



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



CENTRO DE
QUÍMICA
INORGÁNICA "DR.
PEDRO J. AYMÓNINO"

Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

Petroleómica de crudos argentinos y problemáticas asociadas con asfaltenos y metales pesados

Nicolás Gabriel Orsetti
2019

El presente trabajo ha sido realizado en el Centro de Química Inorgánica “Dr. Pedro J. Aymonino”, CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Dra. Mariana Geronés (directora) y la Dra. Yanina Belén Bava (tutora).

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de La Plata, por haberme formado en el conocimiento de las ciencias exactas durante mis 8 años de estudio.

A mi mamá y mi papá, por estar conmigo desde siempre y por apoyarme y aconsejarme en todas las decisiones de vida.

A mis hermanos y hermanas, Flor, Lucas, Santi y Romi, quienes me acompañan todos los días y con quienes comparto innumerables momentos felices y discusiones.

A mi novia, Valentina, quién me apoya y acompaña diariamente y con quién comparto hermosos momentos y proyectos de vida.

A mis amigos del “Orson Team”, Ivan, Rodri y Pollo, con quienes siempre puedo contar y están conmigo tanto en las buenas como en las malas.

A mis amigos viciosos de la facu, Elias, Pedrito, Vladi y Toja, quienes lograron que las cursadas fueran divertidas y con quienes comparto grandes momentos de ocio y juego.

A mi directora Mariana y mi tutora Yanina, por haberme ayudado y acompañado durante todo el año en mi primer trabajo de investigación.

Al Dr. Mauricio F. Erben por su siempre buena predisposición cuando uno lo necesita.

A mi profesor del secundario, Sergio, por haberme enseñado el fascinante mundo de la química y por motivarme a seguir esta hermosa carrera.

Índice

	Objetivos	01
Capítulo 1	Petróleo y asfaltenos	03
1.1	Introducción	04
1.2	Composición del petróleo	04
1.2.1	Saturados	05
1.2.2	Aromáticos	05
1.2.3	Resinas	05
1.2.4	Asfaltenos	05
1.3	Características de los petróleos no convencionales pesados	06
1.4	¿Qué son los asfaltenos?	06
1.4.1	Definición	06
1.4.2	Problemáticas asociadas a los asfaltenos	07
1.4.3	Composición y estructura	07
1.5	Trazas metálicas presentes en el petróleo	09
1.6	Referencias bibliográficas	09
Capítulo 2	Problemáticas asociadas a la presencia de vanadio	11
2.1	Introducción	12
2.2	Vanadio en las refinerías	12
2.2.1	Refinación del crudo	13
2.2.2	Craqueo de fracciones residuales	13
2.2.3	Hidrosulfuración de combustibles	14
2.2.4	Tecnologías de remoción de vanadio	14
2.3	Aplicaciones del vanadio	15
2.4	Fuentes de emisión de vanadio	15
2.5	Metaloporfirinas de vanadio	16
2.5.1	Estructura	16
2.5.2	Origen de las metaloporfirinas en el petróleo	20
2.6	Referencias bibliográficas	20

Capítulo 3	Metodología experimental y técnicas de análisis	23
3.1	Introducción	24
3.2	Método de separación SARA	24
3.2.1	Precipitación de asfaltenos y resinas tipo I	25
3.2.2	Separación de maltenos	27
3.3	Técnicas experimentales	28
3.3.1	Análisis elemental	28
3.3.2	Análisis termogravimétrico	28
3.3.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	28
3.3.4	Espectroscopía de absorción de UV-Visible	29
3.3.5	Fluorescencia de rayos X (XRF)	29
3.4	Referencias bibliográficas	29
Capítulo 4	Caracterización general de asfaltenos	31
4.1	Rendimientos de extracción	32
4.1.1	Análisis SARA	32
4.1.2	Análisis elemental	33
4.2	Análisis termogravimétrico	34
4.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	35
4.4	Referencias bibliográficas	39
Capítulo 5	Especiación del vanadio en muestras de asfaltenos	41
5.1	Introducción	42
5.2	Cuantificación de vanadio por Fluorescencia de rayos X (XRF)	42
5.3	Cuantificación mediante espectroscopía de absorción UV-Vis	43
5.4	Referencias bibliográficas	51
Conclusiones		53

Objetivos

El presente trabajo constituye el informe final de la asignatura Tesina de Grado perteneciente al décimo semestre de la carrera Licenciatura en Química, de la facultad de Ciencias Exactas (UNLP), y persigue como objetivo central la iniciación en la metodología de trabajo relacionada con la investigación científica.

Como objetivo general se propone aislar fracciones de resinas y asfaltenos presentes en muestras de petróleos provenientes de diversos yacimientos o cuencas petrolíferas del país para luego realizar una caracterización fisicoquímica y espectroscópica de estas mezclas complejas. Se pretende analizar la composición química y determinar su estructura mediante el uso de diversas técnicas experimentales con el fin de identificar la presencia de grupos funcionales característicos, especialmente conteniendo metales pesados.

Entre los objetivos específicos pueden mencionarse:

- Optimizar métodos de extracción de resinas y asfaltenos a partir de petróleo crudo.
- Caracterizar las fracciones de resinas y asfaltenos mediante técnicas espectroscópicas.
- Cuantificar el contenido de vanadio presente en la fracción de asfaltenos y estudiar la especiación del mismo mediante una variedad de técnicas espectroscópicas.

CAPÍTULO 1

Petróleo y asfaltenos

1.1 Introducción

Desde hace más de un siglo la generación y utilización de energía a partir de combustibles fósiles ha sido reconocida como una necesidad social. Sin embargo, las fuentes de fácil extracción de hidrocarburos se están agotando abriendo el debate sobre si las reservas de petróleo podrán satisfacer la demanda de la población mundial. Frente al progresivo agotamiento de los yacimientos de petróleo liviano, las reservas no convencionales han promovido el interés de petroleras y gobiernos en todo el mundo. Estas fuentes no convencionales incluyen a los petróleos pesados y ultra-pesados, los petróleos de esquisto (shale oils), las arenas bituminosas (tar sands) y las reservas líquidas obtenidas a partir de la destilación de carbón. La producción de recursos hidrocarbonados a partir de estas fuentes es muy costosa y problemática. Diversas fases sólidas pueden formarse durante el transporte del crudo, incluyendo asfaltenos, ceras, escamas orgánicas, diamonoides, entre otras, las cuales floculan y se depositan en cañerías, bombas y contenedores. Por otra parte, los heterociclos de N, O y S y los complejos metálicos son una gran fuente de contaminación, al mismo tiempo que causan la corrosión de equipos y el envenenamiento de catalizadores utilizados durante los procesos de refinación. Este tipo de problemas pueden presentarse durante el transporte, mezcla, almacenamiento o procesamiento del petróleo crudo. Para hacer frente a dicha problemática industrial se requiere conocer más sobre la estructura y las propiedades físicas los componentes más pesados del petróleo. [1]

En la actualidad, el estudio de relaciones función-estructura en la ciencia del petróleo y de sus constituyentes individuales se denomina "*petroleómica*". La hipótesis de la petroleómica se basa en que a partir del estudio de la estructura de un compuesto es posible comprender su comportamiento dentro del sistema y encontrar soluciones a las problemáticas asociadas a dicho compuesto, con un interés particular en los *asfaltenos* que constituyen la fracción más compleja del petróleo. De esta manera, el objetivo final de la petroleómica consiste en predecir las propiedades del crudo mediante la descripción química detallada de todos sus constituyentes químicos individuales. [1]

1.2 Composición del petróleo

El petróleo crudo es una mezcla de más de diez mil moléculas hidrocarbonadas. Debido a su compleja composición, la caracterización individual de cada especie no es posible y se realiza el análisis por grupos de hidrocarburos. El petróleo es separado en cuatro fracciones principales

según solubilidades y polaridades: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, lo que se conoce como análisis SARA. Estas fracciones se describen en mayor detalle a continuación. [2]

1.2.1 Saturados

Los saturados (alifáticos) son hidrocarburos no polares, sin dobles ni triples enlaces, que incluyen tanto a los alcanos lineales y ramificados (parafinas e isoparafinas, respectivamente), como a los cicloalcanos (nafténicos). Estos últimos poseen uno o más anillos, que pueden tener varias cadenas alquílicas laterales. Normalmente, son la fracción más liviana y su proporción en el petróleo crudo disminuye con el aumento del peso molecular promedio del crudo. Las ceras son una sub-clase de saturados que consisten en cadenas alquílicas lineales de entre 10 a 30 átomos de carbono. [3]

1.2.2 Aromáticos

Los aromáticos incluyen al benceno y a sus derivados estructurales. Son comunes en todos los petróleos y pueden contener cadenas laterales alquílicas o sustituyentes nafténicos. Generalmente, poseen entre uno y tres anillos aromáticos por molécula. [3]

1.2.3 Resinas

Las resinas son moléculas polares que contienen heteroátomos de O, N y S en bajas proporciones. Son estructuralmente similares a los asfaltenos, pero de menores pesos moleculares. Consisten en núcleos poliaromáticos unidos por cadenas alquílicas largas y sustituidos por un número alto de cadenas laterales cortas.

Operacionalmente, las resinas se definen como la fracción soluble en alcanos como pentano y heptano, pero insolubles en propano líquido. Como esta definición se basa en solubilidades, las resinas se superponen tanto con los aromáticos como con los asfaltenos. Incluso, una parte de las resinas queda fuertemente absorbida en los asfaltenos y coprecipitan junto con estos. [3][4]

1.2.4 Asfaltenos

La fracción de asfaltenos, al igual que las resinas, es definida en función de su solubilidad. Los asfaltenos consisten en la fracción del petróleo insoluble en n-alcanos, como n-pentano, n-hexano y n-heptano, y soluble en solventes aromáticos, como benceno o tolueno. Además, son solubles en líquidos de alta tensión superficial como piridina, disulfuro de carbono y tetracloruro de

carbono. La fracción de asfaltenos se caracteriza principalmente por contener un gran número de anillos aromáticos fusionados (~7) sustituidos por cadenas alquílicas y nafténicas (con una longitud promedio de 6 átomos de carbono), así como también posee el mayor porcentaje de heteroátomos (O, N, S) y de compuestos organometálicos en comparación con las demás fracciones componentes de petróleo. [3][4]

1.3 Características de los petróleos no convencionales pesados

Se estima que los petróleos pesados, incluyendo el bitumen, son fuentes de hidrocarburos significativamente más abundantes que los petróleos convencionales livianos. Como se componen de mayores porcentajes de fracciones de elevado peso molecular y compuestos aromáticos, las densidades y viscosidades medidas en petróleos pesados son más elevadas que en los petróleos convencionales. Estos crudos poseen valores elevados de heteroátomos y metales, ambos muy desfavorables económicamente para las refinerías convencionales. El reformado de las fracciones más pesadas es muy costoso económicamente debido a que se requieren volúmenes elevados de hidrógeno y a la necesidad de renovar frecuentemente los catalizadores envenenados en los procesos de craqueo, desulfuración e hidrogenación. A su vez, la presencia de heteroátomos y metales es inaceptable en los productos finales debido a razones ambientales y toxicológicas. [5]

1.4 ¿Que son los asfaltenos?

1.4.1 Definición

La definición de asfaltenos resulta de observaciones históricas hechas por trabajadores de la industria petrolera. El término se originó en 1837 cuando Bouusingault definió como asfaltenos al residuo de destilación del bitumen, el cual era insoluble en alcohol y soluble en trementina (aguarrás). [6] Actualmente, los asfaltenos se definen como la fracción que es insoluble en n-alcános, como n-pentano y n-heptano, pero soluble en solventes aromáticos, como benceno o tolueno. Así, a diferencia de otros componentes del petróleo bien clasificados, los asfaltenos son una fracción poco definida, en función a su solubilidad, que cubre un rango amplio de compuestos que difieren en estructura y propiedades. [7]

1.4.2 Problemáticas asociadas a los asfaltenos

El interés de caracterizar esta fracción deriva de los daños costosos que ocasionan en la industria petrolera. Los asfaltenos son llamados “el colesterol del petróleo” debido a que pueden precipitar y atascar tuberías en las refinerías y canales subterráneos de los yacimientos. De esta forma, la precipitación y deposición de asfaltenos ha sido reconocido como un problema significativo en las instalaciones de producción, transporte y procesamiento de petróleo, disminuyendo la eficiencia de producción e incrementando los costos. La precipitación de asfaltenos es causada por varios factores incluyendo cambios en la presión, temperatura y composición. Su precipitación reduce la permeabilidad de los reservorios adyacentes al pozo de extracción, causando la restricción del flujo de petróleo a través de los canales geológicos subterráneos durante la extracción, a la vez que obstruye cañerías y bombas. [7]

La presencia de asfaltenos causa un marcado incremento de la viscosidad del crudo, dificultando su procesamiento y transporte. Debido a su alta resistencia al craqueo, los asfaltenos son responsables de disminuir el rendimiento de las destilerías. Durante la refinación, estos compuestos son no destilables y pasan a formar parte de la fracción residual de destilación. Por otra parte, debido a la presencia de componentes metálicos pesados (puntualizando a los metales de transición de la tabla periódica), los asfaltenos son muy difíciles de biodegradar, convirtiéndolos en los componentes más indeseables desde el punto de vista de manipulación y tratamiento de residuos. Otros problemas asociados a la floculación de asfaltenos son el envenenamiento de catalizadores y la estabilización de emulsiones de agua en petróleo. [7]

1.4.3 Composición y estructura

Los asfaltenos aislados de diferentes fuentes son marcadamente constantes en términos de su composición elemental. En particular, las cantidades de carbono e hidrógeno en asfaltenos precipitados en heptano usualmente varían en un rango estrecho, aunque ocurren variaciones grandes en las proporciones de heteroátomos.

Hoy en día, aún se encuentra en debate la estructura básica de los asfaltenos. Durante mucho tiempo, los científicos creyeron que los asfaltenos eran supramoléculas de pesos moleculares mayores a 1 millón de g/mol, en las que múltiples subunidades estarían unidas covalentemente. [7] Sin embargo, en la actualidad se cree que los pesos moleculares elevados se deben a la agregación de unidades básicas de asfaltenos o “monómeros”, los cuales estarían formadas por un único núcleo poliaromático, de 4 a 10 anillos fusionados, con cadenas alquílicas periféricas unidas

a él y con un peso molecular promedio de 750 g/mol [8-9](Figura 1). Este modelo de arquitectura molecular se lo conoce como modelo de “isla”. [10] Sin embargo existe otro tipo de arquitectura molecular que compite con la de isla, denominada modelo del tipo “archipiélago”, en el cual varios núcleos poliaromáticos de menor tamaño se encuentran unidos por cadenas alifáticas. [11-12] Aunque existe un consenso en que el modelo de isla es el predominante, la arquitectura tipo archipiélago no puede ser descartada. Incluso, estudios recientes evidencian la presencia de ambos en los asfaltenos de petróleo. [13]

Por otra parte, entre 6 y 9 unidades de asfaltenos podrían asociarse entre sí mediante interacciones π - π entre los núcleos poliaromáticos para formar nanoagregados. A su vez, aproximadamente 8 de estos nanoagregados podrían ligarse para formar clústers, que al alcanzar un tamaño lo suficientemente grande podrían precipitar. Este modelo es conocido actualmente como el modelo de Yen-Mullins (Figura 2). [4][7][10][14]

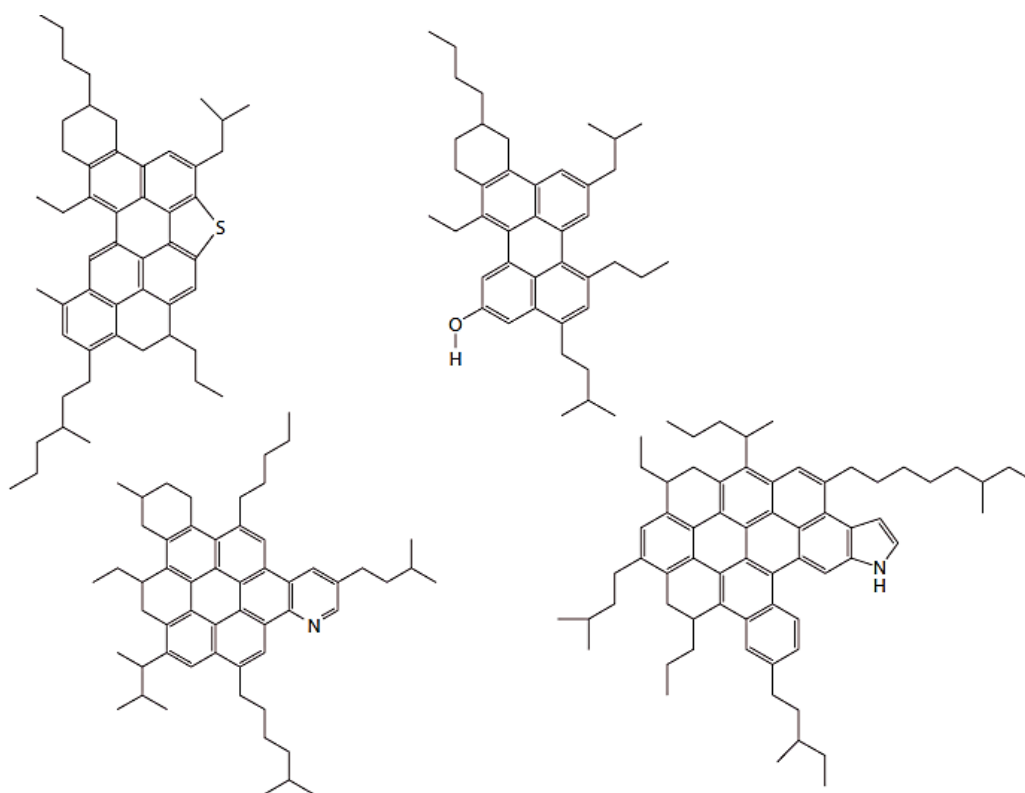


Figura 1. Estructuras típicas de “monómeros” de asfalto con la arquitectura molecular de tipo “isla”. [14]

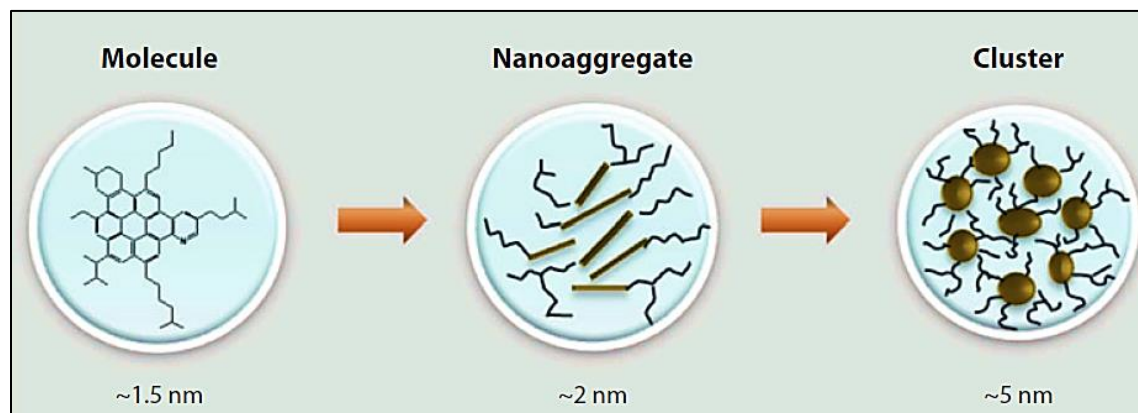


Figura 2. Modelo de agregación de asfaltenos de Yen-Mullins. [14]

1.5 Trazas metálicas presentes en el petróleo

Cerca de la mitad de los elementos de la tabla periódica han sido identificados como elementos traza en el petróleo. Determinaciones espectroscópicas revelaron la presencia de trazas de 28 metales, con concentraciones que van desde unas pocas ppm hasta miles de ppm. Entre ellos, el vanadio es el metal más abundante del petróleo crudo, seguido por el níquel.

Los componentes metálicos en el petróleo pueden ser clasificados en dos categorías importantes: las metaloporfirinas (MPs), como las de V y Ni, y los componentes no porfirínicos, entre los cuales se encuentran los compuestos organometálicos (Hg y Sb), sales de ácidos carboxílicos (Mo y Ge), complejos metálicos (V, Ni, Fe, Cu, Co, Cr) y minerales coloidales (sílica y NaCl). Las metaloporfirinas se encuentran mayoritariamente en los asfaltenos, mientras los compuestos no porfirínicos se encuentran tanto en asfaltenos como en resinas. Generalmente, la concentración de metales incrementa con el contenido de asfaltenos. [15]

1.6 Referencias bibliográficas

- [1] Mullins O. C.; Sheu E. Y. *Petroleomics and Structure-Function Relations of crude Oils and Asphaltenes*. En *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer (2007). Cap. 1, pp 1-16.
- [2] Akbarzadeh K.; Hammami A.; Kharrat A.; Zhang D.; Allenson S.; Creek J.; Kabir S.; Jamaluddin A.; Marshall A. G.; Rodgers R. P.; Mullins O. C.; Solbakken T. *Asfaltenos-Problemáticos pero ricos en potencial*. *Oilfield review in Spanish* (2007). Vol. 2, pp 24-47.

- [3] Muhammad I.; Tijjani N.; Dioha I. J.; Musa A.; Sale H.; Lawal A. M. SARA Separation and Determination of Concentration Levels of some Heavy Metals in Organic Fractions of Nigerian Crude Oil. *Chemical and Material Research* (2013). Vol 3, pp 7-13.
- [4] Mullins O. C.; Sheu E. Y. Asphaltenes Types and Sources. En *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Springer (1998). Cap. 1, pp 1-20.
- [5] Brons Glen. Solvent Deasphalting Effects on Whole Cold Lake Bitumen. *Energy and Fuels* (1995). Vol. 9, pp 641-647.
- [6] Bouusingault M. *Mémoire sur la Composition des Bitumes*. *Annales de Chimie et de physique* (1837). Vol. 64, pp 141-151.
- [7] Evdokimov I. N. Optical Interrogation of Petroleum Asphaltenes: Myths and Reality. En *Analytical Characterization Methods for Crude Oils and related products*. Shukla A. K. Wiley (2018). Cap. 2, pp 13-75.
- [8] Akbarzadeh K.; Hammami A.; Kharrat A.; Zhang D.; Allenson S.; Creek J.; Kabir S.; Jamaluddin A.; Marshall A. G.; Rodgers R. P.; Mullins O. C.; Solbakken T. Asphaltenes-Problematc but Rich in Potential. *Oilfield review* (2007). Vol. 2. pp 22–43.
- [9] Mullins, O. C.; Sheu, E. Y.; Hammami, A.; Marshall, A. G. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. *Springer* (2007).
- [10] Mullins O. C. The Modified Yen Model. *Energy and Fuels* (2010). Vol. 24, pp 2179-2207.
- [11] Murgich, J.; Abanero, J. A.; Strausz, O. P. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand. *Energy and Fuels* (1999). Vol. 13, pp 278–286.
- [12] Sheremata, J. M.; Gray, M. R.; Dettman, H. D.; McCaffrey, W. C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy and Fuels* (2004). Vol. 18, pp 1377–1384.
- [13] Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. *Energy and Fuels* (2018). Vol. 32, pp 9106–9120.
- [14] Mullins O. C. The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry* (2011). Vol. 4, pp 393-418.
- [15] Yen T. F. Chemical Aspects of Metals in Native Petroleum. En *The Role of Trace Metals in Petroleum*; Yen T. F. Ann Arbor Science Publishers Inc. (1975). Cap. 1, pp 1-30.

CAPÍTULO 2

Problemáticas asociadas
a la presencia de vanadio

2.1 Introducción

La mayoría de los crudos contienen trazas de metales pesados, de los cuales vanadio y níquel son los más abundantes. Dependiendo del origen del crudo, la concentración de vanadio puede superar 1000 ppm en algunas muestras de petróleo y puede llegar a 4000 ppm en el bitumen, mientras que los niveles de níquel en el crudo pueden alcanzar 300 ppm. El mayor porcentaje de estos metales se encuentran en la fracción más aromática y polar del petróleo: los asfaltenos, y una menor proporción se encuentra también en las resinas. [1-2]

Si bien estos metales se encuentren en cantidades trazas, causan problemas significativos durante los procesos catalíticos de craqueo, hidrogenación y desulfuración. A su vez, durante la combustión de las fracciones residuales pesadas de petróleo, la formación de óxidos de vanadio impacta negativamente sobre el ambiente, acarrea potenciales riesgos toxicológicos y ocasiona la corrosión de calderas, turbinas y hornos industriales. Estos problemas están magnificados por el hecho de que las reservas mundiales de petróleo liviano convencional están menguando y siendo reemplazadas por fuentes de hidrocarburos no convencionales, como las arenas bituminosas o los petróleos pesados. En consecuencia, la remoción selectiva de los contaminantes metálicos del petróleo pesado y bitumen es muy deseable, siendo necesario lograr una mejor comprensión del entorno químico del vanadio y su distribución en el petróleo para desarrollar procesos de remoción eficientes y catalizadores mejorados que no sean afectados por este metal. [1-2]

2.2 Vanadio en las refinerías

Los procesos y operaciones de la industria petrolera han sido diseñados para reducir parcial o totalmente los efectos adversos del petróleo sobre el ambiente. Los metales deben ser removidos del petróleo crudo o de sus fracciones para ser reutilizados de manera segura en otras industrias. El vanadio y el níquel, los metales más abundantes del petróleo, son tóxicos y afectan negativamente los procesos de eliminación de azufre, otro contaminante importante. Los complejos metálicos se descomponen durante los procesos catalíticos de craqueo y desulfuración, lo que resulta en la deposición de los metales en los poros de los catalizadores. Estos depósitos reducen la vida media del catalizador y favorecen la formación de productos secundarios indeseables, como coque e hidrógeno gaseoso. [3]

2.2.1 Refinación del crudo

En las refinerías modernas, el petróleo crudo es tratado para remover restos sedimentarios y agua, y luego se lo destila a presión atmosférica en la planta de topping. De esta destilación se obtienen las siguientes fracciones: gas, nafta, keroseno, gas oil, fuel oil ligero y una fracción residual que contiene aceites lubricantes, ceras, fuel oil pesado y asfalto. Luego, este residuo, a veces mezclado con el fuel oil ligero, es destilado a presión reducida para producir gas oil de vacío (vacuum gas oil), residuo reducido y asfalto. Posteriormente, el residuo reducido se trata en la unidad de coquización para obtener gas, nafta de coque (coker gasoline), gas oil de coque (coker gas oil) y coque de petróleo (petroleum coke). La mayoría de los metales permanecen depositados en el coque de petróleo obtenido. Finalmente, como el gas oil de vacío y los productos de la planta de coquización son de menor calidad que los de la planta de topping, ya que poseen valores elevados de heteroátomos y metales, deben ser sometidos a procesos de reformado, como craqueo, isomerización, desulfuración, desnitración, deshidrociclación e hidrogenación, para obtener productos comerciales. [3-4]

2.2.2 Craqueo de las fracciones residuales

El craqueo catalítico es uno de los procesos más importantes de las refinerías. Durante el proceso, compuestos de alto peso molecular son convertidos en unidades de menor tamaño mediante la ruptura, isomerización, ciclación y deshidrogenación de las cadenas hidrocarbonadas. A su vez, la formación de compuestos aromáticos durante el proceso mejora el octanaje de la nafta, volviendo al craqueo catalítico económicamente viable. El gas oil y los residuos de destilación son las materias primas principales del reactor de craqueo catalítico. En el proceso, la materia prima se mezcla con partículas de catalizador y se introducen dentro del reactor en donde tiene lugar el craqueo endotérmico. El catalizador más efectivo está compuesto de zeolitas porosas de aluminosilicatos. Durante el craqueo, se forman partículas de coque y cenizas que se depositan en los poros del catalizador, por lo que este debe ser transferido a un regenerador en donde se queman estas impurezas carbonosas. El catalizador renovado se mezcla luego con la una carga nueva de materia prima a craquear y se continua con el proceso. Mientras mayor sea el peso molecular de la materia prima que alimenta al reactor, más precursores de coque y cenizas tendrá, por lo que en el regenerador se requerirán mayores temperaturas. Esto conlleva a un problema adicional ya que las temperaturas altas afectan negativamente la vida del catalizador. [3]

Tanto el vanadio como el níquel afectan a los catalizadores del craqueo, aunque de manera distinta. Ambos metales se acumulan en los poros de los catalizadores durante el proceso. Los depósitos de níquel ocasionan un aumento en la producción de coque e hidrogeno gaseoso a partir de la materia prima, dos productos secundarios indeseables. Por lo tanto, aunque no modifica el valor de la materia prima convertida en productos, si disminuye el porcentaje de nafta obtenido. Por otro lado, los depósitos de vanadio alteran la actividad y selectividad del catalizador, posiblemente debido a la formación de V_2O_5 durante el craqueo, el cual ingresa en los poros de las zeolitas y modifica su estructura cristalina. En consecuencia, el vanadio modifica el porcentaje de materia prima convertida en productos, pero no incrementa significativamente la producción relativa de coque e hidrogeno con respecto a la producción de nafta. [3]

2.2.3 Hidrodesulfuración de combustibles

La mayoría de los petróleos pesados y bitúmenes poseen un contenido de azufre elevado, y los crudos con altas concentraciones de este elemento generalmente contienen elevados valores de vanadio también. La eliminación del azufre de los combustibles es de suma importancia ya que ocasiona corrosión en los motores de combustión y genera un fuerte impacto ambiental, como la formación de lluvia ácida debido a la quema de combustibles con alto contenido de azufre.

La hidrodesulfuración catalítica es un proceso importante para eliminar el azufre de las distintas fracciones del petróleo en las refinerías. Sin embargo, el proceso es afectado negativamente por los complejos de vanadio y níquel, que se adsorben irreversiblemente como sulfuros metálicos sobre los catalizadores, tapando sus poros y reduciendo así su actividad y vida media. Además, a medida que más sulfuros metálicos se depositan en los catalizadores, mayores temperaturas son necesarias para llevar a cabo la hidrodesulfuración, lo que eleva los costos del proceso. A su vez, mientras más insaturada sea la fracción a tratar, más calor y mayores volúmenes de hidrogeno son requeridos en el proceso. Como los compuestos de azufre quedan retenidos como sulfuros metálicos en los catalizadores, la hidrodesulfuración produce desulfuración y desmetalización simultánea de las fracciones procesadas. [3]

2.2.4 Tecnologías de remoción de vanadio

Las tecnologías industriales aplicadas a gran escala para la remoción de vanadio son tres: coquización, desafaltado e hidrodesulfuración catalítica. La tecnología más utilizada es la coquización, en la cual un gran porcentaje de vanadio es retenido en una fracción residual llamada

coque de petróleo. Sin embargo, la formación de óxidos de vanadio durante la posterior combustión de este residuo en centrales termoeléctricas ocasiona corrosión de las turbinas y problemas ambientales. Por otra parte, el desafaltado mediante precipitación de asfaltenos también remueve satisfactoriamente grandes cantidades de vanadio. No obstante, el proceso es no selectivo y produce pérdidas significantes de otros productos. Finalmente, la hidrosulfuración catalítica remueve vanadio selectivamente bajo la forma de sulfuro de vanadio que se deposita en el catalizador. Durante este proceso deben emplearse volúmenes elevados de hidrogeno y altas temperaturas y presiones, al mismo tiempo que debe renovarse frecuentemente el catalizador utilizado, por lo que el proceso resulta económicamente costoso. [5]

2.3 Aplicaciones del vanadio

Las mayores fuentes de vanadio son los minerales de hierro, las escorias de la industria metalúrgica y los residuos de las industrias del carbón y petróleo. Como normalmente el vanadio se recupera como producto secundario, no se tiene un indicador real de las reservas mundiales de este metal. Actualmente China, Sudáfrica y Rusia son los principales productores de vanadio y de sus óxidos. [5]

El vanadio se emplea casi exclusivamente en aceros y en aleaciones no férricas, brindándoles alta resistencia a la tensión, dureza y resistencia a la fatiga. Cerca del 85 % del vanadio producido mundialmente se utiliza en la industria metalúrgica, donde se lo combina con otros metales, como el hierro, titanio, níquel y cromo para producir aceros destinados a la fabricación de herramientas de alta dureza. Otro 10 % se lo destina a la fabricación de aleaciones aeroespaciales, y el 5 % restante se lo utiliza en catalizadores y en aplicaciones químicas. Por otra parte, hoy en día se está investigando su posible aplicación en baterías. [5]

2.4 Fuentes de emisión de vanadio

Las fuentes antropogénicas de vanadio provienen de la extracción y combustión de carbón, de la utilización de petróleo y de sus fracciones más pesadas, y de la extracción y manipulación de minerales. Entre ellas, el petróleo es la principal fuente de emisión atmosférica. Como se mencionó anteriormente, durante la refinación del petróleo el vanadio complejado a compuestos orgánicos de alto peso molecular se concentra en los residuos más pesados. La explotación de yacimientos no convencionales, acentuada en los últimos años, ha incrementado

significativamente la producción de las fracciones más pesadas. Como estos residuos poseen alto contenido de carbono, son poco costosos y se encuentran en abundancia, aumentó su utilización como combustible fósil en hornos y quemadores industriales. La mayor parte de la contaminación proviene de los óxidos de vanadio emitidos como cenizas durante la quema de residuos pesados de petróleo en centrales termoeléctricas. Entre los óxidos se ha detectado VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 y óxidos no estequiométricos de vanadio. Además, algunas partículas emitidas durante la combustión son óxidos mixtos de vanadio y otros metales, como hierro, níquel y sodio. [6]

Hoy en día, se han instalado precipitadores electrostáticos de partículas, así como también filtros y sistemas de desulfuración de gases en centrales termoeléctricas con el objetivo de reducir parte del material particulado emanado a la atmósfera durante la combustión, disminuyendo así las emisiones de vanadio. El material particulado recuperado se utiliza en la industria cementera o en rellenos de terrenos. [6]

Por otro lado, fuentes naturales de emisión de vanadio a la atmósfera incluyen el polvo proveniente de la erosión del terreno, las emisiones volcánicas, los incendios forestales y el aerosol marino. La concentración de vanadio en el aire en zonas no pobladas es baja, mientras que en las grandes ciudades se registran valores superiores en hasta cuatro órdenes de magnitud. [1][6]

2.5 Metaloporfirinas de vanadio

2.5.1 Estructura

Como se mencionó anteriormente, es conocido que la fracción de asfaltenos posee la mayor concentración de vanadio. No obstante, la forma molecular exacta en la cual se encuentra este metal es aún un punto de debate en la comunidad científica. De este modo, se han empleado una amplia variedad de métodos analíticos con el objetivo de determinar la forma molecular de los compuestos de vanadio en la fracción de asfaltenos. Más allá de esta disputa, una de las formas en las cuales se puede encontrar el vanadio en los asfaltenos y las demás fracciones del petróleo es como metaloporfirinas (MPs). Debido a que la cuantificación de vanadio presente en los asfaltenos (y en el petróleo crudo) como MPs empleando espectroscopia de absorción UV-Visible (UV-Vis) es menor al 50% del vanadio total estimado por análisis elemental, se propuso que el vanadio puede existir también como compuestos no porfirínicos. [7-10]

Podemos definir a las porfirinas como una clase de compuestos formados por un macrociclo tetrapirrólico sustituido (Figura 1.a). Así, las MPs son complejos metálicos derivados de las

porfirinas donde un ion metálico se coordina con los nitrógenos en el centro de la cavidad, reemplazando los protones pirrólicos (Figura 1.b). [11] En particular, en las vanadil porfirinas, el vanadio se encuentra coordinado a cuatro átomos de nitrógeno sobre el mismo plano del anillo y axialmente un átomo de oxígeno (Figura 1.c). [2]

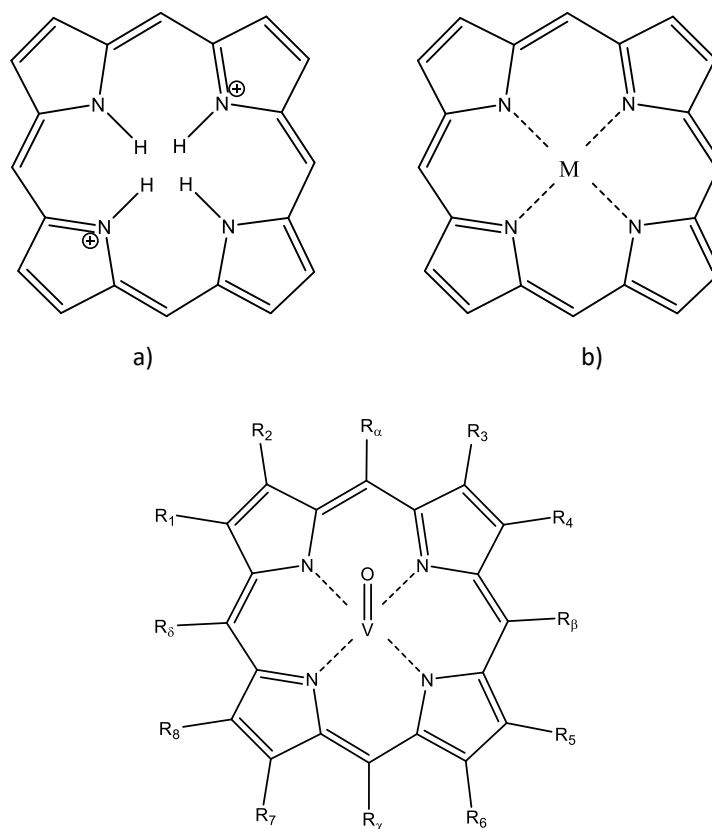


Figura 1. Estructuras moleculares de las porfirinas (a), metaloporfirinas (b) y vanadil porfirinas (c). [2][11]

Las vanadil porfirinas comúnmente identificadas en el petróleo son las formas Etio (Vanadil etioporfirina) y DPEP (vanadil deoxifiloeritroporfirina), que se muestran en las Figuras 2.a y 2.b. Otras formas fueron identificadas, aunque en menor abundancia, como las formas rodo y benzo (Vanadil benzoporfirina) (Figura 2.c). A su vez, algunas vanadil porfirinas usadas como compuestos modelos incluyen la octaetilporfirina (OEP, Figura 2.d) y la meso-tetrafenilporfirina (TPP, Figura 2.e). [2]

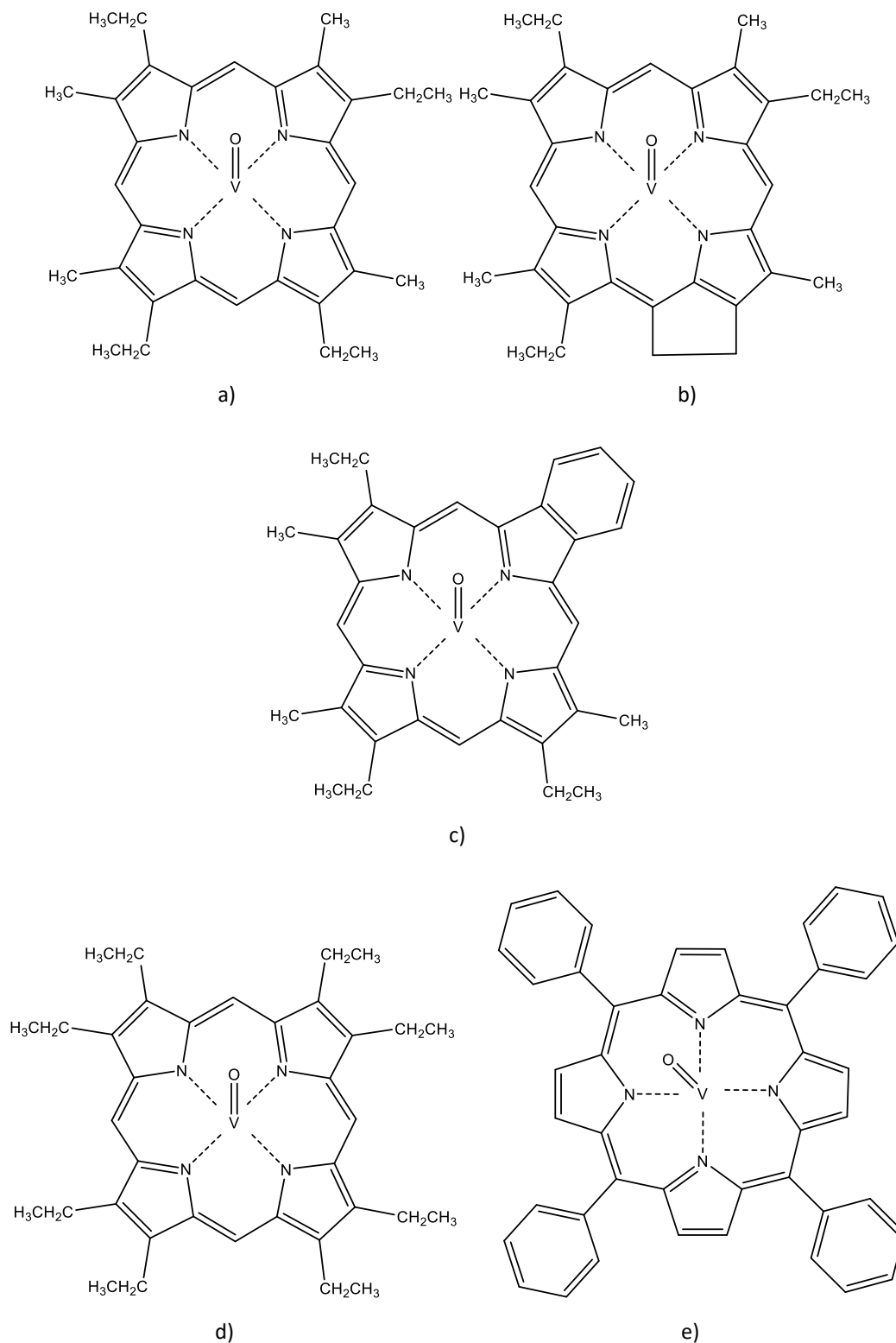


Figura 2. Estructuras de vanadil porfirinas: a) forma Etio, b) forma DPEP, c) forma Benzo, d) forma OEP y e) forma TPP. [2]

Estos compuestos exhiben propiedades UV-vis muy distintivas ya que presentan una banda de absorción intensa localizada cerca de los 400 nm (banda Soret) y otras dos bandas de absorción más débiles entre los 450-700 nm (bandas alfa y beta, respectivamente). Estas bandas hacen posible su cuantificación espectroscópica, incluso con cantidades de metal en el orden de 1000 ppm o menores. [12-13] En adición, el anillo porfirínico en estos compuestos no es completamente rígido ya que su geometría puede modificarse por la presencia de interacciones intramoleculares. Esto ocurre con gran facilidad en solución, en donde la porfirina puede deformar su geometría debido a interacciones con el solvente. [11]

Por otra parte, los compuestos no porfirínicos incluyen otros sistemas de anillos tales como clorofilas, clorinas, corrinas, porfirinas aromáticas altamente sustituidas y porfirinas con propiedades ultravioleta-visibles (UV-Vis) diferentes de las porfirinas que exhiben la banda Soret (Figura 3). Sin embargo, existe mucha controversia con respecto a los compuestos no porfirínicos. Por ejemplo, varias hipótesis sugieren que todo el vanadio presente en el petróleo crudo se encuentra como MPs y que algunas pueden quedar atrapadas en agregados de asfaltenos en solución o en un conjunto supramolecular de moléculas. [14-24]

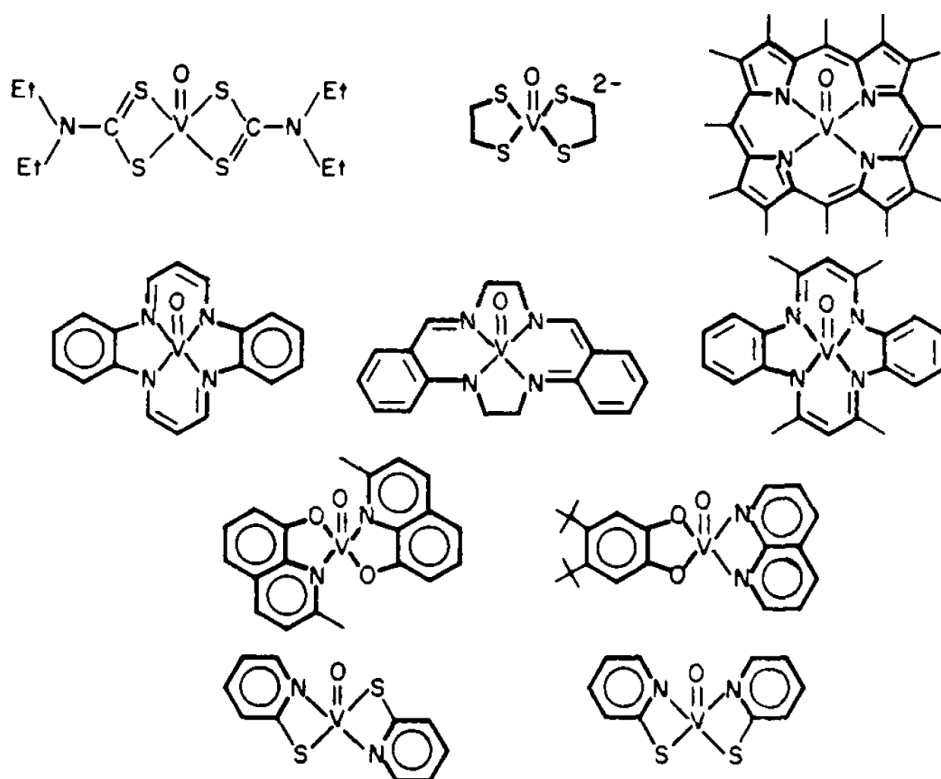


Figura 3. Estructuras modelo de compuestos de vanadio no porfirínico en petróleo crudo.

2.5.2 Origen de las metaloporfirinas en el petróleo

Los metales más abundantes del petróleo, vanadio y níquel, están asociados a la materia orgánica derivada de cianobacterias, algas primitivas y plantas. Se cree que durante la formación y maduración del crudo los centros metálicos de los pigmentos porfirínicos de estos organismos, como la clorofila, fueron sustituidos por iones Ni^{+2} y VO^{+2} para generar las MPs de níquel y vanadio. En el caso del vanadio, a pesar de la relativamente baja abundancia natural en la tierra, esta sustitución pudo ocurrir como consecuencia de la gran estabilidad de las vanadil porfirinas, por lo que, una vez formadas, persistieron por largos periodos de tiempo geológicos. Se sabe que el peso molecular y la estructura de las porfirinas varían con la edad geológica del yacimiento y de la profundidad a la que este se encuentra. De esta forma, se puede obtener información valiosa del origen, maduración y edad geológica del crudo a partir del estudio de las MPs presentes en él. [25-27]

Por otra parte, se puede establecer una correlación entre la densidad del crudo y su contenido de vanadio. Como este metal se encuentra mayoritariamente complejo a porfirinas de elevado peso molecular, los petróleos pesados y con alto contenido de heteroátomos generalmente se encuentran más enriquecidos en vanadio que los petróleos convencionales livianos. [25]

2.6 Referencias bibliográficas

- [1] Schlesinger W. H.; Klein E. M.; Vengosh A. Global Biochemical Cycle of Vanadium. *PNAS* (2017).
- [2] Decheine G. P.; Gray M. R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oils and Bitumen and Implications for Their Selective Removal. Review. *Energy and Fuel* (2010). Vol 24, pp 2795-2808.
- [3] Gary J. H.; Handwerk G. E.; Kaiser M. J. Petroleum Refining Technology and Economics. CRC Press. Taylor and Francis Group (2007). 5^{ta} edición. Cap 1, pp 1-39.
- [4] Branthaver J. F. Influence of Metal Complexes in Fossil Fuels on Industrial Operations. En *Metal complexes in Fossil Fuel*. Branthaver J. F. American Chemical Society (1987). Cap 12, pp 188-204.
- [5] Moskalyk R. R.; Alfantazi A. M. Processing of Vanadium: a Review. *Minerals Engineering* (2003). Vol. 16, pp 793-805.
- [6] Gummow B. Vanadium: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health* (2011), pp 628-636.
- [7] Reynolds, J. G. In Asphaltenes and Asphalts. Yen, T. F.; Chilingarian, G. V. *Developments in Petroleum Science* (2000). Vol. 40. Chapter 3, pp 29-57.

- [8] Crouch, F. W.; Sommer, C. S.; Galobardes, J. F.; Kraus, S.; Schmauch, E. H.; Galobardes, M.; Fatmi, A.; Pearsall, K.; Rogers, L. B. *Sep. Sci. Technol.* (1983). Vol. 18, pp 603–634.
- [9] Fish, R. H.; Komlenic, J. J.; Wines, B. K. *Anal. Chem.* (1984). Vol. 56, pp 2452–2460.
- [10] Biggs, W. R.; Fetzer, J. C.; Brown, R. J.; Reynolds, J. G. *Liq. Fuels Technol.* (1985). Vol. 3, pp 397–421.
- [11] Fleischer E. B. The Structure of Porphyrins and Metalloporphyrins. *Accounts of Chemical Research* (1970). Vol. 3, pp 105-112.
- [12] Sugihara, J.M., Okada, T. and Branthaver, J.F., Reduction desulfuration on vanadium and metal-porphyrin contents of fractions from Boscan asphaltenes. *J. Chem. Eng. Data* (1965). Vol. 10, pp 190-194.
- [13] Lee, A.K., Murray, A.M. and Reynolds, J.G. Metallopetroporphyrins as process indicators: separation of petroporphyrins in Green River oil shale pyrolysis products. *Fuel Sci. Technol. Inf.* (1995). Vol. 13, pp 1081-1097.
- [14] Dechaine, G. P.; Gray, M. R. *Energy Fuels* (2010). Vol. 24, pp 2795–2808.
- [15] Grigsby, R. D.; Green, J. B. *Energy Fuels* (1997). Vol. 11, pp 602–609.
- [16] Goulon, J.; Retournard, A.; Friant, P.; Goulon-Ginet, C.; Berthe, C.; Muller, J. F.; Poncet, J. L.; Guillard, R.; Escalier, J. C.; Neff, B. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, pp 1095–1103.
- [17] Acevedo, S.; Guzmán, K.; Labrador, H.; Carrier, H.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. *Energy Fuels* (2012). Vol. 26, pp 4968–4977.
- [18] Dickie, J. P.; Yen, T. F. *Anal. Chem.* (1967). Vol. 39, pp 1847–1852.
- [19] Marcano, F.; Flores, R.; Chirinos, J.; Ranaudo, M. *Energy Fuels* (2011). Vol. 25, pp 2137–2141.
- [20] Schulze, M.; Lechner, M. P.; Stryker, J. M.; Tykwinski, R. R. *Org. Biomol. Chem.* (2015). Vol. 13, pp 6984–6991.
- [21] Mullins, O. C. *Energy Fuels* (2010). Vol. 24, pp 2179–2207.
- [22] Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels* (2011). Vol. 25, pp 3125–3134.
- [23] Murgich, J.; Abanero, J. A.; Strausz, O. P. *Energy Fuels* (1999). Vol. 13, pp 278–286.
- [24] Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Lown, E. M. *Fuel* (1992). Vol. 71, pp 1355–1363.
- [25] Mullins O. C.; Sheu E. Y. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Springer (1998), pp 1-20.
- [26] Yen T. F. Chemical Aspects of Metals in Native Petroleum. En *The Role of Trace Metals in Petroleum*; Yen T. F. Ann Arbor Science Publishers Inc. (1975). Cap 1; pp 1-30.
- [27] Bonnet R.; Brewer P.; Noro K.; Noro T. Chemistry of Vanadyl Porphyrins. *Pergamon Press* (1978). Vol. 34, pp 379-385.

CAPÍTULO 3

Metodología experimental y
técnicas de análisis

3.1 Introducción

En este trabajo se emplearon diferentes técnicas experimentales, incluyendo el método de separación de las distintas fracciones del petróleo crudo (análisis SARA) y técnicas de caracterización, que permitieron tanto la identificación como el estudio estructural y espectroscópico de las fracciones de resinas y asfaltenos extraídas de muestras de crudos argentinos. El objetivo de este capítulo es brindar una breve descripción del equipamiento utilizado a lo largo de este trabajo, algunos de los cuales se encuentran disponibles en el Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: análisis elemental, análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopias IR y de absorción UV-visible. Debido a que dichas técnicas son usualmente utilizadas en el Laboratorios de Química Inorgánica no se explicarán los fundamentos de las mismas, los que pueden encontrarse, por ejemplo en el texto de Hollas. [1]

3.2 Método de separación SARA

Tres muestras de petróleos crudos argentinos provenientes del golfo San Jorge en Comodoro Rivadavia (Chubut), del complejo Loma Negra en Río Negro y de La Salina en La Pampa (C1, C2 y C3, respectivamente) fueron procesadas para obtener las cuatro fracciones que componen el petróleo crudo: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (Análisis SARA). En la Figura 1 se muestra un diagrama del proceso empleado.

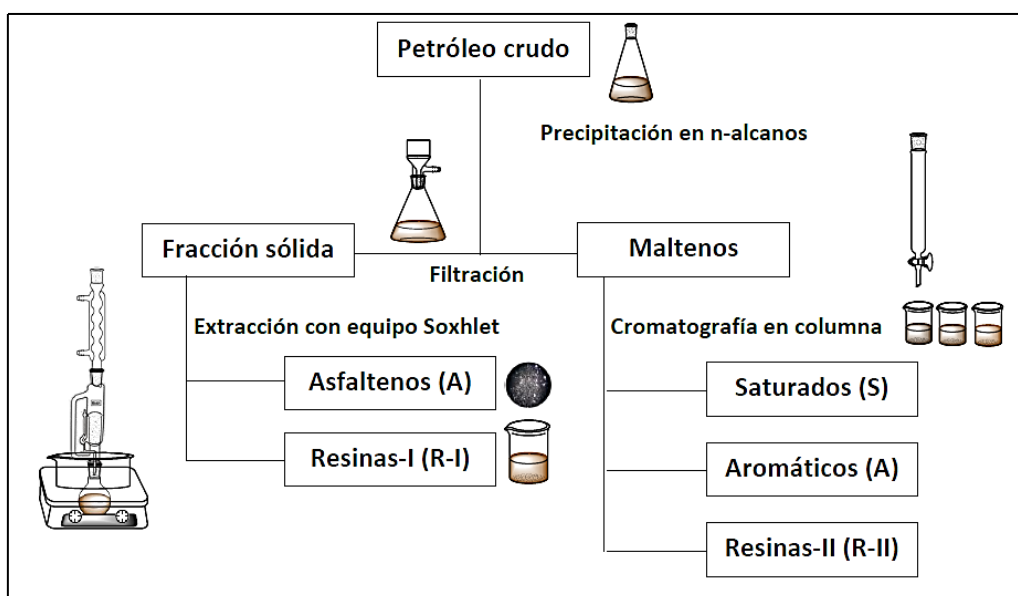


Figura 1. Diagrama de flujo del análisis SARA.

Inicialmente, las muestras de petróleo fueron separadas en dos fracciones utilizando una modificación de la norma IP-143. [1] La primera fracción es insoluble en n-alcenos y se la denominada asfaltenos, mientras que la segunda fracción que permanece soluble en estos solventes se la denomina maltenos. Luego de precipitar los asfaltenos, los maltenos fueron fraccionados en saturados, aromáticos y resinas tipo II usando una modificación de la norma ASTM D-4124 [2]. Para lograr buenos rendimientos de extracción de asfaltenos, se emplearon condiciones experimentales y variables de procesamiento reportadas en trabajos previos. [3-5]

3.2.1 Precipitación de asfaltenos y resinas tipo I

Para precipitar y aislar la fracción de asfaltenos, se pesaron ~3 g de petróleo crudo en un matraz Erlenmeyer, se adicionó solvente de calidad reactivo (n-pentano o n-heptano) en una proporción de 40 ml por cada gramo de crudo y se lo dejó en reposo durante 16 horas al resguardo de la luz (ver fotos de la Figura 2).



Figura 2. Fotos de las precipitaciones de asfaltenos realizadas a través de la mezcla de muestras petróleos crudos (C1, C2 y C3) con n-alcenos.

Pasado ese tiempo, se separó el sólido precipitado de los maltenos por filtración en vacío empleando un embudo Buchner, kitasato y papel de filtro marca Whatman con un diámetro de poro $\leq 2 \mu\text{m}$ (Figura 3).



Figura 3. Fotos del equipo de filtración en vacío para separar asfaltenos de maltenos.

Debido a que una parte de la fracción de las resinas (resinas tipo I) coprecipitan con los asfaltenos, fue necesario realizar un lavado exhaustivo del sólido para separar ambas fracciones. Para esto se colocó la muestra sólida precipitada en un cartucho de papel de filtro y se le realizó una extracción continua empleando un equipo Soxhlet con n-pentano o n-heptano a ebullición, hasta que no se observó coloración en el solvente del tubo extractor (aproximadamente unas 4 horas o 6 ciclos de extracción), Figura 4.



Figura 4. Fotos del equipo de extracción Soxhlet para separar asfaltenos de resinas tipo I.

A continuación, el cartucho con asfaltenos, libre de resinas, se lavó con tolueno y a la solución obtenida se la filtró en vacío para remover contaminantes sólidos, tales como tierra o arena. Por

último, se evaporó el tolueno de la solución y la fracción de asfaltenos fue secada en estufa a una temperatura de 115 °C, hasta obtener masa constante. Por otra parte, la solución de resinas tipo I, contenida en el balón del equipo Soxhlet, se separó del solvente por evaporación y posteriormente se secó hasta masa constante a la misma temperatura que los asfaltenos.

Una vez separados, estos compuestos presentaron diferencias notorias en su apariencia. A temperatura ambiente, las resinas forman un sólido marrón, brillante y gomoso, mientras que los asfaltenos son sólidos negros, brillantes y quebradizos. Estas diferencias dejan en evidencia que ambos compuestos difieren de manera notable en sus estructuras moleculares y que su separación es fundamental para lograr caracterizarlos adecuadamente.

3.2.2 Separación de maltenos

Una vez precipitados los asfaltenos y las resinas tipo I, los maltenos fueron separados en tres fracciones: saturados, aromáticos y resinas tipo II. Inicialmente, se concentraron los maltenos mediante evaporación y el posterior aislamiento de cada fracción se llevó a cabo por cromatografía en columna empleando sílica como fase estacionaria (Meck 70-230 mesh, 0.063-0.200 mm), como se muestra en la Figura 5.



Figura 5. Foto de la separación de maltenos mediante cromatografía en columna.

Primero, la sílica fue activada por calentamiento a 120 °C durante 24 horas. Luego, la muestra de maltenos concentrada se sembró en la columna en la proporción 1:15 w/w muestra-sílica y las distintas fracciones fueron aisladas mediante la elución secuencial de la columna con diferentes solventes orgánicos, pudiendo separar las fracciones por su color característico hasta decoloración del eluyente. Así, la fracción de saturados se eluyó empleando n-hexano como solvente (con coloración amarilla pálida); luego empleando una mezcla hexano-tolueno (7:3) seguido por tolueno se eluyó la fracción de aromáticos (amarilla-marrón); y finalmente la fracción de resinas tipo II se obtuvo empleando una mezcla de acetato de etilo y metanol (1:1) (rojo). Por último, cada fracción se concentró mediante evaporación del solvente hasta masa constante.

3.3 Técnicas experimentales

3.3.1 Análisis Elemental

El contenido de C, H, N y S de las muestras estudiadas en este trabajo se determinaron en un equipo Thermo Finnigan Elemental Analyzer FLASH 1112, disponible a través de una colaboración con la Universidad de Santiago de Compostela, España. Para las medidas se emplearon ~3 mg de muestra a una temperatura de combustión de 1020 °C. Por último, el contenido de oxígeno se obtuvo por diferencia.

3.3.2 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado en un equipo Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer TGA 7, de la Universidad de Santiago de Compostela (España), que permite registrar la pérdida de masa en función del tiempo y de la temperatura de la muestra. [6] Para realizar las medidas se empleó un programa de temperatura entre 30 y 850 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y manteniendo a 850 °C durante 30 min, en atmósfera de N₂. Se utilizó como porta muestras un crisol de platino colocando una masa de muestra de ~10 mg para cada medida.

3.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para la medida de los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó un espectrofotómetro marca Bruker modelo Equinox 55, disponible en el CEQUINOR, el cual está equipado con un detector DLATGS (Sulfato de Triglicina Deuterada dopado con L-Alanina) que permite la medida de espectros FTIR en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, con una resolución

máxima de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros fueron medidos en fase sólida a temperatura ambiente en pastillas de KBr (transparente a la radiación IR en los rangos utilizados), con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos. Luego, dichos espectros se analizaron con el programa OPUS.

3.3.4 Espectroscopía de absorción UV-Visible

Para el análisis por esta espectroscopía se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu modelo UV-2600, disponible en el CEQUINOR. Este equipo consiste en espectrofotómetro de doble haz, que cuenta con un monocromador (Lo-Ray-Ligh grade blazed holographic grating) y un detector de tipo fotomultiplicador (R-928). Los espectros se tomaron entre 280 y 900 nm, en soluciones de diferentes concentraciones empleando tolueno como solvente. Las medidas fueron realizadas en celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

3.3.5 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La cuantificación de vanadio en muestras de asfaltenos y resinas precipitadas con n-pentano para las tres muestras de petróleos crudos argentinos (A1-C5, A2-C5, A3-C5) fue realizada en Y-TEC siguiendo la norma ISO-14597 [8]. La determinación se realizó con un espectrómetro de Fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (WDXRF), marca Phillips, modelo PW 2400, equipado de una fuente de rayos X de 60 kV con ánodo de Rh, cristales analizadores LiF 200 y un colimador de $300 \mu\text{m}$. L

Para las medidas la norma establece que una masa conocida de la muestra es disuelta en tolueno, calidad HPLC. Luego, a través de la medida de la intensidad de fluorescencia, la concentración de vanadio se determina empleando una curva de calibración utilizando un patrón interno (manganeso).

3.4 Referencias bibliográficas

- [1] Hollas J. M. High Resolution Spectroscopy. *John Wiley & Sons*. Segunda edición (1998).
- [2] ASTM D6560: Determination of Asphaltenes (heptane insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products (2001).
- [3] ASTM D4124-09: Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions (2018).
- [4] Mitchell D. L.; Speight J. G. The Solubility of Asphaltenes in Hydrocarbon Solvents. *Fuel* (1973). Vol. 52, pp 149-152.

[5] Alboudwarej H.; Beck J.; Svrcek W. Y.; Yarranton H. W. Sensibility of Asphaltene Properties to Separation Techniques. *Energy and Fuel* (2002). Vol. 16, pp 462-469.

[6] Valbuena V.; Ranaudo L. de Lima M. A. Obtención y Caracterización molecular de Resinas tipo I y resinas tipo II de Crudos Venezolanos. *Revista Ingeniería UC* (2012). Vol. 19, pp 25-34.

[7] Gabbott P. Principles and Applications of Thermal Analysis. *Blackwell Publishing* (2008).

[8] ISO 14597: Petroleum products-Determination of vanadium and nickel content-Wavelength Dispersive X-ray fluorescence spectrometry (1997).

CAPÍTULO 4

Caracterización general de asfaltenos

4.1 Rendimientos de extracción

4.1.1 Análisis SARA

Las tres muestras de crudos argentinos (C1, C2 y C3) fueron procesadas con el objetivo de separar las distintas fracciones que los componen: Saturados, Aromáticos, Resinas (tipo I y tipo II) y Asfaltenos (análisis SARA), como se describió en detalle en el Capítulo 3. En la Tabla 1 se muestran los rendimientos en porcentaje en peso (% wt) obtenidos para cada fracción. La fracción de asfaltenos allí tabulada fue precipitada empleando n-heptano (C7) como solvente.

Tabla 1. Porcentaje en peso (% wt) de las fracciones saturadas (S), aromáticas (A_R), resinas (RI y RII) y asfaltenos (A_s) para las tres muestras de crudo (C1, C2 y C3) obtenidas al emplear n-heptano como solvente de precipitación.

% wt	S	A _R	RI	RII	A _s
C1	57,4	36,3	1,0	4,8	0,5
C2	52,8	36,8	7,3	3,0	0,1
C3	66,7	24,2	0,5	8,3	0,3

En este trabajo es de particular interés el estudio de los asfaltenos, por lo que se investigó el efecto que tiene sobre dicha fracción el solvente (n-alcano) empleado para la extracción. Así, se cuantificaron y compararon las masas de asfaltenos obtenidas utilizando dos solventes de extracción, n-pentano (C5) y n-heptano (C7). Los rendimientos porcentuales promedio (% wt) obtenidos para los asfaltenos A1, A2 y A3 extraídos en ambos solventes se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje en peso (% wt) de las fracciones de asfaltenos A1, A2 y A3 extraídas con n-pentano y n-heptano.

% wt	Solvente	
	C5	C7
A1	6,7	0,5
A2	0,7	0,1
A3	2,1	0,3

A partir de los datos reportados en la Tabla 2 se puede observar que el crudo 1 posee el mayor contenido de asfaltenos, seguido por el crudo 3 y el crudo 2. Además, se comprobó que la masa de

asfaltenos precipitada es mayor cuando se emplea n-pentano como solvente de extracción, lo cual está en acuerdo con la bibliografía consultada. [1] Por otra parte, el crudo 2 posee el mayor porcentaje de resinas (Tabla 1).

4.1.2 Análisis elemental

Los resultados obtenidos del análisis elemental realizado para las fracciones de asfaltenos extraídos en n-pentano (C5) y de asfaltenos y resinas tipo I extraídos en n-heptano (C7) se presentan en la Tabla 3. Estos resultados son comparables con los reportados previamente en bibliografía para muestras de asfaltenos de otros orígenes. [2-3]

Tabla 3. Contenido atómico porcentual de C, H, O, N y S determinados para muestras de asfaltenos precipitadas en n-pentano (A1-C5, A2-C5 y A3-C5) y de muestras de asfaltenos (A1-C7, A2-C7 y A3-C7) y resinas tipo I obtenidas en n-heptano (RI1-C7, RI2-C7 y RI3-C7).

Muestra	A1-C5	A2-C5	A3-C5	A1-C7	A2-C7	A3-C7	RI1-C7	RI2-C7	RI3-C7
% C	88,14	86,83	85,46	84,74	84,93	80,38	82,49	86,01	81,99
% H	9,79	9,18	9,42	8,39	8,57	8,69	11,4	12,58	11,02
% N	1,23	1,09	1,01	1,15	1,3	1,04	0,41	0,54	0,58
% S	0,35	1,43	2,69	1,76	0,41	2,59	ND*	ND	1,14
% O	0,49	1,47	1,42	3,96	4,79	7,30	5,70	0,86	5,27
H/C	1,33	1,27	1,32	1,19	1,21	1,30	1,66	1,76	1,61

*ND: contenido no detectado.

La proporción hidrógeno-carbono (H/C) registrada en la Tabla 3 presenta valores más elevados para las fracciones de asfaltenos extraídas en n-pentano que para las extraídas en n-heptano. Así, se puede inferir que estas últimas presentan una estructura más insaturada, es decir, con un mayor grado de aromaticidad, lo cual se condice con lo reportado en la bibliografía. [3-4] Además, mediante la comparación de los valores H/C entre asfaltenos y resinas precipitadas con n-heptano, se observa que estas últimas presentan el grado de aromaticidad sumamente menor que los asfaltenos. Este resultado es esperable teniendo en cuenta que la estructura molecular de las resinas está compuesta por un mayor número de cadenas alifáticas y un menor número de anillos aromáticos con respecto a la estructura de los asfaltenos.

Finalmente, es posible observar diferencias notables en el contenido general de heteroátomos. Las muestras extraídas con n-heptano presentan un mayor contenido de heteroátomos que las precipitadas con n-pentano, como fue observado previamente en otras investigaciones. [3] En contraste, las fracciones de resinas analizadas muestran los menores porcentajes de heteroátomos.

4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) de muestras de asfaltenos precipitadas en n-pentano (C5) y n-heptano (C7) para caracterizar sus perfiles de descomposición térmica. En la Figura 1 se graficó la pérdida porcentual de masa de las muestras (% w) en función de la temperatura, en grados Celsius (°C), bajo una atmósfera de N₂.

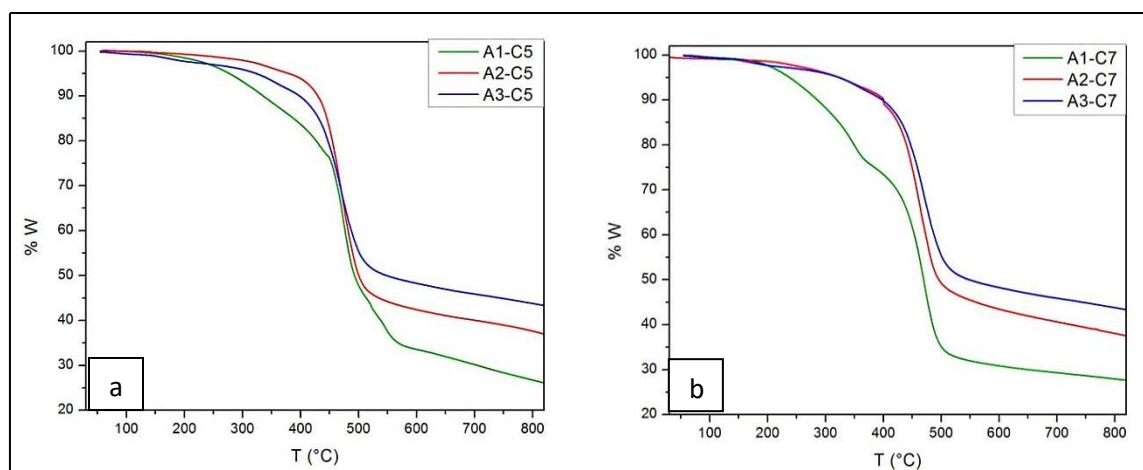


Figura 1. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) realizadas para muestras de asfaltenos A1, A2, y A3 extraídas en n- pentano (a) y n-heptano (b).

Tabla 4. Pérdidas porcentuales de masa a diferentes rangos de temperatura de muestras de asfaltenos A1, A2, y A3 extraídas con n-pentano y n-heptano.

Rango de temperaturas (°C)	A1-C5	A2-C5	A3-C5	A1-C7	A2-C7	A3-C7
200-400	14,7	5,4	8,4	24,2	8,2	7,9
400-550	46,2	48,6	39,2	41,5	44,8	39,9
550-800	10,8	6,6	5,5	4,0	7,5	6,1
200-800	71,7	60,6	53,1	69,7	60,5	53,9

En la Tabla 4 se detallan las pérdidas porcentuales de masa registradas para los diferentes rangos de temperatura. En el rango entre 400-550 °C se observa una rápida descomposición de todas las muestras estudiadas, con una pérdida de masa aproximada del 45 %, que corresponde a la descomposición de la estructura general de los asfaltenos. Al finalizar las medidas a los 800 °C, la pérdida de masa registrada fue del 54-70 %, quedando entre un 30-46 % de coque residual. Estos resultados concuerdan con lo reportado en bibliografía para asfaltenos de otros orígenes. [5-7]

Es de destacar que las curvas de las muestras de asfaltenos A1, extraídas en ambos solventes, presentan una pérdida de masa adicional en el rango entre los 200 y 400 °C, que puede asignarse a la ruptura de fragmentos de menor peso molecular. Además, estas muestras presentan una pérdida de masa mayor en el rango de temperaturas de trabajo que los asfaltenos A2 y A3. Esto sugiere que hay diferencia estructural entre las muestras de asfaltenos A1 con respecto a los asfaltenos A2 y A3.

4.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR de los asfaltenos, precipitados en n-pentano (C5) y n-heptano (C7), y de las resinas tipo I precipitadas en n-heptano.

Todos los espectros FTIR se normalizaron asignándoles un valor de intensidad igual a 1 a la banda más intensa localizada a 2923 cm^{-1} . Para todas las muestras de asfaltenos analizadas, dichos espectros presentan las mismas bandas por lo cual la asignación general de las mismas a los distintos modos de vibración se detalla en la Tabla 5, la cual está basada en reportes previos. [8-10] A su vez, en la misma se listan las asignaciones de las resinas tipo I.

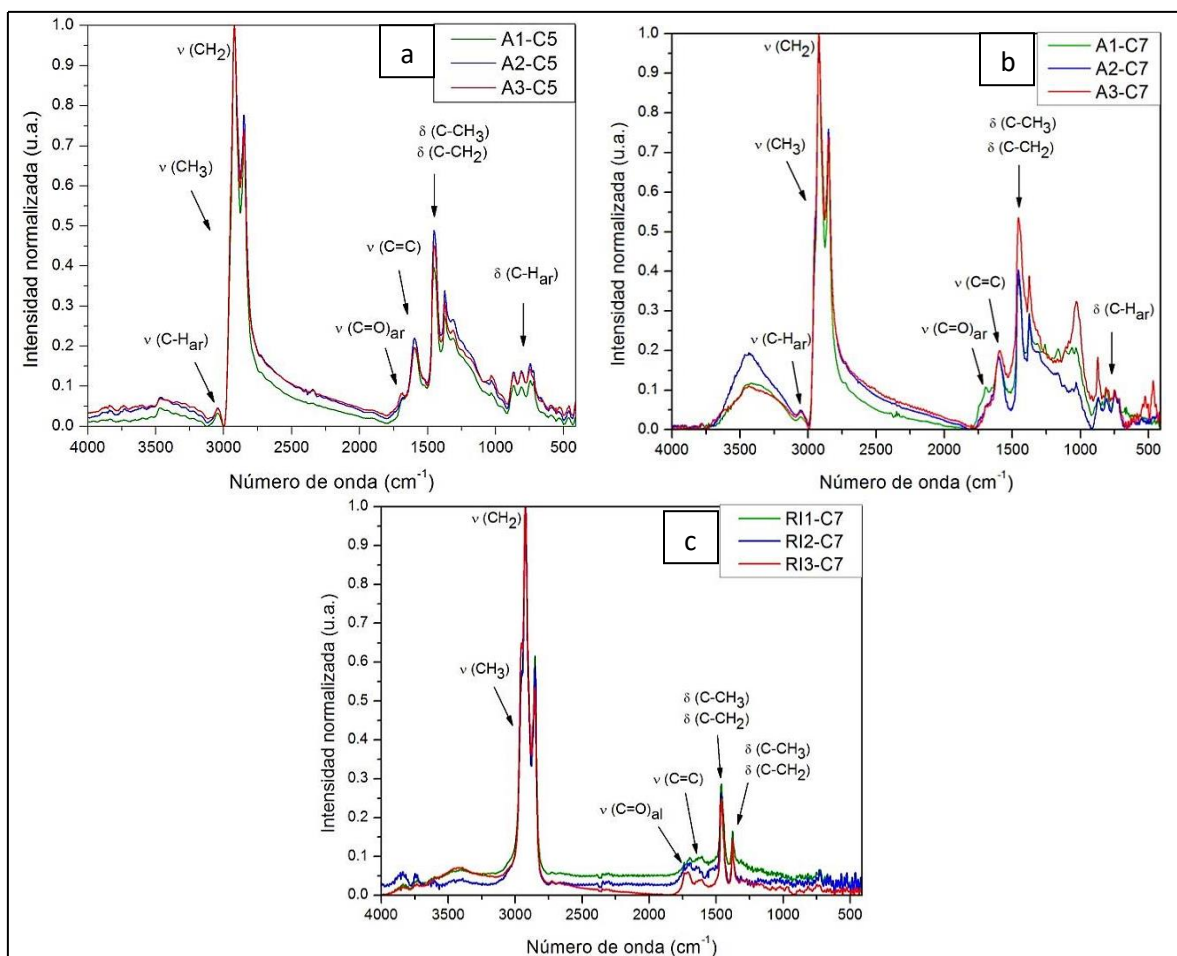


Figura 2. Espectros FTIR normalizados de muestras de asfaltenos, extraídas en n-pentano (a) y n-heptano (b), y de resinas tipo I extraídas en n-heptano (c).

Tabla 5. Asignación de los modos vibracionales de distintos grupos funcionales a las bandas observadas en los espectros FTIR medidos para las muestras de asfaltenos y resinas tipo I.

ν (cm ⁻¹)		Asignación
Asfaltenos	Resinas tipo I	
3452	-	ν (O—H), ν (N—H)
3047	-	ν (C—H) aromático
2952	2952	ν_{asim} (CH ₃) alifático
2923	2923	ν_{asim} (CH ₂) alifático
2895	-	ν (C—H) alifático terciario
2872	2872	ν_{sim} (CH ₂) alifático

2850	2850	$\nu_{\text{sim}} (\text{CH}_3)$ alifático
1741	1740 ; 1715	$\nu (\text{C}=\text{O})$ alquilo
1692	-	$\nu (\text{C}=\text{O})$ arilo
1600	1600	$\nu (\text{C}=\text{C})$ conjugado
1452	1464	$\delta_{\text{asim}} (\text{C}-\text{CH}_3)$ o $\delta_{\text{asim}} (\text{C}-\text{CH}_2)$
1374	1376	$\delta_{\text{sim}} (\text{C}-\text{CH}_3)$ o $\delta_{\text{sim}} (\text{C}-\text{CH}_2)$
1030	-	$\nu (\text{C}-\text{O})$, $\nu (\text{C}-\text{N})$ o $\nu (\text{S}=\text{O})$
870	-	$\delta (\text{C}-\text{H})$ aromático fuera del plano (1H)
810	-	$\delta (\text{C}-\text{H})$ aromático fuera del plano (2H adyacentes)
750	-	$\delta (\text{C}-\text{H})$ aromático fuera del plano (3H adyacentes)
720	-	$\delta (\text{CH}_2)$ alifático, $(\text{CH}_2)_n$ $n \geq 4$

Los espectros FTIR colectados para las muestras de asfaltenos precipitados en ambos solventes muestran características espectrales similares (Figuras 2-a y 2-b). Los espectros se caracterizan por tener una región de bandas muy intensas entre los 3000 y 2850 cm^{-1} , asignadas a estiramientos C-H de carbonos alifáticos, seguidas en intensidad por bandas correspondientes a las deformaciones C-CH₂ y C-CH₃, localizadas a 1452 y 1374 cm^{-1} . Luego, se encuentran bandas de menor intensidad asociadas a estiramientos C-H de carbonos aromáticos a 3047 cm^{-1} , al estiramiento C=O aromático centrado a 1692 cm^{-1} y al estiramiento de dobles enlaces conjugados C=C localizado a 1600 cm^{-1} . Finalmente, en los espectros FTIR se observa una región de bandas localizadas entre 900-700 cm^{-1} atribuida a las deformaciones C-H aromáticas fuera del plano. Esta última región muestra tres bandas, una localizada a 870 cm^{-1} asignada a anillos aromáticos que tienen un único átomo de hidrógeno como sustituyente, otra situada a 810 cm^{-1} para anillos aromáticos sustituidos por dos hidrógenos adyacentes, y una última banda a 750 cm^{-1} para anillos aromáticos sustituidos por tres hidrógenos adyacentes. El número e intensidad relativa entre estas bandas brinda información estructural del sistema de anillos aromáticos condensados que conforman a los asfaltenos. Así, a los compuestos poliaromáticos se los puede clasificar en lineales, circulares, triangulares, rectangulares, peri-condensados y cata-condensados como se muestra en la Figura 3. [8]

Finalmente, como en los espectros medidos para las muestras de asfaltenos argentinos se observan tres bandas de igual intensidad en la región correspondiente a las deformaciones C–H aromáticas fuera del plano, es posible inferir que su estructura está constituida por un sistema de anillos peri-condensados, como en la Figura 3e.

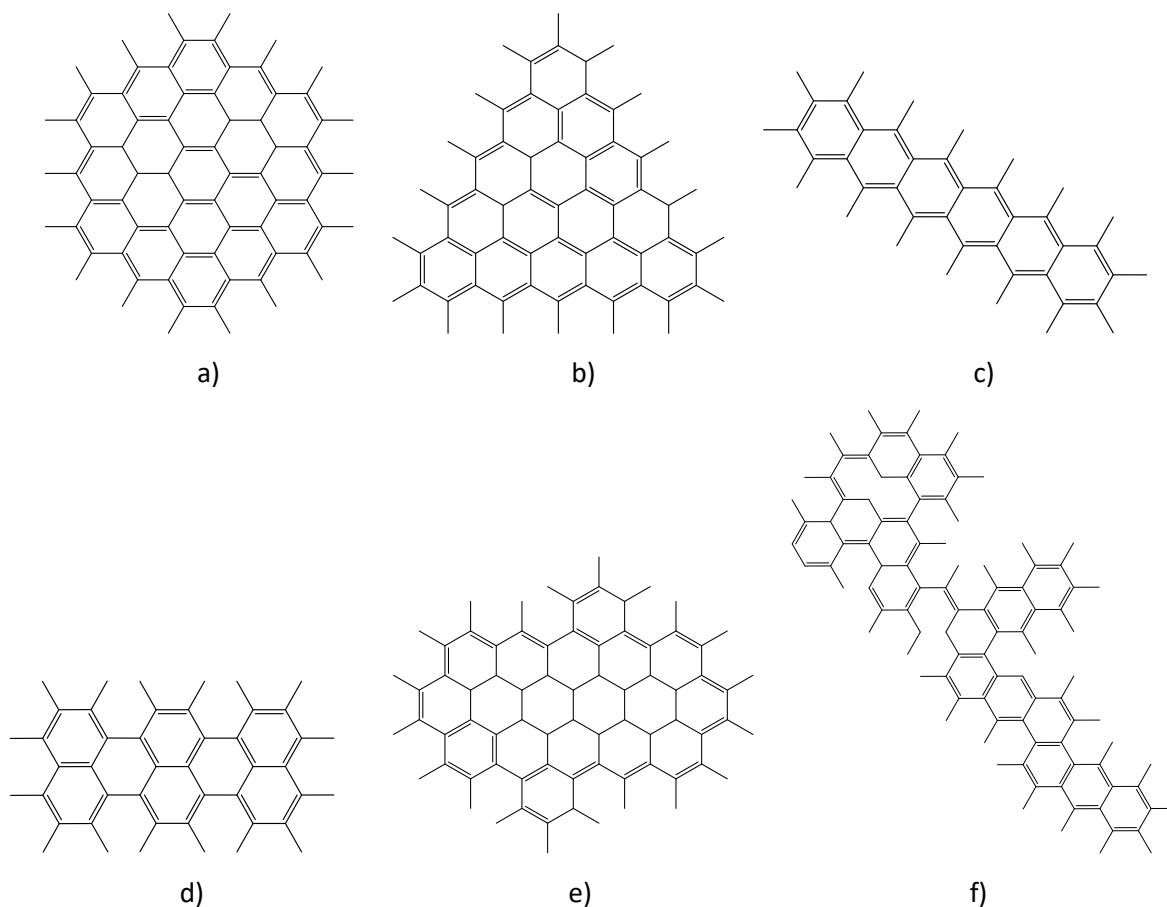


Figura 3. Posibles configuraciones estructurales que pueden adquirir los compuestos poliaromáticos.

a) circular, b) triangular, c) lineal, d) rectangular, e) peri-condensados y f) cata-condensados irregulares.

Considerando el peso molecular más probable de 750 Dalton [11-12] con el contenido atómico extraído del análisis elemental es posible estimar una fórmula molecular promedio. Luego, combinando estos resultados con la detección de las bandas en la región entre $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de FTIR, se propuso una estructura molecular hipotética, considerando la arquitectura de “isla”, la cual se muestra en la Figura 4.

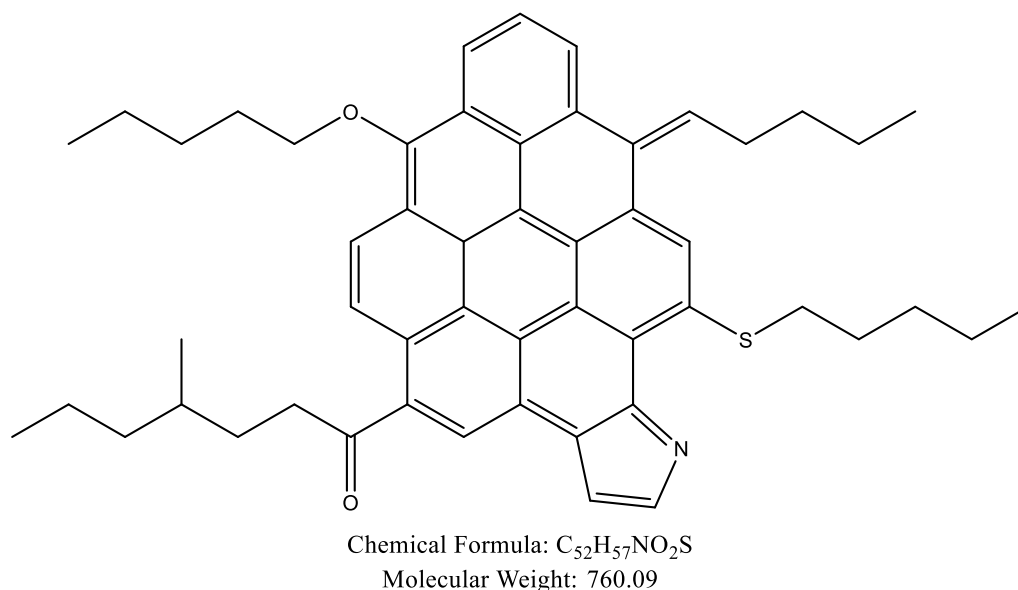


Figura 4. Estructura hipotética de los asfaltenos argentinos estudiados.

Por otro lado, en la Figura 2-c se muestran los espectros FTIR de las resinas tipo I separadas de los asfaltenos precipitados mediante el lavado con un equipo Soxhlet. El espectro está dominado por bandas correspondientes a estiramientos y deformaciones C–H alifáticas en las regiones entre $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ y $1460-1370\text{ cm}^{-1}$, seguido por bandas de menor intensidad correspondientes a los estiramientos C=O presentes en cadenas alquílicas entre $1740-1715\text{ cm}^{-1}$ y al estiramiento de enlaces conjugados C=C localizado a 1600 cm^{-1} .

Son apreciables las diferencias entre los espectros de asfaltenos y resinas, destacando la ausencia de bandas correspondientes a los estiramientos y deformaciones C–H aromáticas en los espectros de estas últimas. Por lo tanto, se puede concluir que la separación de las muestras precipitadas en n-heptano y n-pentano en asfaltenos y resinas tipo I, mediante la utilización de un equipo Soxhlet, fue eficiente y que es requerida para una buena caracterización de fracciones de asfaltenos.

4.4 Referencias bibliográficas

- [1] Mitchell D. L.; Speight J. G. The Solubility of Asphaltenes in Hydrocarbon Solvents. *Fuel* (1973). Vol. 52, pp 149-152.
- [2] Mullins O. C.; Sheu E. Y. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Springer (1998). Cap. 3, pp 79-113.

- [3] Speight J. G.; Moschopedis S. E. On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. En *Chemistry of Asphaltenes. Advances in Chemistry* (1982). Vol. 195. Cap 1, pp 1-15.
- [4] Speight J. G.; Long R. B, Trowbridge T. D. Factors Influencing the Separation of Asphaltenes from Heavy Petroleum Feedstocks. *Fuel* (1984). Vol. 63, pp 616-620.
- [5] Ambalae A.; Mahinpey N.; Freitag N. Thermogravimetric Studies on Pyrolysis and Combustion Behavior of a Heavy Oil and Its Asphaltenes. *Energy & Fuels* (2006). Vol. 20, pp 560-565.
- [6] Hauser A.; Bahzad D.; Stanislaus A.; Behbahani M. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes. *Energy & Fuels* (2008). Vol. 22, pp 449–454.
- [7] Douda J.; Llanos E.; Alvarez R.; Franco C. L; Montoya de la Fuente J. A. Pyrolysis applied to the study of a Maya Asphaltene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2004). Vol. 71, pp 601–612.
- [8] Yen T. F.; Wu W. H.; Chilingar G. V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy. *Energy Sources* (1984). Vol. 7, pp 203-235.
- [9] Mullins, O. C.; Sheu, E. Y. Structures and Dynamics of Asphaltenes; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Eds.; Springer US: Boston, MA (1998).
- [10] Calemma, V.; Iwanski, P.; Nali, M.; Scotti, R.; Montanari, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Energy and Fuels* (1995). Vol. 9, pp 225–230.
- [11] Akbarzadeh K.; Hammami A.; Kharrat A.; Zhang D.; Allenson S.; Creek J.; Kabir S.; Jamaluddin A.; Marshall A. G.; Rodgers R. P.; Mullins O. C.; Solbakken T. Asphaltenes-Problematic but Rich in Potential. *Oilfield review* (2007). Vol. 2. pp 22–43
- [12] Mullins, O. C.; Sheu, E. Y.; Hammami, A.; Marshall, A. G. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. *Springer* (2007).

CAPÍTULO 5

Especiación del vanadio en
muestras de asfaltenos

5.1 Introducción

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica comúnmente utilizada para la identificación de especies moleculares, ya que brinda información de su estructura electrónica, y, además, es empleada para la cuantificación de dichas especies mediante la aplicación de la Ley de Lambert-Beer.

Las metaloporfirinas presentan un espectro de absorción característico, que durante muchos años ha sido empleado para identificación de geoporfirinas y específicamente petroporfirinas debido al elevado coeficiente de extinción (ϵ) que presentan. Como ya fue mencionado en el Capítulo 2, la absorción más intensa de estos compuestos ocurre alrededor de los 400 nm y es llamada banda Soret. Además, este tipo de compuestos presentan dos bandas menos intensas en la región del visible entre los 500-600 nm, referidas como bandas α y β . [1] La banda Soret corresponde a una transición $\pi-\pi^*$ de gran energía desde el estado fundamental a un estado electrónico excitado, mientras que las bandas α y β se asignan a transiciones $\pi-\pi^*$ desde el mismo estado fundamental hacia niveles vibro-electrónicos excitados de menor energía que el correspondiente a la transición de la banda Soret. [2] Como las posiciones de estas bandas dependen del metal complejado al macroanillo porfirínico y de los sustituyentes en su estructura periférica, la concentración de MPs de vanadio en muestras de asfaltenos puede ser determinada midiendo la posición e intensidad de absorción de dichas bandas en el espectro de absorción UV-Vis. Generalmente, la banda Soret es mucho más sensible que las bandas α y β , debido a que presentan el mayor coeficiente de extinción, siendo la mejor opción para el análisis cuantitativo. Sin embargo, la cuantificación no contempla el resto de los compuestos no porfirínicos de vanadio que fueron introducidos en el Capítulo 2 y que son conocidos en bibliografía por la ausencia de estas bandas de absorción en la región UV-Vis. [1][3]

5.2 Cuantificación de vanadio por fluorescencia de rayos X (XRF)

Mediante Fluorescencia de rayos X (XRF) se determinó la concentración total de vanadio (C_V) en muestras de asfaltenos y resinas extraídas con n-pentano. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de concentración de vanadio (C_v) en mg por kg de asfaltenos (ppm), determinados por XRF para distintas muestras de asfaltenos y resinas extraídas en n-pentano.

C_v (ppm)	Muestras	
	A-C5	RI-C5
Crudo 1 (C1)	50	ND*
Crudo 2 (C2)	271	32
Crudo 3 (C3)	718	59

ND*: el valor es menor al límite de detección de la técnica (< 5 ppm).

Las concentraciones de vanadio se encuentran entre 50-718 ppm para las tres muestras de asfaltenos y muestran valores inferiores a 59 ppm para las tres resinas tipo I analizadas (Tabla 1), mostrando valores similares a los registrados previamente en bibliografía para asfaltenos y resinas de distintos orígenes. [4] A partir de estos valores se determinó que el crudo 3 posee el mayor contenido de vanadio, seguido por el crudo 2 y el crudo 1. De esta forma, teniendo en cuenta el análisis elemental detallado en el Capítulo 4, el crudo más rico en heteroátomos a su vez presenta el mayor contenido de vanadio. Este resultado concuerda con lo reportado en bibliografía [5].

Por otra parte, se observó que las concentraciones de vanadio determinadas para las resinas siguen la misma tendencia, pero con valores muy inferiores a los tabulados para las muestras de asfaltenos. Esto condice con los datos bibliográficos en donde registran que ~80 % del vanadio presente en el crudo se concentra en los asfaltenos y que solo un ~10 % se encuentra en las resinas. [4]

5.3 Cuantificación mediante espectroscopía de absorción UV-Vis

Se prepararon soluciones concentradas de las muestras de asfaltenos A1, A2 y A3 empleando tolueno como solvente, el cual fue previamente secado con $MgSO_4$ y zeolitas. A partir de estas soluciones se realizaron diluciones en el rango de concentraciones entre 10-100 mg/L de asfaltenos. Luego, se midieron los espectros de absorción UV-Vis de cada solución realizando un barrido de longitudes de onda (λ) en la región entre 280 y 900 nm. Los datos recogidos se analizaron con el programa Origin 8. En la Figura 1 se muestran los espectros UV-Vis en la región entre 300 y 600 nm de los asfaltenos extraídos con n-pentano (C5) y n-heptano (C7) de las tres muestras de crudo en estudio.

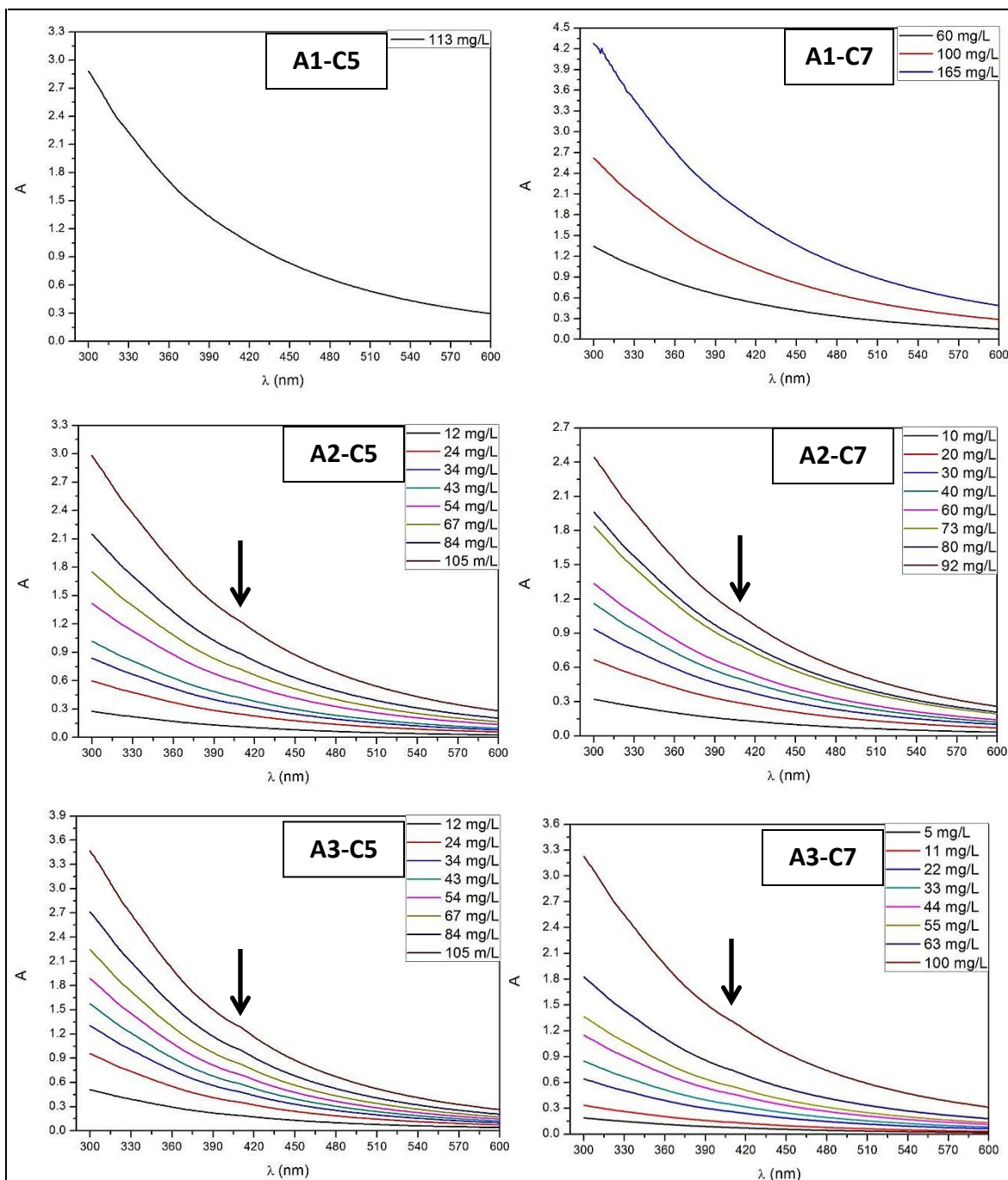


Figura 1. Espectros de absorción UV-Vis de muestras de asfaltenos A1, A2 y A3 disueltas en tolueno a diferentes concentraciones. A la izquierda se muestran los espectros de asfaltenos extraídos con n-pentano y a la derecha los extraídos con n-heptano.

Todos los espectros de asfaltenos en la Figura 1 presentan una intensidad de absorción creciente desde los 600 nm hasta los 300 nm. En los espectros correspondientes a los asfaltenos A2 y A3 se observa un pequeño “hombro” localizado a los 410 nm, que evidencia la presencia de MPs en las

muestras. Debido a su posición, esta absorción es asignada a la banda Soret correspondiente a las transiciones electrónicas $\pi\text{-}\pi^*$ de vanadil porfirinas (VO). [6] Sin embargo, no se observan las bandas α y β características de estos compuestos. La ausencia de ambas bandas puede explicarse teniendo en cuenta que los coeficientes de extinción (ϵ) presentan valores de hasta dos órdenes de magnitud menores con respecto al ϵ de la banda Soret, por lo que la intensidad de absorción de las bandas α y β son muy inferiores con respecto a esta última. [2] Por otra parte, la ausencia de la banda Soret en los espectros tomados para las muestras de asfaltenos A1, extraídas tanto en n-pentano como n-heptano, sugiere la no detección de vanadio porfirínico. Esto se encuentra en buen acuerdo con los resultados determinados por XRF, en donde se observa que los asfaltenos extraídos del crudo 1 presentan las concentraciones más bajas de vanadio.

Para las muestras de asfaltenos A2 y A3 la banda Soret se ve enmascarada por el fondo del espectro, que corresponde a la absorción de la mezcla compleja de anillos aromáticos fusionados contenida en la estructura de los asfaltenos, dificultando la determinación del contenido de vanadio a partir de esta banda. Con el objetivo de realizar la cuantificación del vanadio porfirínico presente en las muestras de asfaltenos, se ajustó una función exponencial al fondo del espectro y se determinó la absorbancia de la banda Soret por diferencia entre el espectro experimental y el ajuste del fondo. Así, en la Figura 2 se muestran los espectros de absorción UV-Vis corregidos para las tres muestras de asfaltenos. En ellos puede observarse con mayor detalle la banda centrada alrededor de los 410 nm, que corresponde a la absorción de la banda Soret de VO. De esta manera, es posible caracterizar el entorno del vanadio presente en las muestras de asfaltenos, sugiriendo que el vanadio se encuentra penta-coordinado en una geometría de pirámide de base cuadrada, enlazado a un átomo de oxígeno y coordinado por 4 átomos de nitrógenos porfirínicos.

Por otra parte, también se observa otra banda centrada entre los 330-340 nm, que podría ser asignada a la absorción de compuestos policíclicos aromáticos de entre 4 y 5 anillos fusionados, cuyas absorciones se detallan en la Tabla 2. [7] Entre ellas, la estructura de 4 anillos con máximo de absorción entre 332-338 nm es la que mejor se ajusta a la estructura aromática peri-condensada obtenida por espectroscopia FTIR. Esto concuerda con los resultados observados por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman, medidos por el grupo de trabajo. [8]

Nuevamente, en los espectros de absorción de la Figura 2 no se observa la banda Soret en las muestras de asfaltenos A1, indicando la ausencia de vanadio porfirínico en ellas.

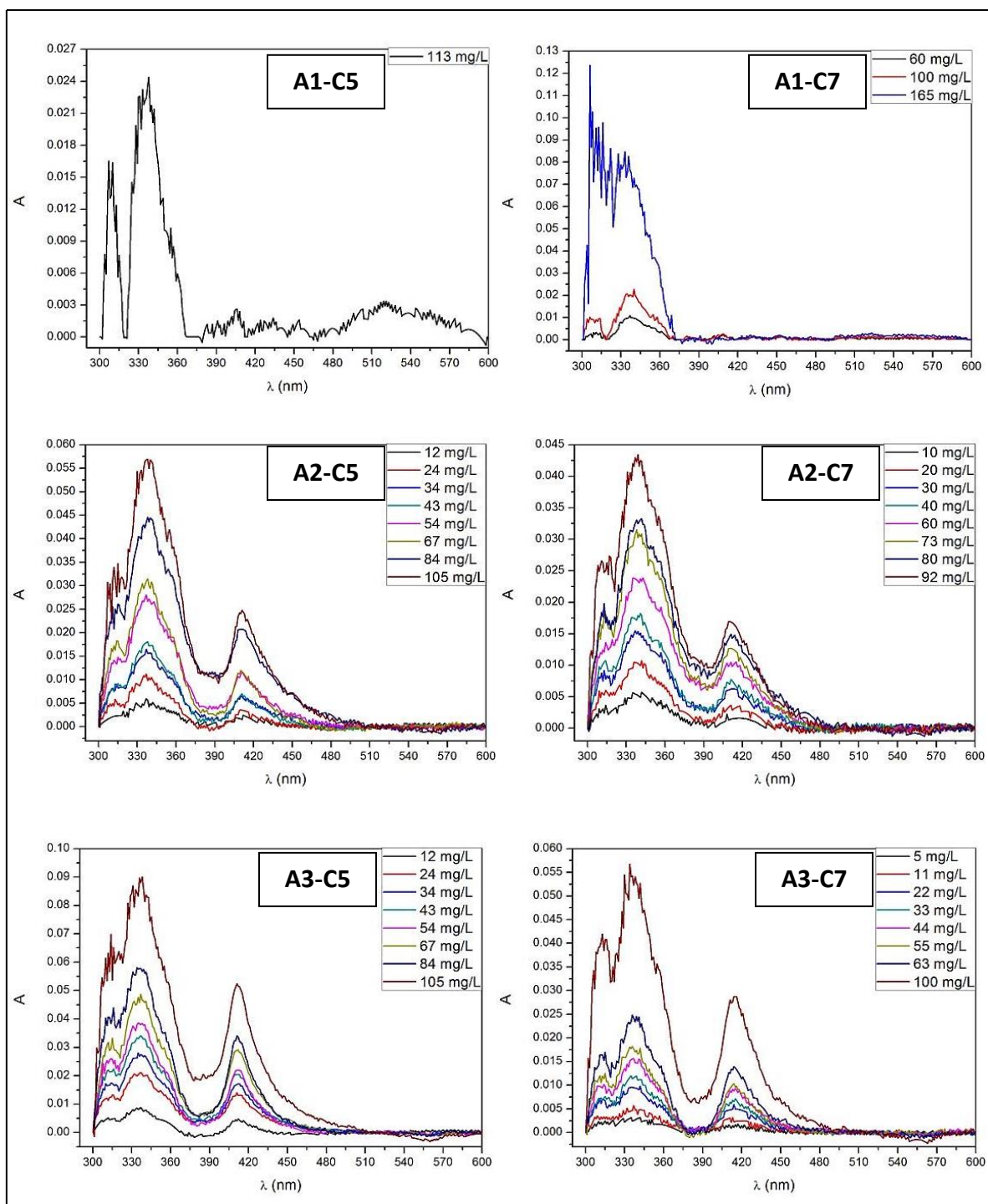
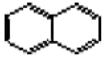
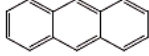

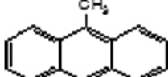
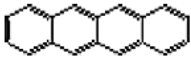
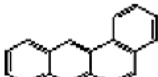
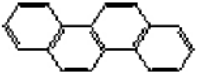
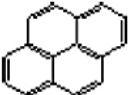
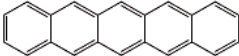
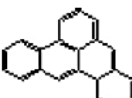
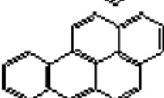
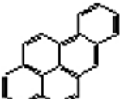


Figura 2. Espectros de absorción UV-Vis corregidos de muestras de asfaltenos disueltas en tolueno. A la izquierda se muestran los espectros de asfaltenos extraídos con C5 y a la derecha los extraídos con C7.

Tabla 2. Longitudes de onda de máxima de absorción (λ_{\max}) de varios compuestos policíclicos aromáticos. [7]

Compuesto	Número de anillos	λ_{\max} (nm)
	2	220
	3	250
	3	250
	3	257
	4	278
	4	287–291
	4	286–290
	4	332–338
	5	308
	5	329–334
	5	382–388
	5	406

A partir de los espectros de absorción UV-Vis corregidos, en la Tabla 3 se recopilan los valores de absorbancia de las bandas Soret, a sus correspondientes longitudes de onda de máxima absorción (λ_{\max}), para distintas concentraciones de asfaltenos. Como las soluciones más concentradas de muestras de asfaltenos A1 no presentaron dicha absorción, no fue necesario medir soluciones más diluidas. Por lo tanto, se infiere que la concentración de vanadio porfirínico presente en estas muestras es menor al límite de detección de la técnica empleada.

Tabla 3. Valores de absorbancia de la banda Soret para soluciones de diferentes concentraciones de asfaltenos en mg/L. En la parte superior se muestran los espectros de asfaltenos extraídos con C5 y en la parte inferior los extraídos con C7. A su vez se reportan los valores de λ_{\max} .

A1-C5		A2-C5		A3-C5	
C (mg/L)	A _{Soret}	C (mg/L)	A _{Soret} ($\lambda_{\max} = 411$)	C (mg/L)	A _{Soret} ($\lambda_{\max} = 410$)
113	ND*	12	0,0016	12	0,0048
		24	0,0035	24	0,013
		34	0,0064	34	0,017
		43	0,0071	43	0,02
		54	0,0116	54	0,022
		67	0,0118	67	0,029
		84	0,0207	84	0,034
		105	0,0247	105	0,051
A1-C7		A2-C7		A3-C7	
C (mg/L)	A _{Soret}	C (mg/L)	A _{Soret} ($\lambda_{\max} = 410$)	C (mg/L)	A _{Soret} ($\lambda_{\max} = 414$)
100	ND	10	0,0014	5	0,0011
164,8	ND	20	0,0035	11	0,0023
		30	0,0062	22	0,0049
		40	0,007	33	0,0065
		60	0,0102	44	0,0088
		73	0,0127	55	0,0103
		80	0,0146	63	0,0139
		92	0,0169	100	0,0287

ND*: banda no detectada

Partiendo de la ley de Beer-Lambert-Bouguer ($A = \epsilon \cdot b \cdot C$), las concentraciones de vanadio porfirínico en mg por kg de asfaltenos (ppm) presentes en las muestras A2 y A3 se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$C_V \text{ (ppm)} = \frac{A_{\text{Soret}}(\lambda_{\text{máx}})}{b \cdot \epsilon} \cdot \frac{MA(V)}{C_{\text{ASF}}} \cdot 10^9 \quad (1)$$

donde $A_{\text{Soret}}(\lambda_{\text{máx}})$ corresponde a la absorbancia a la longitud de onda del máximo y es adimensional, b es el camino óptico (1 cm), ϵ es el coeficiente de extinción en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $MA(V)$ es la masa atómica del vanadio en g/mol, C_{ASF} es la concentración de asfaltenos en mg/L y 10^9 es el factor de conversión de unidades.

En bibliografía se reportan los ϵ de distintas vanadil porfirinas, encontrándose una gran variación de dicho valor según los sustituyen del macroanillo porfirínico. En la Figura 3 se muestran las

estructuras de las VO comúnmente identificadas, mientras que en la Tabla 5 se listan sus valores de ϵ recopilados de distintas fuentes bibliográficas.

Tabla 5. Valores de los coeficientes de extinción, en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, recopilados de varias fuentes bibliográficas para distintas VO presentes en asfaltenos.

Porfirina	Solvente	λ_{max} (nm)	ϵ (λ_{max}) ($L/(cm \cdot mol)$)
ETIO [9]	Tolueno	407	400000
DMEP [9]	Tolueno	407	390000
OEP [9]	Tolueno	407	364000
TPP [9]	Tolueno	424	528000
TPP [2]	Diclorometano	424	516000
DPEP [10]	Diclorometano	411	128000

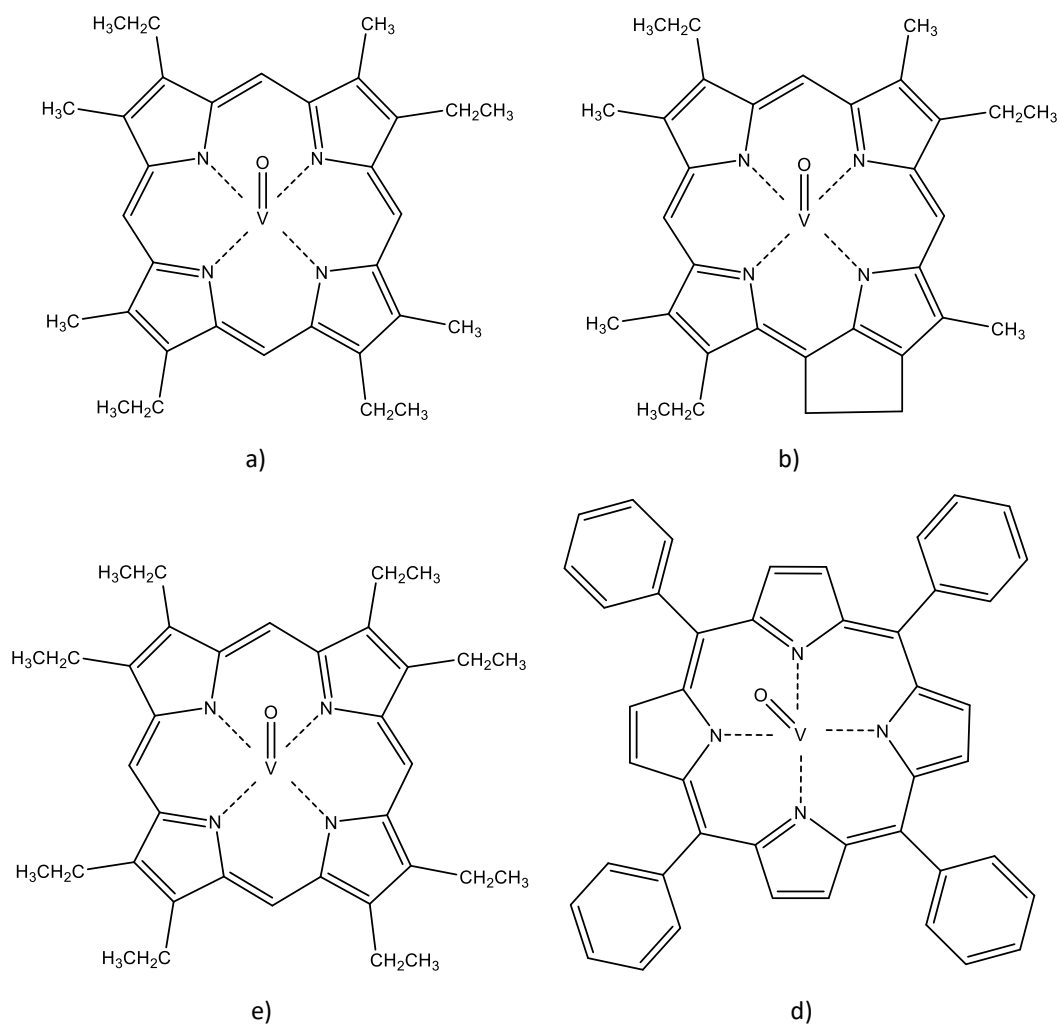


Figura 3. Estructuras de las VO: a) forma Etio, b) forma DPEP, c) forma OEP y d) Forma TPP. [11]

Dos factores inciden ampliamente en el valor de concentración de vanadio porfirínico calculado. En primer lugar, la concentración depende en gran medida del valor de ϵ seleccionado para realizar el cálculo. En la Tabla 4 se puede observar que el coeficiente de extinción de la VO tipo DPEP es 3 veces menor que la del tipo Etio. Por lo tanto, si se utiliza el valor de esta última, la concentración de vanadio determinada para una mezcla de MPs será subestimada. La otra razón importante es que los ϵ reportados en la tabla fueron medidos en soluciones de MPs aisladas, donde no se consideraron los efectos de agregación de asfaltenos y las interacciones axiales que pueda establecer el vanadio con otros compuestos del entorno.[1][3]

Ahora bien, a la hora de realizar el cálculo de concentración, se seleccionaron los coeficientes de extinción de las dos especies porfirínicas más abundantes presentes en asfaltenos, es decir, VO-Etio ($\epsilon=400000$ L/(cm.mol)) y VO-DPEP ($\epsilon=128000$ L/(cm.mol)), según lo reportado en bibliografía. [3] A continuación, en la Tabla 6 se muestran los valores de concentración de vanadio calculados para los asfaltenos A2 y A3 utilizando ambos valores de ϵ .

Tabla 6. Valores de concentración de vanadio porfirínico en ppm calculados a partir de distintos valores de ϵ .

Asfaltenos	C_v (ppm)	
	ϵ_{VOETIO}	ϵ_{VODPEP}
A2-C7	22	70
A3-C7	28	87
A2-C5	24	75
A3-C5	58	181

Como se puede observar en la Tabla 6, los valores de concentración de vanadio porfirínico muestran una gran dependencia con los valores de coeficiente de extinción, es decir, con los sustituyentes del macrociclo porfirínico al cual se encuentra coordinado el vanadio. De esta manera, para determinar dicha concentración mediante espectroscopia de absorción UV-Vis es necesario conocer con anterioridad la estructura periférica de la MP. A su vez, al comparar estos valores con el contenido total de vanadio determinado mediante XRF (Tabla 1), se obtiene que mediante espectroscopia UV-Vis sólo fue posible determinar entre 8-25 % del vanadio total presente en estas muestras. Por lo tanto, se puede concluir que vanadio porfirínico representa entre 8-25 % del total.

Con ambas técnicas se observó la misma tendencia en las concentraciones relativas de vanadio. Así, mediante ambas técnicas se observa que la muestra de asfaltenos A3 presenta el mayor

contenido de vanadio, seguido por A2, con valores dentro del rango de los reportados en bibliografía para asfaltenos de otros orígenes [11]. Además, el asfalteno A1 presenta un contenido de vanadio muy bajo en relación a las concentraciones determinadas para las muestras de asfaltenos A2 y A3.

5.4 Referencias bibliográficas

- [1] Zhao X.; Xu C.; Shi Q. Porphyrins in Heavy petroleums: a Review. En *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures*. Estructure and Bonding Book series. Springer (2015). Vol. 168, pp 39-70.
- [2] Ferrer E. G. Ferrer; Baran E. J. Electronic and Photoelectron Spectra of Vanadyl (IV) Tetrphenylporphyrin. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (1991). Vol. 57, pp 189-197.
- [3] Decheine G. P.; Gray M. R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oils and Bitumen and Implications for Their Selective Removal. Review. *Energy and Fuel* (2010). Vol. 24, pp 2795-2808.
- [4] Raynolds J. G. Characterization of Heavy Residua by Application of a Modified D 2007 Separation and Electron Paramagnetic Resonance. *Liquid Fuels Technology* (1985). Vol. 3, pp 73-105.
- [5] Mullins O. C.; Sheu E. Y. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Springer (1998), pp 1-20.
- [6] Czernuszewicz R. S. Geochemistry of Porphyrins: Biological, Industrial and Environmental Aspects. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* (2000). Vol. 4, pp 426-431.
- [7] Chen G.; Lin J.; Hu W.; Chao Cheng; Gu X.; Dua W.; Zhang J., Qu C. Characteristics of a Crude Oil Composition and its in situ Waxing Inhibition Behavior. *Fuel* (2018). Vol. 218, pp 213-217.
- [8] Bava Y. B; Geronés M.; Buceta D.; Rodriguez de la I. D.; Lopez Quintela A. M.; Erben M. F. Elucidation of the average molecular structure of Argentinian Asphaltenes. *Energy and Fuels* (2019). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b04318.
- [9] Foster N. S.; Day J. W.; Filby R. H.; Alford A.; Rogers D. The role of Na-Montmorillonite in the Evolution of Copper, Nickel, and Vanadyl Geoporphyryns during Diagénesis. *Organic Geochemistry* (2002). Vol. 33, pp 907-919.
- [10] Cantú R.; Stencil J. R.; Zernuszewicz R. S.; Jaffea P. R.; Lash T. D. Surfactant-Enhanced Partitioning of Nickel and Vanadyl Deoxophylloerythroetioporphyryns from Crude Oil into Water

and Their Analysis Using Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* (2000) Vol. 34, pp 192-198.

[11] Decheine G. P.; Gray M. R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oils and Bitumen and Implications for Their Selective Removal. Review. *Energy and Fuel* (2010). Vol. 24, pp 2795-2808.

[12] Schlesinger W. H.; Klein E. M.; Vengosh A. Global Biochemical Cycle of Vanadium. *PNAS* (2017).

Conclusiones

En el presente trabajo se estudiaron tres muestras de petróleos crudos argentinos, pudiéndose destacar algunas observaciones con respecto a sus fracciones de asfaltenos. Se encontró que la muestra de crudo de Comodoro Rivadavia, provincia de Chubut (C1), presenta el mayor contenido de asfaltenos, seguido por las muestras de petróleo provenientes de La Salina, provincia de La Pampa (C3), y de Loma Negra, provincia de Rio Negro (C2). Sin embargo, a pesar de que el petróleo de Rio Negro contiene el menor porcentaje de asfaltenos, resultó ser el más abundante en resinas. Además, es importante destacar que los asfaltenos de La Pampa presentan los mayores valores de heteroátomos y el mayor contenido de vanadio.

A través de los estudios detallados en los Capítulos 4 y 5 se pudo describir la estructura general promedio de las distintas muestras de asfaltenos argentinos. Se comprobó también que los asfaltenos y las resinas tipo I, separados mediante extracción Soxhlet, difieren de manera notable en sus estructuras moleculares. A temperatura ambiente, los asfaltenos son sólidos negros, brillantes y quebradizos; mientras que las resinas son sólidos marrones, brillantes y gomosos.

Las tres muestras de asfaltenos estudiadas presentan una estructura general formada por anillos aromáticos fusionados peri-condensados, con un alto contenido de heteroátomos (N, O y S). Esto se comprobó mediante análisis elemental y a través de las espectroscopías FTIR.

Sin embargo, los asfaltenos originarios de Chubut presentan algunas diferencias estructurales con respecto a los asfaltenos de Rio Negro y de La Pampa como resultado de las discrepancias encontradas en el análisis térmico diferencial.

Por otra parte, las muestras de resinas tipo I que coprecipitan con asfaltenos presentan una estructura promedio menos aromática y con un contenido de heteroátomos menor que los asfaltenos, conforme a los resultados obtenidos por análisis elemental y espectroscopía FTIR. Las diferencias encontradas entre asfaltenos y resinas tipo I muestran la importancia de realizar el lavado Soxhlet para separar ambas fracciones presentes en el precipitado inicial con el fin de realizar una correcta caracterización de la fracción de asfaltenos.

Se encontró que el solvente de extracción juega un papel relevante en la cantidad y en la estructura de los asfaltenos precipitados. Se obtienen rendimientos de asfaltenos muy superiores utilizando n-pentano como solvente de extracción que al utilizar n-heptano. No obstante, de acuerdo a los resultados obtenidos por análisis elemental, al utilizar n-heptano como solvente de precipitación la fracción de asfaltenos presenta mayor aromaticidad y un mayor porcentaje de heteroátomos que al emplear n-pentano.

Finalmente, en este trabajo se estudió la presencia de vanadio en asfaltenos procedentes de las tres muestras de crudos empleando espectroscopía de absorción UV-Vis y Fluorescencia de Rayos X. De esta manera, se encontró que los asfaltenos extraídos del petróleo de La Pampa (C3) presentan el mayor contenido de vanadio, mientras que los asfaltenos originarios de Chubut (C1) exhiben el menor porcentaje de este metal. Por otra parte, como es esperable, se encontró que las resinas presentan cantidades despreciables de vanadio con respecto a los correspondientes asfaltenos. A su vez, se determinó que entre el 8-25 % del vanadio total presente en muestras de asfaltenos se encuentra como vanadil porfirinas. Debido a la complejidad de las muestras de asfaltenos en estudio, la cuantificación mediante espectroscopia UV-Vis depende fuertemente del coeficiente de extinción (ϵ) utilizado en los cálculos. Por lo tanto, es necesario conocer con mayor detalle la estructura molecular promedio de las vanadil porfirinas presentes en estas muestras de asfaltenos para obtener un valor de ϵ que se aproxime más al del sistema de estudio. De esta manera, para profundizar la especiación de vanadio se comenzó con el análisis espectroscópico de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y de espectroscopía de absorción de rayos X (XANES), que actualmente se encuentra en estudio, de manera de obtener más información sobre el estado de oxidación y del entorno del vanadio presente en las muestras de asfaltenos.

