

Rev. Colomb. Quím., 2012, 41(1): 7-30

## DETERMINACIÓN RÁPIDA Y PRECISA DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO EN MEZCLAS DE HIDROCARBUROS POR RMN $^1\text{H}$

### FAST AND PRECISE DETERMINATION OF THE HYDROGEN CONTENT IN HYDROCARBON MIXTURES BY $^1\text{H}$ NMR

### DETERMINAÇÃO RÁPIDA E PRECISA DO CONTEÚDO DE HIDROGÊNIO EM MISTURAS DE HIDROCARBONETOS POR RMN DE $^1\text{H}$

*Eliseo Avella<sup>1,2</sup>, Sebastián Gómez<sup>3</sup> y Ricardo Fierro<sup>1</sup>*

Recibido: 22/08/11 – Aceptado: 09/04/12

#### RESUMEN

Se presentan y discuten resultados de la determinación de hidrógeno en mezclas de hidrocarburos y de fracciones pesadas de petróleo por integración de las señales en sus espectros RMN  $^1\text{H}$  de alta resolución. Los resultados muestran la posibilidad de cuantificar de manera rápida y precisa el hidrógeno en 37 fragmentos estructurales, además del hidrógeno total en la muestra, mediante aplicación de intervalos de integración unificados. A diferencia de los métodos publicados en la literatura, la determinación de hidrógeno es posible con menor cantidad de muestra en disolución, con corto tiempo de reciclado,  $d_1$ , sin ajustes estrictos de temperatura ni adición de agente de relajación o uso de algún estándar de cuantificación externo.

**Palabras clave:** normas ASTM, cuantificación de hidrógeno, RMN  $^1\text{H}$ , integración en resonancia magnética nuclear protónica, hidrocarburos, fracciones pesadas de petróleo.

#### ABSTRACT

The results from the quantification of hydrogen content in hydrocarbon mixtures and heavy petroleum fractions by integration of the signals in their high resolution  $^1\text{H}$  NMR spectra are presented and discussed. The results show the possibility of fast and precise quantification of hydrogen in 37 structural fragments, in addition to the total hydrogen in the sample by application of unified integration intervals. In contrast to the literature procedures, the hydrogen measurement is possible with less amount of sample in solution, with low pre-scan

1 Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Av Cra 30 45-03-Bogotá D.C., Código Postal 111321 - Colombia.

2 eavellamo@unal.edu.co

3 Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Distrito de Barão Geraldo, 13083-970 Campinas, SP, Brasil.

times,  $d_1$ , with no strict temperature control, without the addition of any relaxation agent, and avoiding the need of an external reference.

**Key words:** ASTM standards, hydrogen quantification,  $^1\text{H}$  NMR, integration in proton nuclear magnetic resonance, hydrocarbons, heavy oil fractions.

## RESUMO

São apresentados e discutidos os resultados da determinação de hidrogênio em misturas de hidrocarbonetos e de frações pesadas de petróleo por integração dos sinais nos seus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de alta resolução. Os resultados mostram a possibilidade de quantificar com rapidez e precisão o hidrogênio em 37 fragmentos estruturais, além do hidrogênio total na amostra, aplicando intervalos de integração unificados. Ao contrário dos métodos publicados na literatura, a determinação de hidrogênio é possível com uma quantidade menor de amostra em solução, com tempo de espera para reciclagem,  $d_1$ , curto, sem ajustamento rigoroso da temperatura nem adição de agente de relaxação ou uso de algum padrão de quantificação externo.

**Palavras-chave:** normas ASTM, quantificação de hidrogênio, RMN de  $^1\text{H}$ , integração em ressonância magnética nuclear de hidrogênio, hidrocarbonetos, frações pesadas de petróleo.

## INTRODUCCIÓN

La determinación del contenido de hidrógeno en mezclas de hidrocarburos, en petróleos, en carbones o en sus fracciones sirve para caracterizar crudos o fraccio-

nes de carga en refinería, y resulta de gran utilidad ya que una mayor razón hidrógeno a carbono en su composición indica un mejor potencial de estos como carga de refinación y como fuente de combustibles. Actualmente, esta determinación tiene gran importancia a causa de la enorme abundancia de los crudos pesados y al creciente interés por mejorar los esquemas de refinación a partir de información relativa a la estructura molecular del petróleo, cuya composición elemental (1) muestra bajos contenidos de hidrógeno (10,0 - 14,0 %). Por estas razones es conveniente hallar técnicas que permitan medir con rapidez, precisión y exactitud el contenido de hidrógeno para obtener así información acerca de la composición y la estructura promedio de los componentes presentes en estas mezclas complejas.

Convencionalmente, el hidrógeno total en este tipo de muestras se determina mediante análisis elemental por vía de productos de combustión (2). La muestra se somete a combustión a alta temperatura en una atmósfera rica en oxígeno. El agua y otros gases producidos en la reacción se detectan y cuantifican con base en su absorción en el infrarrojo, en su conductividad térmica, o en sus propiedades químicas, y a partir del agua generada en la combustión se deduce el hidrógeno total presente en la muestra (3 - 5). Obviamente, este tipo de análisis no especifica a qué fragmentos estructurales de la muestra corresponde el hidrógeno cuantificado.

Desde 1958, la Resonancia Magnética Nuclear protónica, RMN  $^1\text{H}$  se viene usando extensivamente para cuantificar el hidrógeno total o parcial y, eventualmente complementada con RMN  $^{13}\text{C}$ ,

para caracterizar estructuralmente petróleos, carbones o sus fracciones a partir de sus espectros RMN  $^1\text{H}$ . De manera significativa pueden citarse los trabajos de Williams, Knight, Brown y Ladner, Clutter y Petrakis, o Rongbao (6 - 10) que utilizan unas pocas regiones del espectro para realizar cuantificaciones y caracterizaciones estructurales. Recientemente, como parte de la fundamentación de un esquema de integración de las señales en espectros RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  de este tipo de muestras, alternativamente mostramos que entre los autores de 83 publicaciones especializadas fechadas entre 1972 y 2006 hay, entre otros aspectos controversiales hallados, una gran diversidad de criterios en lo referente a la extensión de los intervalos que integran y a la asignación que hacen de las señales en los espectros (9, 10).

En un contexto normativo, desde la creación de la ASTM International, en 1898, sus normas han alcanzado tal prestigio que, aunque son de aplicación voluntaria, se usan ampliamente como material de referencia en todo el mundo (11). No es extraño que muchos usuarios apliquen las normas ASTM D7171-05, D4808-01, D3701-01 y D-5292-99, vigentes para la determinación de hidrógeno desde espectros RMN  $^1\text{H}$  de fracciones de petróleo y por extensión de derivados del carbón (12 - 15), prácticamente sin mayor consideración de las limitaciones de la norma y de los avances recientes de la RMN. Algunos de esos aspectos limitantes que hallamos en las normas mencionadas se especifican en seguida.

La norma ASTM D7171-05 utiliza un analizador de RMN de *campo pulsado* de baja resolución para determinar *hidróge-*

*no total*, como *porcentaje en masa*, por comparación de la *intensidad* de las señales en espectros RMN  $^1\text{H}$  de destilados medios (150 °C - 390 °C) y de dos patrones externos, cuando menos. Adquiere los espectros de muestra y de patrones *por separado* y *no en simultáneo*, usando 6 mL de muestra a  $35 \pm 0,1$  °C o a  $40 \pm 0,1$  °C, y un tiempo de reciclado,  $d_1$ , igual a 20 s (12).

Las normas ASTM D3701-01 y D4808-01 usan espectrómetros RMN de *onda continua de baja resolución* para cuantificar *hidrógeno total*, como *porcentaje en masa*, a partir de la *integral* (área bajo la curva) de las señales en los espectros RMN  $^1\text{H}$  de combustibles para turbinas de aviación (13) o de otros líquidos derivados de petróleo (14) en comparación con la integral de las señales de un patrón externo (*n*-dodecano, 99 %). Adquieren los espectros de la muestra y del patrón con tiempo de integración igual a 128 s, *por separado* y *en oportunidades diferentes*. Si la muestra es combustible para turbinas de aviación o destilado liviano requieren  $30 \pm 0,1$  mL de muestra o patrón, a temperatura ambiente (13, 14). Si son destilados medios, gasóleos o residuos diluyen las muestras y el patrón en tetracloroetileno así: 20 g de destilados medios o gasóleos, a 40 % y 15 g de residuos a 60 %; adicionan *acetilacetato de hierro* (III) a razón de un miligramo por cada mililitro de dilución, y mantienen la disolución a 50 °C (14). Las dos normas exigen el uso de un *espectrómetro especializado* Newport 4000 fabricado por Oxford Analytical Instruments, Ltd., Oxford, England (13, 14).

Los protocolos de estas tres normas (12 - 14) invierten tiempo apreciable del análisis para alcanzar el equilibrio

térmico inicial del analizador (media hora, la D7171; una hora, la D3701, y varias horas, la D4808) y esperar el equilibrio térmico de este con la muestra (disponen 20 minutos, la D7171 y media hora, la D3701 y la D4808) antes de medir el hidrógeno total y hallar un dato cuyo alcance es similar al del análisis elemental.

La norma ASTM D5292-99 usa un espectrómetro RMN de alta resolución de *onda continua*, HP-CW, o de *campo pulsado con transformada de Fourier*, HP-PFT. Mide el *porcentaje molar de hidrógeno aromático* por comparación de las integrales de las señales entre  $\delta$ : 5,0 y  $\delta$ : 10,0 con la integral total de las señales ( $\delta$ : -0,5 a  $\delta$ : 10,0) en espectros RMN  $^1\text{H}$  de muestras de kerosenos, aceites minerales, aceites lubricantes, gasóleos, líquidos derivados de carbón y otros destilados completamente solubles en  $\text{CDCl}_3$ . Adquiere los espectros de la muestra disuelta en  $\text{CDCl}_3$ , 99,8 % - d, máximo al 5 % V/V (en HP-PFT) o al 50 % V/V (en HP-CW) en referencia con TMS, a temperatura ambiente, y rotando el tubo con la muestra a 20 Hz. En HP-PFT dispone  $d_1$  mayor a 10 s y resolución digital mínima de 0,5 Hz/pto en una ventana espectral de  $\delta$ : -2,5 a  $\delta$ : 12,5. Requiere, como mínimo, 10 mL de disolución y determina por duplicado  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en la muestra. Para cuantificar el hidrógeno, la norma recomienda sustraer de la integral total aquella parte correspondiente a  $\text{CHCl}_3$  y a TMS; pero no especifica la manera de hacerlo.

Típicamente, los espectros RMN  $^1\text{H}$  de este tipo de muestras dan señales poco resueltas debido a su carácter de mezclas complejas. Eso dificulta satisfacer estrictamente los requisitos ideales actualmen-

tamente reconocidos (16 - 18) para obtener la mejor exactitud en la cuantificación y, en la práctica, no facilita alcanzar una exactitud comparable con la que citan las normas ASTM mencionadas (12 - 15) en la medida del contenido de hidrógeno.

Con este trabajo se pretende aportar a la determinación rápida y precisa del contenido de hidrógeno a partir de espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los tipos de muestras mencionadas. Se presentan y discuten resultados de la determinación de hidrógeno mediante integración de señales en espectros RMN  $^1\text{H}$  de mezclas de hidrocarburos de composición conocida, MHCC, y de aquellos que surgen de la aplicación de esa determinación a un fondo de vacío del crudo Caño Limón, FVCCL, a las fracciones obtenidas por extracción DEMEX, y por separación SARA (19) de ese fondo, en espectros que se adquirieron como experimentos de múltiples barridos (*multiscan*) y transformada de Fourier, en un espectrómetro de pulsos de mayor o igual resolución (Bruker Avance 400) que la de los instrumentos usados en los protocolos de análisis de las normas ASTM antes citadas. 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 IICLU y las ecuaciones para RMN  $^1\text{H}$  que propusimos previamente (9, 10).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Muestras

El Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) proveyó muestras de fondo de vacío del crudo "Caño Limón", FVCCL, de las fracciones de FVCCL obtenidas por extracción DEMEX en la planta piloto de la refinería de Ecopetrol en Barranca-bermeja (corrida 84; aceite desasfaltado, DMOCL, y fondo de DEMEX, FDXC-CL) y de sus respectivas fracciones en la separación SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) hecha de conformidad con la norma ASTM D2007-03 (19) en los laboratorios del ICP.

### Reactivos

Hidrocarburos (antraceno, 99,0 %; bifenilo, 99,5 %; decalina, 99,0 %; naftaleno, 99,0 %; *n*-dotriacontano, 97,0 %; etilbenceno, 99,8 %; fenantreno, 99,5 %; *n*-octacosano, 99,0 %; *p*-cimeno, 99,0 %; tetralina, 99,0 %; *trans*-etilbenceno, 96,0 % y xilenos, 98,5 %) hexametildisiloxano, HMDS, 99,5 %; 1,4-dioxano, 99,8 %; *tris*-acetilacetato de cromo (III), Cr(acac)<sub>3</sub>, 99,99 %; *tris*-acetilacetato de hierro (III), Fe(acac)<sub>3</sub>, 99,9 %; CDCl<sub>3</sub>, 99,8 % - d; TMS, 99,9+ % y CHCl<sub>3</sub> grado R. A. ACS, de marca Sigma-Aldrich Co<sup>®</sup>, se utilizaron sin tratamiento posterior alguno.

### Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno

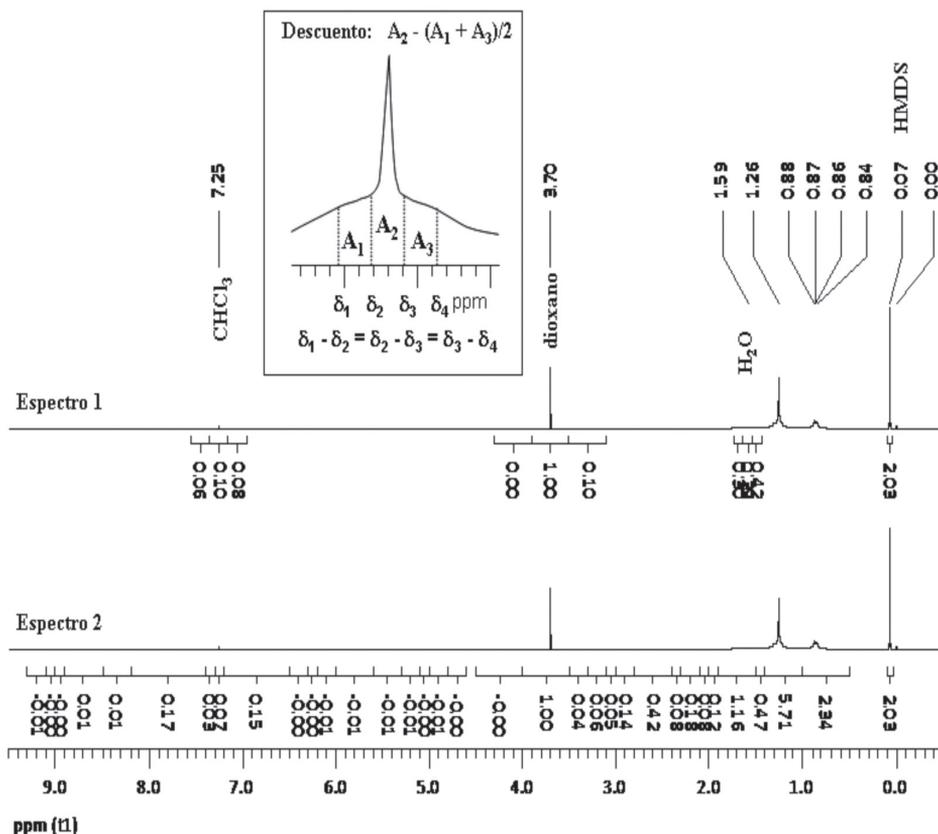
En un espectrómetro Bruker Avance 400<sup>®</sup> (400,13 MHz para <sup>1</sup>H) provisto de sonda directa (5 mm BBO BB-<sup>1</sup>H/<sup>2</sup>H) se adquirieron espectros RMN <sup>1</sup>H de las fracciones de petróleo y de MHCC disueltas en CDCl<sub>3</sub>, 99,8 % - d, con TMS

(0,03 - 0,05 %) y 1,4-dioxano y HMDS (como referencia y estándares internos) en tubos de vidrio borosilicatado de 5 mm de diámetro, para 400 MHz, de marca Norell<sup>®</sup> y con 0,6 o 0,7 mL de disolución de la muestra. La adquisición de la FID se hizo mediante una secuencia de pulsos convencional (d<sub>1</sub>-30°-AQ; duración del pulso de 90°: 11,25 ms a 0 dB) en una ventana espectral de 14 ppm, centrada en 6,125 ppm, con una resolución digital de 0,085 Hz/punto. Mediante ensayos por separado, se experimentó con diferentes tiempos de reciclado, d<sub>1</sub>, con adición o no, de un agente de relajación, Cr(acac)<sub>3</sub>, y con varias concentraciones de muestra en la disolución.

### Determinación de hidrógeno por RMN <sup>1</sup>H

Las FIDs se procesaron mediante transformada de Fourier, apodización por función exponencial, ajuste manual de fase y corrección de línea base por polinomiales de Bernstein de orden cero, con Mestrec 4.9.8.0<sup>®</sup>, un software licenciado por MestrecLab Research, Xosé Pasín, 6-5C, Santiago de Compostela, A Coruña, 15706, España.

De cada FID, de cualquier fracción de petróleo, se obtuvo una pareja de espectros RMN <sup>1</sup>H idénticos (Figura 1). Ambos espectros se integraron en referencia con la señal de 1,4-dioxano ( $\delta \approx 3,7$ ) y sus integrales se normalizaron mediante el valor correspondiente a la integral de la señal de HMDS. En uno de esos dos espectros se integraron los intervalos necesarios para apreciar el descuento de la integral que conviene hacer en aquellos



**Figura 1.** Ilustración gráfica del esquema de integración propuesto para la corrección de la integral en los espectros RMN  $^1\text{H}$  idénticos de DMOCCl $_4$ , 4 % en aquellos intervalos en los que las señales de la muestra se solapan con las de otras especies diferentes.

intervalos en los que las señales de la muestra se solapan con las de otras especies (disolvente, agua, patrones o impurezas). Para determinar el valor de ese descuento, se definieron tres intervalos de igual extensión,  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ , centrados en el desplazamiento químico de la señal extraña, y la parte de la integral correspondiente a la muestra en  $A_2$  (espectro 1, Figura 1) se consideró igual a la semisuma de las integrales de  $A_1$  con  $A_3$ . En el otro espectro (Figura 1) se integraron

los 33 intervalos con límites unificados, IICLU, publicados previamente (9, 10). Todo este procesamiento se debió replicar seis o más veces hasta obtener una integral total promedio de las señales de la muestra en el espectro RMN  $^1\text{H}$  con coeficiente de variación,  $C_v$ , menor o igual a 5 %.

Por otra parte, de cada FID de cualquier MHCC se obtuvo un espectro RMN  $^1\text{H}$  en el que mediante procesamientos

hechos por separado se integraron, con calibración en la señal de 1,4-dioxano, los 12 intervalos usados tradicionalmente en el ICP (20, 21) o los 18 intervalos en los que aparecieron señales de muestra,  $\text{CHCl}_3$ , 1,4-dioxano y HMDS, o los 33 IICLU (9, 10). En todo caso, se hizo corrección de la integral por efecto de solapamiento de señales extrañas a la muestra tal como se ilustró que se efectuó para las fracciones de petróleo en la Figura 1.

### Análisis elemental

En el ICP se determinó carbono, hidrógeno y nitrógeno totales en FVCCL y en sus fracciones de DEMEX y SARA, usando un analizador Perkin Elmer 2400® Series II CHNS/O de conformidad con la norma ASTM (3).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 presenta parte de los resultados de una revisión de un conjunto de publicaciones especializadas en las que los autores caracterizan muestras de petróleos, carbones o sus fracciones con base en la cuantificación de hidrógeno desde sus espectros RMN  $^1\text{H}$  (9). En esas publicaciones se evidencia una falta de uniformidad de criterio en la adquisición y el procesamiento de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  para la cuantificación del hidrógeno total o parcial en este tipo de muestras.

La diversidad de criterios que se observa en la Tabla 1 y el alcance y particularidades antes citadas de los protocolos de las normas ASTM vigentes nos motivaron a estudiar el comportamiento de los resultados de la cuantificación de hidrógeno por integración de señales en

espectros RMN  $^1\text{H}$  de alta resolución, en relación con la variación del tiempo de pre-scan,  $d_1$ , con la concentración de la muestra, con el uso de un patrón de cuantificación interno y con la adición de un agente de relajación a la disolución en la adquisición de las FIDs, o con el número y la extensión de los intervalos de integración con la corrección de la integral en esos intervalos del espectro en las que las señales de la muestra se solapan con señales extrañas, y con la razón de proporcionalidad entre integrales que se use para el cálculo del contenido de hidrógeno (en referencia, o no, con algún patrón de cuantificación interno) en la etapa de procesamiento de las FIDs para la generación de los espectros y en la obtención de los datos básicos para la determinación.

### Cuantificación de hidrógeno en MHCC

La Figura 2 representa resultados de la determinación de hidrógeno aromático e hidrógeno alifático en relación con una gama amplia de valores de  $d_1$ . Esta se hizo por integración de 18 intervalos, en referencia con la integral de la señal de 1,4-dioxano en espectros RMN  $^1\text{H}$  de la mezcla de 12 hidrocarburos, HC-191005, disuelta en  $\text{CDCl}_3$ , con algo de  $\text{CHCl}_3$  residual y HMDS (Tabla 2).

La buena exactitud en la determinación de hidrógeno por integración de señales en espectros RMN  $^1\text{H}$  de la MHCC HC-191005 adquiridos con tal dispersión de valores de  $d_1$  (cinco órdenes de magnitud) se manifiesta por la inclusión de los contenidos de hidrógeno aromático o hidrógeno alifático medidos en el intervalo de concentraciones limitado por los valores máximo y mí-

**Tabla 1.** Tiempo de reciclado o de *pre-scan*,  $d_1$ , número de barridos, NS, y composición de la muestra usados por los autores de una muestra de publicaciones realizadas entre 1972 y 2006 en las que adquieren espectros RMN  $^1\text{H}$ , en fase líquida, determinan el contenido de hidrógeno y caracterizan estructuralmente crudos, carbones o sus fracciones.

$d_1$ (s)	NS	Composición de la muestra *		Ref.
2	8	aceites pesados hidrogenados, o de craqueo	1 %	22
< 2 o 3	64	breas de carbón en $\text{CS}_2$ y mezcla de hidrocarburos (MHCC)	3 %	23
20	16	combustibles, fracciones medias y MHCC	5-10 %	24
10	64	diesel, keroseno y MHCC	5 %	25
10	32	gasolinas y MHCC	5 %	26
10	64	gasolinas y MHCC	5 %	27
30	32	gasolinas	4/57 §	28
10	32	gasóleo de vacío	10 %	29
10	64	gasolinas y kerosenos de corrida directa y de craqueo	10 %	30
5	16	aromáticos de diesel y MHCC	10 %	31
16	32	fracciones de petróleo (37 °C - 200 °C)	4/1 §	32
4	64	gasolinas	1/4 §	33
4	32	ceras de petróleo precipitadas desde éter de petróleo	0,5-1 %	34
0	64	asfaltenos, resinas, naftenos y saturados	50 %	35
10	32	diesel	1/10 §	36
10	64	diesel y keroseno	5 %	37
10	64	fracciones FCC de fondos y gasóleo de vacío	5-10 %	38
1 a 10	16	seis crudos, desde livianos hasta pesados	5 %	20
30	32	varias fracciones de petróleos	20-40 %	39
10	128	extractos de residuos cortos y largos	10 %	40
4	16	fondos de vacío	5 %	21
5	32	gasolinas y mezclas de gasolina con etanol	1/2 §	41
2, 3	16	combustóleos pesados (sin disolvente)	100 %	42
10	64	gasolinas	5 %	43

\* Si no se especifica otra cosa, las muestras fueron disueltas en  $\text{CDCl}_3$  con TMS.

§ Proporción en volumen.

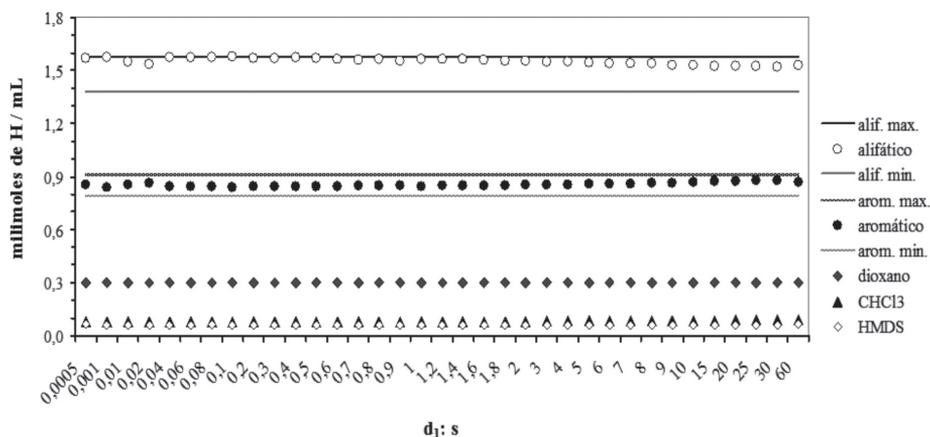
nimo, indicados mediante líneas rectas continuas en la Figura 2, que resultan del cálculo de la propagación de la incertidumbre en las medidas de pesos y volúmenes requeridos para la preparación de la disolución y de la mezcla HC-191005 y por la regularidad notable del hidrógeno medido del  $\text{CHCl}_3$  y del HMDS en todo el dominio de valores  $d_1$  probados.

Al integrar los 12 intervalos usados por el ICP (20, 21) o los 33 IICLU (9, 10) en los espectros RMN  $^1\text{H}$  de la MHCC HC-191005 se obtuvieron resultados semejantes a los de la Figura 2, independientemente de la fórmula de cálculo usada para la cuantificación del hidrógeno (ya sea en referencia con la integral de la señal de algún patrón interno o con la integral total de las señales atribuibles a la

**Tabla 2.** Composición de la MHCC HC-191005 disuelta en  $\text{CDCl}_3$ , 99,8 % - d.

Hidrocarburos en la disolución				Hidrógeno (milimoles/mL)			
Nombre (pureza)	Fórmula	g/mol	mg/mL	Aromático		Alifático	
fenantreno	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178,23	1,9	0,11	± 0,01	0,00	± 0,00
antraceno	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178,23	2,0	0,11	± 0,01	0,00	± 0,00
naftaleno	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	128,17	2,0	0,12	± 0,01	0,00	± 0,00
<i>n</i> -octacosano	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	394,76	1,2	0,00	± 0,00	0,17	± 0,01
<i>n</i> -dotriacontano	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	450,87	1,8	0,00	± 0,00	0,26	± 0,02
bifenilo	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	154,21	1,7	0,11	± 0,01	0,00	± 0,00
trans-estilbeno	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$	180,25	1,5	0,10	± 0,01	0,00	± 0,00
decalina	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	138,25	4,1	0,00	± 0,00	0,53	± 0,04
<i>p</i> -cimeno	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134,22	2,1	0,06	± 0,00	0,15	± 0,01
etilbenceno	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106,17	1,8	0,09	± 0,01	0,09	± 0,01
tetralina	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	132,20	2,9	0,09	± 0,01	0,17	± 0,01
xilenos	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106,17	1,9	0,07	± 0,00	0,10	± 0,01
Total			25,0	0,85	± 0,06	1,48	± 0,10

% de muestra =  $2,5 \pm 0,17$  [1,4-dioxano] =  $0,037 \pm 0,0025$  M [HMDS] =  $0,0028 \pm 0,0002$  M



**Figura 2.** Hidrógeno determinado por integración de 18 intervalos, en referencia con la integral de 1,4-dioxano, en espectros RMN  $^1\text{H}$  de una misma disolución de HC-191005 (2,5 %,  $\text{CDCl}_3$ , 99,8 % - d, TMS, 0,1 %) adquiridos con 35 distintos  $d_1$ , entre 0,0005 s y 60 s.

muestra). Cabe recordar que el valor de la integral en espectros RMN  $^1\text{H}$  de rutina puede presentar entre 10 % y 20 % de desviación relativa (49) y especificar que los resultados dados en la Tabla 3 sugieren

que la precisión de los datos en la Figura 2 no es atribuible a compensación aleatoria o circunstancial de las desviaciones de las integrales que actúan como sumandos para componer la integral total.

**Tabla 3.** Integral media y coeficiente de variación de las integrales, medidas en referencia con la de la señal de 1,4-dioxano, en intervalos iguales de espectros RMN <sup>1</sup>H de HC-191005 (2,5 %, CDCI<sub>3</sub> 99,8 % - d, TMS 0,1 %, b: 30°, 64 scans, 65536 puntos) adquiridos con 35 distintos d<sub>1</sub>, entre 0,0005 s y 60 s.

Asignación	ppm *	$\bar{x}^{(+)}$	Cv: %	Asignación	ppm *	$\bar{x}^{(+)}$	Cv: %
HMDS	0,02 - 0,13	0,06	1,4	CHCl <sub>3</sub>	7,22 - 7,24	0,08	3,8
alifático	0,75 - 1,01	0,11	1,7	aromático	7,24 - 7,39	0,13	1,5
alifático	1,01 - 1,11	0,01	12,8	aromático	7,39 - 7,55	0,18	0,9
alifático	1,11 - 1,94	1,15	1,4	aromático	7,55 - 7,70	0,08	1,5
alifático	2,13 - 2,48	0,14	0,8	aromático	7,70 - 7,78	0,02	2,5
alifático	2,53 - 3,04	0,15	0,8	aromático	7,78 - 7,93	0,08	2,2
1,4-dioxano	3,40 - 4,01	0,30	0,0	aromático	7,93 - 8,23	0,04	4,6
aromático	6,91 - 7,02	0,03	4,3	aromático	8,24 - 8,56	0,02	7,0
aromático	7,02 - 7,22	0,27	1,4	aromático	8,56 - 8,96	0,02	7,3

\* Intervalo al que corresponde la media de las integrales medidas y el coeficiente de correlación, C<sub>v</sub>.

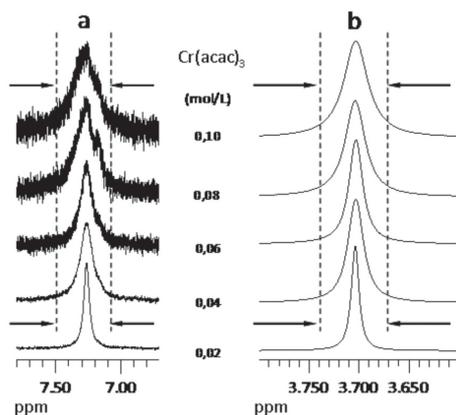
(+) Promedio de integrales del mismo intervalo de  $\delta$  en 35 espectros adquiridos con d<sub>1</sub> distinto.

Los coeficientes de variación grandes de algunos datos en la Tabla 3 obedecen más al menor valor de lo medido que a la extensión del intervalo de integración en el que se midió la integral. Por ejemplo, pueden compararse parejas ordenadas  $\bar{x}$ , C<sub>v</sub> entre intervalos de integración con extensión igual o muy semejante, tales como: 1,01-1,11 o 6,91-7,02 con 0,02-0,13; 8,24-8,56 con 2,13-2,48, u 8,56-8,96 con 2,53-3,04 ppm.

Si se considera que el valor de la constante de tiempo de relajación longitudinal (T<sub>1</sub>) de espines de <sup>1</sup>H en hidrocarburos, crudos, carbones o sus fracciones es del orden de unos cuantos microsegundos,  $\mu$ s, a unos cuantos segundos (44 - 48), y que resultó prácticamente indistinto determinar hidrógeno aromático, alifático o total desde un espectro adquirido con d<sub>1</sub> = 500  $\mu$ s, que hacerlo desde otro de la misma muestra adquirido con d<sub>1</sub> = 60 s, entonces la exactitud observada en la Figura 2 no puede justificar la exigencia de adquirir espectros con d<sub>1</sub>  $\geq$  5T<sub>1</sub> para

recuperar el 99,3 % o más de la magnetización longitudinal en el reequilibrio de espines durante d<sub>1</sub> entre barridos consecutivos (49) que se hace muchas veces en beneficio de la determinación. Menos aún puede avalar el d<sub>1</sub>  $\geq$  10 s, exigido por la norma ASTM D5292-99, que implica invertir algo más de 10 min y 40 s para registrar los 64 scans que se adquirieron sin pérdida apreciable de exactitud con d<sub>1</sub> = 1 s en 2,9 min o con d<sub>1</sub> = 500  $\mu$ s en 1,7 min, como prueba de que fue posible medir el contenido de hidrógeno mediante un método de análisis por RMN <sup>1</sup>H rápido y preciso.

A modo de ejemplo, la Figura 3 muestra los cambios de forma que las señales de cloroformo y de 1,4-dioxano experimentaron en los espectros RMN <sup>1</sup>H de una misma muestra al variar la concentración de Cr(acac)<sub>3</sub> añadido. Las señales se ensanchan y la razón señal a ruido disminuye conforme aumenta la concentración del agente de relajación en la disolución de la muestra.



**Figura 3.** Amplificaciones de fragmentos de igual extensión de espectros RMN  $^1\text{H}$  de HMDS, 0,008 M, y 1,4-dioxano, 0,049 M, disueltos en  $\text{CDCl}_3$ , 99,8 % - d y TMS, 0,1 % V/V, adquiridos y procesados del mismo modo, ilustran que la forma de las señales en los espectros cambia con la adición de tris-acetilacetato de cromo (III),  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , a la disolución de la muestra. Se ven señales de **a.**  $\text{CHCl}_3$  y **b.** 1,4-dioxano.

En varios experimentos verificamos que la adición de agente de relajación a la disolución de la muestra resultó desfavorable para la cuantificación en RMN (10) ya que se perdió resolución espectral porque esos agentes generaron alteración de la forma (en RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ ) y del desplazamiento químico (en RMN  $^{13}\text{C}$ ) de las señales. Aunque los dos agentes usados tuvieron un efecto similar sobre las señales en los espectros, la adición de tris-acetilacetato de hierro (III) resultó más desfavorable que la de tris-acetilacetato de cromo (III). Este hecho — que no es novedoso — sugirió inconveniente la adición de tris-acetilacetato de hierro (III),  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , a la muestra que la norma ASTM D4808-01 exige para disminuir  $T_1$  por relajación paramagnética

(14). Esto, en asocio con la información de la Figura 2, demostró que para adquirir rápidamente espectros RMN  $^1\text{H}$  adecuados para la determinación del contenido de hidrógeno por RMN en este tipo de muestras basta usar una secuencia de adquisición con  $d_1$  pequeño.

La regularidad y la exactitud en la determinación por integración de señales en espectros RMN  $^1\text{H}$  de HC-191005 (Figura 2) adquiridos a diferentes tiempos  $d_1$  resultaron independientes del número de intervalos integrados. Este hecho hace confiable la determinación en esta forma de cualquier tipo de hidrógeno en mezclas de hidrocarburos y lo atribuimos a una constancia de la razón de proporcionalidad entre las integrales debida a la inexistencia de diferencias significativas en el comportamiento de los espines de los hidrógenos en fragmentos estructurales más o menos diferentes.

En efecto, si las dos formas conocidas de relacionar integrales (12 - 15, 20 - 43) para calcular el porcentaje de hidrógeno, %  $H$ , total o parcial de una muestra se expresan como ecuaciones que operen con la integral de alguna señal o región del espectro RMN  $^1\text{H}$ , atribuida a la muestra,  $I_i$ , con la cantidad de hidrógeno presente en la masa del patrón interno,  $H_p$ , con la masa de muestra,  $m_H$ , dispuesta en la disolución y con el porcentaje de hidrógeno total en la muestra, %  $H_A$  (medido por alguna técnica analítica válida), se obtiene:

$$\% H_{total} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{I_p} \left( \frac{100 H_p}{m_H} \right) \quad [1]$$

$$\% H_{particular} = \frac{I_i}{I_p} \left( \frac{100H_p}{m_H} \right) \quad [2]$$

$$\% H_{total} = \% H_A \quad [3]$$

$$\% H_{particular} = \frac{I_i}{\sum_{i=1}^n I_i} (\% H_A) \quad [4]$$

Que se determine un mismo contenido de hidrógeno al integrar señales en dos o más espectros RMN  $^1\text{H}$  adquiridos con  $d_1$  distinto y en condiciones iguales o muy semejantes a partir de una misma muestra (Figura 2) indica que la desviación de la condición  $d_1 \geq 5T_1$  genera un cambio proporcional uniforme de la integral para todas y cada una de las señales particulares en uno y otro espectro, de tal modo que las razones entre integrales  $I_i/I_p$  e  $I_i/\sum I_i$  se mantienen constantes independientemente del valor  $d_1$  usado en la adquisición de los espectros. Es decir, la variación de  $d_1$  logró que cada factor afuera del paréntesis, en el miembro derecho de las ecuaciones dadas, experimentara un efecto similar al que produce dividir o multiplicar por una misma cantidad el numerador y el denominador de una fracción para generar una nueva fracción equivalente. En la integración de los espectros RMN eso es posible solo si los valores de  $T_1$  de los distintos espines nucleares en la muestra son muy semejantes o iguales (49).

Independientemente del número de intervalos que se integraron, el hidrógeno determinado por integración de señales en referencia con 1,4-dioxano o HMDS desde espectros RMN  $^1\text{H}$  de di-

soluciones de distinta concentración, con una misma razón de proporción entre sus componentes, fenantreno y *n*-octacosano, y con menos de 2,5 %, o con más de 5 % de muestra (MHCC HC-191007), dio datos más imprecisos y mayores desviaciones relativas al valor esperado que no se justificaron por la propagación de la incertidumbre en las medidas requeridas para la preparación de la muestra (Tabla 4).

Se determinó hidrógeno aromático o alifático con desviaciones relativas menores a  $\pm 5\%$  en espectros RMN  $^1\text{H}$  de disoluciones de HC-191007 con 3,0 % a 5,0 % de muestra mediante integración de los 33 IICLU (Tabla 4). Es decir, con menos del  $\pm 7,1\%$  dado por propagación de la incertidumbre en la Figura 2 (HC-191005, 2,5 % e integrando 18 intervalos). La cuantificación de hidrógeno por integración de los 12 intervalos en referencia con 1,4-dioxano produjo más y mayores desviaciones relativas por defecto. Esto fue más notable en la determinación de hidrógeno aromático.

Los datos en la Tabla 4 para HC-191007 en disolución al 5 % corresponden con el límite máximo de concentración de muestra en disolución recomendado por la norma ASTM D5292-99 (15) para la determinación de hidrógeno mediante RMN  $^1\text{H}$  de alta resolución de campo pulsado y transformada de Fourier. Sin embargo, esa norma no cita la concentración mínima del 2,5 % de muestra en disolución que hallamos recomendable para determinar hidrógeno por RMN  $^1\text{H}$  en este tipo de muestras con una desviación relativa al valor esperado en la medida menor o igual a 5%.

**Tabla 4.** Desviación relativa al valor esperado (%) de hidrógeno aromático o alifático determinado por integración de 33 (9, 10) o de 12 intervalos (20, 21) en espectros RMN  $^1\text{H}$  de HC-191007 (fenantreno y *n*-octacosano) en disolución a cuatro distintas concentraciones y con una misma razón entre sus componentes ( $\text{CDCl}_3$  99,8 % - d, TMS 0,03 %, 1,4-dioxano 0,05 M, HMDS 0,05 M,  $d_1$ : 1 s,  $\beta$ : 30°, 64 scans, 65 536 puntos).

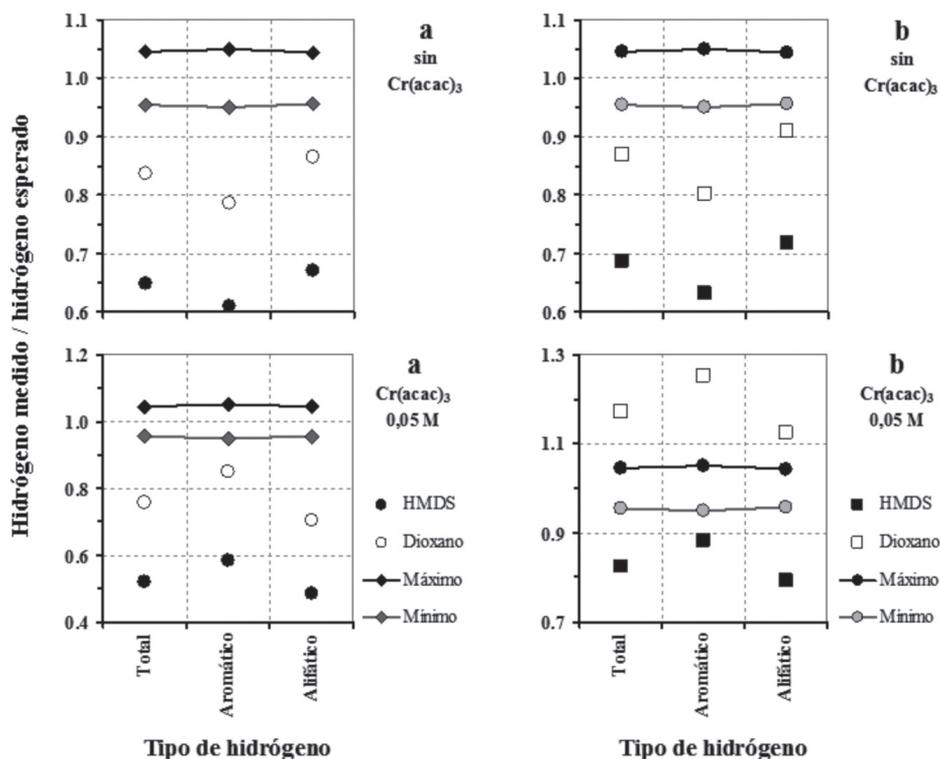
Integrados	12 intervalos				33 intervalos			
	HC-191007 en solución (%)							
En referencia interna con	2,0	3,0	4,1	5,0	2,0	3,0	4,1	5,0
<b>Hidrógeno aromático</b>								
HMDS	- 5,6	- 2,0	- 3,5	- 1,7	1,8	2,5	- 2,0	1,0
1,4-dioxano	- 6,9	- 3,3	- 5,9	- 4,9	0,0	0,7	- 3,4	- 0,7
<b>Hidrógeno alifático</b>								
HMDS	6,5	3,5	2,7	2,8	7,5	5,4	2,7	2,8
1,4-dioxano	5,1	2,1	0,2	- 0,3	5,6	3,4	1,3	1,2

La determinación de hidrógeno por integración de señales en espectros RMN  $^1\text{H}$  de MHCC en disoluciones con más del 5 % de muestra resultó apreciablemente inexacta. La Figura 4 representa la razón hidrógeno medido a hidrógeno esperado (calculado a partir de la composición conocida) como índice de exactitud en esa determinación hecha en una MHCC (HC-160905) conteniendo los 12 hidrocarburos citados en la Tabla 1, con proporciones entre componentes iguales a las de HC-191005, pero con una concentración diez veces mayor (25 %). En la Figura 4 se observan desviaciones respecto al valor esperado que no se justifican con la propagación de la incertidumbre de las medidas hechas para la preparación de las muestras. La magnitud de las desviaciones por defecto disminuyó con la adición de  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  a la muestra. Esto fue particularmente notable en la medida del hidrógeno aromático. La integración de los 33 IICLU generó datos de hidrógeno alifático sobreestimado y, en referencia con 1,4-dioxano, dio las menores desviaciones observadas.

La exactitud de los resultados en la Tabla 4 y en la Figura 4 no respalda el uso de las grandes cantidades de muestra que exigen las normas ASTM reseñadas antes (12 - 15) o las altas concentraciones de esta, que algunos autores citan en sus publicaciones (22, 24, 28 - 32, 34 - 36, 38, 39) ni sugiere favorable la adición de agente de relajación a la muestra para adquirir espectros RMN  $^1\text{H}$  como lo prescribe la norma ASTM D4808-01 (14).

#### Determinación del hidrógeno en un FVCCL y en sus fracciones obtenidas en DEMEX y en SARA

La Figura 5 muestra la razón hidrógeno medido a hidrógeno esperado (medido por análisis elemental) como índice de exactitud en la determinación del hidrógeno total por integración de señales en espectros RMN  $^1\text{H}$  de FVCCL y de sus fracciones obtenidas en DEMEX y en SARA en disolución, a 3 distintas concentraciones, y según se determine el porcentaje de hidrógeno mediante la ecuación [1], y en referencia con 1,4-dio-



**Figura 4.** Razones hidrógeno medido a hidrógeno esperado halladas en la determinación de hidrógeno por integración de señales, en referencia con 1,4-dioxano o HMDS desde espectros RMN <sup>1</sup>H de HC-160905 (12 hidrocarburos, 25 %, CDCl<sub>3</sub>: 99,8 % - d, TMS: 0,03 , 1,4-dioxano: 0.37 M, HMDS: 2,8 x 10<sup>-3</sup> M; d<sub>1</sub>: 1 s, β: 30°, 64 scans, 65 536 puntos) sin, o con, adición de Cr(acac)<sub>3</sub>. Integrando **a.** 12 (20, 21) y **b.** 33 intervalos (9, 10).

xano o HMDS, o mediante la ecuación [3], y en referencia con la integral total de las señales de la muestra.

No hallamos diferencias significativas en la determinación de hidrógeno en esas mismas muestras al comparar la información representada en la Figura 5, proveniente de espectros RMN <sup>1</sup>H adquiridos con d<sub>1</sub> = 1 s con aquella obtenida desde espectros que adquirimos con d<sub>1</sub> = 10 s. En unos y otros espectros, las desviaciones respecto al valor esperado y la

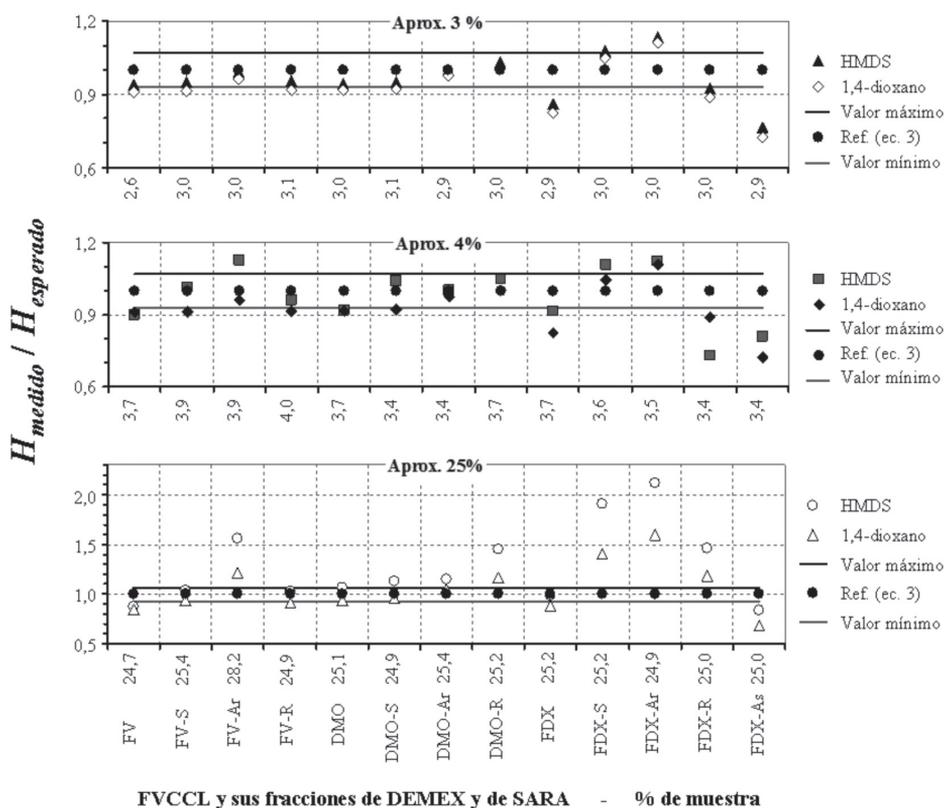
tendencia respectiva de estas se mantuvieron prácticamente equivalentes.

Si asumimos que los límites definidos por la propagación de la incertidumbre de las medidas en la preparación de las muestras —líneas rectas continuas en la Figura 5— equivalen a aquellos de la Figura 2 —HC-191005—, entonces las desviaciones al valor esperado en la determinación de hidrógeno por integración de señales, en referencia con un patrón de cuantificación interno —1,4-dioxano

o HMDS—, excedieron esos límites y aumentaron conforme se hizo mayor la concentración de la muestra en la disolución que se usó para adquirir el espectro, al punto de que algunas superan el 20 % que la literatura admite como error máximo de exactitud en la integral de las señales en espectros de rutina (49). Las desviaciones más notables ocurren en las muestras de FDX, asfaltenos, resinas

y aromáticos, en las que con mayor probabilidad hay especies paramagnéticas, iones metálicos o radicales orgánicos estables (50 - 52).

La exactitud conseguida en la determinación de hidrógeno total o parcial en este tipo de muestras por integración de señales en sus espectros RMN  $^1\text{H}$  en referencia con



**Figura 5.** Razón hidrógeno medido a hidrógeno esperado en la cuantificación de hidrógeno total por integración de señales, en referencia con 1,4-dioxano, HMDS o la integral total de la muestra desde espectros RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 99,8 % - d, TMS: 0,03 - 0,05 %;  $d_1$ : 1 s,  $\beta$ : 30°, 64 scans, 65 536 puntos) de FVCCL, de sus fracciones DEMEX (aceite desasfaltado, DMO, y fondo de DEMEX, FDX) y de sus respectivas fracciones SARA (saturados, -S, aromáticos, -Ar, resinas, -R, o asfaltenos, -As) a 3 concentraciones de muestra distintas. Los valores máximo y mínimo se suponen iguales al valor esperado  $\pm 7,1$  %.

1,4-dioxano o HMDS no es buena (10). En esta forma no se halla la exactitud que la norma ASTM D5292-99 cita para la determinación de hidrógeno en fragmentos aromáticos en referencia con la integral total de las señales de la muestra en el espectro RMN  $^1\text{H}$  (15), apartándose del uso del patrón de cuantificación externo y de la adquisición —en condiciones “iguales”— de los espectros de la muestra y del patrón por separado, pero en oportunidades distintas, que exigen las otras tres normas ASTM (12 - 14).

### **Aporte al análisis estructural de mezclas de hidrocarburos**

Además de las normas ASTM (12 - 15), hay publicaciones previas en las que sus autores hacen alguna caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones derivadas, (6 - 10, 20 - 43) a partir de la masa molecular media en número, del análisis elemental y de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  por medio de índices, factores, correlaciones y proporciones entre fragmentos estructurales que establecen en la muestra. Por ejemplo, Brown y Ladner calculan un factor de aromaticidad con base en factores estimados que proponen a partir de espectros RMN  $^1\text{H}$  y análisis elemental (7, 10). Williams determina 13 parámetros estructurales, PE, a partir de espectros RMN  $^1\text{H}$  y 14 PE desde espectros RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ , incluyendo número medio de núcleos en fragmentos estructurales y otros índices definidos por él (6, 7). Knight, en un esquema de caracterización muy semejante al propuesto por Williams, plantea 14 PE a partir de espectros RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ . Clutter, Petrakis, Stenger Jr. y Jensen (7) proponen un esquema basado en RMN  $^1\text{H}$

con algunas suposiciones particulares; aplican 18 ecuaciones y determinan 16 PE —incluidos aquellos propuestos por Williams—. Rongbao, Zengmin y Bailing (8) establecen hasta 22 PE a partir de espectros RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ , integran solo cuatro intervalos en los espectros y enfatizan en PE del carbono en aromáticos policondensados de fracciones pesadas. Otros autores plantean esquemas para la caracterización estructural con apenas variaciones menores y particulares porque enfatizan en los límites de los intervalos que integran, en la asignación que hacen de las señales en los espectros, en la mayor o menor especificación de detalles estructurales y en los argumentos y suposiciones con las que dan soporte y coherencia a sus propuestas (10).

Recientemente propusimos un esquema para la caracterización estructural por RMN  $^1\text{H}$  de este tipo de muestras, con el que podemos estimar la participación de 37 distintos fragmentos mediante la aplicación de 37 ecuaciones que relacionan la integral medida en los 33 IICLU que resultaron al tratar estadísticamente los límites de los intervalos de integración citados en una muestra de publicaciones realizadas entre 1972 y 2006, y al tener en cuenta la intersección de esos intervalos atribuidos por los autores a más de una asignación diferente (9, 10). El esquema propuesto implica adquirir los espectros RMN  $^1\text{H}$  de la muestra en disolución al 3 % o 4 %, en  $\text{CDCl}_3$ , 99,8 % - d, con TMS, 0,03 - 0,05 % V/V, y HMDS, 0,05 - 0,10 M, disponiendo  $d_1$ : 1s y  $\beta$ :  $30^\circ$  y compilando  $16n$  ( $1 \leq n \leq 4$ ) *scans* y 65 536 puntos, procesar la FID por transformada de Fourier, ajustar la fase manualmente, corregir la línea base por polinomial de Bernstein de orden cero,

integrar acorde con la ilustración de la Figura 1, replicar el procesamiento seis o más veces hasta obtener integral total media del espectro con coeficiente de variación menor o igual a 5 % e introducir en las 37 ecuaciones, según corresponda, las integrales promedio de los 33 intervalos, medidas en referencia con la integral total de las señales atribuibles a la muestra en el espectro, ajustadas y corregidas por solapamiento de señales extrañas. Este esquema aporta información de un número mayor de fragmentos estructurales que cualquiera otro esquema previo y los índices o factores planteados por los autores en esas publicaciones se pueden calcular a partir de los resultados de este.

A modo de ejemplo, en la Tabla 5 se presenta el porcentaje de hidrógeno atribuible a 27 de los 37 fragmentos estructurales determinados desde espectros RMN  $^1\text{H}$  de FVCCL y de sus fracciones SARA, por medio del esquema antes descrito (9, 10). Mediante datos como los consignados en la Tabla 5, supimos que en estas muestras predomina hidrógeno en fragmentos alifáticos, que en la fracción de saturados hay una mayor proporción de fragmentos alifáticos largos ( $\text{CH}_n$  en  $\gamma$ ,  $\delta$  o más a aromático), que en resinas y asfaltenos se concentran los fragmentos alifáticos cortos ( $\text{CH}_n$  en  $\alpha$  a aromático), que hay cada vez menos hidrógeno en fragmentos aromáticos en el orden que va de saturados a aromáticos, a resinas y a asfaltenos, que por efecto de la separación SARA, el hidrógeno presente originalmente en la muestra se acumula en las fracciones de saturados y aromáticos, mantiene su proporción prácticamente constante en asfaltenos y disminuye en la fracción de resinas. Toda esa información no pudo conseguirse

solo a partir de la determinación de hidrógeno total o aromático de acuerdo con las normas ASTM ni desde la reproducción de alguno de los esquemas mencionados, publicados por otros autores.

## CONCLUSIONES

La determinación de hidrógeno por integración de señales en espectros RMN  $^1\text{H}$  de mezclas de hidrocarburos y fracciones pesadas de petróleo disueltas en  $\text{CDCl}_3$  que se adquirieron en un espectrómetro de campo pulsado Bruker Avance 400, de mayor resolución que los aparatos prescritos en las normas ASTM, y obtenidos como resultado de una experimentación con las variables tiempo de reciclado,  $d_1$ , referencia para la integración y forma de cálculo en la determinación, concentración de la muestra y efecto de la adición de agente de relajación,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , en la disolución, permitió concluir que 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  $^1\text{H}$  de mezclas de hidrocarburos en disoluciones con 2,5 % a 5 % de muestra, adquiridos con  $0,0005 \text{ s} \leq d_1 \leq 60 \text{ s}$  e integrados en 12 o en 33 intervalos, da desviaciones pequeñas relativas al valor esperado, justificadas por la propagación de la incertidumbre de las medidas requeridas para la preparación de la muestra. Por ende, para la determinación de hidrógeno por RMN  $^1\text{H}$  en este tipo de muestras no es crítico el uso de tiempos de reciclado tan grandes como los que prescriben las normas ASTM o los que citan algunos autores.

**Tabla 5.** Porcentaje de hidrógeno determinado desde espectros RMN  $^1\text{H}$  de FVCCL y de sus fracciones SARA ( $\cong 4\%$ ,  $\text{CDCl}_3$ : 99,8% - d, TMS: 0,03 - 0,05%;  $d_1$ : 1 s,  $\beta$ : 30°, 64 scans, 65 536 puntos) por integración en referencia con la integral total de las señales de la muestra y normalizado respecto al de hidrógeno total hallado por análisis elemental.

Tipo de hidrógeno	$\Delta$ ppm	FVCCL (*)				
		FV	-S	-Ar	-R	-As
Alifático	0,5 - 4,5	10,4	3,6	2,7	2,4	1,7
Aromático	6,3 - 9,3	0,6	0,0	0,1	0,2	0,2
$\text{CH}_n$ en $\gamma$ , $\delta$ o más a aromático	0,5 - 2,0	5,0	1,9	1,3	1,0	0,7
$\text{CH}_n$ en $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ o más a aromático	0,5 - 2,0	8,9	3,5	2,3	1,8	1,3
$\text{CH}_n$ en $\beta$ a aromático	0,5 - 2,0	3,9	1,5	1,0	0,8	0,6
$\text{CH}_n$ en $\alpha$ a aromático	2,0 - 4,5	1,5	0,1	0,4	0,6	0,5
$\text{CH}_n$ en $\gamma$ , $\delta$ o más a aromático	0,5 - 1,0	1,6	0,6	0,4	0,3	0,2
$\text{CH}_2$ $\beta$ o $\text{CH}_2$ $\beta$ o $\gamma$ o $\text{CH}$ $\beta$ o $\gamma$ a Ar	1,0 - 2,0	6,8	2,7	1,8	1,4	1,0
CH en aromático policíclico	7,2 - 9,3	0,4	0,0	0,1	0,2	0,2
$\text{CH}_3$ en $\gamma$ , $\delta$ o más a aromático	0,5 - 1,0	1,2	0,5	0,3	0,2	0,2
$\text{CH}_3$ en $\beta$ a aromático	1,0 - 1,4	1,1	0,5	0,3	0,2	0,1
$\text{CH}_3$ $\beta$ -Ar, $\text{CH}_2$ interno en alifático	1,0 - 1,4	1,6	0,7	0,4	0,3	0,2
H en fragmento nafténico	1,4 - 2,0	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1
$\text{CH}_2$ o CH en $\beta$ a aromático	1,4 - 2,0	2,8	1,0	0,7	0,6	0,4
$\text{CH}_2$ en $\beta$ a aromático	1,4 - 2,0	2,3	0,9	0,6	0,5	0,3
CH en $\beta$ a aromático	1,4 - 2,0	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1
$\text{CH}_3$ en $\alpha$ a aromático monocíclico	2,0 - 2,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
$\text{CH}_3$ en $\alpha$ a aromático	2,0 - 2,8	0,6	0,0	0,2	0,3	0,2
$\text{CH}_3$ en $\alpha$ a aromático policíclico	2,3 - 2,8	0,5	0,0	0,1	0,2	0,1
$\text{CH}_2$ o CH en $\alpha$ a aromático	2,4 - 4,0	0,9	0,0	0,2	0,3	0,3
$\text{CH}_2$ en $\alpha$ a aromático	2,4 - 4,0	0,7	0,0	0,2	0,3	0,2
CH en $\alpha$ a aromático	2,4 - 4,0	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1
$\text{CH}_2$ $\alpha$ a dos aromáticos	3,5 - 4,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
CH en aromático monocíclico	6,5 - 7,3	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1
CH en aromático dicíclico	7,2 - 8,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
CH en aromático tricíclico	7,4 - 8,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
CH en aromático tetracíclico	7,2 - 9,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1
Hidrógeno total	Determinado:	11,1	3,7	2,8	2,7	2,0
	( <sup>s</sup> ) Referente:	11,1	1,8	1,9	5,6	1,8

\* FV = fondo de vacío, 3,7%, -S = saturados, 3,9%, -Ar = aromáticos, 3,9%, -R = resinas, 4,0%, -As = asfaltenos, 2,6%.

<sup>s</sup> Este sería el contenido que se hallaría si el FVCCL solamente se hubiera repartido en porciones de masa iguales a las que se obtuvieron de sus respectivas fracciones DEMEX-SARA, manteniendo inalteradas las proporciones entre los componentes del FVCCL. Es decir, sin efectos de proceso.

La determinación de hidrógeno total o parcial por integración de señales en referencia con 1,4-dioxano o con HMDS en espectros RMN  $^1\text{H}$  de FVCCL de sus

fracciones en DEMEX y de las fracciones SARA de estos, adquiridos con  $d_1 = 1$  s o con  $d_1 = 10$  s da desviaciones relativas al valor esperado considerables y

que aumentan conforme se incrementa la concentración de la muestra en la disolución que se use para la adquisición. Esto es particularmente notable en los espectros de las fracciones más pesadas o de aquellas con mayor proporción de aromáticos y, por consiguiente, sugiere inconveniente el uso de las concentraciones más altas recomendadas por las normas ASTM para hacer este tipo de determinación.

Resulta recomendable determinar el hidrógeno desde espectros RMN  $^1\text{H}$  de fracciones pesadas de petróleo, adquiridos con  $d_1 = 1$  s de disoluciones con 4 % aprox. de muestra, por integración en referencia con la integral total de las señales de la muestra y como el producto del porcentaje de hidrógeno total medido en la muestra, por la razón entre la integral de la señal o región particular y la integral total,  $I_i/\Sigma I_i$ , (Ecuación [4]), como lo indica la norma ASTM D5292-99 y según lo hacen algunos autores.

Mediante una muestra de resultados se prueba que la aplicación del esquema para la caracterización estructural de la muestra propuesto previamente (9, 10) permite obtener información de un número mayor de fragmentos que el que se obtiene por aplicación de las normas ASTM o reproducción de los esquemas publicados por otros autores.

Contrario a lo prescrito por la norma ASTM D4808-01, no resulta recomendable la adición de agente de relajación a la disolución para adquirir espectros RMN  $^1\text{H}$  de este tipo de muestras y determinar el hidrógeno mediante la integración de sus señales.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al personal del ICP por la provisión oportuna de las muestras, al personal del Laboratorio de RMN y a la Universidad Nacional de Colombia por las facilidades brindadas para el desarrollo de este trabajo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J.G. The chemistry and technology of petroleum. New York, Marcel Dekker. 1998, pp. 216 - 218.
2. Yale University. Combustion Analysis. [consultado el 17 de diciembre de 2011]. Disponible en: <http://www.chem.yale.edu/~chem125/125/history99/4RadicalsTypes/Analysis/Liebiganal.html>.
3. ASTM Committee D02. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. In: *Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials, Englewood. 2011*. ASTM International - IHS Custom Collections, Vol. 05.02, D5291-10. DOI: 10.1520/D5291-10.
4. ASTM Committee D02. Standard Test Method for Estimation of Hydrogen Content of Aviation Fuels. In: *Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials, Englewood. 2011*. ASTM International - IHS Custom Collections, Vol. 05.01, D3343-05R10. DOI: 10.1520/D3343-05R10.

5. ASTM Committee D02. Standard Test Method for Hydrogen in Petroleum Fractions. In: *Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials, Englewood*. 2011. *ASTM International - IHS Custom Collections*, Vol. 05.01, D1018-11. DOI: 10.1520/D1018-11.
6. Williams, R.B. Characterization of Hydrocarbons in Petroleum by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. In: ASTM. *Symposium on composition of petroleum oils, determination and evaluation*. ASTM Special Technical Publication. 1958. **224**: 168-194. DOI: 10.1520/STP46925S.
7. Clutter D.R.; Petrakis, L.; Stenger, Jr., R.L.; Jensen, R.K. Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Fractions. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters. *Anal. Chem.* 1972. **44**(8):1395-1405.
8. Rongbao, L.; Zengmin, S.; Bailing, L. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy. *Fuel*. 1988. **67**(4): 565-569.
9. Avella E.; Fierro R. Intervalos de integración unificados para la caracterización estructural de petróleos, carbones, o sus fracciones por RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ . *Revista Colombiana de Química*. 2010. **39**(1): 87-109.
10. Avella, E. Aplicación de Resonancia Magnética Nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX), Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 2011. pp. 29-32, 35- 49, 70, 80.
11. ASTM International, ¿Qué es ASTM International? [Consultado el 17 de diciembre de 2011] Disponible en: [http://www.astm.org/FAQ/whatisastmspanish\\_answers.html](http://www.astm.org/FAQ/whatisastmspanish_answers.html).
12. ASTM Committee D02. Standard Test Method for Hydrogen Content of Middle Distillate Petroleum Products by Low-Resolution Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In: *Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials, Englewood*. 2011. *ASTM International - IHS Custom Collections*, Vol. 05.04, D7171-05. DOI: 10.1520/D7171-05R11.
13. ASTM Committee D02. Standard Test Method for Hydrogen Content of Aviation Turbine Fuels by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. In: *Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials, Englewood*. 2011. *ASTM International - IHS Custom Collections*, Vol. 05.01, D3701-01R06. DOI: 10.1520/D3701-01R06.
14. ASTM Committee D02. Standard Test Methods for Hydrogen Content of Light Distillates, Middle Distillates, Gas Oils, and Residua by Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In: *Annual book of ASTM standards. American*

- Society for Testing and Materials*, Englewood. 2011. ASTM International - IHS Custom Collections, Vol. 05.02, D4808-01R06. DOI: 10.1520/D4808-01R06.
15. ASTM Committee D02. Standard Test Method for Aromatic Carbon Contents of Hydrocarbon Oils by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In: *Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials*, Englewood. 2011. ASTM International - IHS Custom Collections, Vol. 05.02, D5292-99R09. DOI: 10.1520/D5292-99R09.
  16. Holzgrabe U. Quantitative NMR spectroscopy in pharmaceutical applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2010. **57**(2): 229 - 240.
  17. Pauli G.F.; Jaki B.U.; Lankin D.C. Quantitative <sup>1</sup>H NMR: Development and Potential of a Method for Natural Products Analysis. *Journal of Natural Products*. 2005. **68**(1): 133-149.
  18. Evilia R.F. Quantitative NMR Spectroscopy. *Analytical Letters*. 2001. **34**(13) 2227-2236.
  19. ASTM Committee D02. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. In: *Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials*, Englewood. 2011. ASTM International - IHS Custom Collections, Vol. 05.01, D2007-03R08. DOI: 10.1520/D2007-03R08.
  20. Molina, V.D.; Navarro, U.; Murgich, J. Partial Least-Squares (PLS) Correlation between Refined Product Yields and Physicochemical Properties with the <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. *Energy and Fuels*. 2007. **21**(3): 1674-1680.
  21. Molina, V.D.; Navarro, U.; Murgich, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with <sup>1</sup>H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel*. 2010. **89**(1): 185-192.
  22. Yang, Y.; Xi, H.; Liu, B.; Sun, X.; Zhang, T. Study on relationship between the concentration of hydrocarbon groups in heavy oils and their structural parameter from <sup>1</sup>H NMR spectra. *Fuel*. 2003. **82**(6): 721-727.
  23. Guillén, M.D.; Díaz, C.; Blanco, C.G. Characterization of coal tar pitches with different softening points by <sup>1</sup>H NMR. Role of the different kinds of protons in the thermal process. *Fuel Processing Technology*. 1998. **58**(1): 1-15.
  24. Lee, S.W.; Glavincevski, B. NMR method for determination of aromatics in middle distillate oils. *Fuel Processing Technology*. 1999. **60**(1): 81-86.
  25. Bansal, V.; Kapur, G.S.; Sarpal, A.S.; Kagdiyal, V.; Jain, S.K.; Srivastava, S.P.; Bhatnagar, A.K. Estimation of global di-plus aromatics in Diesel-range products by NMR spectroscopy.

- py. *Energy and Fuels*. 1998. **12**(6): 1223-1227.
26. Kapur G.S.; Singh A.P.; Sarpal A.S. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Part I. *Fuel*. 2000. **79**(9): 1023-1029.
27. Singh, A.P.; Mukherji, S.; Tiwari, A.K.; Kalsi, W.R.; Sarpal A.S. Determination of benzene and total aromatics in commercial gasolines using packed column GC and NMR techniques. *Fuel*. 2003. **82**(1): 23-33.
28. Burri J.; Crockett, R.; Hany, R.; Rentsch, D. Gasoline composition determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Fuel*. 2004. **83**(2): 187-193.
29. Kapur, G.S.; Chopra, A.; Sarpal, A.S. Estimation of total aromatic content of vacuum gas oil (VGO) fractions (370-560 °C) by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Energy and Fuels*. 2005. **19**(3): 1065-1071.
30. Bansal, V.; Sarpal, A.S.; Kapur, G.S.; Sharma, V.K. Estimation of bromine number of petroleum distillates by NMR spectroscopy. *Energy and Fuels*. 2000. **14**(5): 1028- 1031.
31. Kapur, G.S.; Findeisen, M.; Berger, S. Analysis of hydrocarbon mixtures by diffusion-ordered NMR spectroscopy. *Fuel*. 2000. **79**(11): 1347-1351.
32. Abu-Dagga, F.; Rügger, H. Evaluation of low boiling crude oil fractions by NMR spectroscopy. Average structural parameters and identification of aromatic components by 2D NMR spectroscopy. *Fuel*. 1988. **67**(9): 1255-1262.
33. Meusinger, R. Gasoline analysis by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*. 1996. **75**(10): 1235-1243.
34. Musser, B.J.; Kilpatrick, P.K. Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oils. *Energy and Fuels*. 1998. **12**(4): 715-725.
35. Siddiqui, M.N.; Ali, M.F. Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt. *Fuel*. 1999. **78**(12): 1407-1416.
36. Kapur, G.S.; Ecker, A.; Meusinger, R. Establishing Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR) of Diesel Samples by Proton-NMR & Multiple Linear Regression (MLR) Analysis. *Energy and Fuels*. 2001. **15**(4): 943-948.
37. Bansal, V.; Vatsala, S.; Kapur, G.S.; Basu, B.; Sarpal, A.S. Hydrocarbon-Type Analysis of Middle Distillates by Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy Techniques — A Comparison. *Energy and Fuels*. 2004. **18**(5): 1505-1511.
38. Bansal, V.; Krishna, G.J.; Chopra, A.; Sarpal, A.S. Detailed Hydrocarbon Characterization of RFCC Feed Stocks by NMR Spectroscopic Techniques. *Energy and Fuels*. 2007. **21**(2): 1024-1029.

39. Khadim, M.A.; Wolny, R.A.; Al-Dhuwaih, A.S.; Al-Hajri, E.A.; Ghamdi, M.A. Determination of hydrogen and carbon contents in crude oil and petroleum fractions by NMR Spectroscopy. *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 2003. **28**(2A): 147-162.
40. Zhao, S.; Xu, Z.; Xu, Ch.; Chung, K.H.; Wang, R. Systematic characterization of petroleum residua based on SFEF. *Fuel*. 2005. **84**(6): 635-645.
41. Kaiser, C.R.; Borges, J.L.; dos Santos, A.R.; Azevedo, D.A.; D'Avila, L.A. Quality control of gasoline by  $^1\text{H}$  NMR: Aromatics, Olefinics, Paraffinics, and oxygenated and benzene contents. *Fuel*. 2010. **89**(1): 99-104.
42. Nielsen, K.E.; Dittmer, J.; Anders Malmendal, J.A.; Nielsen, N.Ch. Quantitative Analysis of Constituents in Heavy Fuel Oil by  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. *Energy and Fuels*. 2008. **22**(6): 4070-4076.
43. Bansal, V.; Krishna, G.J.; Singh, A. P.; Gupta, A.K.; Sarpal, A.S. Determination of Hydrocarbons Types and Oxygenates in Motor Gasoline: A Comparative Study by Different Analytical Techniques. *Energy and Fuels*. 2008. **22**(1): 410-415.
44. Bakhmutov, V.I. Practical NMR relaxation for Chemists. Wiltshire, John Wiley & Sons. 2004, p. 14.
45. Netzel, D.A.; Coover, P.T. An NMR Investigation of the chemical association and molecular dynamics in asphalt ridge tar sand ore and bitumen. In: US Department of Energy. *Fossil*. 1987, pp. 5-12.
46. Barton, W.A.; Lynch, L.J.  $^1\text{H}$  NMR Spin-Lattice relaxation in Bituminous Coals. *Energy and Fuels*. 1989. **3**(3): 402-411.
47. Andrésen, J.M.; Maroto-Valer, M.M.; Snape, C. E. In-situ and ambient  $^1\text{H}$  NMR relaxation measurements on thermally-treated coal and pitch. In: ACS *Proceedings of 22nd Biennial Conference ACS Held at the University of California, San Diego*. Poster Session. E4 - Student Competition: Tuesday, July 18. 1995, pp. 222-223.
48. Dos Santos Lima, A.L.; Pinto, A.C.; San Gil, R.A.S.; Tavares, M.I.B. Mesophase Formation Investigation in Pitches by NMR Relaxometry. *Journal of Brazilian Chemistry Society*. 2007. **18**(2): 255-258.
49. Claridge, T.D.W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. 2nd. reprint. Amsterdam, Elsevier. 2005. pp. 26-27, 112-115.
50. Guedes, C.L.B.; Di Mauro, E.; De Campos, A.; Mazzochin, L.F.; Braggagnolo, G.M.; De Melo, F.A.; Piccinato, M.T. EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils. *International Journal of Photoenergy*. 2006. **2006**(1): 1-6.

51. Gordon, E.J.; Arhju, P.H. Capacity of Petroleum Asphaltenes to Complex Heavy Metals. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1963. **8**(2): 252-258.
52. Kristoforov, V.S. Study of crude oil and some of its high molecular compounds using electron paramagnetic resonance (Review). *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1971. **7**(8): 629-631.