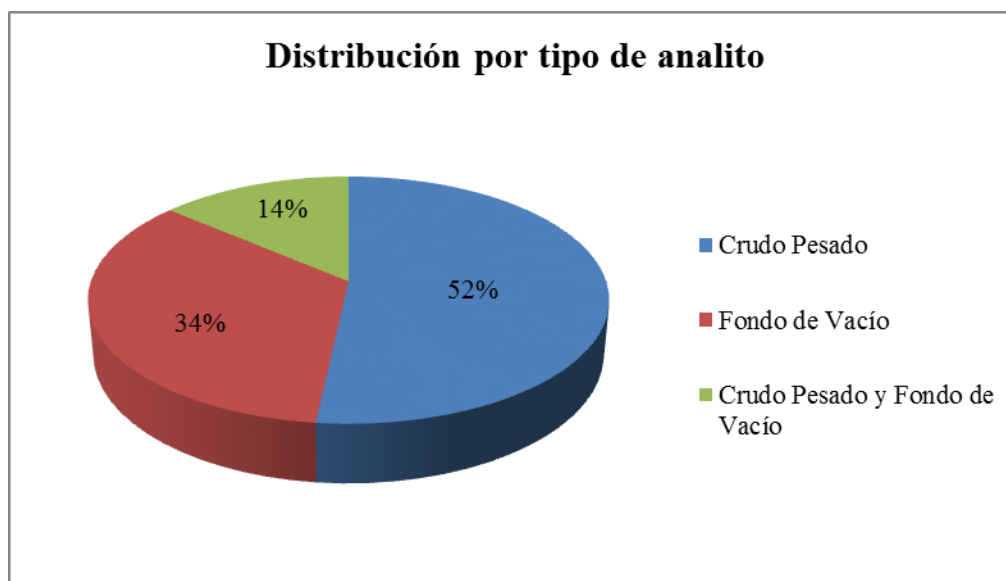


Figura 70. Distribución por tipo de analito en los estudios seleccionados (Autor)

8.4.2 Distribución del uso de RMN 1H y/o 13C en los documentos seleccionados

En cuanto al uso de los dos tipos de Resonancia Magnética Nuclear para la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío se encontró que los investigadores han aplicado con más frecuencia RMN 1H, con un 59%. También es frecuente la aplicación de ambas técnicas combinadas (38%), siendo menos frecuente el uso de sólo RMN 13C, con un 3% (Tabla 7 Figura 71).

Tabla 7

Distribución de tipo de técnica RMN en los documentos seleccionados

Tipo de Técnica RMN usada	Cantidad de documentos
RMN 1H	17
RMN 13C	1
RMN 1H Y 13C	11

Fuente: Autor

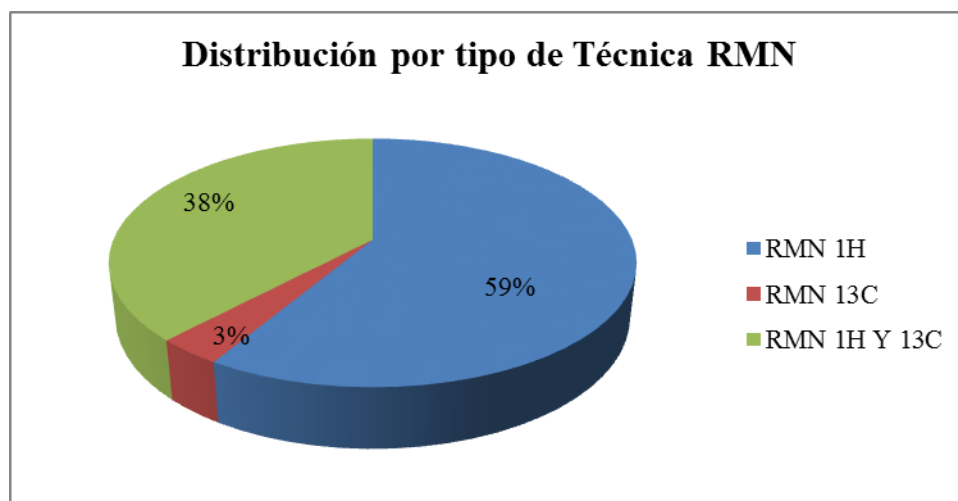


Figura 71. Distribución por tipo de técnica RMN en los estudios seleccionados (Autor)

8.4.3 Distribución del uso de RMN (1H y/o 13C) con Quimiometría (MLR y/o PLS) en los documentos seleccionados

Se observa que es menos frecuente el uso de la Quimiometría (MLR y/o PLS) por parte de los investigadores para interpretar los resultados, comparado con la aplicación de sólo las técnicas RMN 1H y/o 13C, 34% versus 66% (Tabla 8 Figura 72).

Tabla 8

Distribución de tipo uso de RMN (1H y/o 13C) con Quimiometría (MLR y/o PLS) en los documentos seleccionados

Tipo de método de análisis	Cantidad de documentos
RMN 1H y/o 13C	19
RMN 1H y/o 13C con MLR y/o PLS	10

Fuente: Autor

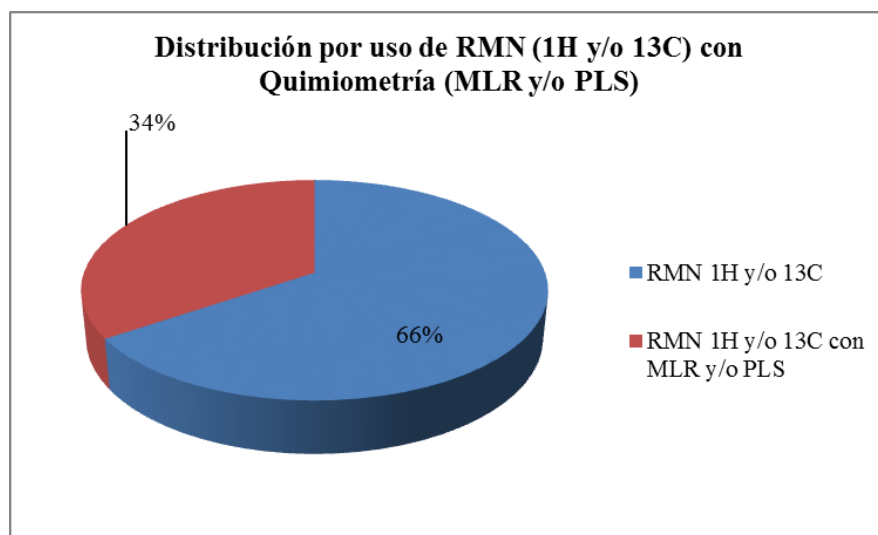


Figura 72. Distribución por uso de RMN (1H y/o 13C) con Quimiometría (MLR y/o PLS) en los estudios seleccionados (Autor)

8.4.4 Distribución tipo de técnica quimiométrica usada (MLR y/o PLS) en los documentos seleccionados

Se analizó que la técnica PLS, con un 70% es la de más aplicación en las investigaciones seleccionadas, seguido por el uso combinado de PLS y MLR con 20% y solo un 10% para MLR (Tabla 9 Figura 73).

Tabla 9

Distribución de tipo de técnica quimiométrica usada (MLR y/o PLS) en los documentos seleccionados

Técnica de Quimiometría	Cantidad de documentos
MLR	1
PLS	7
MLR y PLS	2

Fuente: Autor

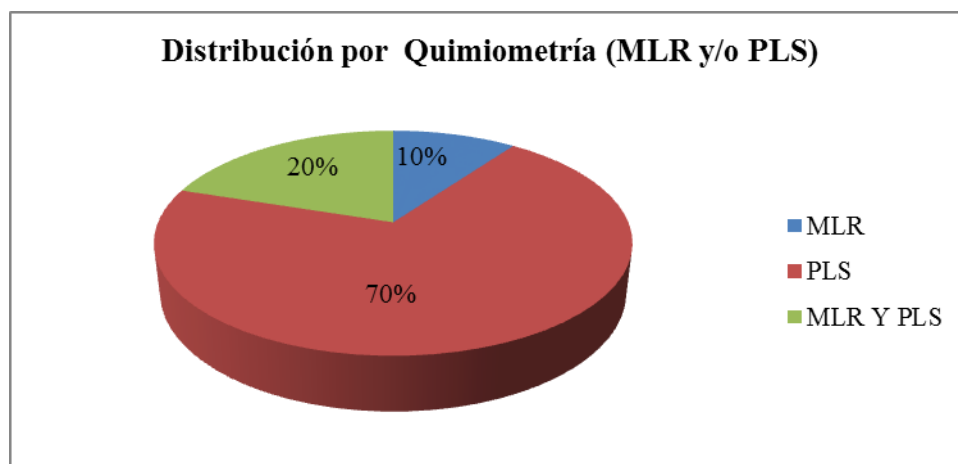


Figura 73. Distribución por uso con Quimiometría (MLR y/o PLS) en los estudios seleccionados (Autor)

8.4.5 Cuantificación de avances en la aplicación de RMN ^1H y/o ^{13}C en la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío

Se identificó que los estudios sobre las técnicas de resonancia magnética nuclear de ^1H o de ^{13}C para crudos pesados y fondos de vacío se han aplicado en los últimos diez años para la caracterización fisicoquímica de las siguientes propiedades: caracterización química estructural de los crudos (29%), viscosidad (21%), estudio de asfaltenos (21%), API (13%), contenido de hidrógeno (8%), índice de refracción (4%) y número ácido (4%). Lo que indica que el mayor interés se encuentra en entender la estructura química de las mezclas complejas de los crudos pesados y fondos de vacío (Tabla 10 Figura 74).

Tabla 10

Estudios de la aplicación de RMN 1H y/o 13C en la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío

Propiedad fisicoquímica	Cantidad de documentos
Caracterización química estructural de Crudos	7
Viscosidad	5
Estudio de Asfaltenos	5
API	3
Contenido de Hidrógeno	2
Número Ácido	1
Índice de refracción	1

Fuente: Autor

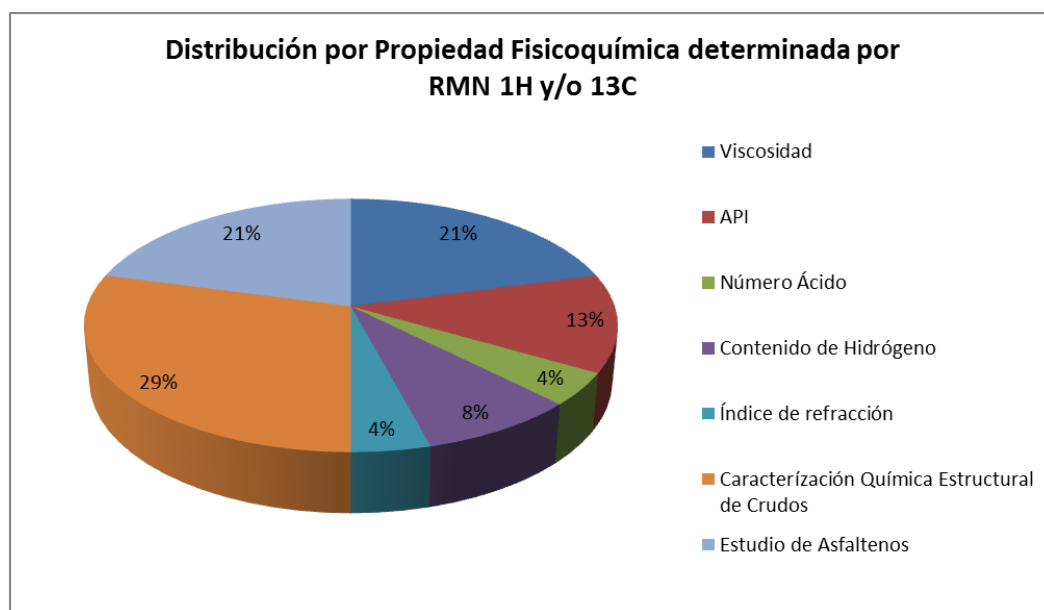


Figura 74. Distribución por propiedad fisicoquímica determinada por RMN 1H y/o 13C en los estudios seleccionados (Autor)

8.4.6 Cuantificación de avances en la aplicación de RMN 1H y/o 13C con quimiometría (PLS y/o MLR) en la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío

En el análisis de la información de las investigaciones donde se usó RMN 1H y/o 13C junto con quimiometría (PLS y/o MLR) para caracterizar crudos pesados y fondos de vacío, se encuentra que los avances de mayor interés están en: caracterización química estructural de los crudos (12%), índice de estabilidad de los crudos (12%) y contenido de ceras (12%); seguido por viscosidad (11%), API (11%); y con menos frecuencia: número ácido (6%), contenido de azufre (6%), temperaturas de destilación (6%), contenido de metales (6%), residuos de carbono (6%), nitrógeno orgánico (6%) y cuantificación de agua (6%) (Tabla 11 Figura 75).

Tabla 11

Estudios de la aplicación de RMN 1H y/o 13C con Quimiometría (MLS y/o PLS) en la caracterización fisicoquímica de crudos pesados y fondos de vacío

Propiedad fisicoquímica	Cantidad de documentos
Viscosidad	2
API	2
Caracterización Química Estructural de Crudos	2
Índices de estabilidad de crudos	2
Contenido de Ceras	2
Número Ácido	1
Contenido de Azufre	1
Temperaturas de destilación	1
Contenido de Metales	1
Residuo de Carbono	1
Nitrógeno Orgánico	1
Cuantificación de Agua	1

Fuente: Autor

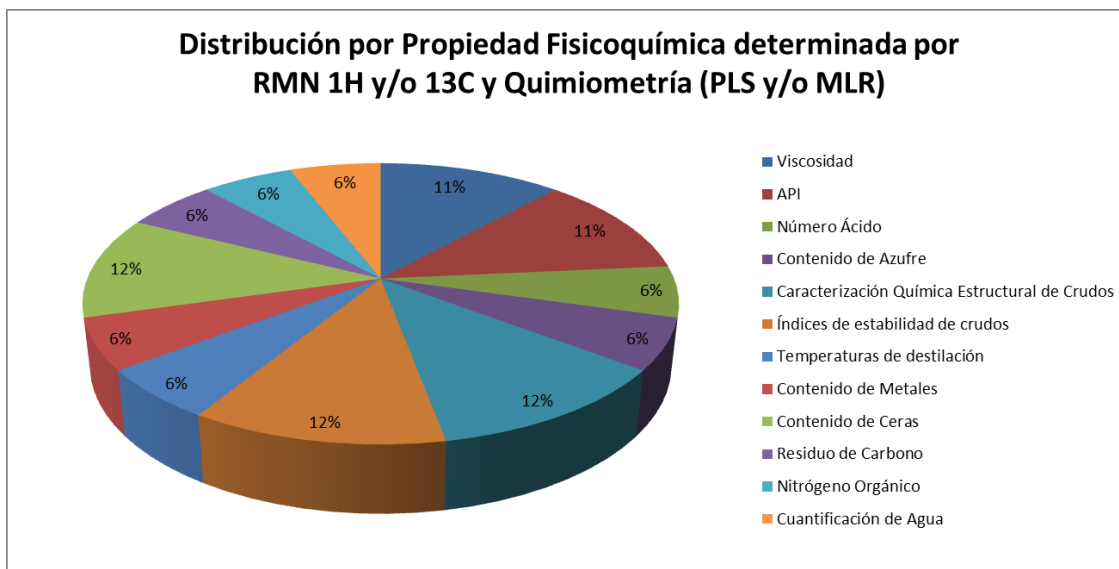


Figura 75. Distribución por propiedad físicoquímica determinada por RMN 1H y/o 13C y Quimiometría (PLS y/o MLR) en los estudios seleccionados (Autor)

9. Conclusiones

Una recopilación bibliográfica sobre la aplicación de las técnicas de resonancia magnética nuclear (^1H y/o ^{13}C) y quimiometría para caracterizar crudos pesados y fondos de vacío es un paso inicial para que el investigador interesado en este tema se ubique en el estado actual del conocimiento, contextualice su investigación e identifique con mayor facilidad como enfocar su análisis.

Al aplicar la metodología de revisión propuesta se seleccionaron 29 documentos en donde se identificaron aspectos relevantes para este trabajo, clasificándolos en dos grupos: el primer grupo correspondió al 66% de las publicaciones seleccionadas sobre el uso de RMN de bajo y alto campo en el estudio de crudos pesados y fondos de vacío; el segundo grupo de documentos, correspondiente al 34% restante, estuvo relacionado con el uso de RMN de bajo y alto campo en conjunto con el análisis quimiométrico, específicamente con regresión lineal múltiple y regresión de mínimos cuadrados parciales, en el estudio de crudos pesados y fondos de vacío.

En los 29 documentos seleccionados se identificó que los investigadores han estudiado más el crudo pesado, con un 52%; seguido de los estudios de fondos de vacío con un 34%; y por último con 14% los estudios en donde se trabajó ambos analitos.

Se evidenció en los documentos seleccionados que para caracterizar fisicoquímicamente los crudos pesados y fondos de vacío, los investigadores aplicaron más RMN 1H, con un 59%. Siendo menos frecuente el uso combinado de RMN 1H y/o 13C, con 38%; y el uso de RMN 13C, con 3%.

En las investigaciones seleccionadas en donde se aplicó quimiometría, específicamente MLR y/o PLS, se encontró que es más utilizado, con un 70%, el análisis por PLS, seguido por el uso combinado de PLS y/o MLR con un 20%, y de MLR con un 10%.

En los estudios seleccionados sobre la aplicación de las técnicas de resonancia magnética nuclear de 1H y/o 13C para crudos pesados y fondos de vacío se identificó que las propiedades fisicoquímicas de interés por parte de los investigadores fueron: caracterización química estructural de los crudos (29%), viscosidad (21%), estudio de asfaltenos (21%), API (13%), contenido de hidrógeno (8%), índice de refracción (4%) y número ácido (4%). Lo que indica que el mayor interés se encuentra en entender la estructura química de las mezclas complejas de los crudos pesados y fondos de vacío.

En el análisis de la información de las investigaciones seleccionadas en donde se aplicó RMN 1H y/o 13C complementado con quimiometría (PLS y/o MLR) para caracterizar crudos pesados y fondos de vacío, se evidenció que la aplicación estuvo en la caracterización de las siguientes propiedades: caracterización química estructural de los

crudos (12%), índice de estabilidad de los crudos (12%) y contenido de ceras (12%); seguido por viscosidad (11%), API (11%); y con menos frecuencia: número ácido (6%), contenido de azufre (6%), temperaturas de destilación (6%), contenido de metales (6%), residuos de carbono (6%), nitrógeno orgánico (6%) y cuantificación de agua (6%). Lo que significa que el mayor interés se encuentra en entender la estructura química de las mezclas complejas de los crudos y cómo mantener su estabilidad.

En los 29 documentos seleccionados se evidenció que los investigadores destacaron a las técnicas de análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear ^1H y/o ^{13}C como herramientas de análisis rápido, fáciles de utilizar, de bajo consumo de muestra y solvente, no destructivas e ideales para muestras complejas.

10. Recomendaciones

Se recomienda explorar en una revisión bibliográfica sobre la aplicación de otras técnicas de análisis quimiométrico en la interpretación de las señales obtenidas en los espectros de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C .

Referencias Bibliográficas

- Amado, M. (2010). *Estudio de la factibilidad en la construcción de moléculas modelo en simulación de procesos mediante la caracterización RMN de crudos pesados*. (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Aramendiz, J y Velásquez, M. (2008). *Consideraciones y procedimientos para el análisis PVT del crudo de campos maduros. Aplicación Campo Colorado*. (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Avella, E. (2011). *Aplicación de Resonancia Magnética Nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX)*. (tesis de pregrado). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- Avella, E., Fierro, R. (2010). Intervalos de integración unificados para la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones por RMN ^1H y RMN ^{13}C . *Revista Colombiana de Química*, 39 (1), 87-109. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309026683007>

Avella, E., Gómez, S., Fierro, R. (2012). Determinación rápida y precisa del contenido de hidrógeno en mezclas de hidrocarburos por RMN ^1H . *Revista Colombiana de Química*, 41 (1), 7-30. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/3090/309025231001.pdf>

Ballesteros, S. (2010). *Determinación de la composición de fondos de vacío de crudos colombianos, por métodos quimiométricos utilizando espectroscopia de fluorescencia inducida por láser (LIF)*. (tesis de grado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Ballesteros, S., Orrego, J., Cabanzo, R., Mejía, E. (2011). Determinación de la composición de fondos de vacío de petróleos colombianos por espectroscopia de fluorescencia inducida por láser. *Revista Colombiana de Física*, 43 (3), 648-652. Recuperado de <http://revcolfis.org/ojs/index.php/rcf/article/viewFile/430321/pdf>

Barbosa, L., Kock, F., Silva, R., Freitas, J., Lacerda, V., Castro, E. (2013). Application of Low-Field NMR for the Determination of Physical Properties of Petroleum Fractions. *Energy & Fuels*, 2013 (27), 673-679. doi: 10.1021/ef301588r

Barbosa, L., Sad, C., Morgan, V., Santos, M., Castro, E. (2013). Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and

- Classification of Brazilian Petroleum. *Energy & Fuels*, 27 (2013), 6560-6566.
doi: 10.1021/ef4015313
- Barbosa, L., Sad, C., Morgan, V., Figueiras, P. Castro, E. (2016). Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs. *Fuel*, 176 (2016), 146-152. doi: 10.1016/j.fuel.2016.02.085
- Behroozmand, A., Keating, K., Auken, E. (2014). A Review of the Principles and Applications of the NMR Technique for Near-Surface Characterization. *Surv Geophys*, 36 (1), 27 – 85. doi: 10.1007/s10712-014-9304-0
- Borges, B., Del Carpio, E., Urbina, C., Ortega, N. (2014). Caracterización morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de diferentes crudos. *Rev. LatinAm. Metal Mat*, 34 (2), 218-229. Recuperado de <http://saber.ucv.ve/jspui/handle/123456789/6591>
- Bouhadda, Y., Florian, P., Bendedouch, D., Fergoug, T., Bormann, D. (2010). Determination of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene aromaticity with different solid-state NMR sequences. *Fuel*, 89 (2010), 522-526. doi: 10.1016/j.fuel.2013.07.055

- Bueno, A. (2008). *Caracterización de corrientes de la planta de aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis*. (tesis de grado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Byran, J., Kantzas, A., Mai, A (2008). Heavy oil reservoir characterization using low field NMR. *American Association of Petroleum Geologists*, 90170, 12-15. Recuperado de http://www.searchanddiscovery.com/pdfz/abstracts/pdf/2013/90170cspg/abstracts/ndx_byran.pdf.html
- Cabrera,E., Franco, J., Mondragón, F., y Fernández, J. (s.f). Conversión de fondos de vacío a semicoque. *Revista Energética*, 37 (2007), 1-14. doi: 10.15446/energetica
- Cerutti, A. (2001). *La refinación del petróleo Tomo I*. Recuperado de <http://www.revistavirtualpro.com/biblioteca/la-refinacion-del-petroleo-tomo-i>
- Coates, G., Xiao, L., & Prammer, M. (Ed.). (1999). *NMR logging principles and applications*. Houston, Estados Unidos: Halliburton Energy Services Publication.
- D'Alessio, M. (2012). *Bases de la resonancia magnética nuclear y el papel de la transformada de Fourier para su obtención*. Universidad de Buenos Aires.

Da Silva, E., Neto, A., Lacerda, V., Ribeiro, E., y Cabral, S. (2014). Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuels*, 117 (2014), 146-151. doi: 10.1016/j.fuel.2013.09.022

De La Cruz, M. (2013). *Consistencia de experimentos PVT* (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Dirección general de la industria, energía y minas Madrid. (2002). *El petróleo el recorrido de la energía* (1-2002). Recuperado de <https://www.fenercom.com/pdf/aula/recorrido-de-la-energia-el-petroleo.pdf>

Duarte, L., Filgueiras, P., Silva, S., Dias, J., Oliveira, L., Castro, E., De Oliveira, M. (2016). Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude oil by ^1H NMR spectroscopy associated to chemometric approach. *Fuels*, 181 (2016), 660-669. doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.049

Duarte, L., Filgueiras, P., Dias, J., Oliveira, L., Castro, E., De Oliveira, M. (2017). Study of Distillation Temperature Curves from Brazilian Crude Oil by ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Association with Partial Least Squares Regression. *Energy & Fuels*, marzo (2017), 1-7. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00187

- Dutta, D., Montina, T., Mullins, O., Gerken, M., Hazendonk, P. (2016). Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state ^1H NMR spectroscopy. *Fuels*, 193 (2017), 359-368. doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.082
- Elguero, J., Alkorta, I., Pardo, C., Claramunt, R y Santamaría, M. (2012). *Resonancia magnética nuclear de protón: aplicaciones en química orgánica*. Madrid: iqm. Recuperado de <http://www2.uned.es/dpto-quim-org-bio/pdf/RMN%20Parte1.pdf>
- Fergoug, T., Bouhadda, Y. (2014). Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from ^1H & ^{13}C NMR analysis. *Fuel*, 115 (2014), 521-526. doi: 10.1016/j.fuel.2013.07.055
- Filgueiras, P., Portela, N., Silva, S., Dias, J., Neto, A., Oliveira, L., Castro, E., Romao, W., Poppi, R. (2016). Determination of Saturates, Aromatics, and Polars in Crude Oil by ^{13}C NMR and Support Vector Regression with Variable Selection by Genetic Algorithm. *Energy & Fuels*, 30 (2016), 1972-1978. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02377
- Flórez, C. (2011). *Construcción de modelos predictivos de la composición elemental de fondos de vacío de crudos colombianos a partir de la espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario y métodos quimiométricos* (tesis de grado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Freedman, R., Heaton, N. (2004). Fluid Characterization using Nuclear Magnetic Resonance Logging. *Petrophysics*, 45 (3), 241-250. Recuperado de <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPWLA-2004-v45n3a2>

Hirasaki, G., Lo, S., Zhang, Y (2003). NMR Properties of Petroleum Reservoir Fluids. *Magnetic Resonance Imaging*, 21 (3-4), 269-277. doi: 10.1016/S0730-725X(03)00135-8

Grupo de Quimiometría y cualimetría de Tarragona. (2002). Quimiometría, una disciplina útil para el análisis químico. *Dialnet*, 24 (272), 412-416. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4323239>

Laredo, G., Figueroa, Y., Jiménez, F. (2003). Comparación de los métodos analíticos existentes para la determinación del contenido de compuestos aromáticos presentes en el petróleo y sus derivados. *Revista de la sociedad química de México*, 47 (3), 267-274. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932003000300011&lng=es&tlng=es

Medarde, M., Peláez, R., y Alvarez, R. (s.f.). *Tema 2 Resonancia magnética nuclear RMN-1H y 13C*. Barcelona: España: Universidad de Salamanca. Recuperado de http://ocw.usal.es/eduCommons/ciencias-biosanitarias/quimica-organica-ii/contenido/QO_II_Tema02_ocw.pdf

Meléndez, L., Lache, A. (2010). *Predicción del análisis SARA de crudos colombianos aplicando espectroscopia FTIR-ATR y métodos quimiométricos* (tesis de grado).

Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Miller, J., y Miller, J. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*.

Madrid, España: Prentice Hall. España. 222-244.

Minitab Inc. (2017). *¿Qué es la regresión de mínimos cuadrados parciales?*.

Recuperado de <http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/regression-and-correlation/partial-least-squares-regression/what-is-partial-least-squares-regression/>

Molina, D., Angulo, R., Dueñez, F., Guzmán, A. (2014). Partial Least Squares (PLS) and Multiple Linear Correlations between Heithaus Stability Parameters (Po) and the Colloidal Instability Indices (CII) with the ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils.. *Energy & Fuels*, 2014 (2), 1-34. doi: 10.1021/ef4022224

Molina, D., Navarro, U., Murgich, J. (2007). Partial Least Squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils. *Energy & Fuels*, 2007 (21), 1674-1680. doi: 10.1021/ef060335n

- Mondal, S., Kumar, R., Bansal, V., Patel, M. (2014). A ^1H NMR method for the estimation of hydrogen content for all petroleum products. *Journal of Analytical Science and Technology*, 6 (24), 1-10. doi: 10.1186/s40543-015-0064-3
- Monroy, L. (2010). *Predicción de la densidad en asfaltenos colombianos utilizando espectroscopia fotoacústica en la región del infrarrojo medio y métodos quimiométricos* (tesis de grado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Moreno, D. (2011). *Estudio sobre la composición y la estructura de los productos de destilación molecular de fondos de vacío de petróleos colombianos por medio de RMN ^1H y ^{13}C* . (tesis de pregrado). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- Morgan, V., Barbosa, L., Lacerda, V., Ribeiro, E. (2014). Evaluation of the Physicochemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014 (53), 8881-8889. doi: 10.1021/ie500761v
- Muhammad, A., Vasconcellos, R. (2014). ^1H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils – A comparative study. *Fuel*, 130 (2014), 126-134. doi: 10.1016/j.fuel.2014.04.026

- Navarro, J. (2006). *Estado del arte de las aplicaciones del perfilaje de resonancia magnética nuclear* (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Navarro, L., Alvarez, M., Grosso, J., Navarro, U. (2004). Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular. *Revista Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2 (5), 53-67. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-53832004000100003
- Nielsen, K., Dittmer, J., Malmendal, A., Nielsen, N. (2008). Quantitative Analysis of Constituents in Heavy Fuel Oil by ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. *Energy & Fuels*, 22 (6), 4070-4076. doi: 10.1021/ef800539g
- Nuñez, M. (2007). Las variables; estructura y función en la hipótesis. *Revista Investigación Educativa*, 20 (11), 163-168. Recuperado de <http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/educa/article/view/4785>
- Obiosa, C. (2009). *Predicción de la estructura molecular no definida de hidrocarburos, usando espectroscopia vibracional y resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C* (tesis de pregrado). Universidad de Alberta, Canadá. Recuperado de

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.472.6472&rep=rep1&type=pdf>

Oñate, J y Rodríguez, R. (2012). *Evaluación de las alternativas de transporte de crudo pesado por tuberías: caso aplicado al campo Rubiales* (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Parlov, j., Novak, p., Plavec, J., Friedrich, M., Pajc, L., Hrenarb, T. (2015). NMR and Chemometric Characterization of Vacuum Residues and Vacuum Gas Oils from Crude Oils of Different Origin. *Croatica Chemica Acta*, 88 (1), 89-95. doi: 10.5562/cca2612

Peguero, A. (2010). *La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados* (tesis de grado). Universidad Autónoma de Barcelona, España. Recuperado de <https://ddd.uab.cat/record/68242>

Poveda, J., Molina, D. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75 (3-4), 1-7. doi: 10.1016/j.petrol.2012.01.005

Poveda, J., Molina, D., Pantoja, E. (2014). Caracterización estructural por RMN- ^1H y ^{13}C de asfáltenos de residuo de vacío modificados por ruptura térmica. *Revista Ciencia, Tecnología y Futuro*, 5 (4), 49-60. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/ctyf/v5n4/v5n4a04.pdf>

Rios, S., Nudelman, N. (s.f.). *NMR una nueva tecnología para el seguimiento de petróleos en suelos de la Patagonía Central* (tesis de grado). Universidad Rey Juan Carlos, España. Recuperado de <http://www.ingenieroambiental.com/4030/017.pdf>

Rodríguez, E. (2014). Modelo de regresión lineal: mínimos cuadrados parciales (PLS) con método Cuasi-Newton. *Revecitec Urbe*, 6 (1). Recuperado de <http://publicaciones.urbe.edu/index.php/revecitec/article/viewArticle/3753/5550>

Rodríguez, J y Mora, R. (2001). *Análisis de regresión múltiple En: Estadística informática : casos y ejemplos con el SPSS*. Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2001, 109-123. Recuperado https://www.researchgate.net/publication/31758014_Estadistica_informatica_casos_y_ejemplos_con_el_SPSS_MJ_Rodriguez_Jaume_R_Mora_Catala

Rodríguez, V. (2012). *Predicción de la gravedad específica de asfaltenos por espectroscopia de fluorescencia y quimiometría* (tesis de grado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Saniere, A, Henaut, I and Argillies, J-F. (2004). *Pipeline transportation of heavy oils, a strategic economic and technological challenge*. *Oli & Gas Science and Technology*. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 59 (5), 455-466 . Recuperado de https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2004/05/saniere_vol59n5.pdf

Schlumberger. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*, 2 (18), 38-44. Recuperado de https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield.../heavy_oil.pdf

Silva, R., Carneiro, G., Barbosa, L., Lacerda, V., Freitas, J., Castro, E. (2012). Studies on crude oil-water biphasic mixtures by low field NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 50(2), 85-88. doi: 10.1002/mrc.2798

Silva, S., Silva, A., Ribeiro, J., Martins, F., Da Silva, F., Silva, C. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*, 707 (2011), 18-37. doi: 10.1016/j.aca.2011.09.010

The International council on clean transportation. (2011). *Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultrabajo de azufre.*

Recuperado de www.theicct.org/sites/default/files/ICCT_RefiningTutorial_Spanish.pdf

Tourkmani, K. (2008). *Obtención de datos de equilibrio en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo* (tesis de grado). Universidad Rey Juan Carlos, España.

Recuperado de https://ciencia.urjc.es/bitstream/handle/10115/5594/08-09_Tourkmani%2CMasri_Kenda.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Torres, R., y Castro, J. (Ed.). (2002). *Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo.* México, México: Editorial Instituto Politécnico Nacional. Recuperado

de <http://ingscientif.yolasite.com/resources/analisis%20y%20simulaicon%20de%20procesos%20de%20refinacion%20del%20petroleo.pdf>

Universidad de Valencia. Resonancia Magnética Nuclear. (2012). Recuperado de

http://www.uv.es/tunon/QFIII/tema_1.pdf

Yang, Z. (2011). *Viscosity Evaluation of Heavy Oils from NMR Well Logging* (tesis de pregrado). Rice University, Houston. Estados Unidos. Recuperado de

<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPWLA-2012-v53n1a2>

- Yunxia, F., Xiaoli, C., Yupeng, X., Songbai, T. (2014). Corresponding Factors Influencing Crude Oils Assay Using Low-field Nuclear Magnetic Resonance. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 16(2), 34-39. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/288550960_Corresponding_Factors_Influencing_Crude_Oils_Assay_Using_Low-field_Nuclear_Magnetic_Resonance
- Zheng, C., Zhu, M., Zhang, D . (2015). Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF. *Energy Procedia* , 75 (7), 847-852. doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.176