

# DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR DE ASFALTENOS

por

Carmen María Romero<sup>1</sup> & Alberto Gómez<sup>2</sup>

## Resumen

**Romero, C. M.:** Determinación del peso molecular de asfaltenos. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **26(99):** 279-284. ISSN 0370-3908.

Se determinaron pesos moleculares de asfaltenos provenientes de asfaltos colombianos tipo Barrancabermeja, usando los métodos de descenso crioscópico y MALDI TOF. Los asfaltenos usados tenían diferente procedencia: asfalto fresco Barrancabermeja y asfalto envejecido del mismo origen, recuperado a partir de pavimento usado durante cinco años. Los resultados obtenidos por medio de las dos técnicas son consistentes y muestran que el peso molecular promedio de asfaltenos provenientes de asfalto fresco es más bajo que el de asfaltenos provenientes de asfaltos recuperados. El método de descenso crioscópico usando benceno como solvente mostró buena confiabilidad y precisión cuando los cambios de temperatura son medidos con una incertidumbre de  $\pm 0.001\text{K}$ . El método de preparación de la matriz fue modificado usando trifluoroacetato de plata como promotor de ionización.

**Palabras clave:** Asfaltenos; peso molecular; descenso crioscópico; MALDI TOF.

## Abstract

Average molecular weights of asphaltenes from Colombian Barrancabermeja asphalts were determined using freezing point depression and MALDI TOF methods. Asphaltene from different sources were used: fresh Barrancabermeja asphalt and recovered asphalt of the same origin that had been used as paving during five years. The results obtained using both techniques are consistent and show that average molecular weight of asphaltenes from fresh asphalt is lower than the weight of asphaltenes from recovered asphalts. The freezing point depression method using benzene as solvent proved to be reliable and accurate when the temperature changes are measured with an uncertainty of  $\pm 0.001\text{K}$ . The matrix preparation for the MALDI TOF method was modified using silver trifluoroacetate as ionization promoter.

**Key words:** Asphaltene; molecular weight; freezing point depression; MALDI TOF

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. cmromero@ciencias.ciencias.unal.edu.co.

<sup>2</sup> Escuela Colombiana de Ingeniería. agomez@escuelaing.edu.co

## Introducción

Muchos estudios se han dirigido hacia la caracterización de asfaltenos y especialmente a la determinación de sus pesos moleculares (Sheu, 1995; Artok, 1999; Acevedo, 1998; Loeber, 1998; Wiehe, 1998; Dabir, 1996; Masuda, 1996). La mayoría han empleado asfaltenos obtenidos de asfaltos frescos y en consecuencia hay una gran ausencia de información acerca de asfaltenos obtenidos a partir de muestras de pavimento, a pesar de su importancia para el proceso de recuperación de asfaltos (Siddiqui 1999).

Varios métodos experimentales han sido usados, siendo los más frecuentes la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Osmometría de presión de Vapor (VPO) y Técnicas de Espectrometría de Masas, como MALDI TOF. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran diferencias considerables que han sido atribuidas especialmente a la naturaleza compleja de las muestras (Sheu, 1995), a diferencias debidas a su origen (Sheu, 1995), a su fuerte tendencia a adsorberse en una gran cantidad de superficies lo cual causa los bajos valores de peso molecular obtenidos por GPC (Artok, 1999) y la tendencia de los constituyentes a formar asociados en solventes orgánicos dando resultados no confiables por GPC y VPO (Sheu, 1995; Artok, 1999; Masuda, 1996). Los estudios muestran que para prevenir asociación cuando se utiliza VPO, las medidas deben ser realizadas a 403 K (Sheu, 1995; Michon 1997; Sheu, E. Y.; De Tar, 1995; Strausz, 1999; Mohamed, 1999), pero este hecho podría ser responsable de otros cambios estructurales en los asfaltenos que pueden afectar la determinación de su peso molecular (Herrington, 1996). Por otra parte, las determinaciones en GPC están sujetas a la selección de estándares adecuados siendo los poliestirenos los más frecuentemente usados a pesar de su diferencia estructural con los asfaltenos. Por otra parte, la comparación entre los valores reportados sugiere que otros factores como dependencia con la concentración, proceso de envejecimiento y naturaleza del solvente tienen una influencia fundamental en la determinación experimental del peso molecular promedio de las unidades no asociadas (Strausz, 1999; Mohamed, 1999; Herrington, 1996; Wiehe, 1998, Burlingame, 1998; Masuda, 1996; Victorov, 1999).

En este estudio se utilizaron dos métodos para la determinación del peso molecular promedio de asfaltenos provenientes de asfaltos Barrancabermeja colombianos (Instituto Colombiano del Petróleo ECOPETROL, 1999): descenso crioscópico y espectrometría de masas MALDI TOF.

El descenso crioscópico es una de las propiedades coligativas más frecuentemente usadas para la determinación del peso molecular del soluto y es muy recomendable para el caso de solutos no volátiles. Este método, sin embargo, no es frecuentemente usado para unidades de alto peso molecular debido a las dificultades experimentales inherentes a la determinación de pequeñas diferencias de temperatura.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el método puede ser utilizado para determinación precisa de pesos moleculares promedio de asfaltenos y presenta las siguientes ventajas sobre otras técnicas: no perturba la muestra, las temperaturas de trabajo son bajas y se utiliza con soluciones muy diluidas, previniendo así la formación de agregados. Además permite detectar la influencia de componentes de bajo peso molecular. Los valores obtenidos utilizando este método son consistentes con los obtenidos por MALDI TOF.

El estudio se desarrolló usando dos muestras diferentes de asfaltenos. Una de ellas fue obtenida a partir de asfalto Barrancabermeja fresco y la otra fue obtenida a partir de asfalto recuperado del mismo origen que había sido usado como pavimento durante cinco años. Los resultados muestran que el peso molecular promedio de asfaltenos provenientes de asfalto fresco es considerablemente mas bajo que el de asfaltenos obtenidos a partir de asfalto recuperado.

## Métodos experimentales

Los reactivos y materiales empleados para el desarrollo experimental del presente trabajo, fueron: Tolueno Mallinckrodt, Benceno y Diclorometano Merck, n-Heptano J. T. Baker, todos ellos de calidad reactivo analítico; asfalto fresco de refinería Barrancabermeja y asfalto recuperado del mismo origen. La recuperación del asfalto se realizó disolviendo la muestra de pavimento en diclorometano y separando el asfalto por destilación fraccionada (IP-105/75).

Para los dos tipos de asfaltos los asfaltenos fueron obtenidos de acuerdo con los procedimientos y normas descritos en la literatura (ASTM D-4124-91; ASTM D-3279-83). Los asfaltenos se precipitaron con n-heptano usando 30 cm<sup>3</sup> solvente / g asfalto. El sólido así obtenido se filtró, se le adicionó más n-heptano (50 cm<sup>3</sup> de solvente /g asfalto) y la mezcla fue destilada. El precipitado se disolvió en benceno y luego se evaporó el solvente. El sólido se lavó varias veces con benceno y los asfaltenos sólidos se obtuvieron evaporando el solvente. Las muestras de asfaltenos se guardaron en desecador.

Las soluciones de asfaltenos se prepararon por pesada usando una balanza Mettler modelo AT261 en un rango de concentración entre 0.01 y 0.06 g of asfaltenos en 1000 g de benceno. Las temperaturas de congelación del solvente puro y de las soluciones fueron obtenidas a partir de curvas de enfriamiento determinadas con un termómetro Beckmann de 1°C que tiene divisiones de 0.002 °C de modo que la temperatura puede ser leída con una incertidumbre de  $\pm 0.001^\circ\text{C}$  (Romero, 1996).

El peso molecular promedio se calculó a partir de la ecuación:

$$\Delta T_f = K_f \times W_2 / \overline{M}_2 \quad (1)$$

En ella,  $\Delta T_f$  es el cambio en la temperatura de congelación con respecto a la del solvente puro,  $K_f$  es la constante crioscópica del benceno (5.12K.kg /mol) (Riddick, 1970)  $W_2$  es el peso de asfalto disuelto en 1000 g de benceno y  $\overline{M}_2$  es el peso molecular promedio del asfalto.

Los pesos moleculares de los dos tipos de muestras de asfaltenos fueron también determinados por espectrometría de masas MALDI TOF usando un espectrómetro Bruker con voltaje de 20kV en ion positivo.

Se preparó una solución con 2,5 $\mu\text{g}$  de asfalto en 1 mL de tetrahidrofurano (THF) (Artok, 1999). Esta solución se mezcló con una matriz que contenía ácido 2,5-dihidroxibenzoico de acuerdo con las recomendaciones. Se obtuvo un segundo conjunto de espectros modificando la preparación de la matriz por adición de trifluoroacetato de plata como promotor de ionización. El peso molecular promedio se determinó directamente a partir de los espectros.

## Resultados

Las Figuras 1 y 2 muestran el comportamiento del descenso en la temperatura de congelación  $\Delta T$  en función de la concentración expresada como gramos de asfalto en 1000g de benceno para los dos tipos de muestras de asfaltenos usados en este trabajo. Se utilizó benceno como solvente pues los asfaltenos se definen como la fracción del asfalto soluble en tolueno o benceno y su constante crioscópica, 5.12 K.kg/ mol, es lo suficientemente grande para permitir la determinación de los cambios de temperatura producidos por adiciones pequeñas de soluto.

En las dos figuras puede observarse que en la región diluida, esto es, por debajo de 5g asfalto/1000 benceno, la disminución en la temperatura de congelación muestra una dependencia lineal con la concentración como es de esperar para el comportamiento de esta propiedad

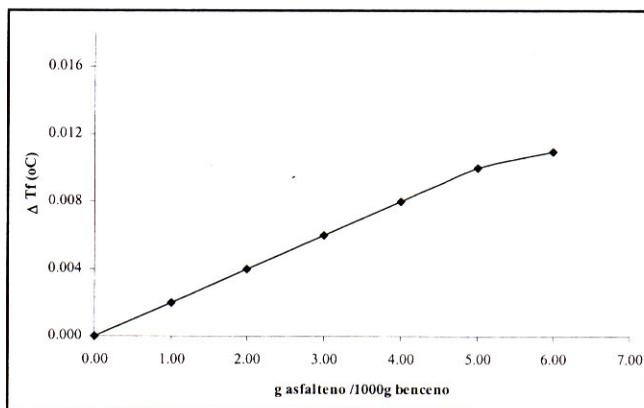


Figura 1. Descenso crioscópico vs. concentración de asfaltenos obtenidos a partir de asfalto fresco.

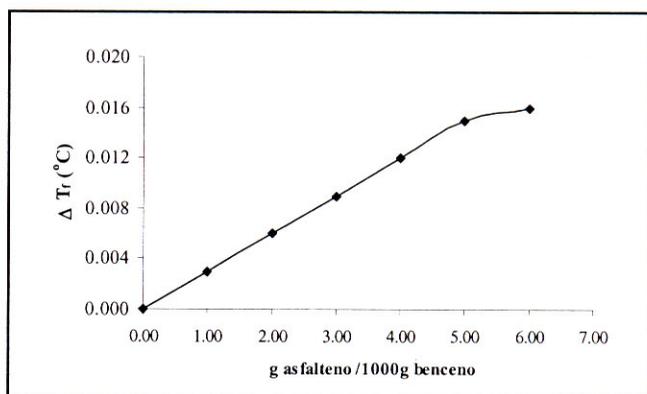


Figura 2. Descenso crioscópico vs. concentración de asfaltenos obtenidos a partir de asfalto recuperado.

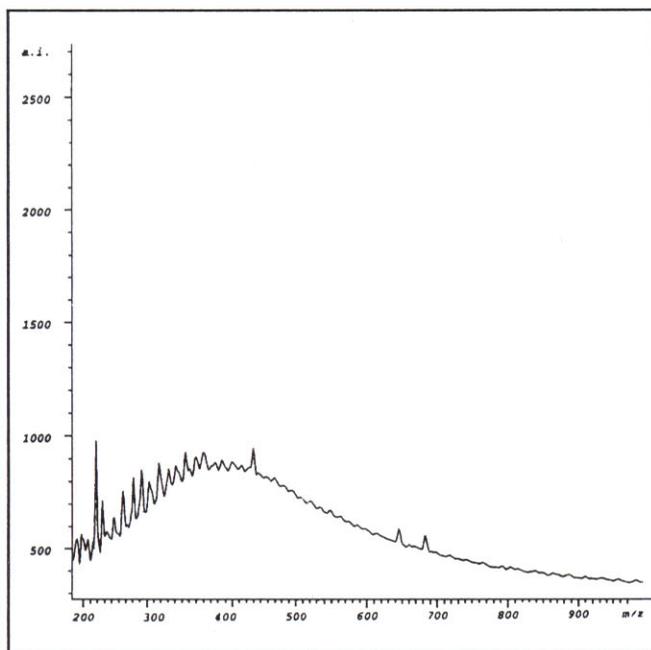
coligativa en soluciones muy diluidas. El comportamiento lineal en esta región también sugiere que el peso molecular calculado representa el peso molecular promedio de los constituyentes no asociados. A concentraciones superiores, la pendiente cambia debido a desviaciones al comportamiento de soluciones diluidas, posiblemente debidos a asociación.

Los datos entre 0 y 4g asfalto/1000 g benceno fueron ajustados por mínimos cuadrados de acuerdo con la ecuación (1) y el peso molecular promedio  $\overline{M}_2$  se calculó a partir de la pendiente  $K_f / \overline{M}_2$ . Para asfaltenos provenientes de asfalto fresco Barrancabermeja el peso molecular promedio obtenido fue de 1707 g/mol y para los provenientes de asfalto recuperado fue de 2560 g/mol.

Los resultados están en el rango esperado para asfaltenos (Sheu, 1995; Dabir, 1996; Masuda, 1996; Artok, 1999; Acevedo, 1998; Loeber, 1998; Strausz, 1999;

Mohamed, 1999; Murgich 1999) y muestran que el método de descenso crioscópico es adecuado para la determinación del peso molecular de asfaltenos si se emplean soluciones muy diluidas. Además de ser un método preciso y poco costoso, tiene la ventaja de no perturbar la muestra durante la determinación, lo que no sucede con otros métodos usualmente empleados.

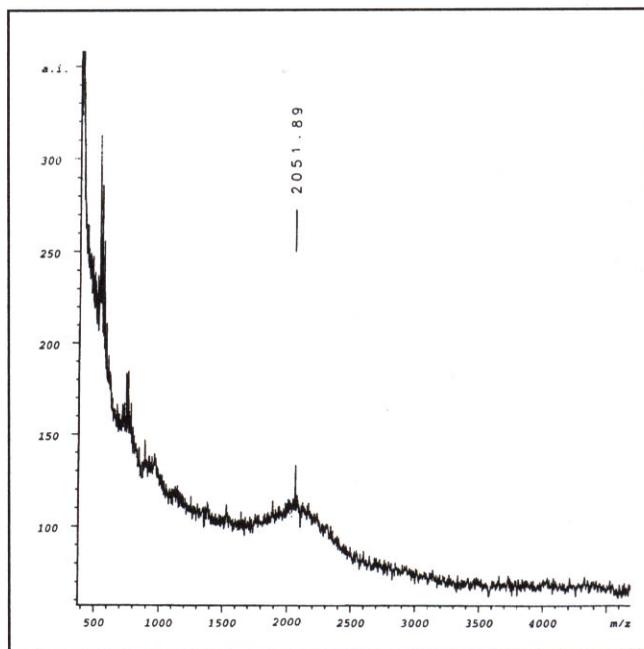
Los espectros MALDI TOF para la determinación de pesos moleculares fueron obtenidos inicialmente usando una mezcla de solución de asfalto en THF con ácido dihidroxibenzoico en proporción 2:8. Bajo estas condiciones los espectros muestran un máximo de abundancia en la región de 450-550 m/z.



**Figura 3.** Espectro MALDI TOF de asfaltenos obtenidos usando una mezcla de THF y ácido 2,5-dihidroxibenzoico.

Aunque este procedimiento ha sido usado en algunos estudios y se han reportado resultados similares (Artok, 1999), el máximo no puede ser atribuido al peso molecular promedio de los asfaltenos. De acuerdo con Artok, el máximo en esta región se observa porque la ionización no es eficiente lo que lleva a subestimar la contribución debida a componentes de alto peso molecular. Por esta razón, el procedimiento fue modificado, adicionando una sal de plata como promotor de ionización. La matriz se preparó adicionando trifluoroacetato de plata antes de agregar la mezcla de asfalto en THF con ácido dihidroxibenzoico.

Los espectros obtenidos en estas condiciones muestran picos muy nítidos que no pueden ser atribuidos a ruido o a ionización deficiente. Para los asfaltenos provenientes de asfaltos frescos sólo se obtuvo un pico que muestra que la abundancia máxima se obtiene en 2051.89 m/z. Para los asfaltenos de asfalto recuperado se obtuvieron dos picos: el primero en 2096.62 m/z y el segundo en 4466.14 m/z que posiblemente corresponde a un agregado estable.

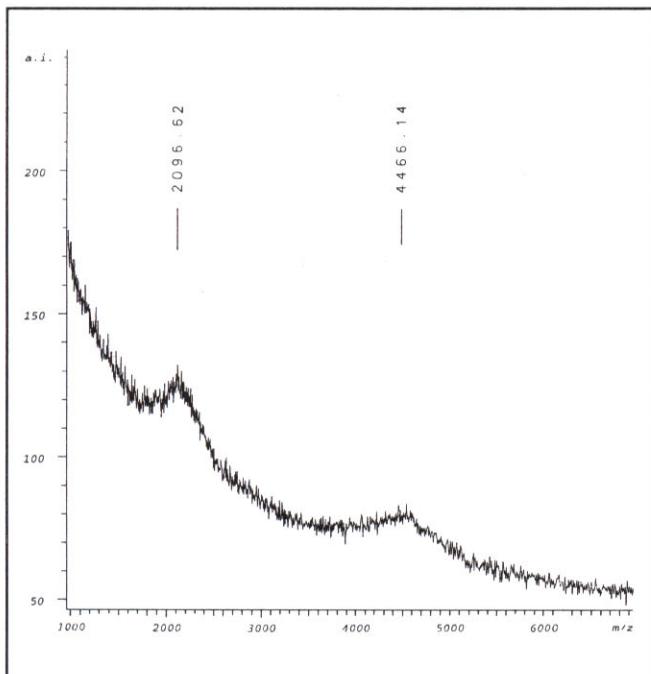


**Figura 4.** Espectro MALDI TOF de asfaltenos provenientes de asfalto fresco, obtenido usando trifluoroacetato de plata.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para el peso molecular promedio de asfaltenos usando los métodos descritos anteriormente. En los dos casos, los valores para asfaltenos obtenidos a partir de asfaltos recuperados

**Tabla 1.** Peso molecular promedio de asfaltenos obtenido a partir de medidas de descenso crioscópico y espectrometría de masas maldi TOF

Origen de asfaltenos	$\bar{M}_2$ (g/mol) Descenso crioscópico	$\bar{M}_2$ (m/z) MALDI TOF	
		Pico 1	Pico 2
Asfalto fresco	1707	2051.89	
Asfalto recuperado	2560	2096.62	4466.14



**Figura 5.** Espectro MALDI TOF de asfaltos recuperados, obtenido usando trifluoroacetato de plata.

son mayores que los correspondientes a asfaltos obtenidos de asfaltos frescos, es decir, obtenidos de crudo recién destilado. La diferencia entre ambos tipos de muestra  $\Delta M_2$  es 853 Da cuando se usa el método crioscópico y sólo 45 cuando se usa el método MALDI TOF. Consideramos que esto se explica considerando el segundo pico en el espectro MALDI TOF de los asfaltos obtenidos a partir de asfalto recuperado. El peso molecular observado por el método crioscópico refleja la presencia de especies no asociadas y la formación de un agregado estable a esa concentración.

## Conclusiones

En este trabajo se determinó el peso molecular promedio de asfaltos obtenidos a partir de asfalto colombiano tipo Barrancabermeja y de asfalto recuperado del mismo origen que había sido usado como pavimento durante cinco años.

Los resultados usando el método crioscópico y espectrometría de masas MALDI TOF muestran que el peso molecular de asfaltos obtenidos a partir de asfalto fresco es más bajo que el determinado para asfaltos envejecidos y recuperados. La diferencia entre los resultados para los dos tipos de asfalto  $\Delta M_2$  es mayor cuando se usa el

método crioscópico. La presencia de un segundo pico en 4466 m/z en el espectro MALDI TOF de asfaltos recuperados, que podría atribuirse a la formación de un agregado estable, explica esta diferencia.

El método crioscópico permite efectuar determinaciones precisas de pesos moleculares con un equipo simple y económico y sin perturbar la naturaleza de la muestra. Sin embargo, no puede distinguir la formación de agregados como si sucede con el método MALDI TOF.

El método MALDI TOF es adecuado para la determinación de pesos moleculares de asfaltos si la preparación de la matriz se modifica adicionando un promotor de ionización como trifluoroacetato de plata.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad Nacional de Colombia, la Escuela de Ingeniería, la Fundación Instituto de Inmunología y los valiosos comentarios y sugerencias del profesor Luis Pacheco, del Departamento de Química de la Universidad Nacional.

## Referencias bibliográficas

1. Acevedo S, Escobar G, Ranaudo M. A & Rizzo A. 1998. Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes. *Fuel*. 77(8): 853-858.
2. Artok L., Su Y., Hirose Y., Hosokawa M., Murata S. & Nomura M. 1999. Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene. *Energy & Fuel*. 13: 287-296.
3. ASTM. 1991. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions ASTM D- 4124-91.
4. ASTM. 1983). Standard Test Method for *n* - Heptane Insolubles ASTM D. 32: 79-83.
5. Burlingame, A. L., Boyd, R. K., Gaskell, S. J. 1998. Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 70(16): 647.
6. Dabir, B., Nematy, M., Mehrabi, A.R., Rassamdana, H. & Sahimi, M. 1996, Asphalt flocculation and deposition. III. The molecular weight distribution, *Fuel*. 75(14): 1633.
7. Herrington, P. R. & Ball, F. A. 1996. Temperature dependence of asphalt oxidation mechanism, *Fuel*. 75: 1129.
8. Instituto Colombiano del Petróleo, ECOPEL. Los asfaltos colombianos. Cartilla práctica para el manejo de los asfaltos colombianos. Bucaramanga. 1999.
9. I.P. 1975. Recovery of Bituminous Binders By Dichlorometane extraction IP- 105 / 75
10. Loeber L., Muller M. J. A. & Sutton O. 1998. Bitumen in colloid science: A chemical, structural and rheological approach. *Fuel*. 77(13): 1443-1450.
11. Masuda, K., Okuma, O., Kanaji, M. & Matsumara, T. 1996. Chromatographic characterization of preasphaltenes in liquefied products from Victorian brown coal, *Fuel*. 75(9) 1065.

12. **Michon L. C., Didier M., Plance J. P & Hanque B.** 1997, Estimation of average structural parameters of bitumens by  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*. **76**(1): 9-15.
13. **Mohamed R. S., Ramos A. C. & Loh W.** 1999. Aggregation Behavior of Two Asphaltene Fraction in Aromatic Solvent. *Energy & Fuels*, **13**: 323-327.
14. **Murgich J. & Abanero J.A.** 1999. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltenes and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*. **13**, 278.
15. **Riddick, J. A. & Bunger, W.B.** 1970. *Organic Solvents*, Vol. II of *Techniques of Chemistry*, Weissberger A Ed., Wiley Interscience, New York.
16. **Romero, C. M. & Blanco, L. H.** 1996. *Tópicos en Química Básica. Experimentos de Laboratorio*, Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Bogotá.
17. **Sheu E. Y. & Mullins O. C.** 1995. *Asphaltenes, Fundamentals and Applications*, Plenum Press New York.
18. **Sheu E. Y., De Tar M. M. & Storm D.A.** 1991 Reological Properties of vacuum residue fraction in organic solvents. *Fuel*. **70**: 1151-1156.
19. **Siddiqui M.N. & Ali M.F.** 1999. Studies on the aging behaviour of the Arabian asphalts *Fuel*. **78**(9): 1005-1015.
20. **Strausz O. P.** 1999 Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand, *Energy & Fuels*. **13**(2): 278-286.
21. **Victorov A. I. & Smirnova N A.** 1999. Description of asphaltene polydispersity and precipitation by means of thermodynamic model of self-assembly Fluid Phase Equilibria **158-160**(1-2): 471-480.
22. **Wiehe, I. A.** 1998. Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oil *Petroleum Sci. & Tech.Int.* **16**: 251.