

# Determinación de estructuras químicas promedias de betunes por métodos espectroscópicos

M. N. GONZALEZ (\*)  
M. D. HERNANDEZ (\*\*)  
C. OROZCO (\*\*\*)  
A. PEREZ (\*\*\*\*)  
F. CASTILLO (\*\*\*\*\*)

**RESUMEN.** La gran variedad y complejidad de los constituyentes de un betún asfáltico hace que su análisis químico resulte sumamente difícil. Se recurre por ello al cálculo de parámetros moleculares, empleando técnicas espectroscópicas, datos de análisis elemental y pesos moleculares. Se establece así la estructura química promedio, cuyo conocimiento es de interés para determinar sus posibles usos industriales.

Dada la diversidad de propuestas hechas por diferentes autores y la disparidad en cuanto a simbología, ecuaciones y parámetros de integración, se expone a continuación una revisión bibliográfica que se ha realizado con el fin de comparar y sintetizar los trabajos que se citan con mayor insistencia.

**ABSTRACT.** *The great range and complexity of the asphalt constituents makes very difficult their chemical analysis. Because of that, in order to establish their chemical structure, molecular parameters are usually evaluated by using spectroscopic techniques, elemental analysis and molecular weight.*

*Through a literature revision we found that there exists a great diversity of propositions made by different authors and no agreement regarding symbology, equations and integration parameters between them. Therefore a comparison and synthesis of the highest citation index has been made.*

## INTRODUCCION

El análisis químico de un betún es sumamente difícil, dada la gran variedad y complejidad de sus constituyentes. Sin embargo, es muy interesante el conocimiento de parámetros moleculares que puedan darnos una idea de la composición estructural promedio del mismo, en orden a establecer la posibilidad de sus usos industriales.

Se han hecho multitud de intentos encaminados a establecer esta posible estructura química promedio, tanto de betunes como de otras fracciones diferentes de petróleo o carbón. En este sentido debemos señalar que desde que se generalizó en los laboratorios el empleo de técnicas espectroscópicas, numerosos investigadores han trabajado intentando establecer los parámetros más idóneos a calcular, las ecuaciones más adecuadas para ello y las técnicas instrumentales que ofrecen una mayor precisión en los resultados.

Con el fin de comparar y sintetizar las propuestas de los diversos autores hemos realizado una revisión bibliográfica, y pretendemos exponer las conclusiones que se extraen del análisis de los trabajos consultados.

En nuestro resumen vamos a distinguir dos grandes grupos de propuestas. En primer lugar haremos mención a aquellos trabajos en que se establecen parámetros medios de estructuras moleculares, basando principalmente las ecuaciones empleadas para su cálculo en los datos extraídos de la espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN. Posteriormente agruparemos a los autores que utilizan simultáneamente datos de  $^{13}\text{C}$ -RMN y  $^1\text{H}$ -RMN.

Debemos señalar que existen diversas diferencias entre los distintos estudiosos. Los parámetros que proponen calcular no coinciden en muchos de los casos, e incluso habiendo coincidencia en el parámetro propuesto puede haber discrepancias en las ecuaciones que se consideran más adecuadas para su cálculo, diferencia derivada en muchos casos de la técnica espectroscópica escogida para el estudio o simplemente de las zonas que se considera que deben distinguirse para realizar la integración del espectro de resonancia. Por último debemos señalar que existe también confusión y disparidad en lo que se refiere a los símbolos empleados para indicar un mismo parámetro.

Todos estos hechos son los que pretendemos reflejar y clarificar en este trabajo, en el que se recogen las propuestas que con mayor insistencia aparecen en la bibliografía consultada.

Comenzaremos estableciendo los parámetros propuestos

(\*) Licenciada en Ciencias Químicas. Profesora Titular E. U. Politécnica de Burgos (Universidad de Valladolid).

(\*\*) Licenciada en Ciencias Químicas. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (IMOPTMA).

(\*\*\*) Doctora en Ciencias Químicas. Catedrática Química Orgánica E. U. Politécnica de Burgos (Universidad de Valladolid).

(\*\*\*\*) Doctora en Ciencias Químicas. Profesor Titular E. U. Politécnica de Burgos (Universidad de Valladolid).

(\*\*\*\*\*). Doctora en Ciencias Químicas. Jefe División Materiales Orgánicos. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (IMOPTMA).



por cada uno de los autores consultados (las ecuaciones propuestas por los mismos se indican en el Anexo 1), las zonas de integración que distinguen y, en su caso, las suposiciones que hacen.

Posteriormente haremos un estudio comparativo de la información aportada en cada uno de los casos, señalando en cuadros resumen los parámetros propuestos por cada grupo de autores, cuadros en la que observaremos que en última instancia las diferencias entre unos y otros no son tan notables, al menos en lo que respecta a la naturaleza de los parámetros que consideran adecuados medir.

Finalmente, haremos un breve análisis de cómo estos parámetros intentan establecer la naturaleza y estructura de los diferentes componentes, aromáticos y nafténico-saturados de los materiales bituminosos.

### DETERMINACION DE ESTRUCTURAS MOLECULARES PROMEDIO EMPLEANDO DATOS DE IR Y <sup>1</sup>H-RMN

Uno de los primeros intentos que se hicieron para determinar parámetros medios moleculares data del año 1960, en que Brown y Ladner (1) establecieron los parámetros que se señalan en la tabla 1, empleando datos obtenidos por espectroscopía de IR, <sup>1</sup>H-RMN y análisis elemental. Para calcular estos parámetros proponen utilizar las ecuaciones que se indican en la tabla mencionada e integrar el espectro de resonancia distinguiendo en el mismo tres regiones:

- $H_a$  Señal centrada a  $\delta = 2,8$  de la del  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- $H_o$  Señal centrada a  $\delta = 3,8$  de la del  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- $H_{ar}$  Señal centrada a  $-2\delta$  de la del  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Para calcular estos parámetros en los betunes, Brown y Ladner deben asumir una serie de supuestos:

- $H_{ar}/H$  proviene de restar a  $H_{ar}$  (protones aromáticos más fenólicos) la contribución debida a los protones fenólicos. Para determinarla suponen que todo el oxígeno contenido en las fracciones se encuentra unido a anillos aromáticos, no compartido entre ellos, y que un 60 % del mismo pertenece a grupos fenólicos. Este último dato se ve corroborado por el espectro de IR.
- Para el cálculo de  $x$  e  $y$ , el espectro de <sup>1</sup>H-RMN no aporta datos suficientes. Podría hacerse un cálculo observando la absorción de los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  en IR. En cualquier caso, los valores de  $x$  e  $y$  podrían oscilar entre 1,5 y 2,5. Brown y Ladner proponen emplear los valores  $x = y = 2$  en todos los casos para el cálculo de los diferentes parámetros, simplificando notablemente las ecuaciones. Esta decisión se ha visto avalada por trabajos posteriores (2).
- Los anillos aromáticos no se unen por enlaces C-C como en un sistema poliarílico.
- En el cálculo de los parámetros no se tiene en cuenta el nitrógeno y el azufre que contienen las diferentes fracciones.

Siguiendo la línea de los autores anteriores, Ramsey y col. (3) proponen el cálculo de  $f_a$ ,  $\sigma$  y  $H_{ar}/C_{ar}$  de forma semejante a como lo hacen ellos, e incrementan el número de parámetros a calcular definiendo los que se indican en la tabla 2. En la integración del espectro de resonancia distinguen las siguientes zonas:

$$\begin{aligned} H_A: 0,40 - 0,90 \delta; & \quad H_X: 2,00 - 4,00 \delta; \\ H_B: 1,05 - 2,00 \delta; & \quad H_Y: 0,50 - 1,05 \delta \end{aligned}$$

La suma de  $H_A$  y  $H_B$  coincide con los llamados  $H_o$  por Brown y Ladner.

La única referencia que hacen a heteroátomo se reduce a indicar la posible existencia de grupos hidroxilo de naturaleza fenólica, los cuales se integrarían junto con los protones aromáticos; sin embargo, su aportación es tan baja que no contribuyen de forma significativa a la señal indicada.

Posteriormente Speight (4, 5) analiza este tipo de compuestos, empleando datos de espectroscopía IR y <sup>1</sup>H-RMN, análisis elemental y peso molecular (por osmometría de presión de vapor), e intenta extraer una mayor información de los espectros de resonancia especialmente en lo referente al carácter aromático de las diferentes fracciones del betún. Para ello propone el cálculo de otros parámetros distintos a los establecidos por los autores anteriores y que se recogen en la tabla 3. Speight intenta obtener la máxima información posible acerca de los diferentes tipos de hidrógenos existentes y para ello distingue cuatro zonas de integración en la región de resonancia de protones de carbonos saturados, además de la zona de aromáticos:

- $H_m$  0,50 - 1,40  $\delta$  fracción de  $H$  metílicos.
- $H_r$  0,90 - 1,80  $\delta$  fracción de  $H$  metilénicos paraafínicos.
- $H_n$  1,40 - 2,20  $\delta$  fracción de  $H$  nafténicos.
- $H_a$  1,70 - 3,40  $\delta$  fracción de  $H$  en  $\alpha$  respecto a anillos aromáticos.
- $H_o$  6,30 - 8,50  $\delta$  fracción de  $H$  aromáticos, fenoles y pirróles.

Debemos señalar que a pesar de que este autor registra los espectros de IR de las diferentes fracciones, en los trabajos indicados nunca hace referencia a la información que extrae de los mismos.

La única hipótesis hecha por Speight para sus cálculos consiste en suponer que todos los heteroátomos O, N y S presentes en los betunes se encuentran unidos directamente a hidrógeno, y por tanto, descuenta la contribución de los mismos al establecer el porcentaje de distribución de los diferentes tipos de protones. En cualquier caso esta contribución debe ser pequeña pues los heteroátomos mencionados contribuyen generalmente en menos del 3 % del total de átomos en las distintas fracciones, lo que se afirma también en trabajos posteriores (5).

Estos parámetros propuestos por Speight coinciden totalmente con los que en trabajos más recientes emplea Gawell (6). Sin embargo, debemos mencionar que las zonas de integración que distinguen ambos autores no coinciden. Así Gawell habla de:

- $H_a$  protones aromáticos.
- $H_o$  protones benéficos.
- $H_p$  metilenos nafténicos y paraafínicos, coincide con la suma de  $H_m$  y  $H_r$  de Speight.
- $H_r$  metilos paraafínicos, coinciden con los llamados  $H_m$  por Speight.

Al igual que Ramsey (3) y otros autores (7, 8) señala también la posible contribución de los OH fenólicos a la señal de protones aromáticos.

Debemos también indicar que este autor, a diferencia de Speight, hace referencia a la información que puede extraerse del espectro de IR, limitándola a la posible existencia o no de diferentes grupos funcionales en las distintas fracciones del betún. Menciona las absorciones entre 1.120-1.020  $\text{cm}^{-1}$  y 1.260  $\text{cm}^{-1}$  como originadas por sulfóxidos, éteres, y anhídridos cíclicos; la ancha banda entre 3.500-3.100  $\text{cm}^{-1}$  como debida a grupos hidroxilo de naturaleza fenólica y/o carboxílica. En los espectros de las resinas y asfaltenos hace men-



ción a las bandas de  $1.740\text{ cm}^{-1}$  y  $3.600\text{ cm}^{-1}$ , atribuyéndolas respectivamente a la absorción del enlace  $\text{C}=\text{O}$  en ácidos carboxílicos libres y a grupos hidroxilo fenólicos libres.

Ali y col. (9), son otros de los investigadores que emplean los parámetros definidos por Speight. En sus trabajos debemos anotar sólo una diferencia importante con respecto a las propuestas de Speight, es en la ecuación propuesta para el cálculo de  $C_{ar}$ , pues recurren a una ecuación descrita en la bibliografía (10) en la cual se hace uso de los coeficientes de extinción en IR a  $1.380$ ,  $3.030$  y  $2.920\text{ cm}^{-1}$ . También es preciso aclarar que en estos autores se da la circunstancia que mencionábamos en la introducción de este trabajo de utilizar simbología diferente para referirse a parámetros o términos semejantes. Resumimos brevemente las diferencias de simbología con respecto a la empleada por Speight:

| Speight  | Ali y col.              |
|----------|-------------------------|
| $C_s$    | $C_{ar}$                |
| $C_{ar}$ | $C_{ar, ar}$            |
| $C_a$    | $C_{ar}$                |
|          | $C_r = C_{ar} + C_{ar}$ |

En el año 1972, Clutter y col. (11), siguiendo el método propuesto por Williams (12), publican un trabajo en el que calculan y comparan parámetros promedios por espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN y de  $^{13}\text{C}$ -RMN. Indicamos en la tabla 5 los parámetros que calculan utilizando la técnica de espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN, para cuya integración distinguen las siguientes regiones:

$$\begin{aligned} H_A: 6,10 - 8,00 \delta; & H_O: 4,00 - 2,00 \delta; \\ H_B: 2,00 - 1,05 \delta; & H_C: 1,05 - 0,50 \delta \end{aligned}$$

Uno de los últimos trabajos en que el cálculo de parámetros medios moleculares se basa fundamentalmente en espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN es el de Sadeghi (13), que emplea asimismo IR, análisis elemental y pesos moleculares.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de alta resolución lo integra por el método de las cinco regiones, distinguiendo los siguientes tipos de protones:

$$\begin{aligned} H_{SM}: 0,50 - 1,40 \delta; & HN: 1,40 - 2,20 \delta; & HR: 0,90 - 1,80 \delta; \\ Ha: 1,70 - 3,40 \delta; & HA: 6,30 - 8,50 \delta \end{aligned}$$

Los parámetros que propone calcular son los de Brown-Ladner modificados (aunque la simbología propuesta no coincide en todos los casos con la de los autores mencionados) y otros (tabla 5), que al igual que los de Speight, pretenden establecer alguna conclusión acerca de la estructura aromática y nafténico-saturada de las diferentes fracciones. Sin embargo, es preciso señalar que ni la denominación, ni la simbología, ni las ecuaciones propuestas para el cálculo coinciden en ningún caso con las de Speight.

Para aplicar las ecuaciones indicadas las suposiciones que hace Sadeghi son:

- Considera que todo el oxígeno está unido a anillos aromáticos como fenol o grupos éter alílico.
- Todas las resonancias de los protones fenólicos se encuentran en la zona arlica.
- Toma los valores  $x = y = 2$ .

Por espectroscopía IR la información que extrae hace referencia únicamente a la funcionalidad de las diferentes muestras, posibilidad de existencia de grupos  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  y  $\text{C}=\text{O}$ .

Entre los autores que emplean información de IR,  $^1\text{H}$ -RMN queremos hacer referencia finalmente a Shu-An-Qian y col., quienes en uno de sus trabajos (14) hacen un estudio comparativo de los parámetros obtenidos por técnicas combinadas de  $^1\text{H}$ -RMN/IR y  $^{13}\text{C}$ -RMN/ $^1\text{H}$ -RMN. Entre los parámetros calculados (tabla 6) se encuentran los de Brown y Ladner, alguno de los señalados por Speight y otros propuestos por diferentes autores (15), siendo sin embargo distintas las ecuaciones empleadas para el cálculo. Para la determinación del parámetro  $x$  pueden emplearse datos de IR o de  $^1\text{H}$ -RMN. En el primer caso se puede utilizar la ecuación propuesta por Yen y col. (16) y Haley (17) que hacen uso de los coeficientes de extinción a  $1.380$  y a  $2.920\text{ cm}^{-1}$ .

Debemos señalar que al igual que la mayoría de los investigadores mencionados recogen también datos de análisis elemental y pesos moleculares.

En la integración del espectro de resonancia se distinguen las siguientes zonas:

$$\begin{aligned} H_A^*: 6,35 - 9,00; & H_O^*: 4,00 - 2,00; \\ H_B^*: 2,00 - 1,05; & H_C^*: 1,05 - 0,50 \end{aligned}$$

## DETERMINACION DE ESTRUCTURAS MOLECULARES PROMEDIO EMPLEANDO DATOS DE $^1\text{H}$ -RMN Y $^{13}\text{C}$ -RMN

Vamos a resumir los parámetros moleculares por Clutter y col. (11), tabla 7, quienes siguiendo las pautas propuestas por Knight (18) fueron de los pioneros en el empleo de la técnica de  $^{13}\text{C}$ -RMN en el estudio de fracciones derivadas del petróleo, Dickinson (19), tabla 8; Sesadry y col. (20), tabla 9 y Shu-An-Qian y col. (21), tabla 10. Entre estos autores no existen diferencias notables entre los parámetros que proponen calcular. Sus diferencias estriban más en las ecuaciones a utilizar para los citados cálculos, lo que es lógico pues las zonas en que dividen los espectros de resonancia para su integración (se indican en cada caso en la tabla correspondiente) varían de unos investigadores a otros. Tampoco la simbología empleada para representarlos es coincidente. Debemos señalar que sólo en el segundo de los trabajos mencionados se encuentra alguna referencia a los heteroátomos existentes.

Del análisis de los trabajos consultados, resumidos en los cuadros que se recogen en el Anexo 2, podemos deducir que todos los autores tratan de sacar conclusiones acerca de la estructura aromática y nafténico-saturada de las moléculas promedio de los componentes de las fracciones pesadas procedentes de petróleos y carbones (betunes, alquitranes, ...).

## ESTRUCTURA AROMATICA

La parte aromática es la que se estudia con mayor extensión en todos los autores. Podemos afirmar que el estudio se hace más exhaustivo y profundo empleando la técnica de  $^{13}\text{C}$ -RMN, lo que es de esperar dada la mayor información sobre la naturaleza de los átomos de carbono existentes en la molécula que aporta este tipo de espectroscopía. En cualquier caso la información que tratan de extraer hace referencia al número de átomos de carbono aromáticos, naturaleza de los mismos —no puente (sustituídos y no sustituidos), cuaternarios internos—, grado de sustitución de los anillos, índice y tipo de condensación, número de anillos aromáticos, número de carbonos por cadena lateral, ... Los parámetros se han ido modificando buscando la definición idónea y las ecuaciones propuestas para su cálculo han ido cambiándose tratando siempre de que los resultados fuesen más ajustados a la realidad. La finalidad última que se persigue es la de



proponer un modelo molecular adecuado combinando los datos obtenidos.

Si analizamos brevemente la evolución histórica de los parámetros más importantes que se proponen llegaremos a las siguientes conclusiones:

**Aromaticidad:** El parámetro  $f_a$  que proponen todos los autores que emplean espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN, con las posibles imprecisiones que puede implicar la necesidad de introducir en las ecuaciones propuestas para su cálculo los parámetros  $x$  e  $y$  (dificiles de estimar con corrección, lo que lleva a muchos autores a asumir la suposición de  $x = y = 2$ ), se sustituye en técnicas de  $^{13}\text{C}$ -RMN por el parámetro  $C_{ar}$ ,  $\alpha C$  o  $C_{ar}^*$ , obtenido en todos los casos directamente del espectro.

El problema que plantea la resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  en moléculas tan complejas, es fundamentalmente debido a los diferentes tiempos de relajación (spín-retículo) de los muy diversos tipos de átomos de carbono en esta clase de moléculas de elevada complejidad en muchos casos y a los valores de los NOEs (efecto nuclear «OVERHAUSER»). Esto puede plantear problemas sobre la fiabilidad en los resultados de integración. Se consigue evitarlos mediante la adición de un agente de relajación, tal como el acetilacetato de cromo (III) o hierro (III), usando un tiempo de espera entre pulsos de al menos dos segundos, y con la técnica «gated proton decoupling» (22 y 23).

**Grado 0 % de sustitución de anillos aromáticos:** En los estudios efectuados por espectroscopía de protón, el parámetro  $\sigma$  propuesto por los primeros autores (Brown-Ladner (1) y Ramsey y col. (3)) pasan posteriormente a denominarlo  $C_{ar}/C_n$  (Speight (4, 5), Gawell y col. (6) ó  $C_{ar}/H_i$  (Sadeghi y col. (13)) siguen manteniendo la denominación  $\sigma$ ). Las únicas diferencias entre las propuestas iniciales y éstas son la eliminación en las ecuaciones del contenido en oxígeno de la molécula y la aceptación del valor  $x = 2$  para todos los casos.

En otros trabajos el parámetro que se establece es AS o AS %, para cuyo cálculo se emplean tanto datos de  $^{13}\text{C}$ -RMN (referentes a carbonos alifáticos) como de  $^1\text{H}$ -RMN (referentes a hidrógenos aromáticos y alifáticos). Seshadri y col. (20) son los únicos autores que no proponen este parámetro, sin embargo, ellos debido al estudio más detallado que intentan hacer del espectro de  $^{13}\text{C}$  introducen otros parámetros, como son el número de carbonos aromáticos no sustituidos,  $NoC_{ar}$ , y el número de carbonos aromáticos cuaternarios  $NoC_{ar}^*$ . Fundamentalmente los autores que emplean carbono-13, complementan datos calculando el número de sustituyentes alquilo o número de carbonos aromáticos sustituidos ( $\alpha$ ,  $R_i$  ó  $NoC_{ar}$ , según los casos), aunque también lo hacen Clutter y col. (11) con datos de  $^1\text{H}$ -RMN.

**Relación atómica H/C de sistemas aromáticos «hipotéticamente» no sustituidos:** Este es un parámetro ( $H_{ar}/C_{ar}$  ó  $H_i/C_A$ ) que posteriormente se sustituye por el llamado «índice de condensación»,  $C_p/C_a$ . Ambos tipos de parámetros son una medida de la condensación aromática del sistema y pretenden dar información sobre el tipo de sistemas aromáticos presentes y su grado de condensación. Las ecuaciones propuestas para el cálculo son distintas en cada caso. Brown-Ladner y Ramsey y col., que proponen  $H_{ar}/C_{ar}$ , tienen en cuenta el porcentaje de oxígeno en la muestra e introducen los parámetros  $x$  e  $y$ ; los valores que obtienen les permiten estimar el número de anillos aromáticos condensados ( $R$ ) haciendo la suposición de que todos los sistemas con más de tres anillos son pericondensados y que no hay anillos unidos por enlace sencillo.

Los autores que emplean la técnica de  $^{13}\text{C}$  no proponen en

general este parámetro, sólo lo hacen Shu-An-Qian y col. y cuando usan esta técnica utilizan, como es de esperar, datos extraídos directamente de los espectros de  $^{13}\text{C}$ . Los demás introducen el parámetro  $R_A$  que mide el número de anillos aromáticos (presente también en el trabajo de Speight (4, 5) como  $R_0$ ) y en algunos casos el número de carbonos aromáticos cuaternarios internos ( $Y$  ó  $C_{ar,ar}$ ).

**Número de carbonos aromáticos:** Puesto que en todos los estudios se calcula el peso molecular promedio en número de las moléculas y la composición elemental de las mismas es posible determinar el número total de átomos de carbono de la molécula, y resulta interesante saber cuántos de ellos son aromáticos. Este parámetro ( $C_{ar}$ ,  $C_A$ ,  $NoC_A$  ó  $NoC_{ar}$ ) deben calcularlo de forma indirecta los autores que emplean únicamente datos de resonancia de protón.

Sin embargo, cuando se tienen datos de  $^{13}\text{C}$ -RMN el cálculo es directo y además puede enriquecerse notablemente el conocimiento de la estructura aromática pues el hecho de poder analizar las señales espectrales que se producen a diferentes desplazamientos químicos permite introducir nuevos parámetros, o calcularlos con una mayor precisión —% de carbonos aromáticos sustituidos o no, % de carbonos aromáticos no puente, número de carbonos periféricos en anillos aromáticos condensados, número de carbonos aromáticos cuaternarios—, cuya combinación de forma adecuada puede llevar a la propuesta de posibles estructuras moleculares promedio de la parte aromática de la molécula.

## ESTRUCTURA NAFTÉNICO-SATURADA

**Número de átomos de carbono por cadena lateral:** Este parámetro que con diferentes denominaciones proponen tanto algunos de los autores que emplean sólo espectroscopía de protón ( $C_s/C_{ar}$  ó  $C_s/C_{ar}$ ) como los que utilizan también la espectroscopía de  $^{13}\text{C}$  ( $n$  ó  $i$ ), es una medida de la magnitud media de las cadenas alifáticas unidas a los anillos aromáticos (o nafténicos). El parámetro se complementa con otros dirigidos a establecer de alguna manera la ramificación de estas cadenas y los porcentajes existentes de distintos tipos de carbonos, ya sean nafténicos o alifáticos. Algunos calculan el llamado índice de ramificación, B.I., que permite a su vez la determinación de parámetros relacionados con la estructura nafténica (por ejemplo, carbonos no aromáticos en anillos nafténicos —% $C_N$ — o número de anillos nafténicos por sustituyente — $r$ — y por molécula — $R_n$ —).

En el trabajo de Ramsey y col. (3) se hace una estimación del grado de ramificación con el parámetro  $(C_s - C_{ar})/C_{ar}$  que es la relación carbonos metilénicos a carbonos metílicos.

La división en zonas de la parte alifática del espectro de protón, permite la distinción entre diferentes tipos de carbonos metilénicos, metílicos, ... y sus posiciones relativas con respecto a los anillos aromáticos ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ). Algunos trabajos de RMN de  $^{13}\text{C}$  realizan un estudio preciso de la zona alifática de cara a confirmar la presencia o ausencia de los diferentes tipos de carbonos.

**Relación atómica H/C en grupos alquilo:** Son los parámetros  $x$  e  $y$ ;  $x$  es la relación en grupos  $\alpha$ -aromáticos e  $y$  la relación en el resto de los grupos alquilo. Se emplean para el cálculo de la aromaticidad, grado de sustitución y «medidas» de la condensación aromática y número de sustituyentes alquilo. Su valor puede oscilar entre  $1,5 < x = y < 2,5$ . Brown-Ladner los calculan en función de las absorciones correspondientes a los grupos metilo y metileno en IR. Los autores posteriores simplifican los cálculos asumiendo como válidos los valores de  $x = y = 2$ , salvo los que distinguen carbonos metílicos, en

cuyo caso utilizan el valor 3. Sin embargo, debe señalarse que Clutter confirma una pequeña variación en  $f_a$  según los valores tomados para  $x$  e  $y$ .

En los trabajos con  $^{13}\text{C}$  no se utilizan  $x$  e  $y$  para el cálculo de parámetros, pues fundamentalmente  $f_a$  se determina directamente del espectro. Puede servir como indicador computativo en los cálculos por diferentes metodologías.

**Relación en peso C/H en grupos alquilo:** Los únicos autores que estudiando  $^1\text{H}$ -RMN introducen este parámetro son Clutter y col. (11) que lo calcula siguiendo el método de Williams, empleándolo posteriormente para calcular el número de carbonos saturados,  $C_s$ , el número de carbonos aromáticos no puente  $C_p$ , y el % de sustitución de grupos alquilo en carbonos no puente % AS. Al emplearse técnicas de  $^{13}\text{C}$ -RMN, al calcularse directamente los carbonos sustituidos por análisis espectral,  $f_a$  se utiliza sólo en el cálculo del número de anillos nafténicos.

## AGRADECIMIENTO

Se desea expresar nuestro agradecimiento a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la financiación concedida al Proyecto de Investigación (MAT 90-0041-C02-01), del cual forma parte el presente trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- BROWN, J. K., y LADNER, W. R. (1960). *Fuel*, **30**, 79.
- ROUSSEAU, B., y FUCHS, A. H. (1989). *Fuel*, **68**.
- RAMSEY, J. W.; McDONALD, F. R., y PETERSEN, J. C. (1987). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **6**, 231.
- SPEIGHT, J. G. (1970). *Fuel*, **49**, 76.
- SPEIGHT, J. G. (1971). *Fuel*, **50**, 102.
- GAWEL, I. (1989). *Fuel*, **68**, 618.
- BODUSZYNSKI, M. M.; HURTUBISE, K. J., y SILVER, H. F. (1984). *Fuel*, **63**, 93.
- TAKEGAMI, Y.; WATANABE, Y.; SUZUKI, T.; MITSUDA, T., y ITOH, M. (1980). *Fuel*, **59**, 250.
- ALI, L. H., y AL-GHANNAM, K. A. (1981). *Fuel*, **60**, 1043.
- YEN, T. F., y ERDMAN, J. G. (1962). *Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem.*, **7**(3), 99.
- CLUTTER, D. R.; PETRAKIS, L.; STENGER, R. L., y JENSEN, R. K. (1972). *Analytical Chemistry*, **44**, 1395.
- WILLIAMS, R. B. (1958). *ASTM Spec. Tech. Publ.*, **224**, 168.
- SADEGHI, K. M.; SADEGHI, M. A.; WU, W. H., y YEN, T. F. (1989). *Fuel*, **68**, 782.
- QIAN, S. A.; LI, Ch-L., y ZHANG, P. Z. (1984). *Fuel*, **63**, 268.
- MASHIMO, K.; NAKAYAMA, I.; KIYA, K., y WAINAL, T. (1982). *Fuel*, **61**, 198.
- YEN, T. F., y ERDMAN, J. G. (1962). *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints*, **7**, 5.
- HALEY, G. A. (1972). *Anal. Chem.*, **44**, 580.
- KNIGHT, S. A. (1967). *Chem. Ind.*, 1920.
- DICKINSON, E. M. (1980). *Fuel*, **59**, 290.
- SESHADRI, K. S.; ALBAUGH, E. W., y BACHA, J. D. (1982). *Fuel*, **61**, 336.
- QIAN, S. A.; ZHANG, P. Z., y LI, B. L. (1985). *Fuel*, **64**, 1085.
- ALI, L. H.; AL-GHANNAM, A., y AL-RAWI, J. M. (1990). *Fuel*, **69**, 519.
- GILLET, S.; RUBINI, P.; DELPUECH, J.; ESCALIER, J. C., y VALENTIN, P. (1981). *Fuel*, **60**, 221.

## ANEXO 1

| SÍMBOLO         | PARAMETRO                                                  | ECUACION                                                  |
|-----------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $I_a$           | ÍNDICE DE AROMATICIDAD                                     | $(C/H - H_a^*/x - H_o^*/y) / C/H$                         |
| $\alpha$        | GRADO DE SUSTITUCIÓN EN ANILLOS AROMÁTICOS                 | $\frac{H_a^*/x + O/H}{H_a^*/x + O/H + H_o^*/y}$           |
| $H_{ar}/C_{ar}$ | RELACION ATÓMICA H/C DE SISTEMAS AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS | $\frac{H_a^*/x + H_o^*/y + O/H}{C/H - H_a^*/x - H_o^*/y}$ |

### SIENDO:

- $H_a^*$  Fracción de protones en átomos de carbono aromáticos, dobles enlaces y grupos C=O.  
 $H_o^*$  Fracción de protones en otros átomos de carbono saturados.  
 $H_{ar}^*$  Fracción de protones aromáticos.  
 $x$  Número promedio de protones en grupos alquilo en átomos de carbono aromáticos.  
 $y$  Número promedio de protones en el resto de grupos alquilo.  
 $O/H$  Relación atómica entre átomos de oxígeno e hidrógeno, obtenida por análisis elemental.  
 $C/H$  Relación atómica entre átomos de carbono e hidrógeno, obtenida por análisis elemental.

TABLA 1. Parámetros propuestos por Brown y Ladner.

| SÍMBOLO         | PARAMETRO                                                  | ECUACION                                                  |
|-----------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $I_a$           | ÍNDICE DE AROMATICIDAD                                     | $(C/H - H_a^*/x - H_o^*/y) / C/H$                         |
| $\alpha$        | GRADO DE SUSTITUCIÓN EN ANILLOS AROMÁTICOS                 | $\frac{H_a^*/x + O/H}{H_a^*/x + O/H + H_o^*/y}$           |
| $H_{ar}/C_{ar}$ | RELACION ATÓMICA H/C DE SISTEMAS AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS | $\frac{H_a^*/x + H_o^*/y + O/H}{C/H - H_a^*/x - H_o^*/y}$ |
| $B.I.$          | ÍNDICE DE RAMIFICACIÓN                                     | $H_{ar}/H_{ar}$                                           |
| % $C_{ar}$      | % DE CARBONOS NO AROMÁTICOS EN ANILLOS NAFTÉNICOS          | $54,3 (B.I.) + 0,1001$                                    |
| $R$             | Nº. DE ANILLOS AROMÁTICOS CONDENSADOS                      | MÉTODOS GRÁFICOS                                          |

TABLA 2. Parámetros propuestos por Ramsey y col.



| SIMBOLO  | PARAMETRO                                                                                    | ECUACION                             |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| $C_s$    | N° TOTAL DE ATOMOS DE C SATURADOS                                                            | $H_s(H_a/2 + H_b/2 + H_c/2 + H_d/3)$ |
| $C_{10}$ | N° TOTAL DE ATOMOS DE C EN $\alpha$ CON RESPECTO A ANILIOS AROMATICOS                        | $H_s - H_b/2$                        |
| $C_a$    | N° TOTAL DE ATOMOS DE C AROMATICOS                                                           | $C_t - C_s$                          |
| $C_p$    | N° DE C PERIFERICOS EN UN ANILO AROMATICO CONDENSADO                                         | $H_s(H_a + H_b/2)$                   |
| $C_i$    | N° DE C INTERNOS EN UN ANILO AROMATICO CONDENSADO                                            | $C_a - C_p$                          |
| $C_e$    | N° TOTAL DE ATOMOS DE C PARAFINICOS EN POSICIONES DISTINTAS A $\alpha$ DE ANILIOS AROMATICOS | $H_s(H_a/2 + H_b/3)$                 |
| $C_n$    | N° TOTAL DE ATOMOS NAFTENICOS                                                                | $C_s - (C_{10} + C_i)$               |
| $C_m$    | N° TOTAL DE C METILICOS EN POSICIONES DISTINTAS A $\alpha$ DE ANILIOS AROMATICOS             | $H_s - H_{mp}/3$                     |
| $C_{mp}$ | N° TOTAL DE C METILICOS EN POSICION DISTINTA A $\alpha$ DE ANILIOS AROMATICOS                | $H_s - H_{mp}/2$                     |
| $R_a$    | N° DE ANILIOS AROMATICOS                                                                     | $(C_i + 2)/2$                        |

$C_{10}/C_{12}$  Relación promedio entre átomos de C unidos directamente a anillos aromáticos y átomos de C periféricos (grado de sustitución del sistema aromático).

$C_s/C_{10}$  Relación entre átomos de C saturados y átomos de C unidos directamente a quillo aromático (número promedio de átomos de C por cadena lateral en sistema aromático).

$C_p/C_a$  Relación entre átomos de C periféricos del sistema aromático y el total de C aromáticos (estima el modelo de condensación del sistema aromático).

$(C_s - C_{10})/C_{10}$  Relación entre el número de átomos de C metilicos y el número de átomos de C nafticos (estima el grado de ramificación de la parte saturada de las moléculas).

TABLA 3. Parámetros propuestos por Speight.

| SIMBOLO | PARAMETRO                                                        | ECUACION                               |
|---------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $n$     | N° DE ATOMOS DE C POR CADENA LATERAL                             | $(H_a + H_b + H_c + H_d)/2$            |
| $I$     | RELACIÓN EN PESO $C_1/H$ EN GE. ALQUILO                          | $(12n) / (12n + 1 - 2n)$               |
| %AS     | % DE SUSTITUCION DE ANILIOS AROMATICOS EN C AROMATICOS NO PUENTE | $(H_a + H_b)/C_a$                      |
| $C_A$   | % EN PESO DE C AROMATICOS                                        | $C - C_s$                              |
| $C_s$   | % EN PESO DE C SATURADOS                                         | $(H_a + H_b + H_c + H_d)/H$            |
| $\#C_A$ | N° DE C AROMATICOS                                               | $(C - C_s) \cdot MW / 1200$            |
| $C_1$   | % EN PESO DE C AROMATICOS NO PUENTE                              | $(12H_a + H_b)/H$                      |
| $\#C_1$ | N° DE C AROMATICOS NO PUENTE                                     | $C_1 \cdot MW / 1200$                  |
| $R_A$   | N° DE ANILIOS AROMATICOS                                         | $(\#C_A - \#C_1) / 2 + 1$              |
| $R_s$   | N° DE SUSTITUYENTES ALQUILO                                      | $(\%AS \cdot \#C_1) / 100$             |
| $R_n$   | N° DE ANILIOS NAFTENICOS                                         | $(\%AS \cdot \#C_1) / 300$             |
| $f_a$   | AROMATICIDAD                                                     | $C_a/C$                                |
| BI      | INDICE DE RAMIFICACION                                           | $H_p/H_b$                              |
| $r$     | N° DE ANILIOS NAFTENICOS POR SUSTITUYENTE ALQUILO                | $(0.250BI + 4.12) - 1/2 \cdot (n - 1)$ |

TABLA 4. Parámetros propuestos por Clutter y col.

| SIMBOLO         | PARAMETRO                                                                                                                         | ECUACION                                               |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $I_s$           | RELACION DE HIDROGENOS SATURADOS AL TOTAL DE HIDROGENOS                                                                           | $H_{ss}/(H+H_{ss})/(H+H_{ss})/(H+H_{ss})/(H+H_{ss})$   |
| $I_a$           | AROMATICIDAD                                                                                                                      | $(C/H-H_{ss}^*)/(x-H_{ss}^*)/(y)/(C/H)$                |
| $C_{ss}/H$      | GRADO DE SUSTITUCION DE ANILIOS AROMATICOS                                                                                        | $(H_{ss}/H)/(H_{ss}/H+2 H_{ss}/H)$                     |
| $H/C_A$         | RELACION HIPOTETICA H/C DE SISTEMAS AROMATICOS NO SUSTITUIDOS                                                                     | $H_{ss}/H+2 H_{ss}/H$<br>$2C/H+H_{ss}/H+H_{ss}/H/2H=1$ |
| $C/C_{ss}$      | N° DE ATOMOS DE C EN LAS CADENAS LATERALES UNIDAS A ANILIOS AROMATICOS                                                            | $(H_{ss}-H_{ss}/2H)/(H_{ss}/H)$                        |
| $H/C_N$         | RELACION ENTRE EL NUMERO DE H Y C NAFTENICOS                                                                                      | $H_{ss}/H$<br>$(1-I_a)C/H-H_{ss}/2H+H_{ss}/2H$         |
| $C_{ss}/C_{Me}$ | RELACION DE NUMERO DE GRUPOS METILO EN POSICION DISTINTA A LA $\alpha$ Y $\beta$ DE ANILIOS ARM. RESPECTO AL TOTAL DEL GRUPO $Me$ | $(H_{ss}/H)/(H_{ss}/H) \cdot (1-H_{ss}/H)$             |

- $C_{ss}$  Número de átomos de C directamente unidos a anillos aromáticos.  
 $H$  Número de hidrógenos que deberían estar unidos si el anillo aromático fuese totalmente no sustituido.  
 $C_L$  Número total de átomos de C saturados.  
 $C_A$  Número total de carbonos aromáticos.  
 $H_A$  Número total de hidrógenos nafténicos.  
 $C_N$  Número total de carbonos nafténicos.  
 $C_{Me}$  Número total de grupos metilo.  
 $C_{ss}/C_{Me}$  Número total de grupos metilo en posiciones distintas a  $\alpha$  y  $\beta$  de anillos aromáticos.  
 $x$  Relación promedio H/C en carbonos en  $\alpha$  de anillos aromáticos.  
 $y$  Relación promedio H/C en carbonos alifáticos en posición no  $\alpha$  de anillos aromáticos.  
 $H_{ss}^*$  Fracción de hidrógenos en  $\alpha$  respecto a anillos aromáticos.  
 $H_{ss}^*$  Fracción de hidrógenos alifáticos en posición distinta a la  $\alpha$  de anillos aromáticos.

TABLA 5. Parámetros propuestos por Sadeghi y col.

| SIMBOLO      | PARAMETRO                                         | ECUACION                                                            |
|--------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| C            | N° TOTAL DE CARBONOS                              | $C\% \cdot MW/12$                                                   |
| $I_a$        | INDICE DE AROMATICIDAD                            | $(C/H-H_{ss}^*+H_{ss}^*+H_{ss}^*)/(x)$<br>$C/H$                     |
| $\alpha$     | INDICE DE SUSTITUCION                             | $(H_{ss}^*)/(x) / H_{ss}^*/x + H_{ss}^*$                            |
| $C_{ss}/C_N$ | INDICE DE CONDENSACION                            | $(H_{ss}^*)/(x + H_{ss}^*)$<br>$C/H-H_{ss}^*+H_{ss}^*+H_{ss}^*/(x)$ |
| $C_a$        | N° DE C AROMATICOS                                | $F_a \cdot C$                                                       |
| $C_N$        | N° DE C PERIFERICOS EN NUCLEOS AROMATICOS         | $(H_{ss}^*)/x + H_{ss}^* \cdot MW$                                  |
| $R_A$        | N° DE ANILIOS AROMATICOS                          | $(C_a - C_N)/2 + 1$                                                 |
| $R_T$        | N° TOTAL DE ANILIOS                               | $(C/2 - H/C - I_a)/2 + 1$                                           |
| $R_N$        | N° DE ANILIOS NAFTENICOS                          | $R_T - R_A$                                                         |
| n            | N° DE SUSTITUYENTES ALQUILO EN NUCLEOS AROMATICOS | $H_{ss}^*/x \cdot H\% \cdot MW$                                     |
| I            | N° DE C POR CADENA ALQUILICA LATERAL              | $(H_{ss}^* + H_{ss}^* + H_{ss}^*)/(H_{ss}^*)$                       |
| x            | RELACION ATOMICA EN SUSTITUYENTES ALQUILO         |                                                                     |

El parámetro  $x$  puede calcularse empleando datos de IR y de  $^1H$ -RMN. En el primer caso puede emplearse la ecuación propuesta por Yen y col. (16) y Holey (17) que hacen uso de los coeficientes de extinción a 3.380 y 2.920  $cm^{-1}$ .

TABLA 6. Parámetros propuestos por Shu-An-Qian y col.

| SÍMBOLO | PARAMETRO                                         | ECUACION                       |
|---------|---------------------------------------------------|--------------------------------|
| $I_a$   | AROMATICIDAD                                      | $(A_1 + A_2)(A_3 + A_2 + A_1)$ |
| $C_A$   | % EN PESO DE C AROMÁTICOS                         | $I_a \cdot C$                  |
| $C_1$   | % EN PESO DE C ARM. SUSTITUIDOS                   | $A_3 C / n$                    |
| $C_1'$  | % EN PESO DE C ARM. NO SUSTITUIDOS                | $12 H_A \cdot H$               |
| $C_1''$ | % EN PESO DE C ARM. NO PUENTE                     | $C_1 + C_1'$                   |
| %AS     | GRADO DE SUSTITUCIÓN DE ANILIOS AROMÁTICOS        | $C_1' / 100 C_1$               |
| $I$     | RELACION PROMEDIO EN PESO C/H EN GRUPOS ALQUILO   | $A_3 C_1 (H_A + H_B + H_7) H$  |
| $r$     | N° DE ANILIOS NAFTÉNICOS POR SUSTITUYENTE ALQUILO | $r = (n + 0,5) - 10 n I$       |
| $R_A$   | N° DE ANILIOS NAFTÉNICOS                          | $R_1 \cdot r$                  |
| $n$     | N° DE ÁTOMOS DE C POR CADENA LATERAL              | $H_A + H_B + H_7 \cdot H_A$    |
| $\#C_A$ | N° DE ÁTOMOS DE C EN ANILIO AROMÁTICO             | $C_A - M_n / 1200$             |
| $\#C_1$ | N° DE ÁTOMOS DE C NO PUENTE EN ANILIO AROMÁTICO   | $C_1 - M_n / 1200$             |
| $R_A$   | N° DE ANILIOS AROMÁTICOS                          | $(\#C_A - \#C_1) / 2 + 1$      |
| $R_1$   | N° DE SUSTITUYENTES ALQUILO                       | $(\% AS) \cdot C_1 / 100$      |

$H_A$  Fracción de H aromáticos 6,1-8,0 δ.

$H_B$  Fracción H en  $\alpha$  de anillos aromáticos, 2,0-4,0 δ.

$H_7$  Fracción de H en posición  $\beta$  de anillos aromáticos, 1,05-2,0 δ.

$H_7$  Fracción de H en posiciones distintas a  $\alpha$  y  $\beta$  de anillos aromáticos, 0,5-1,05 δ.

$A_1$  Fracción de carbonos entre 160-129 δ.

$A_2$  Fracción de carbonos entre 129-100 δ.

$A_3$  Fracción de carbonos entre 10-65 δ.

**TABLA 7.** Parámetros propuestos por Clutter y col.

| SÍMBOLO        | PARAMETRO                                        | ECUACION                                |
|----------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $n$            | N° DE C ALIFÁTICOS POR CADENA LATERAL            | $H_A + H_B + H_7 \cdot H_A$             |
| $I_c$          | RELACION EN PESO C/H DEL TOTAL DE GRUPOS ALQUILO | $C \cdot C_A / H \cdot H_A$             |
| $s$            | RELACION ATOMICA H/C EN LOS GRUPOS ALQUILO       | $12 I_c$                                |
| $C_A$          | % EN PESO DE C AROMÁTICOS                        | $C \cdot C_A$                           |
| $C_1$          | % EN PESO DE C AROMÁTICOS SUSTITUIDOS            | $C \cdot C_A / n$                       |
| $C_1''$        | % EN PESO DE C AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS         | $12 H_A \cdot H$                        |
| $C_1$          | % DE C AROMÁTICOS NO PUENTE                      | $C_1' + C_1''$                          |
| $No \cdot C_A$ | N° DE C AROMÁTICOS                               | $C_A \cdot M / 1200$                    |
| $No \cdot C_1$ | N° DE CARBONOS AROMÁTICOS NO PUENTE              | $C_1 \cdot M / 1200$                    |
| $R_A$          | N° DE ANILIOS AROMÁTICOS                         | $(No \cdot C_A - No \cdot C_1) / 2 + 1$ |
| AS             | % DE SUSTITUCIÓN DE ANILIOS AROMÁTICOS           | $100 C_1' / C_1$                        |
| $R_1$          | N° DE SUSTITUYENTES ALQUILO                      | $AS \cdot N \cdot C_1 / 100$            |
| $R_A$          | N° ANILIOS NAFTÉNICOS                            | $R_1 \cdot n + 0,5 - 6 n I_c$           |
| $No \cdot C_A$ | N° DE C ALIFÁTICOS                               | $n \cdot R_1$                           |
| $No \cdot H_A$ | N° DE H ALIFÁTICOS                               | $n \cdot n \cdot R_1$                   |

$H_A$  Fracción de hidrógenos aromáticos, 9,0-6,0 δ.

$H_B$  Fracción de hidrógenos en  $\alpha$  de anillos aromáticos, 4,0-2,0 δ.

$H_7$  Fracción de hidrógenos en  $\beta$  y  $\gamma$  de anillos aromáticos, 2,5-0,5 δ.

$H_A$  Fracción de hidrógenos alifáticos.

$C_A$  Fracción de carbonos aromáticos, 110-160 δ.

$C_A$  Fracción de carbonos alifáticos, 60-10 δ.

$M$  Peso molecular promedio en número.

$C$  % de carbono.

$H$  % de hidrógeno.

Hipótesis: la cantidad de heteroátomos (S, O, Ni) son pequeñas en las fracciones y no se tiene en cuenta para simplificar las estructuras promedio.

Nota: la señal de  $^1H$ -RMN a 1,2 δ y la de  $^{13}C$ -RMN a 26 δ corresponde a metileno de cadena lateral largo  $(CH_2)_n$ ,  $n \geq 8$ .

**TABLA 8.** Parámetros propuestos por Dickinson.



| SÍMBOLO            | PARÁMETRO                                | ECUACIÓN                            |
|--------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|
| $n$                | N° DE C POR CADENA ALQUÍLICA (LATERAL)   | $(a_2 + a_3)/a_2$                   |
| $C_{ar}$           | % EN PESO DE C AROMÁTICOS                | $(A_1 + A_2) \cdot C$               |
| $C_{sub}$          | % EN PESO DE C AROMÁTICOS SUSTITUIDOS    | $A_3 \cdot C/n$                     |
| $C_{ar}$           | % EN PESO DE C AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS | $A_2 \cdot C$                       |
| $C_Q$              | % EN PESO DE C AROMÁTICOS CUATERNARIOS   | $A_1 \cdot C$                       |
| $No \cdot C_{ar}$  | N° DE C AROMÁTICOS                       | $NoC_Q + NoC_{sub}$                 |
| $No \cdot C_{sub}$ | N° DE C SUSTITUIDOS                      | $C_{sub} \cdot M/1200$              |
| $No \cdot C_{ar}$  | N° DE C NO SUSTITUIDOS                   | $C_{ar} \cdot M/1200$               |
| $No \cdot C_Q$     | N° DE C CUATERNARIOS                     | $C_Q \cdot M/1200$                  |
| $No \cdot C_{al}$  | N° DE C ALIFÁTICOS                       | $C_{al} \cdot M/1200$               |
| $No \cdot C_{na}$  | N° DE C NAFTÉNICOS                       | $C_{na} \cdot M/1200$               |
| $No \cdot C_{sat}$ | N° DE C SATURADOS                        | $No \cdot C_{al} + No \cdot C_{na}$ |
| $R_A$              | N° DE ANILLOS AROMÁTICOS                 | $(N_C C_Q - N_C C_{sub})/2 + 1$     |
| $C_{al}$           | % EN PESO DE C ALIFÁTICOS                | $A_4 \cdot C$                       |
| $C_{na}$           | % EN PESO DE C NAFTÉNICOS                | $A_5 \cdot C$                       |

$a_1$  C: % de carbonos aromáticos.

$a_2$  C: % de carbonos alifáticos.

$a_3$  C: % de carbonos nafténicos.

$a_1$ : fracción de hidrógenos aromáticos, 9.0-6.0 δ.

$a_2$ : fracción de hidrógenos en α de anillos aromáticos, 4.0-2.0 δ.

$a_3$ : fracción de hidrógenos alquílicos en posición directa a la α de anillos aromáticos, 2.0-0.5 δ.

$A_1$ : fracción de carbonos en anillo de anillos y aromáticos sustituidos, 100-129 δ.

$A_2$ : fracción de carbonos aromáticos protonados, 129-100 δ.

$A_3$ : fracción de carbonos metílicos en cadenas unidas a anillos aromáticos, 25-50 δ.

$A_4$ : fracción de carbonos metílicos terminales, 5-25 δ.

$A_5$ : fracción de carbonos aromáticos, 5-50 ppm.

$M$ : peso molecular medio en número.

$C$ : % de carbono.

TABLA 9. Parámetros propuestos por Seshadri y col.

| SÍMBOLO        | PARÁMETRO                                                                | ECUACIÓN                                 |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| $C$            | N° TOTAL DE CARBONOS                                                     | $\%C \cdot MW/12$                        |
| $I$            | N° DE C PROMEDIO POR CADENA ALQUÍLICA LATERAL, INCLUYENDO LOS NAFTÉNICOS | $(H_a^* + H_b^* + H_c^*)/H_a^*$          |
| $C_a$          | N° DE C AROMÁTICOS                                                       | $C - C_{al}^*$                           |
| $C_s^*$        | % EN PESO DE C AROMÁTICOS SUSTITUIDOS                                    | $C\% \cdot C_{al}^*/I$                   |
| $C_f\%$        | % EN PESO DE C AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS                                 | $1/2 H_b^* \cdot H/c$                    |
| $C_f\%$        | % EN PESO DE C AROMÁTICOS NO PUENTE                                      | $C_f\% + C_s^*\%$                        |
| $C_p$          | N° DE C AROMÁTICOS NO PUENTE                                             | $C_f\% \cdot MW/12$                      |
| $C_p/C_Q$      | ÍNDICE DE CONDENSACIÓN                                                   | $C_p/C_Q$                                |
| $R_A$          | N° DE ANILLOS AROMÁTICOS                                                 | $(C_p - C_{al}^*)/2 + 1$                 |
| $AS\%$         | % DE SUSTITUCIÓN DE ANILLOS AROMÁTICOS                                   | $C_s^*\% / C_f\%$                        |
| $n$            | N° DE SUSTITUYENTES ALQUÍLO                                              | $AS\% \cdot C_p$                         |
| $C_{ar(ar)}^*$ | N° DE C AROMÁTICOS CUATERNARIOS INTERNOS                                 | $6 + C_a - 2C_p$                         |
| $C_{al}$       | N° TOTAL DE C ALIFÁTICOS                                                 | $C \cdot C_{al}^*$                       |
| $H_a^*$        | N° DE H ALIFÁTICOS                                                       | $(H_a^* + H_b^* + H_c^*) \cdot MW - H/c$ |
| $C_a$          | N° DE C NAFTÉNICOS                                                       | $A_5 \cdot C$                            |
| $C_{ar}$       | N° DE C ALIFÁTICOS EN CADENA RECTA                                       | $C_{al} - C_{ar}$                        |
| $R_{na}$       | N° DE ANILLOS NAFTÉNICOS                                                 | $n/2 + 1/2 - \delta(f_c)$                |
| $I_c$          | RELACION EN PESO C/H DEL TOTAL DE ALQUÍLO                                | $C\% C_{al}^*/H\% H_{al}^*$              |
| $R_T$          | N° TOTAL DE ANILLOS                                                      | $C/2 - H/C - C_{ar}^*/2 + 1$             |
| $R_{na}$       | N° DE ANILLOS NAFTÉNICOS                                                 | $R_T - R_A$                              |

$H_a^*$ : fracción de H aromáticos, 6.35-9.0 δ.

$H_b^*$ : fracción de H en α de anillos aromáticos, 2.0-4.0 δ.

$H_c^*$ : fracción de H en posición β de anillos aromáticos, 1.5-2.0 δ.

$H_d^*$ : fracción de H en posiciones distintas a α y β de anillos aromáticos, 0.5-1.05 δ.

$C_{al}^*$ : fracción de carbonos aromáticos, 110-160 δ.

$C_{ar}$ : fracción de carbonos alifáticos, 10-70 δ.

$A_4$ : fracción de grupos metileno interiores en cadenas rectas de sustituyentes alquilo.

$A_5$ : fracción de grupos metileno terminales en cadenas rectas de sustituyentes alquilo.

$A_5$ : fracción de carbonos nafténicos, 25-50 δ.

$C\%$ : porcentaje en peso de carbono.

$H/c$ : porcentaje en peso de hidrógeno.

$MW$ : peso molecular promedio en número.

TABLA 10. Parámetros propuestos por Shu-An-Glon y col.

## ANEXO 2

| BROWN Y LADNER            | RAMSEY Y COL.  | SPEIGHT Y COL. | SADEGHI Y COL.     | SHU-AN-QIAN Y COL. | SHU-AN-QIAN Y COL. | CLUTTER Y COL. | DICKINSON         | SESHADRI Y COL. | SHU-AN-QIAN Y COL. |
|---------------------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------|-------------------|-----------------|--------------------|
| $H_a$ 2,8-6 de $CH_2Cl_2$ | $H_a$ 2,0-4,0  | $H_a$ 1,7-3,4  | $H_a$ 1,7-3,4      | $H_a$ 2,0-4,0      | $H_a^*$ 2,0-4,0    | $H_a$ 2,0-4,0  | $H_a$ 2,0-4,0     | $a_2$ 2,0-4,0   | $H_a^*$ 2,0-4,0    |
| $H_b$ 3,8-6 de $CH_2Cl_2$ | $H_b$ 1,05-2,0 | $H_b$ 1,4-2,2  | $H_b$ 1,4-2,2      | $H_b$ 1,05-2,0     | $H_b^*$ 1,05-2,0   | $H_b$ 2,0-1,05 | $H_{b+y}$ 0,5-2,0 | $a_3$ 0,5-2,0   | $H_b^*$ 1,05-2,0   |
|                           | $H_y$ 0,5-1,05 | $H_y$ 0,9-1,8  | $H_y$ 0,9-1,8      | $H_y$ 0,5-1,05     | $H_y^*$ 0,5-1,05   | $H_y$ 1,05-0,5 |                   |                 | $H_y^*$ 0,5-1,05   |
|                           |                | $H_m$ 0,5-1,4  | $H_{m(m)}$ 0,5-1,4 |                    |                    |                |                   |                 |                    |
| $H_c$ 2,0-8 de $CH_2Cl_2$ | $H_c$ 6,4-8,3  | $H_c$ 6,3-8,5  | $H_c$ 6,3-8,5      | $H_c$ 6,10-8,0     | $H_c^*$ 6,35-9,0   | $H_c$ 6,1-8,0  | $H_{c2}$ 6,0-9,0  | $a_1$ 6,0-9,0   | $H_c^*$ 6,35-9,0   |
|                           |                |                |                    |                    |                    | $A_1$ 129-160  | $C_{A1}$ 110-160  | $A_1$ 129-160   | $C_{c2}^*$ 110-160 |
|                           |                |                |                    |                    |                    | $A_2$ 100-129  |                   | $A_2$ 100-129   |                    |
|                           |                |                |                    |                    |                    | $A_3$ 10-68    | $C_{A1}$ 10-60    | $A_{23}$ 25-50  | $A_{33}$ 25-50     |
|                           |                |                |                    |                    |                    |                |                   | $A_{23}$ 5-25   |                    |
|                           |                |                |                    |                    |                    |                |                   | $A_3$ 5-90      | $C_{c2}^*$ 10-70   |

Cuadro resumen de las zonas en las que cada autor/es propone integrar los espectros de  $^1H$ -RMN y  $^{13}C$ -RMN.



| PARAMETROS                                                  | BROWN Y LADNER | RAMSEY Y COL.     | SPEIGHT Y COL.                                   | CLUTTER Y COL.  | SADEGHI Y COL.                   | SHU-AN-GIAN Y COL. | CLUTTER Y COL.  | DICKINSON         | SESHADRI Y COL.   | SHU-AN-GIAN Y COL. |
|-------------------------------------------------------------|----------------|-------------------|--------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------|--------------------|-----------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| N° DE H ALFATICOS                                           |                |                   |                                                  |                 |                                  |                    |                 | NoH <sub>al</sub> |                   | H <sub>al</sub>    |
| % EN PESO DE C ALQUILICOS                                   |                |                   |                                                  |                 |                                  |                    |                 |                   | C <sub>al</sub>   |                    |
| N° DE C ALQUILICOS DE CADENA RECTA                          |                |                   |                                                  |                 |                                  |                    |                 |                   | NoC <sub>al</sub> | C <sub>al</sub>    |
| N° TOTAL DE C SATURADOS                                     |                |                   | C <sub>s</sub>                                   | C <sub>s</sub>  | C <sub>s</sub>                   |                    |                 | NoC <sub>al</sub> | NoC <sub>al</sub> | C <sub>al</sub>    |
| N° TOTAL DE GRUPOS METILO                                   |                |                   |                                                  |                 | C <sub>Me</sub>                  |                    |                 |                   |                   |                    |
| N° DE GRUPOS METILO EN POSICION NO α NI β A ANILIOS ARM.    |                |                   |                                                  |                 | C <sub>Me</sub>                  |                    |                 |                   |                   |                    |
| N° DE C PARAFINICOS TOTALES EN POSICION NO α A ANILIOS ARM. |                |                   | C <sub>p</sub>                                   |                 |                                  |                    |                 |                   |                   |                    |
| N° DE C METILICOS EN POSICION NO α A ANILIOS AROMATICOS     |                |                   | C <sub>m</sub>                                   |                 |                                  |                    |                 |                   |                   |                    |
| N° DE C METILICOS EN POSICION NO α A ANILIOS AROMATICOS     |                |                   | C <sub>m</sub>                                   |                 |                                  |                    |                 |                   |                   |                    |
| GRADO O INDICE DE RAMIFICACION DE LA PARTE SAT.             |                | B.I.              | IC <sub>5</sub> M <sub>al</sub> /C <sub>al</sub> | B.I.            |                                  |                    |                 | B.I.              |                   |                    |
| RELACION GRP Me NO α NI β AL TOTAL DE GRP Me                |                |                   |                                                  |                 | C <sub>Me</sub> /C <sub>Me</sub> |                    |                 |                   |                   |                    |
| RELACION ATOMICA H/C EN C ALFATICOS EN α A ANILIOS ARM.     | x              | x                 |                                                  |                 | x=2                              | x                  |                 | x                 |                   |                    |
| RELACION ATOMICA H/C EN C ALFATICOS NO α A ANILIOS ARM.     | y              | y                 |                                                  |                 | y=2                              | x                  |                 | x                 |                   |                    |
| RELACION EN PESO CH DEL TOTAL DE GRP ALQUEO                 |                |                   |                                                  | f               |                                  |                    | f               | f <sub>c</sub>    |                   | f <sub>c</sub>     |
| % EN PESO DE C NAFT.                                        |                | % C <sub>na</sub> |                                                  |                 |                                  |                    |                 |                   | C <sub>na</sub>   |                    |
| % EN C NAFTENICOS                                           |                |                   |                                                  |                 |                                  |                    |                 |                   | NC                |                    |
| N° TOTAL DE C NAFT.                                         |                |                   | C <sub>n</sub>                                   |                 | C <sub>na</sub>                  |                    |                 |                   | NoC <sub>na</sub> | C <sub>na</sub>    |
| N° TOTAL DE H NAFT.                                         |                |                   | H <sub>n</sub>                                   |                 | H <sub>na</sub>                  |                    |                 |                   |                   |                    |
| N° TOTAL DE ANILIOS                                         |                |                   |                                                  |                 |                                  | B <sub>t</sub>     |                 |                   |                   |                    |
| N° TOTAL DE ANILIOS NAFT.                                   |                |                   |                                                  | R <sub>na</sub> |                                  | R <sub>na</sub>    | R <sub>na</sub> | R <sub>na</sub>   |                   | R <sub>na</sub>    |
| N° ANILIOS NAFT. POR SUSTITUYENTE ALQ.                      |                |                   |                                                  | r               |                                  |                    | r               |                   |                   |                    |
| RELACION ATOMICA H/C EN C NAFTENICOS                        |                |                   |                                                  |                 | H <sub>na</sub> /C <sub>na</sub> |                    |                 |                   |                   |                    |

Cuadro resumen de parámetros propuestos por los diversos autores para estudio de la estructura nafténico-saturada.

| PARAMETROS                                                            | BROWN Y LADNER          | RAMSEY Y COL.           | SPEIGHT Y COL.  | CLUTTER Y COL. | SADEGHI Y COL.  | SHU-AN-QIAN Y COL. | CLUTTER Y COL. | DICKINSON  | SESHADRI Y COL. | SHU-AN-QIAN Y COL. |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------|------------|-----------------|--------------------|
| AROMATICIDAD                                                          | $f_a$                   | $f_a$                   |                 | $f_a$          | $f_a$           | $f_a$              | $f_a$          | $C_{ar}^*$ | $arC$           | $C_{ar}^*$         |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS                                             |                         |                         |                 | $C_A$          |                 |                    | $C_A$          | $C_A$      | $C_{ar}$        | $C_A\%$            |
| N° DE C AROMÁTICOS                                                    |                         |                         | $C_o$           | $\#C_A$        | $C_A$           | $C_o$              | $\#C_A$        | $N_o C_A$  | $NoC_{ar}$      | $C_o$              |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS SUSTITUIDOS                                 |                         |                         |                 |                |                 |                    | $C_i^*$        | $C_i^*$    | $C_{sub}$       | $C_i^*\%$          |
| N° TOTAL DE C EN O A ANILLOS AROMÁTICOS                               |                         |                         | $C_{ar}$        |                | $C_{ar}$        |                    |                |            |                 |                    |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS                              |                         |                         |                 |                |                 |                    | $Q^*$          | $Q^*$      | $C_{ar}$        | $Q^*\%$            |
| N° DE C ARM. NO SUSTITUIDOS                                           |                         |                         |                 |                |                 |                    |                |            | $NoC_{ar}$      |                    |
| % EN PESO DE C ARM. NO PUENTE                                         |                         |                         |                 | $C_i$          |                 |                    | $C_i$          | $C_i$      |                 | $C_i\%$            |
| * N° DE C PERIFÉRICOS EN ANILLOS AROMÁTICOS CONDENSADOS               |                         |                         | $C_o$           | $\#C_i$        | $H$             | $C_o$              | $\#C_i$        | $NoC_i$    |                 | $C_o$              |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS CUATERNARIOS                                |                         |                         |                 |                |                 |                    |                |            | $C_Q$           |                    |
| N° DE C AROMÁTICOS CUATERNARIOS                                       |                         |                         |                 |                |                 |                    |                |            | $NoC_Q$         |                    |
| GRADO O % DE SUST. DE ANILLOS AROMÁTICOS                              | $\alpha$                | $\alpha$                | $C_{ar}/C_o$    | %AS            | $C_{ar}/H_i$    | $\alpha$           | %AS            | AS         |                 | AS%                |
| N° DE SUST. ALQUIL O N° C AROMÁTICOS SUSTITUIDOS                      |                         |                         |                 | $R_A$          |                 | $\alpha$           | $R_A$          | $R_A$      | $NoC_{sub}$     | $\alpha$           |
| N° DE C POR CADENA LATERAL                                            |                         |                         | $C_{ar}/C_{ar}$ | $\alpha$       | $C_{ar}/C_{ar}$ | $I$                | $\alpha$       | $\alpha$   | $\alpha$        | $I$                |
| RELACIÓN ATÓMICA H/C EN ANILLOS ARM. «HIPOTÉTICAMENTE» NO SUSTITUIDOS | $\frac{H_{ar}}{C_{ar}}$ | $\frac{H_{ar}}{C_{ar}}$ |                 | $H/C_A$        |                 |                    |                |            |                 |                    |
| ÍNDICE DE CONDENSACIÓN                                                |                         |                         | $C_{ar}/C_o$    | $C_{ar}/C_o$   |                 | $C_{ar}/C_o$       |                |            |                 | $C_{ar}/C_o$       |
| N° DE C AROMÁTICOS CUATERNARIOS INTERNOS                              |                         |                         |                 |                |                 |                    |                | $Y$        |                 | $C_{ar, ar, ar}$   |
| N° DE ANILLOS AROMÁTICOS                                              |                         |                         | $R_o$           | $R_A$          |                 | $R_A$              | $R_A$          | $R_A$      | $R_A$           | $R_A$              |
| N° ANILLOS AROMÁTICOS CONDENSADOS                                     |                         | $E$                     |                 |                |                 |                    |                |            |                 |                    |

\* En los trabajos de Dickinson y Shu-An-Qian y col., este parámetro recibe el nombre de «Número de carbonos aromáticos no puente».

Cuadro resumen de parámetros propuestos por los diversos autores para estudio de la estructura aromática.