

Stationary phase evaluation in SARA separation of two crudes oils from Barinas sub-basin, Venezuela

B. Leal^{1*}, M. Freitas², E. Bracho^{1,3}, M. Martínez¹, L. López¹

¹Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas 1040, Venezuela. *bleal3@gmail.com

²Laboratorio de Biotecnología de Petróleo, Fundación Instituto de estudios Avanzados Idea. Caracas 1015-A, Venezuela.

³PDVSA Occidente, Estudios Integrados Lagomar, Centro Tecnológico Tamare. Tía Juana 4017, Venezuela.

Abstract

An evaluation was made of several stationary phases in a SARA separation of two oils from Barinas sub-basin. The SARA analytical device used was on column liquid-solid chromatography. Different proportions and packing of silica and alumina were used as stationary phases. Variations in the saturated and aromatic hydrocarbons relationships were obtained when the proportions of silica and alumina stationary phases were modified, while the resins concentration didn't show any variation. After the analysis of saturate biomarkers and aromatic markers, it was revealed that only the monoaromatic steroids presented differences when the stationary phase was changed.

Keywords: SARA, Stationary phase, oil, liquid chromatography, biomarker.

Evaluación de la fase estacionaria en la separación SARA de dos crudos pertenecientes a la subcuenca de Barinas, Venezuela

Resumen

Se realizó una evaluación de varias fases estacionarias en la separación SARA de dos crudos de la cuenca de Barinas. La modalidad SARA utilizada fue cromatografía líquida en columna. Como fases estacionarias se utilizaron gel de sílice y alúmina, variando las proporciones y el empaqueo de las mismas. Se encontró una diferencia en la proporción de hidrocarburos saturados y aromáticos obtenidos al variar la fase estacionaria, mientras que la concentración de resinas no presentó variación. Luego de analizar los biomarcadores saturados y marcadores aromáticos, los únicos que mostraron diferencias al variar la fase estacionaria fueron los esteroides monoaromáticos.

Palabras clave: SARA, fase estacionaria, crudo, cromatografía líquida, biomarcadores.

Introducción

La separación de crudos en sus fracciones saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) es un paso esencial en los estudios geoquímicos y químicos del petróleo debido a su compleja composición y a las bajas proporciones

en que se encuentran los biomarcadores utilizados en geoquímica de petróleo [1]. Por estos motivos el método SARA es de uso común en los laboratorios de geoquímica del petróleo [2].

Existe una gran variedad de modalidades del método de separación SARA [2-6]. Entre los

diferentes métodos de separación SARA las técnicas más utilizadas son: HPLC, TLC/FID y cromatografía líquida en columna. Todas estas metodologías permiten variar la fase estacionaria y los solventes utilizados como fase móvil, resultando así en un amplio abanico de modalidades para el método SARA.

Fan y Buckley [7] determinaron que el fraccionamiento SARA es dependiente de la metodología utilizada. Las variaciones en el método SARA pueden ocasionar presencia de ciertos compuestos en una u otra fracción, Jiang *et al.* [8] encontraron que la alúmina no separa correctamente los hidrocarburos monoaromáticos con cadenas alquílicas, ya que estos compuestos eluyen dentro de la fracción de los saturados y no como se esperaría en la fracción aromática, esto es debido a que la sección alifática presente en estos compuestos (monoaromáticos alquilados) le imprime características químicas (polaridad, estereoquímica, y naturaleza de las fuerzas intermoleculares presentes) similares a los saturados.

La separación SARA en la modalidad de cromatografía líquida en columna se realiza en varias etapas, donde la cromatografía líquida está precedida por una precipitación de los asfaltenos para después aplicar la cromatografía a los maltenos. La separación entre hidrocarburos saturados y aromáticos es monitoreada mediante luz ultravioleta debido a la fluorescencia presentada por los hidrocarburos aromáticos al ser expuestos a este tipo de luz (U.V.). Las resinas poseen anillos aromáticos y se distinguen de los hidrocarburos aromáticos por su alto contenido en heteroátomos, su color más oscuro y su mayor polaridad.

El rendimiento de cada una de las fracciones dependerá de su respectivo tiempo de retención, que dependerá a su vez del adsorbente elegido y del poder de elución de los disolventes. Sin entrar en el detalle del método cromatográfico, se puede realizar una separación SAR (por eliminación previa de los asfaltenos) mediante una serie de arreglos de la fase estacionaria. El objetivo de la presente investigación es evaluar la capacidad de separación que presentan los distintos arreglos de la fase estacionaria propuestos, donde se alterna el uso del gel de sílice, el de la alúmina y combinaciones entre éstas. Para los análisis se

utilizarán dos crudos pertenecientes a la subcuenca de Barinas [9].

Parte experimental

Origen de las muestras y preparación

Las muestras a ser analizadas pertenecen a la subcuenca de Barinas, una proviene del campo Silvestre (SSW-42) con gravedad °API promedio de 20 y la segunda del campo La Victoria (LVT-1), cuyo crudo posee 33 °API. Todas las separaciones y ensayos se efectuaron por duplicado. En ambas muestras se añadió benceno en una proporción 1:1 en volumen, a fin de remover agua y sedimentos por decantación. Posteriormente, se dejó evaporar el benceno a temperatura ambiente, hasta alcanzar el volumen original de crudo. Los asfaltenos fueron removidos por precipitación, mediante la adición de n-heptano en una proporción 40:1 v/v n-heptano/crudo. La mezcla resultante fue sometida a ultrasonido por 45 min., dejada en reposo en frío por 1 hora y posteriormente centrifugada por 15 min a 1500 rpm para así extraer los maltenos con una pipeta Pasteur.

La muestra disuelta en el mínimo volumen de diclorometano se trasvasó a un beaker de 30 mL y se agregó una pequeña cantidad de fase estacionaria con la finalidad de obtener una "pasta" sólida, constituida por fase estacionaria, en la que se encuentra la muestra adsorbida. Luego de evaporado el solvente a temperatura ambiente, este "tapón de muestra" fue colocado en el tope de la columna.

Separación de los maltenos en las fracciones saturadas, aromáticas y resinas

La fracción de maltenos obtenidas se sometió a separación haciendo uso de una columna cromatográfica de las siguientes dimensiones: 30 cm de largo y 1 cm de diámetro, la fase estacionaria de la referida columna se empaco en 6 arreglos diferentes los cuales se describen a continuación: 1) Arreglo de 15 cm de alúmina, 2) Arreglo de 15 cm de gel de sílice, 3) Arreglo de 7,5 cm de alúmina (arriba), seguido de 7,5 cm de gel de sílice (abajo), 4) Arreglo de 7,5 cm de gel de sílice (arriba), seguido de 7,5 cm de alúmina (abajo),

5) Arreglo de 15 cm de una mezcla 1:1 alúmina/gel de sílice y 6) Arreglo de 15 cm de una mezcla 3:1 alúmina/gel de sílice.

Los arreglos indicados fueron seleccionados atendiendo a pruebas previas. El gel de sílice utilizado fue gel de sílice 60 (70-230 mesh ASTM) marca Merck, mientras que la alúmina fue óxido de aluminio S (70-290 mesh ASTM) marca Riedel-de Haen Ag Séles-Hannover. Ambos compuestos fueron previamente activados térmicamente a 150 °C por 5 días, y se empaquetaron en las columnas con los arreglos respectivos haciendo uso de una pipeta Pasteur. La cantidad aproximada de fase estacionaria utilizada en todos los arreglos fue de 14 g. Los solventes a eluir en la columna fueron los siguientes: n-hexano para eluir los saturados, tolueno para los aromáticos y una mezcla tolueno/metanol (70:30) para eluir las resinas.

La escogencia de los solventes y las mezclas indicadas responde a las metodologías de rutina empleadas en los laboratorios de Geoquímica Orgánica para la separación SAR. Todas las fracciones recolectadas fueron rotoevaporadas para separarlas de los solventes utilizados, y así obtener el extracto o fracción libre de solvente.

Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

El análisis de las fracciones saturadas y aromáticas se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent Technology 6890 N el cual está acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technology 5975. Se usaron columnas capilares de sílice fundido DB-1 y DB-5 (60,0 m × 250 μm) para el análisis de saturados y aromáticos respectivamente; se usó He como gas de arrastre. Las condiciones de cromatografía para los saturados fueron: temperatura inicial de 80 °C por 4 min, luego una tasa de calentamiento de 4 °C/min hasta alcanzar 280 °C; isotérmico a esta temperatura por 4 min; y por último incremento de 1 °C/min hasta 310 °C, para mantener esta T por 20 min. Las condiciones cromatográficas para los aromáticos fueron: temperatura inicial 50 °C por 1 minuto; calentamiento a 3 °C/min hasta los 310 °C, para mantener esta temperatura por 5 minutos. Todas las separaciones se efectuaron por duplicado.

Resultados

Observaciones cualitativas

Del paso de la muestra a través de la columna

1. En todos los arreglos ensayados, la fracción saturada obtenida fue totalmente incolora. Las fracciones aromáticas presentaron coloración amarillo claro, en tanto que las resinas mostraron coloración marrón claro.

2. Para los empaques homogéneos 1 (alúmina) y 2 (sílice) el flujo de la muestra y solventes es uniforme, puesto que estos fluidos consiguen a su paso interferencias regulares debido a la naturaleza del arreglo de las partículas de la alúmina y a la estructura de gel que tiene el sílice.

3. Para los arreglos 3 y 4 (arreglos con las dos fases estacionarias sin mezclarse) se manifiestan diferencias marcadas en la fase de transición de un compuesto a otro, el tránsito de los fluidos a través de las columnas fue más acelerado en el arreglo sílice arriba y alúmina abajo que en el alúmina arriba y sílice abajo, presentando mayor lentitud en el paso por el empaque conformado por la alúmina.

4. Para los arreglos 5 y 6 (ambas fases estacionarias mezcladas antes de activarlas) el flujo de los solventes y la muestra fue aún más acelerado que en los ensayos anteriores. Este resultado es ocasionado por la compactación desigual de los componentes de la mezcla. Cuando el gel de sílice y la alúmina estaban conformadas por empaques no mezclados ya sea en su etapa homogénea (1 y 2) o combinada (3 y 4) la compactación fue mucho más eficiente, mientras que los arreglos mixtos consistieron en una mezcla de ambos compuestos, lo que dificultó la compactación del empaque que conformó la fase estacionaria permitiendo la percolación de los fluidos a través de la columna y generando mayores riesgos de pérdidas potenciales de la muestra por confinamiento en los intersticios del empaque. Los arreglos mixtos tienden a formar grumos en forma de hojuelas, las cuales debido a su gran tamaño complicaban la compactación y por lo tanto disminuye la eficiencia de separación.

De la fluorescencia de los compuestos aromáticos

1. En los arreglos homogéneos la fluorescencia de los compuestos aromáticos se manifestaba con claridad el tránsito de estos a través del empaque compuesto con alúmina, mientras que en el conformado por gel de sílice el efecto óptico de la fluorescencia a través del medio traslúcido del sílice impedía determinar con claridad el umbral de la fracción aromática en comparación con el empaque de alúmina.

2. En los arreglos combinados se manifestó la fluorescencia con mayor intensidad en la fase de transición de una fase estacionaria a otra. Este fenómeno disminuyó cuando el cambio era de gel de sílice a la fase de alúmina y se intensificó en el paso contrario, del empaque de alúmina al de sílice.

3. En los arreglos mixtos la fluorescencia de los compuestos aromáticos reveló la existencia de pequeñas cavidades en la superficie exterior del empaque, lo que comprueba la dificultad de lograr una buena compactación de la fase estacionaria constituida por esta mezcla.

Observaciones cuantitativas

Las Tablas 1 y 2 muestran los porcentajes de cada fracción obtenidos para los diferentes arreglos evaluados.

Discusión de resultados

Fundamentados en el contenido de las referidas tablas se puede inferir lo siguiente:

Tabla 1
Concentración (% m/m) de cada fracción para el crudo SSW-42 con todos los arreglos

Crudo SSW-42	Arreglo	Saturados (% ± 3)*	Aromáticos (% ± 3)	Resinas (% ± 3)	Total (% ± 5)
Alúmina	1	65	19	23	107
Sílice	2	48	27	21	97
Alúmina (parte superior) y sílice (parte inferior)	3	37	36	17	90
Sílice (parte superior) y alúmina (parte inferior)	4	41	34	15	90
Mezcla alúmina:sílice (1:1)	5	44	18	26	89
Mezcla alúmina:sílice (3:1)	6	45	26	22	94

* Desviación estándar.

Tabla 2
Concentración (% m/m) de cada fracción para el crudo LVT-1 con todos los arreglos

Crudo LVT-1	Arreglo	Saturados (% ± 3)*	Aromáticos (% ± 3)	Resinas (% ± 3)	Total (% ± 5)
Alúmina	1	55	15	15	85
Sílice	2	38	25	16	79
Alúmina (parte superior) y sílice (parte inferior)	3	26	21	24	71
Sílice (parte superior) y alúmina (parte inferior)	4	28	18	8	54
Mezcla alúmina:sílice (1:1)	5	4	29	8	41
Mezcla alúmina:sílice (3:1)	6	21	8	9	38

* Desviación estándar.

1.- Entre las fases estacionarias homogéneas, la empacada con sólo gel de sílice reportó una mayor separación de las fracciones aromáticas que el arreglo empacado con sólo alúmina, tal y como se evidencia en las Tablas 1 y 2; este comportamiento fue el mismo para ambas muestras. Este resultado permite proponer que la alúmina separa en forma más eficiente a los saturados de los aromáticos; una menor resolución con sílice permite que parte de los saturados aparezcan en la fracción aromática.

2.- Los arreglos combinados 3 y 4 presentaron pocas variaciones entre los valores reportados para cada fracción de los maltenos estudiados, excepto para la fracción de resinas del malteno LVT-1 eluida a través del empaque gel de sílice/alúmina (arreglo 4), divergencia que se puede atribuir a una imprecisión experimental.

3.- Los arreglos homogéneos 1 y 2 así como los arreglos combinados 3 y 4 presentaron una mayor facilidad para ser empacados de manera compacta que los arreglos mixtos 5 y 6, lo que generó que estos últimos presentaran en sus columnas empacadas pequeñas discontinuidades que afectarían la separación efectiva de las fracciones constituyentes de los maltenos sometidos a estudio haciéndolos menos eficientes, lo que fundamenta la divergencia entre las cuantificaciones de las fracciones reportadas en las Tablas 1 y 2.

4.- En los empaques combinados 3 y 4, así como en los empaques mixtos 5 y 6 (solo para el crudo SSW-42), los resultados mantienen la tendencia que reportó el ensayo con el empaque homogéneo de sólo sílice (arreglo 2). Este resultado permite inferir que el sílice es determinante en la relación obtenida entre saturados y aromáticos, ya que retiene una fracción de compuestos aromáticos que no han podido ser retenida por la alúmina.

5.- Los porcentajes de recuperación en los arreglos 4, 5 y 6 del crudo LVT-1 una vez efectuadas las separaciones SARA fue menor que para los restantes arreglos (Tabla 2). Este resultado no es fácil de interpretar, ya que teóricamente, los empaques alternados o mezclados no deberían incidir en variaciones sobre la capacidad de retención de las resinas polares, que son las responsables de las pérdidas de muestra en cada caso. Es probable que una coincidencia de facto-

res estén presentes en este resultado: evaporación más extensiva de hidrocarburos livianos (este crudo es muy liviano, gravedad API de 33°) o retención aumentada de resinas muy polares en los arreglos mixtos. Este último factor podría ser debido a la compactación poco eficiente que se encontró para los arreglos mixtos, lo cual produce pequeños espacios donde parte de la muestra se puede alojar y en consecuencia impedir una elución adecuada.

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CGEM)

Con el fin de determinar si existen diferencias en los compuestos obtenidos para cada fracción, se realizó un análisis de CGEM a las fracciones de saturados y aromáticos de los arreglos 1 y 2. En la Figura 1 se observan las relaciones normalizadas (m/z 113) para los *n*-alcanos C_{15} a C_{24} en la fracción de saturados de ambos crudos, con los arreglos 1 y 2 (solo alúmina y sólo sílice). De estos gráficos se infiere que el uso de los arreglos 1 y 2 es indistinto, si lo que se desea es determinar la forma que genera los fragmentogramas, ya que los generados por ambos crudos son prácticamente idénticos (Figura 1).

En la Tabla 3 se encuentran reportados los porcentajes de las áreas de los metilfenantrenos, metildibenzotiofenos y esteroides triaromáticos (de los fragmentogramas de los iones con m/z 192, 198 y 231 respectivamente) de la fracción aromática de los crudos LVT-1 y SSW-42 con los arreglos 1 y 2; por su parte, la Tabla 4 presenta los valores calculados para un conjunto de relaciones e índices utilizados en Geoquímica Orgánica con propósitos interpretativos, para ambos crudos, con los arreglos ensayados. Los porcentajes de las áreas entre estos arreglos son muy similares para ambos crudos, esto indica que el uso de una u otra fase estacionaria no genera diferencia entre las concentraciones relativas de cada compuesto. Este resultado está indicando que para un análisis de geoquímica orgánica es indistinto el uso de la fase estacionaria, ya que los análisis geoquímicos se basan en las relaciones entre compuestos y como se observa en la Tabla 3, éstas no presentan variaciones significativas.

Los únicos compuestos que mostraron diferencia entre los arreglos 1 y 2 fueron los esteroi-

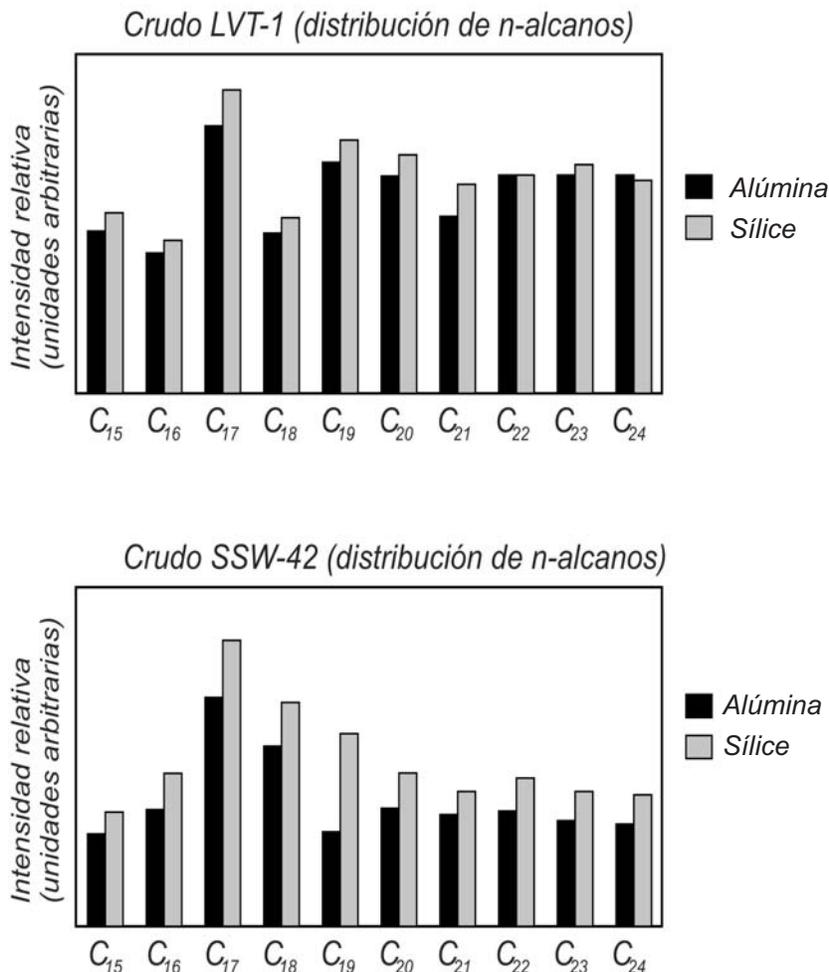


Figura 1. Intensidad relativa (unidades arbitrarias) de algunos de los n-alcanos presentes en la fracción saturada de los crudos LVT-1 y SSW-42 con los arreglos 1 (alúmina) y 2 (sílica gel).

des monoaromáticos. Los fragmentogramas del ión m/z 253 de la fracción aromática del crudo LVT-1 (Figura 2) evidencian cómo para el arreglo 2 (sílica gel) se detectan y determinan los esteroides monoaromáticos mientras que con el arreglo 1 (alúmina) estos compuestos no son detectados satisfactoriamente. Lo contrario ocurre con el fragmentograma del mismo ión (m/z 253) pero realizado a la fracción saturada (Figura 3), esto indica que con el arreglo 2 (sílica gel) del crudo LVT-1 los esteroides monoaromáticos son separados en la fracción aromática mientras que con el arreglo 1 (alúmina) son eluidos en la fracción saturada. Este resultado indica que la alúmina no logra resolver apropiadamente esta familia de compuestos, que debieron ser eluidos en la fracción aromática [8].

Los esteroides monoaromáticos son usados en geoquímica orgánica principalmente como indicadores de madurez, aunque también pueden indicar ambientes de sedimentación. Debido a su alta resistencia a la biodegradación estos compuestos son especialmente útiles en crudos altamente biodegradados [1]. Una ineficiente separación SARA, como es el caso del arreglo 1 (alúmina) en esta investigación impediría el uso de estos importantes marcadores aromáticos, limitando así el análisis geoquímico que se le pudiera realizar a un crudo. Para el crudo SSW-42 los esteroides monoaromáticos son separados en la fracción saturada con los dos arreglos (1 y 2) (Figura 4). Este resultado permite establecer que posiblemente las características intrínsecas del crudo son de-

Tabla 3
Relación de las áreas (%) de los metilfenantrenos, metildibenzotiofenos y esteroides triaromáticos (iones m/z 192, 198 y 231) de la fracción aromática de los crudos LVT-1 y SSW-42 con los arreglos 1 y 2.

Tipo de compuesto	Compuesto	LVT-1		SSW-42	
		Alúmina	Gel de sílice	Alúmina	Gel de sílice
% de Metilfenantrenos (Ion m/z 192)	3-MF	23	23	19	20
	2-MF	29	28	21	22
	9-MF	27	28	34	33
	1-MF	21	21	26	25
	Total	100	100	100	100
Tipo de compuesto	Compuesto	LVT-1		SSW-42	
		Alúmina	Gel de sílice	Alúmina	Gel de sílice
% de Metildibenzotiofenos (Ion m/z 198)	4-MDB	53	64	42	49
	3/2-MDB	33	25	28	30
	1-MDB	14	11	30	23
	Total	100	100	100	100
Tipo de compuesto	Compuesto	LVT-1		SSW-42	
		Alúmina	Gel de sílice	Alúmina	Gel de sílice
% de Triaromáticos (Ion m/z 231)	TA C20	7	7	9	9
	TA C21	6	6	9	9
	TA C26(20S)	9	9	4	4
	TA C26(20)R+C27(20S)	30	30	26	28
	TA C28(20S)	15	15	15	15
	TA C27(20R)	16	17	19	18
	TA C28(20R)	17	16	18	17
	Total	100	100	100	100

Tabla 4
Análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos de los crudos LVT-1 y SSW-42

Crudo	Arre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
LVT-1	1	0,18	0,46	2,66	0,77	0,59	0,51	0,19	0,47	0,07	0,74	0,96	0,69	1,21	1,05	0,14
LVT-1	2	0,18	0,45	2,77	0,82	0,76	0,50	0,19	0,51	0,08	0,93	0,95	0,68	1,25	1,03	0,14
SSW-42	1	0,46	0,56	1,76	0,95	0,59	0,50	0,28	0,42	0,11	0,90	0,96	0,48	0,63	0,73	0,18
SSW-42	2	0,48	0,54	1,97	0,95	0,60	0,49	0,26	0,43	0,10	0,88	0,98	0,47	0,63	0,68	0,19

Nota: Arre. Arreglo, 1. (20S/20S+20R)C29esterano, 2. ($\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$)C29esterano, 3. (C27/C29)esterano, 4. (C24/C23)tríclicos, 5. (22S/22S+22R)C32hopano, 6. (C29/C30)hopanos, 7.(C31R/C30)hopanos, 8. Ts/Ts+Tm, 9. (C35/(C31-C35))hopanos, 10. (C35S/C34S)hopanos. 11. Pristano/Fitano, 12. Pristano/C17, 13. Fitano/C18, 14. MPI-1, 15. TA(I)/TA(I+II).

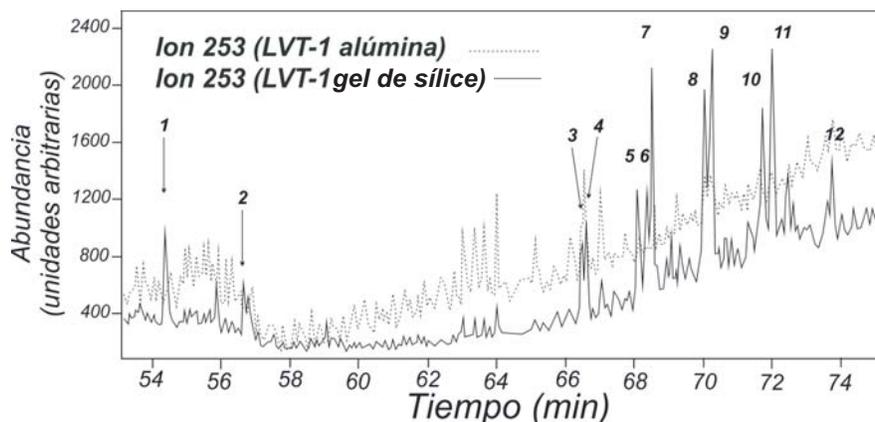


Figura 2. Fragmentogramas del ion 253 (monoaromáticos) de la fracción aromática del crudo LVT-1 con los arreglos 1 y 2. Picos: 1. MA C21, 2. MA C22, 3. MA C27diasterano, 4. MA 5 β C27(20S), 5. MA 5 β C27(20R) + C27diasterano, 6. MA 5 α C27(20S), 7. MA 5 β C28(20S) + C28diasterano, 8. MA 5 α C27(20R), 9. MA 5 α C28(20S) + 5 β C29(20S) + C28disterano, 10. MA 5 α C29(20S), 11. MA 5 α C28(20R) + 5 β C29(20R) + C29diasterano, 12. MA 5 α C29(20R).

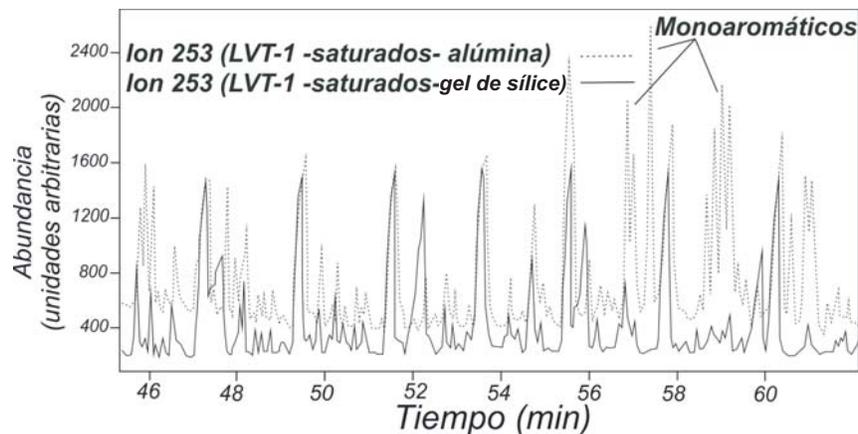


Figura 3. Fragmentogramas del ion 253 (monoaromáticos) de la fracción saturados del crudo LVT-1 con los arreglos 1 y 2.

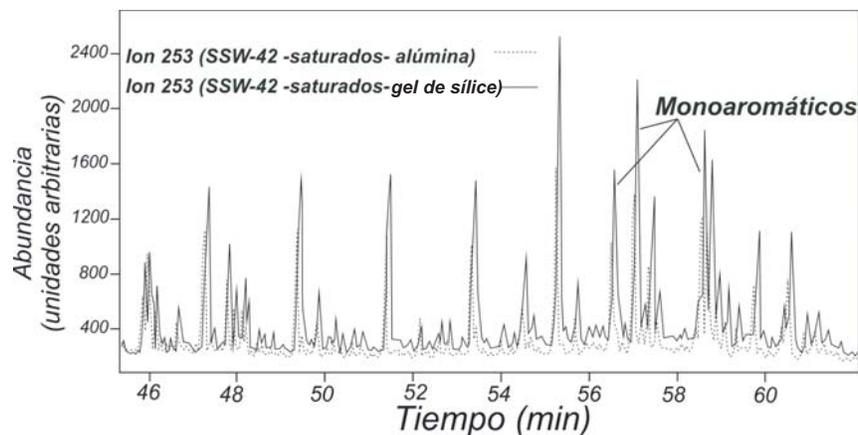


Figura 4. Fragmentogramas del ion 253 (monoaromáticos) de la fracción saturados del crudo SSW-42 con los arreglos 1 y 2.

terminantes en el grado de separación de estos componentes.

Conclusiones

La proporción de la fracción aromática que se obtiene en una separación SARA es mayor si la fase estacionaria utilizada es sílice, en comparación con la alúmina. Lo contrario ocurre con la fracción saturada, la cual aumenta cuando la fase estacionaria utilizada es alúmina. Esto indica que existen ciertos compuestos aromáticos que son retenidos por el sílice al eluir los saturados, mientras que la alúmina no los retiene. En contraste, la proporción de la fracción de resina obtenida no es afectada por el tipo de fase estacionaria.

La proporción de saturados y aromáticos obtenida de los arreglos mixtos (sílice y alúmina) es muy similar a la obtenida del arreglo con sólo sílice, lo que lleva a concluir que el sílice es la fase estacionaria determinante en esta separación. Este resultado puede ser debido a que la presencia del sílice permite retener compuestos aromáticos que no son retenidos en el arreglo que contiene únicamente alúmina.

Los índices geoquímicos obtenidos de los biomarcadores y los marcadores aromáticos no se ven afectados por el cambio en la fase estacionaria.

El gel de sílice tiene la capacidad de retener los compuestos tipo esteroides monoaromáticos en la fracción aromática.

Agradecimientos

Al laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra de la U.C.V. y a los profesores Katya Reategui, Carlos Barrios y Patricia Lugo por su invaluable ayuda.

Referencias bibliográficas

1. Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M.: "The Biomarker Guide Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human

History", Cambridge University Press, U.K., 2005.

2. Bastow, T., van Aarssen, B. and Lang, D.: "Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum". *Organic Geochemistry*, Vol. 38, N° 8 (2007) 1235-1250.
3. ASTM D 2007: "Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils by Clay-Gel Adsorption Chromatography Method", 1993.
4. Sawatzky, H., George, A. E., Smiley, G. T. and Montgomery, D. S.: "Hydrocarbon-type separation of heavy petroleum fractions". *Fuel*, Vol. 55, N° 1 (1976) 16-20.
5. Wallace, D., Henry, D., Pongar, K. and Zimmerman, D.: "Evaluation of some open column chromatographic methods for separation of bitumen components". *Fuel*, Vol. 66, N° 1 (1987) 44-50.
6. Raki, L., Masson, J. F. and Collins, P.: "Rapid Bulk Fractionation of Maltenes into Saturates, Aromatics, and Resins by Flash Chromatography". *Energy & Fuels*, Vol. 14, N° 1 (2000) 160-163.
7. Fan, T. and Buckley, J. S.: "Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils". *Energy & Fuels*, Vol. 16, N° 6 (2002) 1571-1575.
8. Jiang, C., Li, M. and van Duin, A.: "Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbon in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography". *Organic Geochemistry*, Vol. 31, N° 7-8 (2000) 751-756.
9. López, L., Lo Mónaco, S. and Richardson, M.: "Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela". *Organic Geochemistry*, Vol. 29, N° 1-3 (1998) 613-629.

Recibido el 8 de Marzo de 2010

En forma revisada el 11 de Julio de 2011