

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA



**“Estudio preliminar del contenido de Vanadio y Níquel en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$   
de asfaltenos provenientes de crudos Venezolanos”**

Trabajo Especial de Grado  
Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por la Br Rohany Edith  
Flores Smither para optar al título  
de Licenciado en Química.

Caracas, Abril 2010

Yo profesora María Antonieta Ranaudo investigadora del Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el profesor José Chirinos investigador del Centro de Química Analítica de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“Estudio preliminar del contenido de Vanadio y Níquel en las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de asfaltenos provenientes de crudos Venezolanos”**

Que presenta la Br Rohany Edith Flores Smither, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos y el Centro de Química Analítica de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Abril de 2010

---

Dra. María Antonieta Ranaudo

---

Dr José Chirinos

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “Estudio preliminar del contenido de Vanadio y Níquel en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  de asfaltenos provenientes de crudos Venezolanos”. Presentado por la Br Rohany Edith Flores Smither, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Dra. María Antonieta Ranaudo  
(Director)

---

Dr. José Chirinos  
(Director)

---

Dr. Liliana López  
(Jurado)

---

Dr. Manuel Martínez  
(Jurado)

## RESUMEN

Venezuela es uno de los países con mayores reservas de petróleo, en su mayoría de crudos pesados y extrapesados. Sin embargo, la explotación de estos se dificulta debido a su alta viscosidad y mayor proporción de fracciones pesadas como resinas y asfaltenos, siendo esta la que genera problemas en las distintas etapas de producción y almacenamiento, además de que el contenido de metales presentes en esta fracción causa el envenenamiento de catalizadores.

Los asfaltenos han sido el objetivo de muchos estudios que intentan proponer estructuras que sean consistentes con la información experimental existente, en este sentido, se ha reportado la existencia de dos fracciones de asfaltenos las cuales presentan diferencias en solubilidad, la fracción  $A_1$  insoluble en tolueno y la fracción  $A_2$  soluble, dicho comportamiento se ha podido explicar de acuerdo a las diferencias estructurales encontradas para cada una de ellas, aún cuando no se han encontrados diferencias significativas en sus características moleculares como peso molecular, aromaticidad y contenido de heteroátomos que permitan justificar este comportamiento.

En relación a lo expuesto, se propuso determinar el contenido de Ni, V, Fe y Zn en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  de asfaltenos de crudos con diferente estabilidad empleando espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado y estudiar como se distribuyen dichos metales en estas fracciones y correlacionarlo con sus características de solubilidad y estabilidad de asfaltenos en crudos.

Los valores de concentración obtenidos para V y Ni mostraron una muy buena reproducibilidad y bajo porcentaje de error comparado con los de Fe y Zn los cuales presentaron un porcentaje de error alto, el cual se puede atribuir a la baja concentración de estos metales en crudo y a la contaminación de los reactivos ácidos empleados en las digestiones.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que existe una mayor concentración de V y Ni en asfaltenos de crudos estables que de crudos inestables. En cuanto a las fracciones  $A_1$  y  $A_2$ , se encontró que existe una mayor concentración de V y Ni en la fracción  $A_1$  y esta pareciera ser mas marcada en la fracción  $A_1$  de crudos inestables, de acuerdo a esto se puede establecer que los compuestos organometálicos son atrapados por moléculas de  $A_1$  de manera eficiente quedando ocluido dentro de ellas, por ello, se pudiera pensar que los metales de tipo porfirinico quedan atrapados en el coloide asfaltenico entre las moléculas de  $A_1$  y  $A_2$

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Víctor y Edith, por haberme guiado, apoyado, ayudado en todo momento de mi vida y mi formación académica, por enseñarme que puedo hacer todo lo que me proponga, son las personas que mas admiro en este mundo, son mis modelos a seguir y son los que me hacen ser cada día una mejor persona, Los amo muchísimo!!.

A mi hermana, Rohaira eres la mejor hermana de lo que he podido desear, mi compañera, mi mejor amiga y la que siempre esta conmigo!, con la que he vivido momentos inolvidables mientras estudiamos juntas te admiro muchísimo y te quiero muchísimo!!!.

A la Universidad Central de Venezuela, nuestra Magna Casa de estudios, por recibirme y brindarme una formación tanto académica como humana y por permitirme conocer personas únicas e inolvidables.

A la Profesora María Antonieta Ranaudo y al Profesor José Chirinos, a quienes admiro, por enseñarme muchas cosas que me permitirán ser una mejor profesional y mejor persona, gracias por permitirme ser parte de su grupo de trabajo, por guiarme y dedicarme el tiempo necesario durante la realización de este trabajo.

A la Profesora Liliana López y el Profesor Manuel Martínez quienes por sus observaciones y sugerencias contribuyeron de manera significativa en la elaboración de este trabajo

A mi Amiga, Karina, por ser mi amiga, por estar a mi lado en todo momento por escuchar cada queja, cada llanto, por toda tu ayuda, apoyo y por los buenos momentos que pasamos y que seguiremos teniendo juntas muchísimas gracias!

A mis amigos, Dani, Paty, Gaby y Emme por haber estado conmigo, haberme apoyado y por todos los momentos bonitos que hemos pasado en este corto tiempo, y por todo su apoyo mil gracia

## INDICE GENERAL

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.- INTRODUCCIÓN .....                                                                                                  | 1  |
| 2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....                                                                                         | 3  |
| 2.1.- ASFALTENOS Y RESINAS .....                                                                                        | 5  |
| 2.3.- NATURALEZA COLOIDAL Y AGREGACIÓN DE LOS ASFALTENOS.....                                                           | 7  |
| 2.4.- ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS .....                                                                                | 12 |
| 2.5.-TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE CRUDO .....                                                                             | 21 |
| 2.5.1.- Método de digestión por calcinación .....                                                                       | 21 |
| 2.5.2.- Método de digestión asistida por microondas .....                                                               | 22 |
| 2.5.3.- Métodos de dilución utilizando solventes orgánicos.....                                                         | 23 |
| 2.6.- ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA<br>INDUCTIVAMENTE ACOPLADO .....                                     | 24 |
| 3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....                                                                                      | 32 |
| 4.- PARTE EXPERIMENTAL.....                                                                                             | 33 |
| 4.1.- Materiales .....                                                                                                  | 33 |
| 4.2.- Equipos:.....                                                                                                     | 34 |
| 4.2.1.- Digestor de microondas .....                                                                                    | 34 |
| 4.2.2.- ICP-OES .....                                                                                                   | 34 |
| 4.3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....                                                                                  | 36 |
| 4.3.1.- Preparación de las muestras.....                                                                                | 36 |
| 4.3.2.- Optimización del tratamiento previo de los asfaltenos y sus fracciones A <sub>1</sub> y<br>A <sub>2</sub> ..... | 40 |

|                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.....                                                                                                                                                                | 43 |
| 5.1.- Optimización del tratamiento previo para la digestión asistida por microondas de asfaltenos y sus fracciones $A_1$ y $A_2$ .....                                                           | 43 |
| 5.2.- Optimización del método de digestión por calcinación .....                                                                                                                                 | 44 |
| 5.3.- Determinación de la concentración de Fe, Ni, V y Zn en asfaltenos después del tratamiento previo de la muestra por digestión asistida por microondas y por digestión por calcinación. .... | 44 |
| 5.4.- Comparación del método de digestión asistida por microondas con el método de digestión por calcinación.....                                                                                | 46 |
| 5.5.- Digestión de las fracciones $A_1$ y $A_2$ por el método optimizado de digestión asistida por microondas .....                                                                              | 48 |
| 5.6.- Contenido de V y Ni en asfaltenos totales y sus fracciones $A_1$ y $A_2$ y su relación con la estabilidad operacional de los crudos estudiados .....                                       | 49 |
| 5.7.- Distribución del contenido de vanadio y níquel en asfaltenos totales y sus fracciones $A_1$ y $A_2$ .....                                                                                  | 52 |
| 6.- CONCLUSIONES.....                                                                                                                                                                            | 57 |
| 7.- RECOMENDACIONES .....                                                                                                                                                                        | 59 |
| 8.-BIBLIOGRAFÍA .....                                                                                                                                                                            | 60 |



## INDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Figura 1- Representación de una molécula de asfaltenos <sup>[8]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 5                                    |
| Figura 2. Representación de una molécula de resina <sup>[8]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 6                                    |
| Figura 3. Fenómeno de agregación de los asfaltenos. a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. b) Después de provocar una perturbación fisicoquímica, las resinas abandonan los asfaltenos. c) Asfaltenos haciendo contacto en áreas libres de resinas y d) Agregación y posterior precipitación de los asfaltenos. <sup>[8]</sup> ..... | 8                                    |
| Figura 4.- Modelo de peptización propuesto por Pfeiffer y Saal en 1939 <sup>[10]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                            | 9                                    |
| Figura 5.- Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos propuesta por Acevedo y colaboradores en 1997 <sup>[12]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                      | 10                                   |
| Figura 6.- Estructura coloidal de un asfaleno en el crudo <sup>[14]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 11                                   |
| Figura 7.- Estructuras promedio propuestas para asfaltenos de crudo El Pao <sup>[16]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                        | 13                                   |
| Figura 8.- Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las fracciones de la muestra de asfaltenos A <sub>1</sub> (A) y A <sub>2</sub> (B) <sup>[15]</sup> .....                                                                                                                                                                            | 15                                   |
| Figura 9.- Confórmeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario, reportado para la fracción A <sub>2</sub> <sup>[3]</sup> .....                                                                                                                                                                                                  | 16                                   |
| Figura 10.- Modelo del complejo anfitrión-huesped de la captura de moléculas <sup>[3]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                       | 16                                   |
| Figura 11.- Modelo molecular para A <sub>1</sub> <sup>[18]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 18                                   |
| Figura 12.- Modelos moleculares representan los dos conformeros para la fracción A <sub>2</sub> <sup>[18]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                   | 18                                   |
| Figura 13.- Modelo molecular de la captura de una molécula de heptadecano <sup>[18]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                         | 18                                   |
| Figura 14.- Porfirinas de Ni y V presentes en el crudo <sup>[20]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 20                                   |
| Figura 15.- Diagrama esquemático de un ICP <sup>[25]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 26                                   |
| Figura 16.- Nebulizador para la inyección en la muestra en una fuente de plasma <sup>[25]</sup> ..                                                                                                                                                                                                                                                      | 27                                   |
| Figura 17.- Componentes típicos de in ICP/AES <sup>[25]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 28                                   |
| Figura 18.- Representación esquemática de la metodología experimental para la precipitación de los asfaltenos .....                                                                                                                                                                                                                                     | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |

|                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19.- Representación esquemática de la metodología experimental para el fraccionamiento de los asfaltenos y la obtención de las fracciones $A_1$ y $A_2$ ..... | 39 |
| Figura 20.- Comparación de las concentraciones de V y Ni obtenidas tanto para la digestión por microondas como por digestión por calcinación .....                   | 47 |
| Figura 21.- Comparación de la concentración de Fe y Zn obtenidas tanto por digestión por microondas como por digestión por calcinación.....                          | 47 |
| Figura 22.-Contenido de V y Ni en asfaltenos y su relación con la estabilidad de los crudos.....                                                                     | 50 |
| Figura 23.-Contenido de V y Ni en las fracciones $A_1$ y $A_2$ de asfaltenos provenientes de crudo de diferente estabilidad .....                                    | 51 |
| Figura 24.- Porcentaje de $A_1$ y $A_2$ en crudos estables e inestables .....                                                                                        | 53 |
| Figura 25.- Comparación de la concentración en $\mu\text{g/g}$ de níquel en asfaltenos con el total obtenido por el balance de masas ( $A_1 + A_2$ ) .....           | 53 |
| Figura 26.- Comparación de la concentración en $\mu\text{g/g}$ de vanadio en asfaltenos con el total obtenido por el balance de masas ( $A_1 + A_2$ ) .....          | 54 |
| Figura 27.- Distribución de V y Ni en $A_1$ y $A_2$ tomando en cuenta los respectivos balances de masa .....                                                         | 56 |

## INDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Clasificación de crudos según su gravedad API <sup>[6]</sup> .....                                                      | 4  |
| Tabla 2.- Concentración de elementos trazas en el crudo de la cuenca Portiguar en Brasil <sup>[19]</sup> .....                   | 30 |
| Tabla 3.- Características de las muestras de crudos empleadas en este trabajo .....                                              | 33 |
| Tabla 4.- Longitudes de ondas empleadas en las medidas de ICPOES .....                                                           | 35 |
| Tabla 5.- Programa de digestión asistida por microondas para asfaltenos y sus fracciones A <sub>1</sub> y A <sub>2</sub> . ..... | 41 |
| Tabla 6.- Programa final optimizado para la digestión de asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 asistida por microondas. ....       | 43 |
| Tabla 7.- Contenido de Fe, Ni, V y Zn en asfaltenos por digestión asistida por microondas.....                                   | 45 |
| Tabla 8.- Contenido de Fe, Ni, V y Zn en asfaltenos por digestión por calcinación.....                                           | 45 |
| Tabla 9 - Contenido de Fe, Ni, V y Zn en las fracciones A <sub>1</sub> y A <sub>2</sub> de asfaltenos.....                       | 48 |

## 1.- INTRODUCCIÓN

El petróleo es la principal fuente de energía fósil para la elaboración de combustibles y materia prima para la industria. Su elevada demanda a nivel mundial ha ocasionado que las reservas de crudo mediano y liviano disminuyan considerablemente, dirigiendo la atención a la explotación de los crudos pesados y extrapesados, de mayor abundancia. Los procesos asociados con producción, transporte y refinación de estos crudos resultan más complejos a los tradicionales aplicados a crudos medios y livianos. Su explotación y procesamiento permiten cubrir la demanda de este recurso. Sin embargo, se requiere de mayor dedicación a los estudios y desarrollos de nuevas técnicas para su comercialización, a fin de obtener productos que generen mayores ingresos económicos <sup>[1]</sup>.

Los crudos pesados y extrapesados, presentan una alta viscosidad y mayor proporción en fracciones pesadas como resinas y asfaltenos. Estos últimos causan múltiples problemas a la industria petrolera como por ejemplo obstrucción de tuberías de transporte, sedimentación en los tanques de almacenamiento y la concentración de metales en esta fracción genera envenenamiento de los catalizadores, así como problemas de corrosión en cámaras de combustión de centrales eléctricas. La separación de fases provocada por los cambios físicos y químicos a los que están sometidos los crudos en las diferentes etapas de producción, se debe principalmente a las características moleculares y a la presencia de metales (principalmente vanadio, níquel y hierro) en los asfaltenos. <sup>[2]</sup>

En la búsqueda de conocer estructuras moleculares de asfaltenos, a fin de proponer mecanismos involucrados en la precipitación de esta fracción en crudos, se ha propuesto la existencia de dos fracciones de asfaltenos, a saber:  $A_1$  y  $A_2$ , las cuales presentan diferencias significativas en su solubilidad, siendo  $A_2$  soluble en tolueno y  $A_1$  insoluble. En cuanto a sus características moleculares como peso molecular, factor de aromaticidad, relación de carbonos saturados, carbonos aromáticos, entre otros, no existen diferencias significativas entre éstas fracciones, que permitan justificar la diferencia en solubilidad mostrada. <sup>[3]</sup>

Un aspecto importante que puede tener relación con el comportamiento de solubilidad de estas fracciones  $A_1$  y  $A_2$ , además de las diferencias estructurales entre ellas, es el contenido de metales como V, Ni y Fe ya que estos metales se concentran en la fracción asfáltica de los crudos. Por lo que en este trabajo se determinó la concentración de V, Ni, Fe y Zn en asfaltenos y sus fracciones  $A_1$  y  $A_2$ , obtenidas de crudos venezolanos de diferente estabilidad, con la finalidad de correlacionar dichas concentraciones con su estabilidad y sus características de solubilidad.

## 2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El petróleo, se puede definir como una mezcla química compleja constituida principalmente por hidrocarburos, y pequeñas proporciones de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales (V, Ni, Fe, Cu, Mg, Ca y Na). Asume los tres estados físicos de la materia: líquida (crudo), gaseosa (gas natural) o sólida (asfalto). Es un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo, siendo la fuente de energía mas importante actualmente en la sociedad <sup>[4]</sup>

El petróleo tal como se extrae del yacimiento, no tiene aplicación práctica alguna, por ello se hace necesario separarlo en diferentes fracciones, mediante el proceso de refinación, donde por medio de procesos como destilación, conversión y tratamiento, se obtienen la mayor cantidad posible de productos que van desde los gases livianos, como metano, etano, propano y butano, hasta las fracciones pesadas y asfaltos, pasando por otros productos intermedios como la gasolina, el gasoil, aceites lubricantes y naftas.<sup>[4]</sup>

Los crudos varían en su composición química, y debido a que están conformados por mezclas de miles de hidrocarburos, sus propiedades físicas como color, densidad y viscosidad varían ampliamente <sup>[5]</sup>. De acuerdo a estas propiedades los crudos pueden clasificarse como “pesados y livianos”, siendo el crudo liviano el de mejor calidad, dado que esta constituido mayoritariamente de compuestos de bajo peso molecular que representan gran parte de los productos destilables del crudo.

Existen parámetros internacionales, como el del Instituto Americano del Petróleo (API) que diferencia la calidad de los crudos de acuerdo a su gravedad específica. A mayor grado API mejor es su calidad, de acuerdo a este parámetro los crudos se clasifican tal como se muestra en la Tabla 1.

| Tipo de crudo | API      |
|---------------|----------|
| Extra pesado  | < 10°    |
| Pesado        | 10 a 22° |
| Mediano       | 22 a 30° |
| Liviano       | >30°     |

**Tabla 1. Clasificación de crudos según su gravedad API <sup>[6]</sup>**

El crudo, es la fracción líquida del petróleo y su composición química depende de numerosos factores que se relacionan con la geoquímica de su formación. En una clasificación general, conocida como S.A.R.A (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) los componentes del crudo se dividen en cuatro clases: los saturados que son aquellos hidrocarburos como los alcanos lineales, ramificados y cicloalcanos; los aromáticos, los cuales incluyen los aromáticos puros, poliaromáticos (nafteno-aromáticos) y usualmente compuestos cíclicos de azufre como los benzotiofenicos; las resinas que comprenden aquella fracción del crudo soluble en n-alcanos de bajo peso molecular, como n-heptano; y los asfaltenos con carácter aromático y mediana polaridad, insolubles en n-heptano pero solubles en solventes aromáticos como tolueno, benceno etc. Las resinas y asfaltenos son las fracciones más pesadas del crudo, y estudios relacionados a estas fracciones han sido de gran interés ya que representan los mayores problemas de la industria petrolera <sup>[7]</sup>.

## 2.1.- ASFALTENOS Y RESINAS

Los asfaltenos representan la fracción mas polar y pesada del crudo, son definidos como la fracción del crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular como n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno. Están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S, O y algunos metales como vanadio y níquel <sup>[8]</sup>, una representación de una molécula de asfaltenos se da en la figura 1

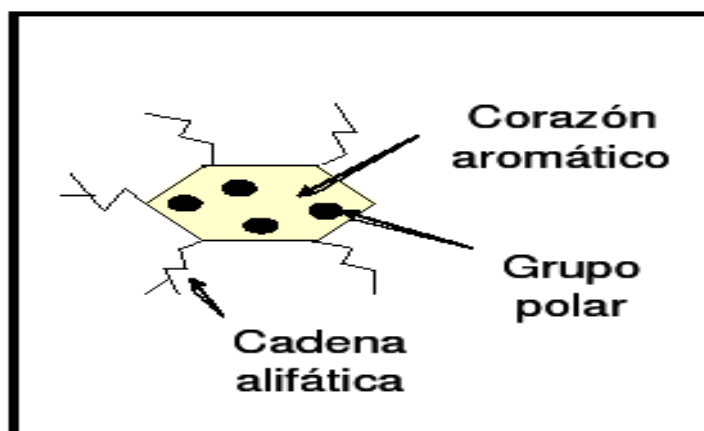


Figura 1- Representación de una molécula de asfaltenos <sup>[8]</sup>.

No son compuestos puros, ni son moléculas idénticas, son poli dispersos en peso molecular, grupos funcionales y estructura, lo que los hace presentar una alta complejidad molecular y por tanto solo se conocen sus estructuras químicas promedios <sup>[8]</sup>.

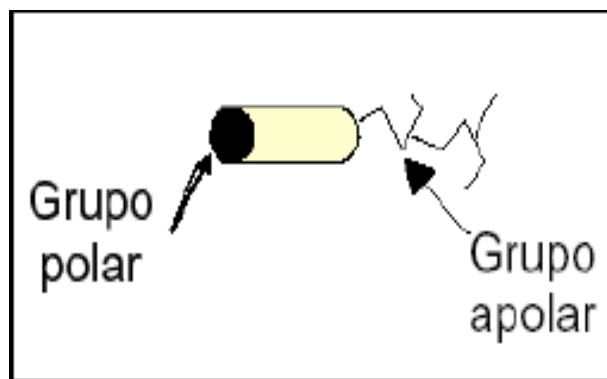
Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos son S, N y O. El nitrógeno se encuentra mas como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes de hidrógenos entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos tiofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el



pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico y éter <sup>[8]</sup>. Los metales como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en las fracciones asfálticas en cantidades importantes, son difíciles de integrar a la estructura de los asfaltenos. Estos metales se encuentran comúnmente en las porfirinas, pero aun se desconoce si son parte o no de la estructura de los asfaltenos <sup>[9]</sup>.

Al hacer referencia a los asfaltenos es necesario considerar a las resinas, ya que el comportamiento de los asfaltenos está relacionado a la presencia de estas. Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular alto, y su composición depende del agente precipitante empleado. Algunos investigadores hacen mención específica de la función de estas considerando que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del crudo, por lo tanto previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el mismo <sup>[8]</sup>.

En la figura 2. Se muestra una representación esquemática de una molécula de resina.

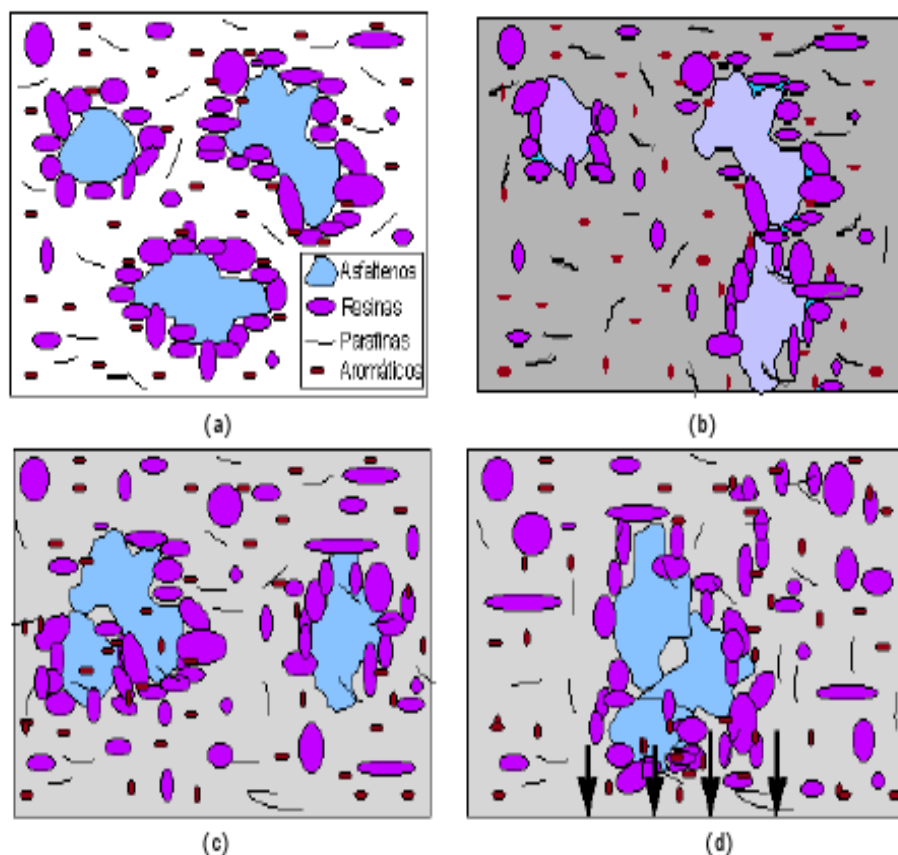


**Figura 2. Representación de una molécula de resina <sup>[8]</sup>**

Está bien establecido que la separación de las resinas del crudo origina la precipitación de los asfaltenos, sin embargo, el mecanismo que describe tal proceso no ha sido elucidado en su totalidad <sup>[8]</sup>.

### 2.3.- NATURALEZA COLOIDAL Y AGREGACIÓN DE LOS ASFALTENOS

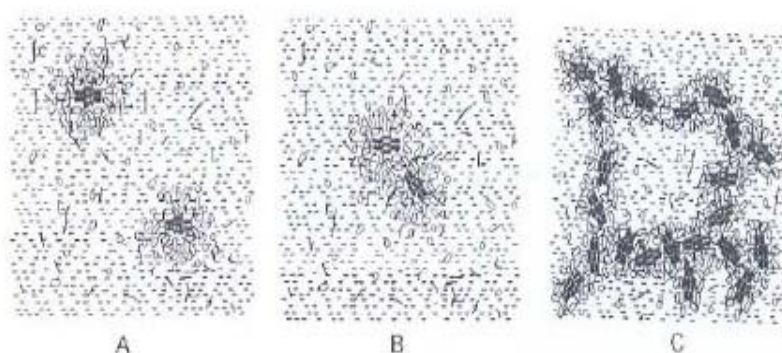
Desde hace muchos años se ha estudiado la naturaleza coloidal de los asfaltenos en solución, así como también se han propuesto hipótesis y modelos que pretenden explicar el mecanismo de agregación que tiene lugar en un sistema tan complejo como éste. Se presumía que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se hallan en suspensión coloidal, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, se encuentran totalmente rodeadas de resinas. Las resinas son las responsables de mantener el sistema estable, debido a que impiden las interacciones de tipo van der Waals e interacciones de tipo  $\pi - \pi$  entre núcleos aromáticos de los asfaltenos. Si a este sistema en estado coloidal se le produce alguna perturbación físico-química, las resinas abandonan al coloide permitiendo las interacciones de las partículas asfálticas, produciendo así su agregación, conforme este proceso transcurre en el tiempo, el número de agregados se hace mas grande provocando la precipitación de éstos <sup>[8]</sup>. Un modelo del proceso de agregación de los asfaltenos se muestra en la figura 3.



**Figura 3. Fenómeno de agregación de los asfaltenos. a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. b) Después de provocar una perturbación fisicoquímica, las resinas abandonan los asfaltenos. c) Asfaltenos haciendo contacto en áreas libres de resinas y d) Agregación y posterior precipitación de los asfaltenos. <sup>[8]</sup>**

Se han reportado diversos trabajos con la finalidad de entender la naturaleza coloidal de los asfaltenos. A continuación se presentan los que se consideran de mayor aporte para la interpretación del comportamiento de los asfaltenos en solución.

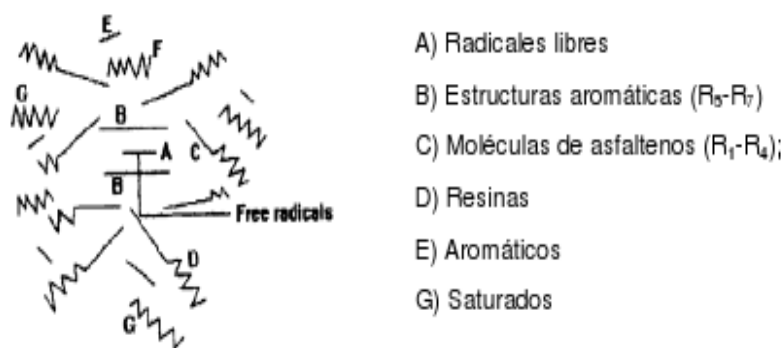
Pfeiffer y Saal en 1939 <sup>[10]</sup>, propusieron un sistema de peptización donde los asfaltenos, componentes mas polares y de mayor peso molecular, forman el núcleo de algún ente micelar el cual, está rodeado y estabilizado por resinas y por compuestos de mas bajo peso molecular presentes en el crudo (figura 4-A). Esta constitución sugiere que existe una transición continua desde los componentes mas polares (asfaltenos) en el centro de la micela, a los menos polares formando el medio que los rodea. Cuando existe una disminución de resinas alrededor de la micela, se crean fuerzas de atracción que producen la asociación entre las entidades polares (figura 4-B), y finalmente dan lugar a la formación de grandes agregados (figura 4-C)



**Figura 4.- Modelo de peptización propuesto por Pfeiffer y Saal en 1939 <sup>[10]</sup>**

En la actualidad, el concepto de micelas para explicar la agregación de asfaltenos no es completamente aceptado, debido a la polidispersidad que presenta esta fracción del crudo, por lo que asociaciones asfaltenos-asfaltenos son las piezas fundamentales de los estudios, que buscan proponer mecanismos de agregación y floculación de asfaltenos en solución y en consecuencia en el crudo <sup>[11]</sup>.

Acevedo y colaboradores en 1997 <sup>[12]</sup>, considerando las evidencias directas e indirectas de la presencia de los asfaltenos en el crudo como una dispersión coloidal, analizaron muestras provenientes del crudo Cerro Negro (ACN), mediante su fraccionamiento por diálisis empleando una mezcla THF- acetona, obteniendo 14 fracciones. Estas fueron caracterizadas por análisis elemental, VPO, solubilidad y <sup>13</sup>C-RMN, llegando a la conclusión, que los asfaltenos forman partículas coloidales en el crudo, dispersada por resinas y otros componentes. En función de esto propusieron una estructura coloidal, la cual se muestra en la figura 5, presenta radicales libres en el centro, protegidos por compuestos, en los que el carácter alifático aumenta a medida que se alejan del centro a la periferia.

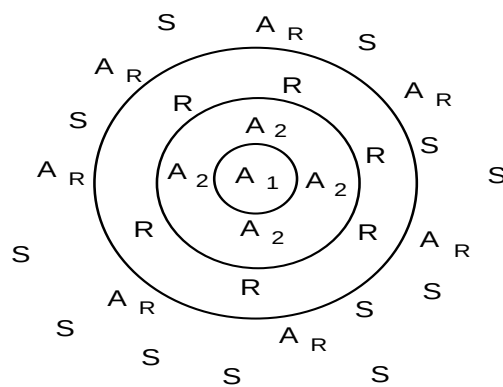


**Figura 5.- Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos propuesta por Acevedo y colaboradores en 1997<sup>[12]</sup>**

Por otra parte, Gutiérrez y colaboradores en el 2001 <sup>[13]</sup>, aportaron mayor explicación al comportamiento coloidal de los asfaltenos, realizando el fraccionamiento de cuatro muestras, provenientes de diferentes crudos venezolanos. Este fraccionamiento se basa en la formación de complejo con p-nitrofenol, y del cual obtienen dos fracciones: una fracción insoluble en tolueno denominada  $A_1$  con un

solubilidad en tolueno de 90 mg L<sup>-1</sup>, y una fracción soluble en tolueno (59 g L<sup>-1</sup>), llamada A<sub>2</sub>. De acuerdo al análisis de las muestras de asfaltenos, entre 48 y 70 % de las mismas correspondió a la fracción A<sub>1</sub>, por lo cual, concluyeron que un alto porcentaje de sólido es realmente insoluble en tolueno y la alta solubilidad del conjunto se debe al efecto surfactante o dispersante del resto. En otras palabras, en tolueno la fracción insoluble A<sub>1</sub> sería la fase dispersada por la fracción A<sub>2</sub>, constituyéndose en agregado.

Más adelante Acevedo <sup>[14]</sup>, continuando el trabajo mencionado anteriormente, propone un modelo para coloides de asfaltenos constituidos por estas dos fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, (figura 6). Siendo la fracción A<sub>1</sub>, la de mayor proporción. La capacidad de agregación de los asfaltenos como consecuencia de la fracción A<sub>1</sub>, es contrarrestada por la capacidad de la fracción A<sub>2</sub> de penetrar y dispersar tales agregados, impidiendo un empaquetamiento eficiente y conduciendo así a una superficie porosa, que puede ser penetrada por el solvente. Para que la floculación ocurra se requiere la desorción de la fracción soluble, A<sub>2</sub>, y la pérdida de solvente de la periferia del coloide.



**Figura 6.- Estructura coloidal de un asfalto en el crudo <sup>[14]</sup>**

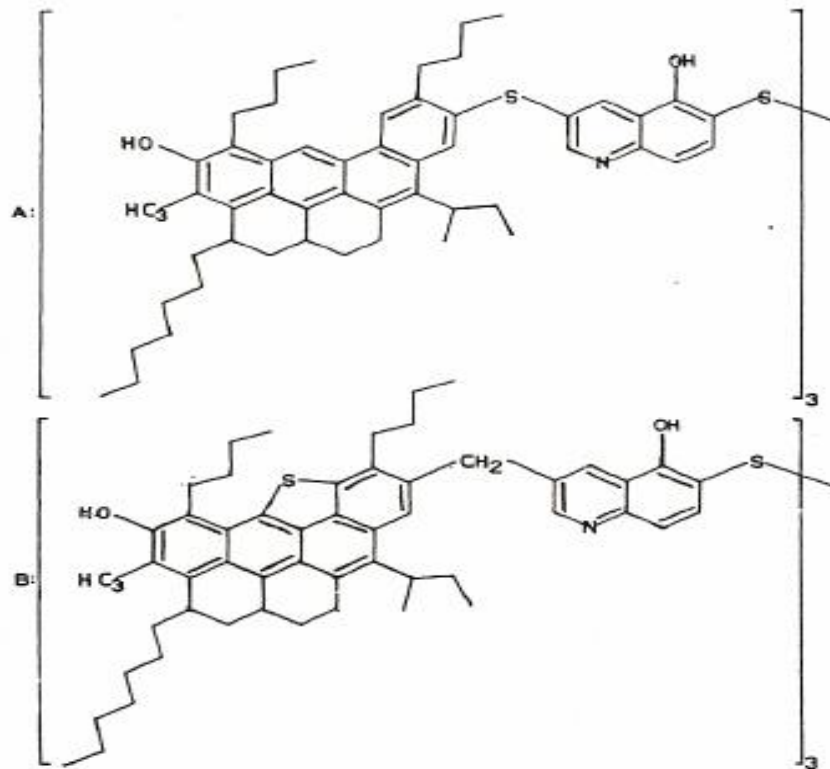
Haciendo una extensión de los argumentos de este modelo, es posible predecir el comportamiento coloidal en el crudo, suponiendo que las resinas juegan un papel muy similar (poder dispersante) al que presenta la fracción A<sub>2</sub>. Se asume adsorción en multicapas donde los componentes de las resinas con mayor afinidad por los asfaltenos se adsorberían primero y, aquellos componentes con mayor afinidad por el solvente se adsorberían luego. Esta adsorción consecutiva y selectiva conduce a la formación de un coloide fácilmente dispersado por el solvente o por los maltenos en el crudo.

## **2.4.- ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS**

La estructura de los asfaltenos ha sido tema de estudios en los últimos años, debido al gran impacto negativo que origina la precipitación de estos en la industria petrolera y dada la gran importancia de buscar soluciones a este problema, se hace necesario tratar de conocer su estructura molecular con el fin de entender en la medida de lo posible los fenómenos de agregación y floculación asociados a esta fracción del crudo. <sup>[15]</sup>

El principal objetivo de estos trabajos ha sido proponer estructuras las cuales sean consistentes con la información experimental disponible. La estrategia usual para proponer estructuras es aislar los asfaltenos del crudo y determinar su composición elemental (C, H, N, S y O), caracterización espectroscópicas como resonancia magnética nuclear de protones y carbonos <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN respectivamente así como la determinación del peso molecular promedio de los asfaltenos por osmometría de presión de vapor (VPO). Después de determinadas estas características se proponen estructuras hipotéticas consistentes con la información experimental. <sup>[3]</sup>

Acevedo y colaboradores en 1982 <sup>[16]</sup>, basándose en resultados obtenidos del análisis elemental y determinación de pesos moleculares para asfaltenos del crudo Pao, propusieron dos estructuras moleculares promedio (ver figura 7), en las cuales establecen que, los asfaltenos se encuentran formando moléculas de naturaleza polimérica y además concluyen que la determinación del peso molecular de los asfaltenos depende de la polaridad del solvente empleado para tal propósito.



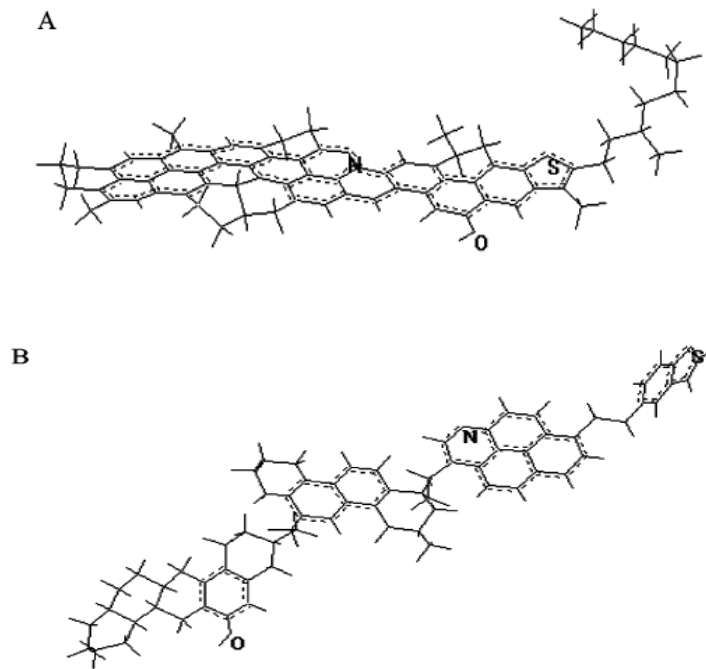
**Figura 7.- Estructuras promedio propuestas para asfaltenos de crudo El Pao <sup>[16]</sup>.**

Con la finalidad de mayor información estructural para los asfaltenos se ha propuesto la separación de sus componentes en dos fracciones denominadas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, debido a la complejidad de tratar a la mezcla como un todo. En este sentido se han realizado trabajos en donde llevan a cabo este fraccionamiento



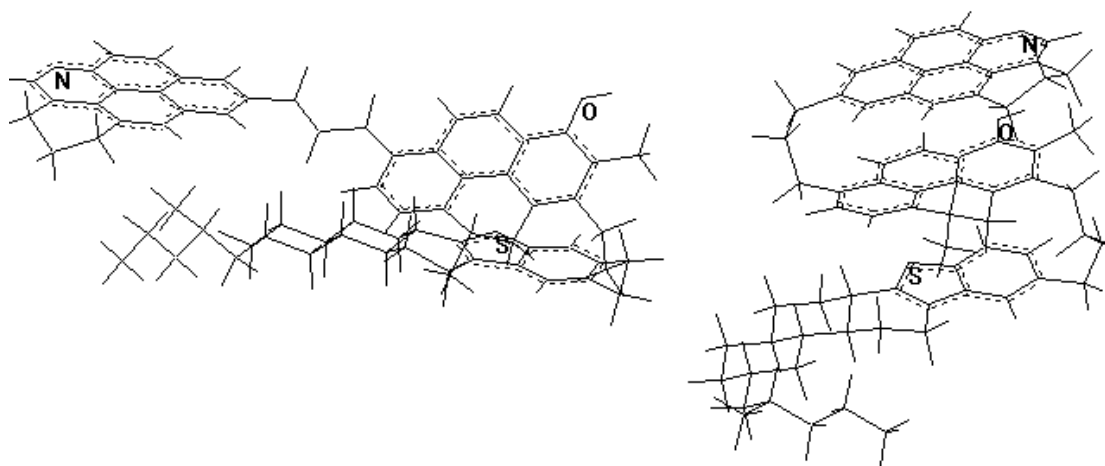
Gutiérrez y colaboradores en el 2001 <sup>[17]</sup>, proponen un método simple para el fraccionamiento de los asfaltenos mediante un tratamiento con p-nitrofenol (PNF), estos autores realizan el fraccionamiento de cuatro asfaltenos provenientes de crudos venezolanos por contacto con PNF, el cual forma un complejo de transferencia de carga con compuestos aromáticos, por lo que los compuestos de la mezcla interaccionan de manera distinta con el PNF y la muestra inicial se separa en dos fracciones una insoluble en tolueno denominada  $A_1$  y otra soluble en tolueno denominada  $A_2$ . Estos autores señalan que la diferencia de solubilidad de estas dos fracciones  $A_1$  y  $A_2$  puede ser explicada por características estructurales debido a la diferencia de movilidad de los modelos moleculares de las fracciones de asfaltenos.

Mas adelante Acevedo y colaboradores en el 2004 <sup>[15]</sup>, realizan el análisis estructural de las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  proveniente de los asfaltenos del crudo Furrial, usando un programa de modelaje molecular. Proponen un modelo para la fracción  $A_1$ , el cual es una estructura rígida en donde los anillos aromáticos y nafténicos están condensados en una gran estructura cíclica, con cadenas alifáticas pequeñas conectadas hacia afuera del sistema rígido, por el contrario el modelo propuesto para la fracción  $A_2$  es una estructura donde pequeños anillos aromáticos y nafténicos condensados están conectados entre sí por cadenas alifáticas, donde existe la posibilidad de libre rotación (ver figura 8)



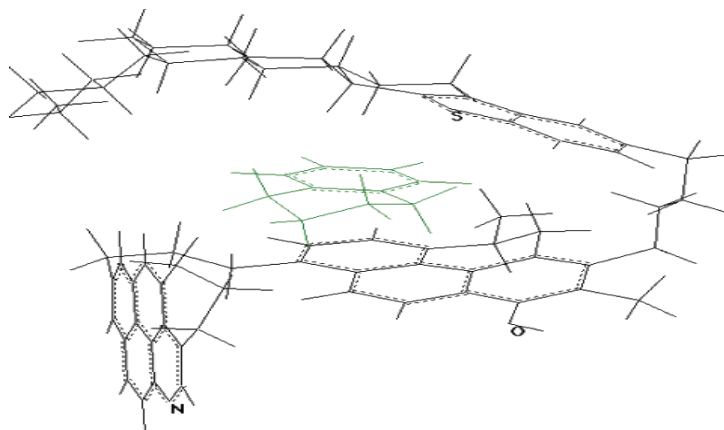
**Figura 8.- Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las fracciones de la muestra de asfaltenos  $A_1$  (A) y  $A_2$  (B)<sup>[15]</sup>**

En el 2007 Acevedo y colaboradores<sup>[3]</sup> proponen un modelo de estructura para la fracción  $A_2$ , en el cual resaltan que debido a su gran flexibilidad puede adoptar varias conformaciones, las cuales se pueden ver en la figura 9. Esta propiedad de la estructura de plegarse sobre sí misma, reduce las posibilidades de poder interactuar con otra molécula de asfaltenos y en consecuencia disminuye la tendencia a la formación de agregados, siendo este un factor suficiente para explicar su solubilidad. Por otro lado, la estructura propuesta para la fracción  $A_1$  es más rígida y no puede plegarse de la misma manera que lo hace  $A_2$ , por lo que tiene mayor interacción con otra molécula del mismo tipo, en comparación con el solvente lo que favorece su tendencia a asociarse y formar agregados.



**Figura 9.-** Confórmers plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario, reportado para la fracción  $A_2$ <sup>[3]</sup>

Otro aspecto importante considerado por los autores para la fracción  $A_2$ , es que debido a esa propiedad para plegarse esta puede atrapar moléculas formando un tipo de complejos anfitrión-huesped (ver figura 10), y que este tipo de complejo podría ser el responsable de la dificultad en la extracción de las porfirinas de los asfaltenos<sup>[3]</sup>.



**Figura 10.-** Modelo del complejo anfitrión-huesped de la captura de moléculas<sup>[3]</sup>

Continuando con el trabajo anterior Acevedo y colaboradores en el 2009 <sup>[18]</sup>, estudian la captura de compuestos por los asfaltenos según el modelo anfrition-huesped, señalando que es un fenómeno relevante para la estructura de los asfaltenos, de gran impacto geoquímico debido a la captura de compuestos organometálicos como son las metaloporfirinas. Estos autores proponen modelos moleculares para las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. El modelo de la fracción A<sub>1</sub> (ver figura 11), muestra que todos los átomos en la molécula al aproximarse uno al otro interactúan simultáneamente mediante interacciones fuertes del tipo van der Waals y en este caso la agregación estará favorecida. Por otro lado el modelo para la fracción A<sub>2</sub> (ver figura 12) es un modelo flexible el cual puede plegarse y presentar distintas conformaciones las cuales son más estables, por lo que prevalecen sobre la forma desplegada, por lo tanto cuando estos confórmeros se aproximan uno a otro, el número de átomos interactuando simultáneamente es limitado, las interacciones del tipo van der Waals producidas son débiles, por lo que la agregación entre moléculas del tipo A<sub>2</sub> no se favorece.

El modelo de captura se muestra en la figura 13 la cual es una de las principales estructuras que muestran la captura de una molécula de parafina (heptadecano). Esta se puede explicar debido a que las moléculas de la fracción A<sub>2</sub> como tienen la capacidad de doblarse, pueden atrapar de manera efectiva a la molécula de parafina, y una vez estando atrapada puede interactuar con otra molécula de asfaltenos (A<sub>1</sub> o A<sub>2</sub>), dejándola permanentemente atrapada <sup>[18]</sup>.

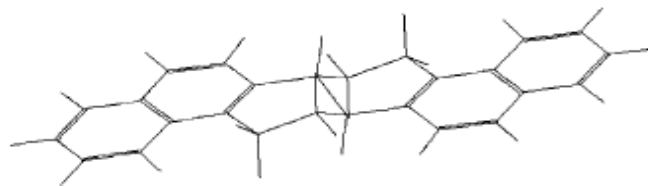


Figura 11.- Modelo molecular para  $A_1$ <sup>[18]</sup>

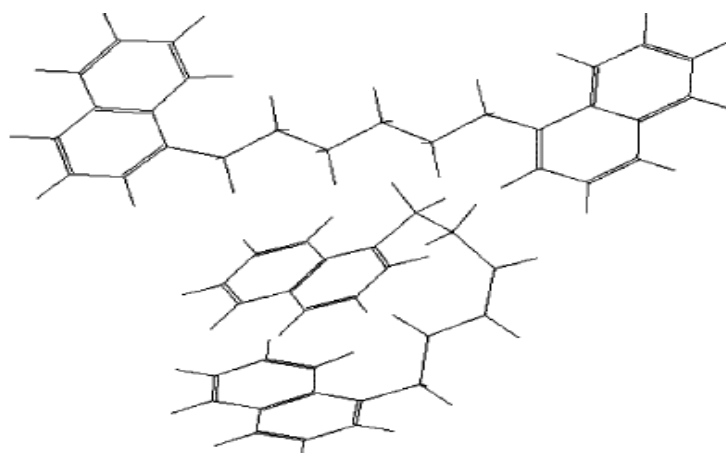


Figura 12.- Modelos moleculares representan los dos conformeros para la fracción  $A_2$ <sup>[18]</sup>

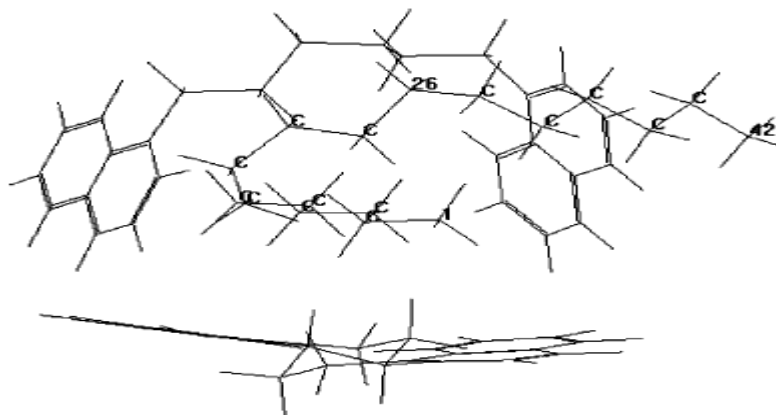
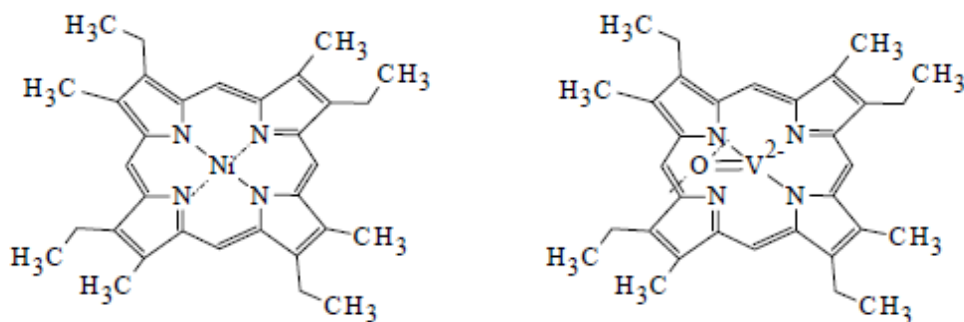


Figura 13.- Modelo molecular de la captura de una molécula de heptadecano<sup>[18]</sup>

Una característica importante en el estudio de asfaltenos y sus fracciones  $A_1$  y  $A_2$  es el contenido de metales, ya que la manera en que éstos se encuentran distribuidos en las fracciones puede relacionarse con la forma en la cual se comportan. Este hecho, aún no ha sido estudiado por lo que resulta interesante conocer la concentración de metales como V y Ni en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  y su participación en mecanismos de agregación o posible relación con el comportamiento de solubilidad encontrado para estas fracciones, Por lo que se destacaran los aspectos mas importantes sobre la presencia de metales en el crudo

Entre los metales presentes en el crudo tenemos Pb, Ba, Sn, Ag, Co, Mo, Ni, Ti, V y Zn estos se encuentran en niveles de concentración que van desde las partes por billón (ppb) hasta un rango de partes por millón (ppm). Los más abundantes son el Ni y el V. El conocer su concentración reviste de gran importancia para la industria petrolera debido a que ellos están relacionados con el proceso de envenenamiento de los catalizadores afectando la selectividad y actividad catalítica de los mismos, causando problemas de corrosión y contaminando el ambiente.<sup>[2]</sup>

Estos metales se encuentran en el crudo en formas orgánicas identificadas como porfirinas, las cuales son complejos tetrapirrólicos, derivados de la clorofila "A" después de la pérdida del  $Mg^{2+}$  lábil y la subsecuente sustitución del  $Ni^{2+}$  y  $VO^{2+}$  <sup>[19]</sup>, las más abundantes son las porfirinas de níquel y vanadio las cuales se muestran en la figura 14



**Figura 14.- Porphirinas de Ni y V presentes en el crudo** <sup>[20]</sup>

La concentración promedio de níquel en el crudo es de 20 ppm, sin embargo el intervalo es grande extendiéndose por encima de 400 ppm, el vanadio esta presente en mayor proporción en casi todos los crudos, su concentración esta por encima de 1500 ppm y en general su concentración promedio se encuentra cercana a 50 ppm. El níquel y el vanadio son medidos comúnmente en conjunto y la relación V/Ni se utiliza como parámetro de correlación crudo-crudo y crudo-roca madre, observándose que esta relación es invariable con los procesos de migración, maduración y biodegradación de crudos <sup>[21]</sup>.

Para la determinación de la concentración de estos metales en el crudo se utilizan diversas técnicas analíticas como: espectroscopia de absorción atómica con llama u horno de grafito; plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas; plasma inductivamente acoplado con espectrometría de emisión óptica y fluorescencia de rayos X. <sup>[22]</sup>

La determinación de metales en el crudo, en asfaltenos y sus fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> mediante las técnicas espectroscópicas antes mencionadas requiere de un tratamiento previo de la muestra antes de poder realizar las medidas y el tratamiento que deben llevarse a cabo se discutirán en el siguiente apartado <sup>[19]</sup>.

## **2.5.-TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE CRUDO**

La determinación de metales en crudo y sus derivados requieren de un tratamiento previo de la muestra para su introducción a la fuente de excitación. Estos métodos de tratamiento pueden agruparse en dos categorías: métodos de digestión y métodos de dilución directa [22]<sup>1</sup>.

Generalmente las muestras se introducen a los equipos de espectroscopia atómica en solución acuosa, por lo que esto implica el uso de algunos procesos de digestión los cuales permiten la transformación de la muestra a condiciones física y químicamente iguales a los patrones, permitiendo la determinación del analito en distintas matrices utilizando la misma curva de calibración. Estos procesos de digestión aun cuando presentan desventajas como la de requerir mayor inversión de tiempo para la realización de los análisis, riesgos de contaminación por parte de los reactivos ácidos, recipientes y partículas ambientales, lo que pueden afectar los resultados analíticos, son ampliamente utilizados debido a los problemas que causa la introducción directa de solventes orgánicos a los equipos de espectroscopia especialmente el ICP-OES. Entre las metodologías mas utilizadas se tienen la digestión por calcinación y una nueva alternativa que esta siendo empleada para la digestión de muestras de crudo es la digestión asistida por microondas [22]

### **2.5.1.- Método de digestión por calcinación**

Entre los distintos métodos usados para la digestión de muestra por calcinación tenemos:

- Cenizas sulfatadas, la cual consiste en tratar la muestra con ácido sulfúrico hasta llevarla a un residuo carbonáceo y luego es calcinada en una mufla, las cenizas resultante son disueltas en ácido nítrico. Este procedimiento es útil para formas volátiles de ciertos metales como porfirinas de níquel y vanadio provenientes de crudos.<sup>[22]</sup>



- Digestión húmeda con ácido nítrico, en el cual se involucra el calentamiento de la muestra con la adición de ácido nítrico para oxidar la materia orgánica, este procedimiento se utiliza para derivados de crudos que no son solubles en solventes orgánicos <sup>[22]</sup>
- Digestión con APTS o ADBS, en este procedimiento se incinera la muestra en ácido p-toluensulfónico (APTS) o ácido dodecil benceno sulfónico (ADBS), luego las cenizas obtenidas se calcinan a 550°C durante 2 a 3 horas y finalmente se diluyen en medio ácido. <sup>[22]</sup>

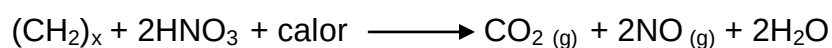
### **2.5.2.- Método de digestión asistida por microondas**

La digestión por microondas ofrece una nueva alternativa para ayudar a la disolución y digestión de la muestra, la digestión asistida por microondas facilita ampliamente la digestión en recipientes sellados, el cual es un paso para asegurar que los análisis de trazas y ultratrazas sean exactos y precisos, ya que la pérdida de analito es limitada. Además de que el digestor por microondas permite un nivel de control mayor de temperatura y presión para la realización de digestiones y disoluciones con ácidos (10 a 100 veces más rápido que los tratamientos térmicos convencionales) <sup>[23]</sup>.

El calentamiento por microondas deriva del campo eléctrico cambiante de las microondas. Dicho campo eléctrico aumenta o disminuye con la frecuencia de las microondas y tiende a hacer que roten las moléculas como las del agua, que migren los iones de las soluciones iónicas y que se muevan los electrones de los materiales metálicos. Las moléculas de agua tienden a parar sus movimientos rotacionales cuando colisionan con las moléculas circundantes, y estas colisiones calientan el líquido <sup>[23]</sup>.

Las digestiones en microondas se pueden realizar en recipientes abiertos o cerrados, con frecuencia en recipientes de teflón PFA (perfluoroalcoxietileno). Este material es relativamente transparente a la frecuencia de radiación de microondas mas empleada, 2450 MHz, como resultado, la energía de la microondas penetra y calienta directamente a la muestra <sup>[23]</sup>.

Para las digestiones de compuestos orgánicos utilizando microondas el reactivo más comúnmente utilizado es el ácido nítrico debido a su gran poder oxidante, su potencial de oxidación esta directamente relacionado con la temperatura y este parámetro es crítico en la descomposición eficiente de la materia orgánica <sup>[22]</sup>. La reacción viene dada por la siguiente ecuación



### 2.5.3.- Métodos de dilución utilizando solventes orgánicos

La mayoría de las determinaciones de metales en crudo y materiales similares se realiza mediante la nebulización directa de la muestra disuelta en solventes orgánicos. La dilución directa es simple, automatizable, consume menos tiempo y es aplicable en diversos productos derivados del petróleo tales como gasolinas, aceites livianos, crudos y sus fracciones como asfaltenos y resinas. El xileno es el solvente más eficiente para disolver la mayoría de las muestras mencionadas, aunque ciertos compuestos no se disuelven completamente, por lo que se pueden emplear otros solventes como tolueno, cloroformo, metil isobutil cetona y alcoholes <sup>[22]</sup>. Por otro lado esta metodología esta limitada debido a los problemas que causa la introducción de solventes orgánico al ICP-OES como es la obstrucción del nebulizador mediante la formación del aerosol debido a la deposición de residuos como material carbonoso, causa también la inestabilidad del plasma y en algunos casos puede llegar a extinguirlo, además de la poca disponibilidad de los estándar organometálicos para realizar las curvas de calibración <sup>[19]</sup>.

El análisis de las muestras de crudo como se mencionó anteriormente se puede llevar a cabo por distintas técnicas espectroscópicas pero la más utilizada para el análisis de Ni y V, es el plasma inductivamente acoplado con espectrometría de emisión óptica por lo que se resaltarán aspectos relacionados con ellas.

## **2.6.- ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO**

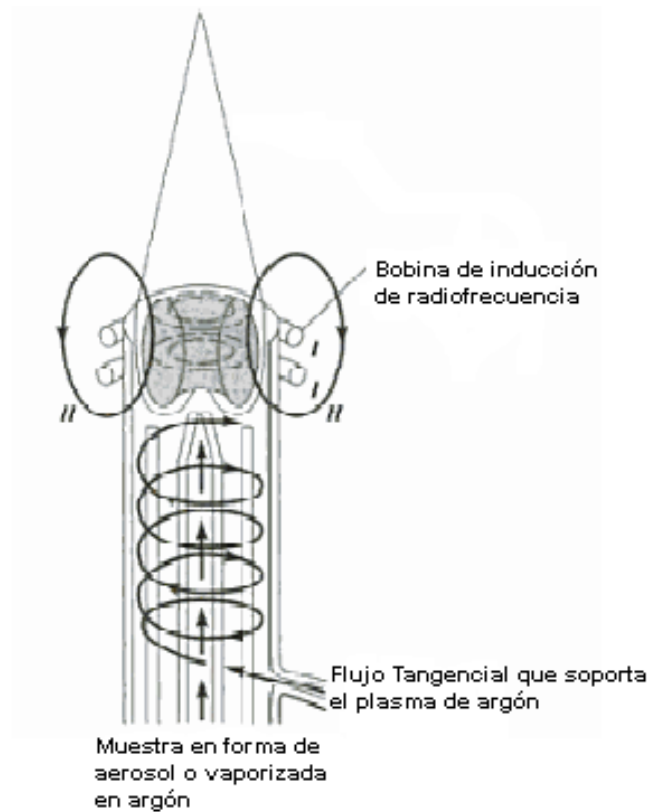
La emisión atómica se produce cuando un electrón de valencia que se encuentra en un estado de mayor energía pasa a otro de menor energía. Por tanto, un espectro de emisión atómica consiste en una serie de líneas separadas a las longitudes de onda correspondientes a la diferencia de energía entre dos niveles de energía. Además la intensidad de emisión aumenta con la temperatura <sup>[24]</sup>.

La emisión atómica requiere de un medio para convertir un analito que se encuentra en forma sólida, líquida o en disolución en un átomo gaseoso libre, por lo que este tipo de espectroscopia requeriría la atomización y excitación mediante llama, arco eléctrico o chispa eléctrica, aunque estos métodos todavía se utilizan para el análisis de distintos elementos, actualmente las fuentes de plasma se han convertido en las más importantes y más ampliamente utilizadas <sup>[25]</sup>.

La espectroscopia de emisión de plasma ofrece varias ventajas con respecto a los métodos de llama, entre ellas están la menor interferencia entre elementos, que es una consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas, se pueden realizar análisis multielemental y permite la determinación de elementos en el orden de los mg/mL y en algunos casos en el orden de ng/mL <sup>[25]</sup>.

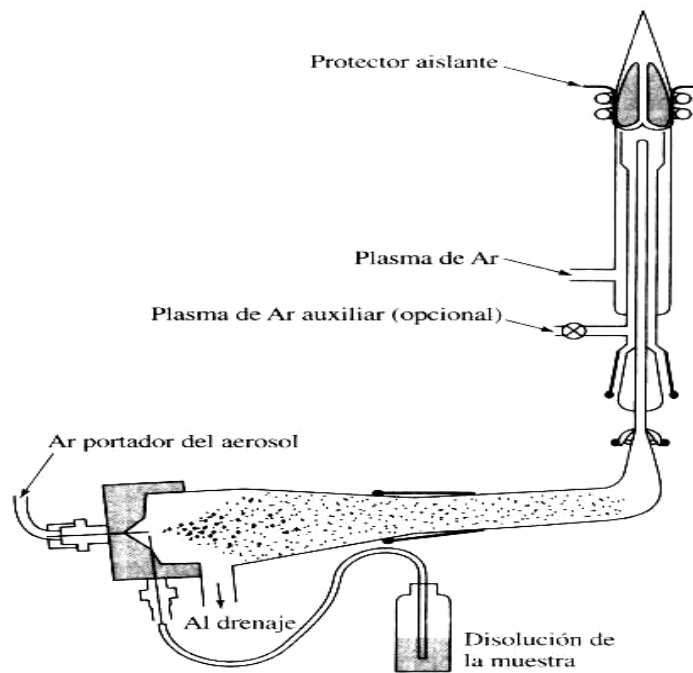
Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones, donde la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero. De modo que en conjunto un plasma es un medio eléctricamente neutro que conduce la corriente eléctrica. En el caso de los plasma inductivamente acoplados el gas es ionizado por efecto de la inducción de un campo magnético generado por una corriente de alta frecuencia. Los plasmas pueden alcanzar temperaturas hasta los 10.000 K en la zona de inducción <sup>[22]</sup>.

La descarga de un plasma inductivamente acoplado se origina en un quemador, comúnmente llamado antorcha. En la figura 15 se puede apreciar su configuración. Esta consta de tres tubos concéntricos de cuarzo (los tres tubos se denominan como externo, intermedio e interno) situados dentro de una bobina de inducción que funciona como un extremo libre de un generador de radio frecuencia. La bobina de inducción esta refrigerada por agua en la mayoría de los casos <sup>[22]</sup>.



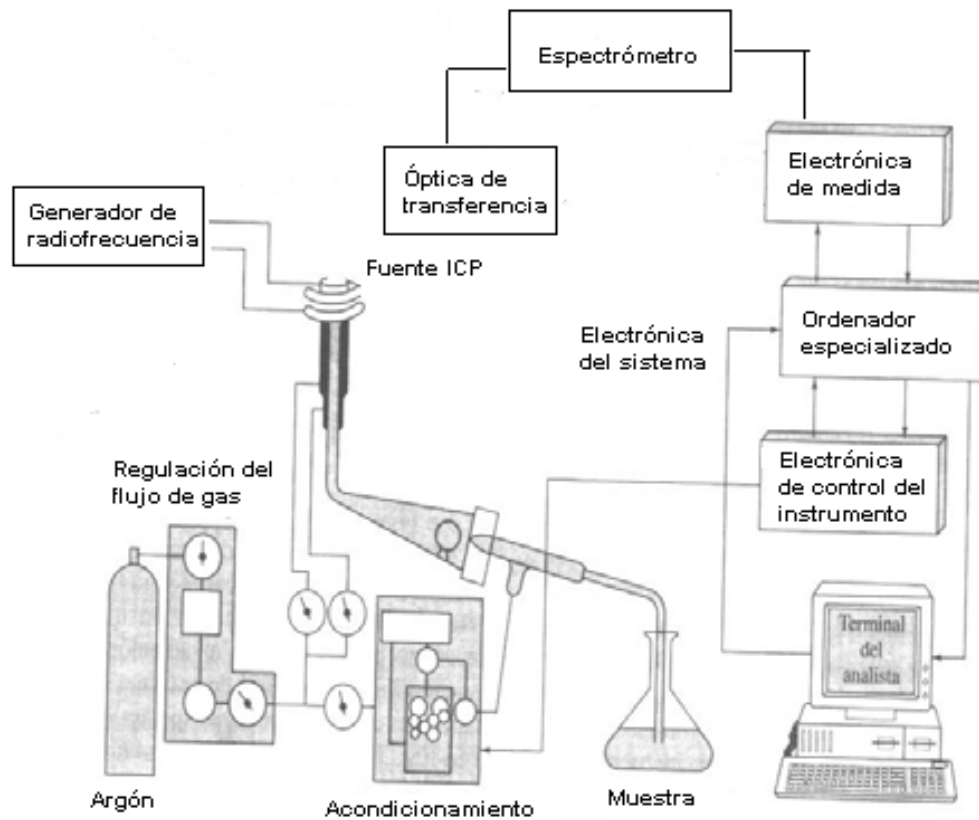
**Figura 15.- Diagrama esquemático de un ICP** <sup>[25]</sup>

Las muestras se introducen en la antorcha por medio de un flujo de argón a través del tubo central de cuarzo. Los dispositivos más comunes para la inyección de la muestra es mostrada en la figura 16. En esta configuración, la muestra se nebuliza mediante un nebulizador de flujo cruzado con una corriente de argón, donde las gotas finamente divididas se introducen en el plasma <sup>[25]</sup>.



**Figura 16.- Nebulizador para la inyección en la muestra en una fuente de plasma** <sup>[25]</sup>

En la figura 17 se presenta un diagrama esquemático de un espectrómetro de emisión atómica.



**Figura 17.- Componentes típicos de in ICP/AES <sup>[25]</sup>**

A continuación se hará referencia a varios trabajos donde determinan la concentración de metales en el crudo mediante el empleo de la técnica de plasma inductivamente acoplado

Duyck y colaboradores en el año 2002 <sup>[19]</sup> desarrollaron un método para la determinación de elementos trazas en el crudo y sus fracciones utilizando plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas con nebulización ultrasónica, tratando la muestra con dilución simple en tolueno, además estos autores proporcionan datos de la distribución de estos elementos entre los asfaltenos y las fracciones de saturados, aromáticos y resinas. Para la realización de las curvas de calibración utilizaron como estándar interno Indio (<sup>115</sup>In), obteniéndose estas con una buena linealidad ( $r^2 > 0,99$ ). Los límites de detección obtenidos con esta técnica fueron  $< 0,1 \mu\text{g/L}$  para V, Ni, Co, Y, Mo, Cd, Ba y de  $0,1-1 \mu\text{g/L}$  para Al, Ti, Fe, Zn, Sr, Ag, Sn y Pb. Los asfaltenos provenientes de la cuenca Portiguar en Brasil fueron separados con precipitación en heptano, y los maltenos separados por cromatografía en tres fracciones 1)Saturados, 2)Aromáticos y 3)Resinas, encontrándose que la concentración de estos elementos trazas en la fracción de resinas era minoritaria y al pasar a la fracción de asfaltenos esta se incrementaba de 10 a 30 veces mas en comparación con la muestra original de crudo (ver tabla 2). Los autores concluyen que este es un método exacto y preciso para el análisis de elementos trazas en crudos y sus derivados solubles en tolueno.



| Elemento |     | Crudo (1g)        | Asfaltenos<br>(5%) | Fraccion 2<br>(33%) | Fraccion 3<br>(25%) |
|----------|-----|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| V        | aq  | $9.0 \pm 0.9$     | $77 \pm 1$         | $0.8 \pm 0.1$       | $24.7 \pm 0.8$      |
|          | org | $9.8 \pm 0.2$     | $83 \pm 2$         | $1.39 \pm 0.02$     | $21 \pm 1$          |
| Co       | aq  | $0.46 \pm 0.01$   | $6 \pm 1$          | $\leq 0.001$        | $0.7 \pm 0.1$       |
|          | org | $0.43 \pm 0.01$   | $4.6 \pm 0.2$      | $\leq 0.01$         | $0.94 \pm 0.04$     |
| Ni       | aq  | $18 \pm 2$        | $157 \pm 4$        | $6.1 \pm 0.7$       | $36.5 \pm 0.6$      |
|          | org | $17.8 \pm 0.9$    | $150 \pm 5$        | $6.2 \pm 0.3$       | $34 \pm 1$          |
| Cu       | aq  | $1.22 \pm 0.06$   | $12 \pm 2$         | $\leq 0.004$        | $3.1 \pm 0.6$       |
|          | org | $1.28 \pm 0.03$   | $9.8 \pm 0.2$      | $\leq 0.01$         | $2.10 \pm 0.04$     |
| Mo       | aq  | $0.066 \pm 0.004$ | $0.83 \pm 0.08$    | $\leq 0.003$        | $0.15 \pm 0.04$     |
|          | org | $0.05 \pm 0.01$   | $0.71 \pm 0.06$    | $\leq 0.04$         | $0.08 \pm 0.01$     |
| Pb       | aq  | $1.9 \pm 0.2$     | $30 \pm 1$         | $\leq 0.02$         | $1.2 \pm 0.1$       |
|          | org | $1.41 \pm 0.03$   | $25 \pm 1$         | $\leq 0.02$         | $0.88 \pm 0.07$     |

**Tabla 2.- Concentración de elementos trazas en el crudo de la cuenca Portuguesa en Brasil <sup>[19]</sup>.**

Amorin y colaboradores en el 2007<sup>[26]</sup> realizaron una revisión de la literatura sobre los métodos analíticos de espectroscopia atómica para la determinación de vanadio, señalan que para ello es necesario utilizar un tratamiento de muestra adecuado para evitar errores en las medidas. Por lo que, para su elección se debe tomar en cuenta el tiempo de análisis, y los riesgos de contaminación ya que es de suma importancia mantener la integridad de la muestra para obtener resultados confiables. Señalan que el tratamiento de muestras por dilución en solventes orgánicos, es un método atractivo debido a su rapidez, simplicidad y es aplicables a muchas

técnicas de espectroscopia atómica. Entre los métodos utilizados para la determinación de vanadio están el plasma inductivamente acoplado con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) y el plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas (ICP-MS) ambas presentan un rango dinámico lineal más amplio (4-6 ordenes de magnitud), límites de detección en un rango de 0,01 mg/L, el cual se ve limitado debido a el efecto negativo que genera la matriz orgánica en el equipo y se pueden realizar análisis multielementales, como se ha mencionado el ICP ofrece muchas ventajas, en comparación con la técnica de espectroscopia de absorción atómica que es una técnica monoelemental y con límites de detección menores. Estos autores llegan a la conclusión de que cada una de las técnicas mencionadas anteriormente presenta ventajas y desventajas, por lo que la elección de una u otra depende del tipo de muestra, considerando que la concentración de vanadio es baja en las fracciones ligeras <sup>[26]</sup>.

### 3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Los estudios reportados en la literatura destacan la importancia de conocer la concentración de vanadio, níquel, hierro y Zinc en el crudo debido a los problemas que estos metales causan en la industria petrolera. Recientemente se ha planteado la interrogante de cómo se encuentran estos metales distribuidos en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  de los asfaltenos, a fin de aportar datos en caracterización molecular, que puedan correlacionarse con la solubilidad y su estabilidad de asfaltenos en crudos.

Este trabajo se propone como objetivo general: Determinar la concentración de Ni, V, Fe y Zn en asfaltenos y sus fracciones  $A_1$  y  $A_2$  y su relación con las características estructurales de asfaltenos de crudos venezolanos de diferente estabilidad.

Para alcanzar el objetivo general, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener los asfaltenos a partir de crudos venezolanos con diferente estabilidad
2. Fraccionar los asfaltenos obtenidos en  $A_1$  y  $A_2$  mediante el método del p-nitrofenol
3. Optimizar un método de digestión por microondas para asfaltenos y sus fracciones  $A_1$  y  $A_2$
4. Realizar la digestión de asfaltenos totales por calcinación para comparar el método de digestión asistido por microondas.
5. Determinar el contenido de Ni, V, Fe y Zn en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  mediante, espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado.
6. Correlacionar la concentración de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones  $A_1$  y  $A_2$  con su solubilidad y estabilidad.

## 4.- PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1.- Materiales

➤ Crudos: Las muestras empleadas en este trabajo son crudos venezolanos de diferente estabilidad operacional, de acuerdo al valor P-Shell <sup>[27]</sup>. En la tabla 3 se presenta la composición SARA, gravedad API y valor P-Shell de las muestras.

**Tabla 3.- Características de las muestras de crudos empleadas en este trabajo**

| Crudos   | Valor P-shell <sup>[28]</sup> | °Api <sup>[28]</sup> | Composición SARA <sup>[28]</sup> |    |    |       |
|----------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|----|----|-------|
|          |                               |                      | %S                               | %A | %R | %Asf. |
| Monagas  | <1,6                          | 24,3                 | 52                               | 26 | 16 | 6     |
| Ceuta    | <1,6                          | 21                   | 60                               | 14 | 24 | 2     |
| Furrial  | 1,5                           | 21                   | 35                               | 24 | 32 | 9     |
| Carabobo | 1,8                           | 21                   | 21                               | 27 | 37 | 15    |
| Hamaca   | 2,3                           | 8                    | 11                               | 19 | 57 | 13    |
| Boscan   | 2,9                           | 8                    | 10                               | 23 | 48 | 19    |

El valor P-Shell esta definido según la norma SHELL SMS-1600-80 como <sup>[27]</sup>:

$$P = 1 + V$$

Donde V representa el volumen en mL de hexadecano necesario para observar la aparición de partículas de asfaltenos, a través de un microscopio convencional. Los crudos con valores P-Shell mayores a 1,6 son considerados estables y con valores por debajo de este, inestables <sup>[27]</sup>.

➤ Reactivos y solventes:

Los reactivos y solventes utilizados para la obtención y fraccionamiento de los asfaltenos fueron: n-heptano, tolueno (Allied Signal. New Jersey. USA), cloroformo (Riedel de Haën. Seelze Alemania), cumeno (Acros Organic. Belgica), hidróxido de sodio y p-nitrofenol ( Riedel de Haën. Seelze. Alemania). Para la digestión y determinación de Fe, Ni, V y Zn se emplearon los siguientes reactivos: ácido nítrico, peróxido de hidrogeno( Riedel de Haën. Seelze. Alemania). y patrones estándar de 1000 mg/L de Fe, Ni, V y Zn (Merck. Alemania)

#### **4.2.- Equipos:**

##### **4.2.1.- Digestor de microondas**

Para la digestión de los asfaltenos se utilizó un digestor microondas marca CEM modelo MDS 2000, el cual cuenta con un controlador de presión (máximo 200 psi), con una potencia máxima de 630 Vatios. Se emplearon recipientes de perfluoroalcoxietileno (PFA) que soportan altas presiones.

##### **4.2.2.- ICP-OES**

La determinación de la concentración de metales como Fe, Ni, V y Zn se realizó en un espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICPOES), marca Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS-HR. Este equipo tiene un generador de radiofrecuencia de 220V que opera a una frecuencia de 27,12 MHz, un quemador tipo desmontable de cuarzo con un inyector de 1,50 mm de diámetro, circundado por tres espiras de cobre de 4,00 mm de diámetro externo, refrigeradas con agua.

El espectrómetro esta constituido por un monocromador de dispersión cruzada, provisto de una red de “Echelle”, de 62 líneas/mm con una distancia focal de 381 mm y un prisma para separar los distintos ordenes. Este arreglo permite obtener un espectro en dos dimensiones. Las longitudes de onda utilizadas en la medida de ICPOES se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4.- Longitudes de ondas empleadas en las medidas de ICPOES**

| Elemento | Longitud de onda (nm) |
|----------|-----------------------|
| Fe       | 259,9                 |
| Ni       | 221,6                 |
| V        | 311,0                 |
| Zn       | 202,5                 |

### **4.3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

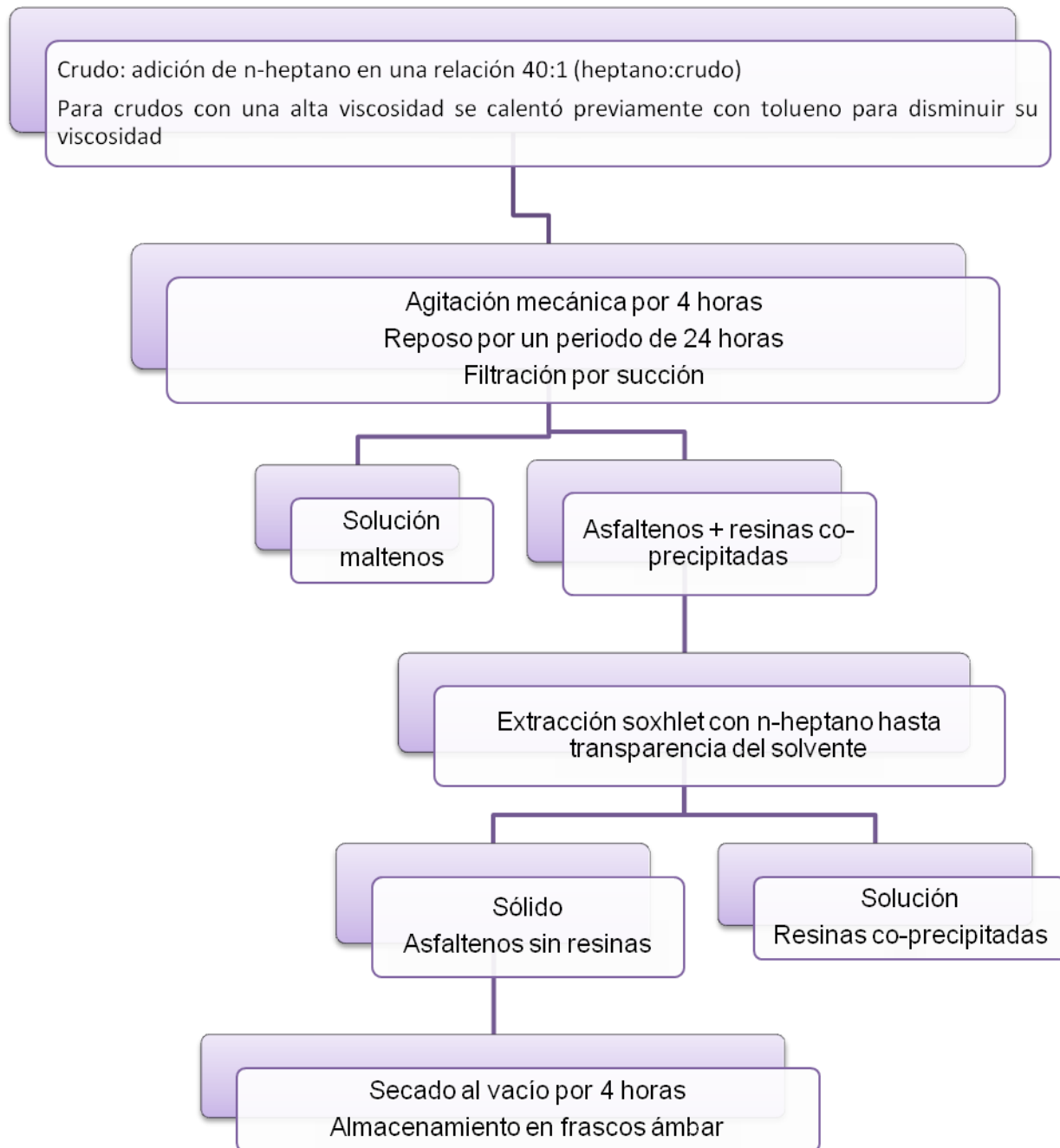
#### **4.3.1.- Preparación de las muestras**

##### **a) Precipitación de asfaltenos:**

Los asfaltenos de cada crudo se obtuvieron siguiendo la metodología reportada por Acevedo y colaboradores <sup>[29]</sup>, la cual utiliza n-heptano como disolvente en una relación 40:1 (heptano: crudo). Para ello, se toma 100 mL de crudo y se le añade 4 L de n-heptano, se mantiene en agitación mecánica por 4 h y por último se deja reposar por 24 h, luego se procede a filtrar por succión donde se obtienen los asfaltenos y resinas co-precipitadas. Los crudos con una alta viscosidad, requieren que la muestra se caliente previamente con 100 mL de tolueno para disminuir su viscosidad y facilitar su manipulación.

Las resinas co-precipitadas son removidas de los asfaltenos mediante un sistema de extracción soxhlet, usando n-heptano como disolvente, hasta transparencia del solvente. Posteriormente, los asfaltenos son secados al vacío durante 4h para la completa remoción del solvente y almacenados en frascos ámbar <sup>[29]</sup>.

En la figura 18, se muestra un resumen de la metodología experimental para la obtención de los asfaltenos y extracción de las resinas co-precipitadas.



**Figura 18.- Representación esquemática de la metodología experimental para la obtención de asfaltenos y resinas coprecipitadas.**



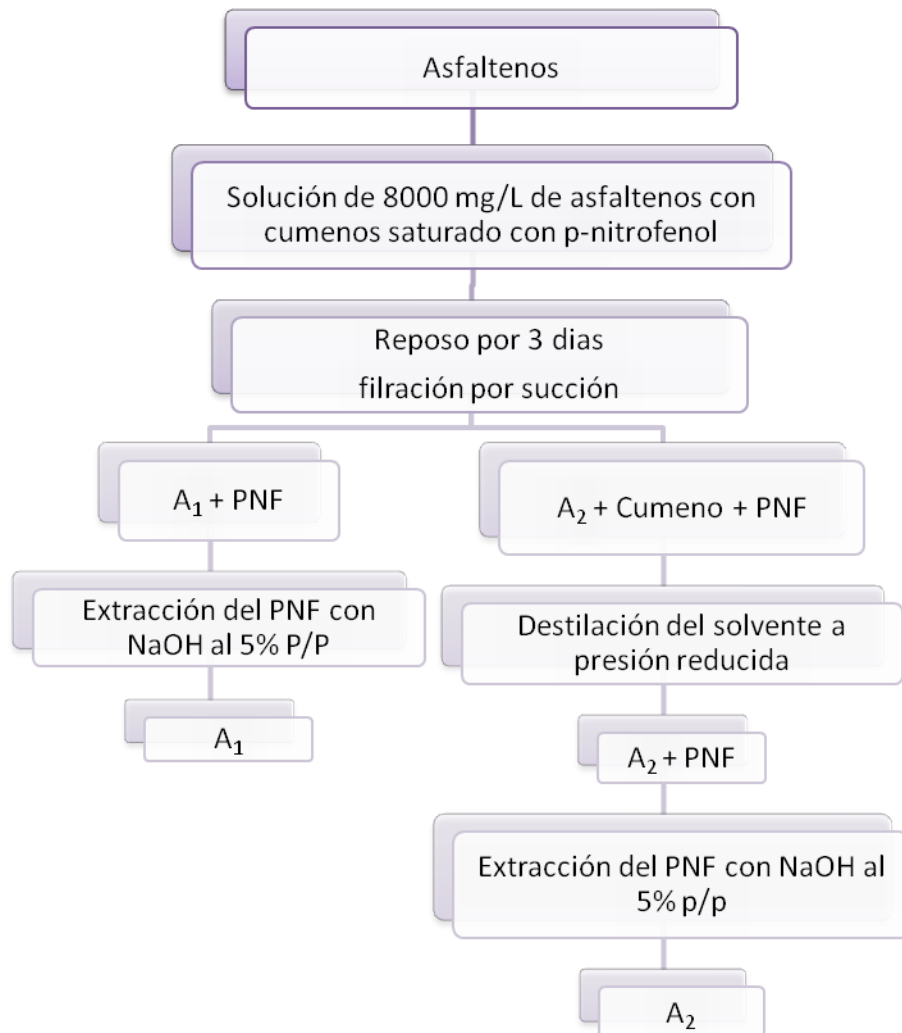
b) Obtención de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de asfaltenos por el método del PNF

Los asfaltenos son fraccionados siguiendo el método reportado por Gutiérrez y colaboradores <sup>[13]</sup>. Se prepara una solución de 8000 mg/L de asfaltenos libres de resinas en cumeno saturado con p- nitrofenol (PNF), se deja en reposo por 3 días. Posteriormente, se filtra por succión obteniendo un sólido correspondiente a la fracción A<sub>1</sub>+PNF y se obtiene la fracción A<sub>2</sub>+PNF después de la remoción del cumeno por medio de una destilación a presión reducida.

c) Extracción del PNF de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>

La remoción del PNF de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> obtenidas se realiza mediante una extracción acido-base. Para ello, se disuelven las fracciones en la mínima cantidad de cloroformo, para luego realizar extracciones sucesivas con hidróxido de sodio al 5%p/v, esto se realiza hasta que la fase acuosa presente un color amarillo muy tenue. Luego de esto se toma la fase orgánica de ambas fracciones y se les remueve el solvente mediante una destilación a presión reducida <sup>[13]</sup>. Luego, se secan al vacío durante 4h para la remoción completa del solvente y se almacenan en frascos ámbar.

En la figura 19, se muestra un resumen de la metodología para el fraccionamiento de los asfaltenos y la obtención de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.



**Figura 19.- Representación esquemática de la metodología experimental para el fraccionamiento de los asfaltenos y la obtención de las fracciones  $A_1$  y  $A_2$**

#### **4.3.2.- Optimización del tratamiento previo de los asfaltenos y sus fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>**

##### **a) Digestión de asfaltenos empleando un digestor microondas**

La determinación de metales en crudos y derivados generalmente se realiza mediante la disolución directa en un solvente orgánico, tales como xileno y tolueno. Sin embargo, este procedimiento puede ocasionar problemas en el análisis cuantitativo, debido principalmente a que la elevada sobrecarga de solvente volátil en el plasma produce inestabilidad en la descarga, inclusive puede llegar a extinguirlo. Adicionalmente, en el caso de los asfaltenos se pueden presentar problemas en la nebulización por el alto contenido de sólidos disueltos. Finalmente, la elaboración de la curva de calibración se complica debido a la poca disponibilidad y altos costos de los estándar organometálicos <sup>[19]</sup>. Para tratar de solucionar estos inconvenientes se utilizan los métodos de digestión que permiten la introducción de la muestra como disolución acuosa, aún cuando presentan desventajas como son largos tiempo de análisis y se corre el riesgo de alterar la concentración de la muestra. Una alternativa para evitar los problemas antes mencionados es la utilización de digestión asistida por microondas. Por lo que, en este trabajo se planteó la optimización de un método de digestión para asfaltenos y sus fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. Para ello, se realizaron modificaciones a un programa de digestión por microondas para muestras de carbón reportado en la literatura <sup>[30]</sup>, ya que experiencias previas con los asfaltenos demostraron que estos se comportan muy diferentes a una muestra de crudo o cualquiera de sus derivados. En la tabla 5 se presenta el programa a optimizar para digestión asistida por microonda de asfaltenos y sus fracciones.

Para llevar a cabo la digestión se toman recipientes previamente tratados con ácido, se pesan aproximadamente 0,2 g de muestra en cada uno, se le añaden 10 mL de  $\text{HNO}_3$  destilado y se introducen al microondas bajo el programa mostrado en la tabla 5, una vez digestadas las muestras se le añaden 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% p/v y 0,5 mL de HF y se vuelven a colocar otro ciclo en el microondas bajo el mismo programa <sup>[30]</sup>.

**Tabla 5.- Programa de digestión asistida por microondas para asfaltenos y sus fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.**

| Etapas        | 1   | 2   | 3   |
|---------------|-----|-----|-----|
| Potencia (W)  | 60  | 60  | 60  |
| Presión (Psi) | 100 | 150 | 200 |
| Tiempo (min)  | 15  | 15  | 15  |
| TAP (min)     | 5   | 5   | 5   |

#### b) Digestión de los asfaltenos por calcinación con $\text{HNO}_3$

La digestión de los asfaltenos se realizó mediante el método clásico de calcinación, a fin de comparar los resultados obtenidos con el método de digestión asistida por microondas.

La calcinación de los asfaltenos se lleva a cabo partiendo de la metodología empleada por Mohammed y colaboradores <sup>[31]</sup>. Para ello, se toman crisoles de porcelana limpios y secos, los asfaltenos son digestados con ácido nítrico y se dejan 24h en reposo. El residuo resultante se lleva a la mufla a 500°C y las cenizas resultantes diluidas en ácido nítrico.

- c) Análisis de los asfaltenos empleando espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado

Una vez optimizado el tratamiento previo de la muestra, se procedió a determinar el contenido de Fe, Ni, V y Zn mediante la técnica de ICPOES en los asfaltenos y sus fracciones  $A_1$  y  $A_2$ . Las muestras se analizaron por triplicado empleando las metodologías de digestión por calcinación y microondas, luego se aplicaron las respectivas pruebas estadísticas de comparación entre las mismas. Por último, se estudió la posible distribución de V y Ni en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$ , y su relación con las características estructurales y de solubilidad de dichas fracciones.

## 5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1.- Optimización del tratamiento previo para la digestión asistida por microondas de asfaltenos y sus fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

El programa utilizado inicialmente, para la digestión de muestras de carbón, como se mencionó en la parte experimental, se lleva a cabo en dos ciclos del microondas. El primero emplea HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la digestión de la muestra y el segundo se añade ácido fluorhídrico (HF) para digerir los silicatos presentes. La primera modificación realizada consistió en omitir el segundo ciclo de digestión con HF, dado que los asfaltenos no contienen silicatos. Las digestiones obtenidas por este programa resultaron incompletas, debido a que el tiempo de permanencia en 200 psi fue corto, ya que en esta presión es donde se lleva a cabo la mayor parte de la reacción para solubilizar la muestra, razón por la cual se modificaron los siguientes parámetros; primero se disminuyó la cantidad de muestra a digerir a 0,15 g y se aumentó el tiempo de permanencia (TAP) en 200 psi de 5 a 10 min

Finalmente se logra obtener un programa de digestión por microondas utilizando HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se presenta en la tabla 6. Con este programa se obtienen digestiones completas, transparentes y sin residuos de carbón, como se puede observar en la tabla es un programa que se realiza en poco tiempo (máximo 60 min) y en un solo ciclo del microondas, lo que implica un menor tiempo de análisis y la introducción de muestra acuosas al equipo de ICPOES

**Tabla 6.- Programa final optimizado para la digestión de asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 asistida por microondas.**

| Etapas        | 1   | 2   | 3   |
|---------------|-----|-----|-----|
| Potencia (W)  | 60  | 60  | 60  |
| Presión (Psi) | 100 | 150 | 200 |
| Tiempo (min)  | 15  | 15  | 15  |
| TAP (min)     | 5   | 5   | 10  |

## **5.2.- Optimización del método de digestión por calcinación**

La metodología propuesta para muestras de asfaltenos por Mohammed y colaboradores <sup>[31]</sup>, arrojó que las cenizas resultantes luego de ser llevados a la mufla a 500°C no se disolvían por completo en ácido nítrico, y quedaban residuos de carbón en la solución, este problema fue evitado añadiendo peróxido de hidrogeno al 30 % p/v para completar la digestión de estos residuos. Luego de esto se obtuvo una solución transparente libre de residuos de carbón.

## **5.3.- Determinación de la concentración de Fe, Ni, V y Zn en asfaltenos después del tratamiento previo de la muestra por digestión asistida por microondas y por digestión por calcinación.**

Una vez optimizado el método de digestión asistida por microondas se determinó el contenido de Fe, Ni, V y Zn mediante la técnica de plasma inductivamente acoplado con espectrometría de emisión óptica, los resultados obtenidos para asfaltenos totales se muestran en la tabla 7.

A manera de comparar los resultados obtenidos por la metodología de digestión asistida por microondas, se llevó a cabo la digestión de las mismas seis muestras de asfaltenos por la metodología clásica de calcinación y se les determinó la concentración de Fe, Ni, V y Zn por la técnica de ICPOES, los resultados se muestran en la tabla 8.

Como se puede observar en las tablas de resultados es posible determinar la concentración de Fe, Ni, V y Zn empleando ambas metodologías de digestión.

**Tabla 7.- Contenido de Fe, Ni, V y Zn en asfaltenos por digestión asistida por microondas**

| Concentración de metales en asfaltenos (µg/g) |         |         |        |          |
|-----------------------------------------------|---------|---------|--------|----------|
| Crudo                                         | Fe ± 7% | Ni ± 4% | V ± 2% | Zn ± 12% |
| Monagas                                       | 14      | 253     | 1124   | 2        |
| Carabobo                                      | 33      | 442     | 2057   | 0,049    |
| Hamaca                                        | 93      | 423     | 1934   | 8        |
| Furrial                                       | 60      | 220     | 1190   | 3        |
| Boscan                                        | 80      | 406     | 4958   | 6        |
| Ceuta                                         | 12      | 100     | 862    | 0,6123   |

**Tabla 8.- Contenido de Fe, Ni, V y Zn en asfaltenos por digestión por calcinación**

| Digestión por calcinación |        |         |        |        |
|---------------------------|--------|---------|--------|--------|
| Crudo                     | Fe±15% | Ni ± 5% | V ± 3% | Zn±13% |
| Monagas                   | 54     | 269     | 1154   | 5      |
| Carabobo                  | 170    | 576     | 2221   | 34     |
| Hamaca                    | 143    | 462     | 1843   | 14     |
| Furrial                   | 93     | 236     | 1220   | 6      |
| Boscan                    | 137    | 425     | 4798   | 33     |
| Ceuta                     | 37     | 105     | 808    | 6      |



#### **5.4.- Comparación del método de digestión asistida por microondas con el método de digestión por calcinación.**

En las figuras 20 y 21 se muestran los resultados obtenidos para Ni y V y para Fe y Zn respectivamente, empleando la metodología de digestión por microondas y digestión por calcinación

Se observa que los resultados obtenidos en las dos metodologías empleadas son similares. Por esta razón, se realizó una prueba “t” de datos apareados a fin de determinar si existen diferencias significativas entre los dos métodos. En esta resultó que no existen diferencias al nivel de significancia elegido del 95 %, para Ni, V y Zn. Sin embargo, en el caso del Fe se obtiene que si hay diferencias significativas. Este error puede atribuirse, a la menor concentración en que se encuentran estos metales en asfaltenos, ó a una contaminación ocasionada por el fondo del ácido nítrico empleado en la digestión de los asfaltenos y sus fracciones, en tal sentido se recomienda emplear una dilución de la muestra y asegurarse que los ácidos empleados sean ultra puros.

Algunos autores reportan la metodología de digestión de microondas para muestras de crudo como una metodología con una pobre reproducibilidad comparado con las metodologías de digestión convencionales <sup>[19]</sup>. Sin embargo con la metodología de microondas utilizado en este trabajo para la digestión de asfaltenos se obtuvieron medidas con una buena reproducibilidad y un bajo porcentaje de error, comparado con la metodología clásica de digestión por calcinación.

En tal sentido, se puede señalar que al no existir diferencias significativas entre los dos métodos, se puede realizar la determinación de metales por cualquiera de ellos, aunque se recomienda utilizar el método de digestión por microondas, debido a que requiere de un menor tiempo de digestión en comparación con la calcinación, además se asegura que no existan ningún tipo de pérdidas de analito, ya que se realizan en recipientes cerrados.

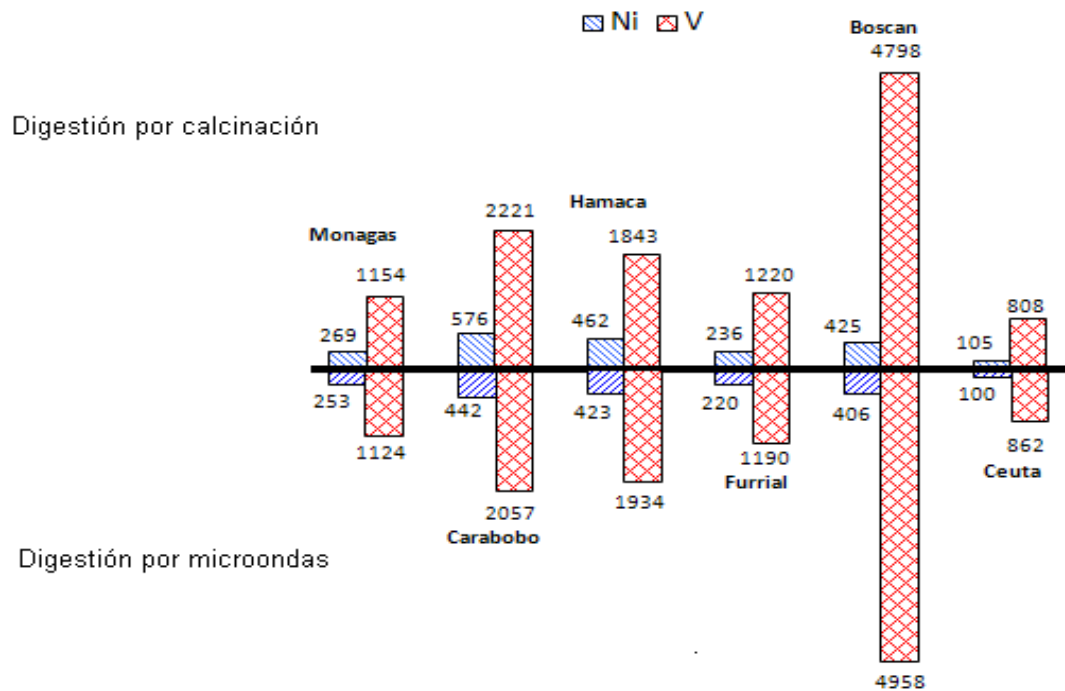


Figura 20.- Comparación de las concentraciones de V y Ni obtenidas tanto para la digestión por microondas como por digestión por calcinación

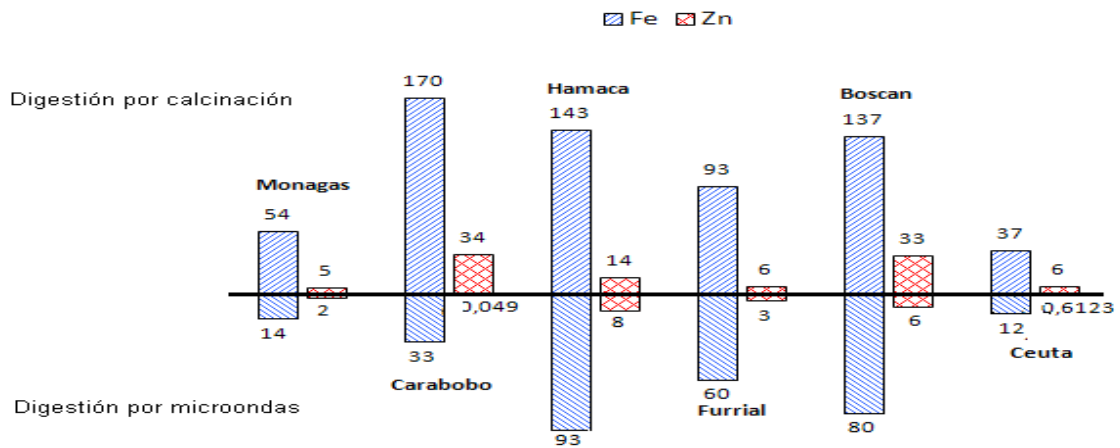


Figura 21.- Comparación de la concentración de Fe y Zn obtenidas tanto por digestión por microondas como por digestión por calcinación

### 5.5.- Digestión de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> por el método optimizado de digestión asistida por microondas

Una vez optimizada la metodología para la digestión asistida por microondas, se digestaron las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de cuatro asfaltenos de diferentes crudos con distintas estabilidad operacional. En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de Fe, Ni, V y Zn por medio de la técnica de ICPOES.

Como se puede observar, mediante este método de digestión es posible determinar metales en asfaltenos y sus fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> mediante la técnica de ICPOES con una buena reproducibilidad y un bajo porcentaje de error para V y Ni, aunque no es el caso para el Fe y el Zn, ya que presentaron un porcentaje de error alto, debido a la pobre reproducibilidad obtenida en el análisis.

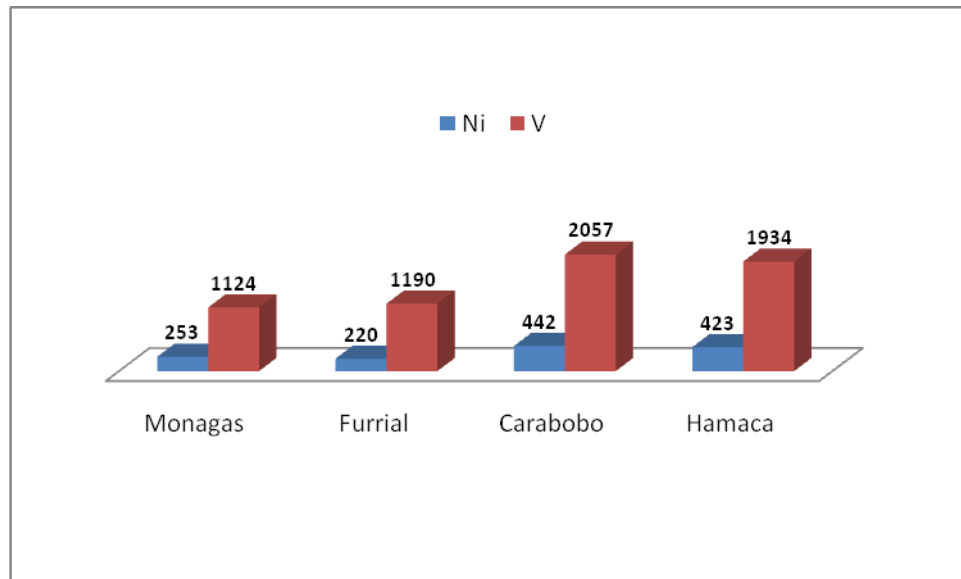
**Tabla 9 - Contenido de Fe, Ni, V y Zn en las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de asfaltenos**

| Crudo    | Fracción A <sub>1</sub> (µg/g) |         |        |        | Fracción A <sub>2</sub> (µg/g) |        |        |        |
|----------|--------------------------------|---------|--------|--------|--------------------------------|--------|--------|--------|
|          | Fe±7%                          | Ni ± 3% | V ± 3% | Zn±12% | Fe±7%                          | Ni ±3% | V ± 2% | Zn±12% |
| Monagas  | 17                             | 277     | 1200   | 6      | 12                             | 156    | 802    | 12     |
| Carabobo | 51                             | 478     | 2190   | 11     | 47                             | 310    | 1585   | 8      |
| Hamaca   | 37                             | 447     | 2013   | 5      | 44                             | 408    | 1917   | 22     |
| Furrial  | 19                             | 292     | 1370   | 21     | 9                              | 115    | 776    | 15     |

## **5.6.- Contenido de V y Ni en asfaltenos totales y sus fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> y su relación con la estabilidad operacional de los crudos estudiados**

Se estudió la posibilidad de relacionar el contenido de V y Ni en asfaltenos con la estabilidad de los crudos, para ello, se llevó a cabo el análisis de estos metales en cuatro muestras de asfaltenos totales, Monagas y Furrial considerados inestables de acuerdo al valor P-Shell, mientras que Carabobo y Hamaca son considerados estables. En la figura 22 se ilustra el contenido de níquel y vanadio para estos cuatro crudos.

De acuerdo a esto, se puede observar que los valores de concentración obtenidos para V y Ni en asfaltenos totales son mayores para los asfaltenos provenientes de crudos estables que los provenientes de crudos inestables, esto puede ser explicado tomando en cuenta que los crudos Hamaca y Carabobo presentan mayor proporción de fracciones pesadas (resinas y asfaltenos) y como V y Ni están asociados preferencialmente con dichas fracciones, probablemente estos crudos estén enriquecidos en estos metales ya sean tipo porfirinicos o no. Mientras que la menor concentración de estos metales observada en los crudos Monagas y Furrial se debe a su menor porcentaje de resinas y asfaltenos. Lo dicho anteriormente, concuerda con lo publicado por López L y colaboradores en 1993<sup>[31]</sup>.



**Figura 22.-Contenido de V y Ni en asfaltenos y su relación con la estabilidad de los crudos**

Se obtuvieron las respectivas fracciones  $A_1$  y  $A_2$ , para los crudos antes mencionados, a fin de establecer si existe alguna relación entre el contenido de vanadio y níquel en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  de dichos crudos con su estabilidad operacional, así como la distribución de estos metales en estas fracciones y su relación con las características estructurales reportadas para las fracción  $A_1$  y la fracción  $A_2$ . La figura 23 ilustra las tendencias observadas para estas fracciones.

Como se puede observar en la figura 23, el contenido de V y Ni es mayor en la fracción  $A_1$  que en la fracción  $A_2$ , esta distribución se observa de igual manera en los cuatro crudos analizados, con lo que se puede decir que la distribución de metales en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  no pareciera depender de la estabilidad del crudo del cual provengan.

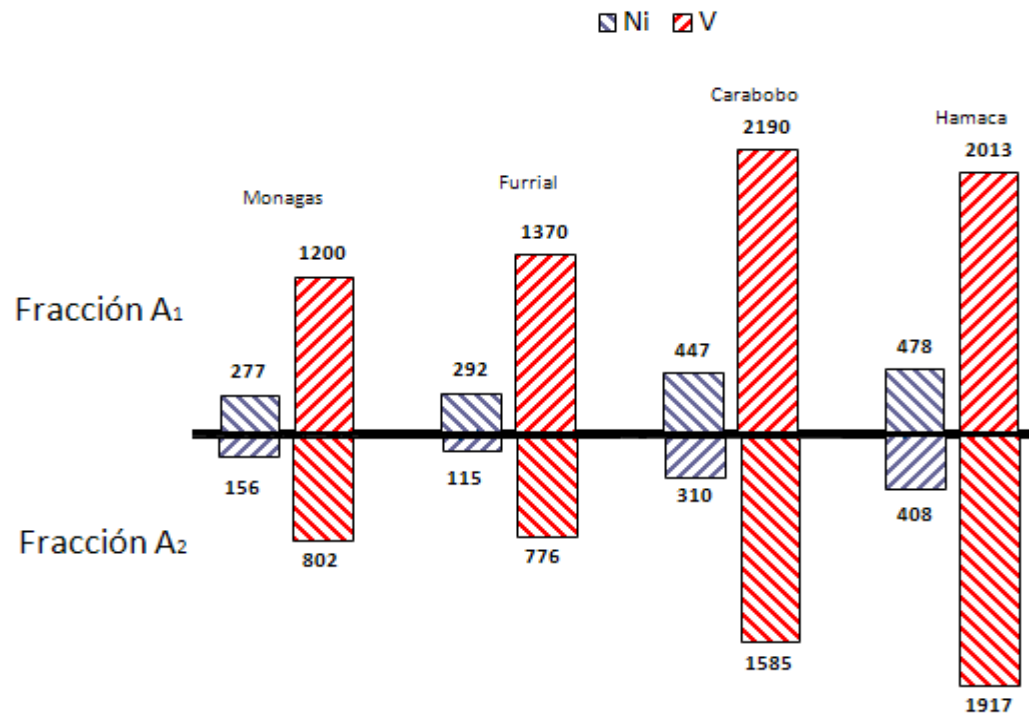


Figura 23.-Contenido de V y Ni en las fracciones A1 y A2 de asfaltenos provenientes de crudo de diferente estabilidad

### 5.7.- Distribución del contenido de vanadio y níquel en asfaltenos totales y sus fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>

Los asfaltenos pueden ser considerados como una mezcla compuesta por dos fracciones, la fracción insoluble A<sub>1</sub> y la fracción soluble A<sub>2</sub>, donde la primera representa entre el 48 y 70% de esta mezcla, dependiendo del crudo del cual se obtienen los asfaltenos <sup>[13]</sup>.

En este trabajo se analizaron cuatro asfaltenos y se observó que el porcentaje de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> varían dependiendo de la estabilidad operacional de los mismos, dichos porcentajes se muestran en la figura 24, como se puede observar la proporción de A<sub>1</sub> es mayor para los crudos inestables que para los estables.

Esta proporción de A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> debe tomarse en cuenta, para corroborar si es posible una distribución preferencial de metales en dichas fracciones, para ello se realizó un balance de masas, en el cual se toma el valor de concentración tanto de Ni como de V obtenido para ambas fracciones y son multiplicados por el porcentaje en el que se encuentran las mismas dependiendo del crudo, y la sumatoria de las dos fracciones deben ser aproximada a la concentración obtenida para asfaltenos totales (ver tabla 7). Dichas ecuaciones son mostradas a continuación, la ecuación 1 corresponde para los crudos inestables y la ecuación 2 para los crudos estables.

Los resultados se ilustran en las figuras 25 y 26, donde se puede observar que se cumple con el balance de masas y que los valores obtenidos mediante las ecuaciones mostradas, son aproximados a los valores de concentración reportados para asfaltenos totales.

$$\text{Ec 1.- } A_1 (0,70) + A_2 (0,30) = \text{Asfaltenos total}$$

$$\text{Ec 2.- } A_1 (0,60) + A_2 (0,40) = \text{Asfaltenos total}$$



Figura 24.- Porcentaje de A1 y A2 en crudos estables e inestables

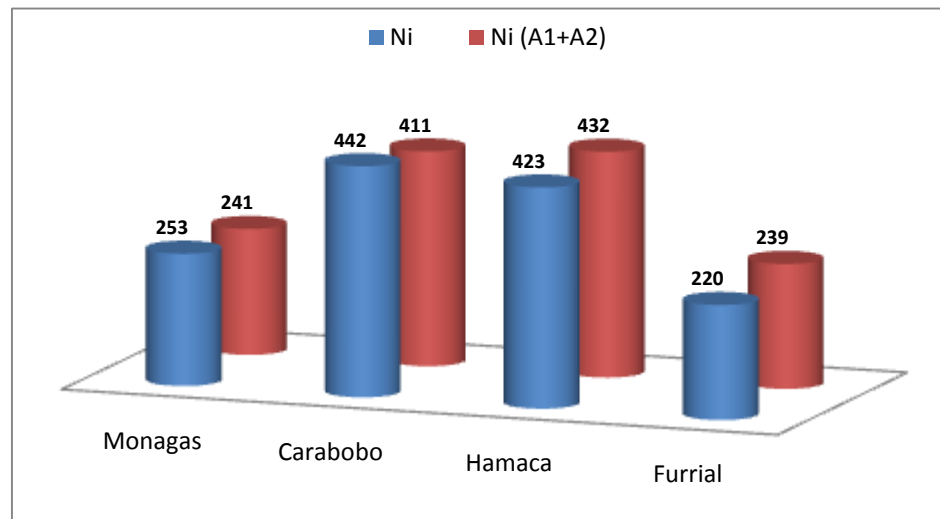
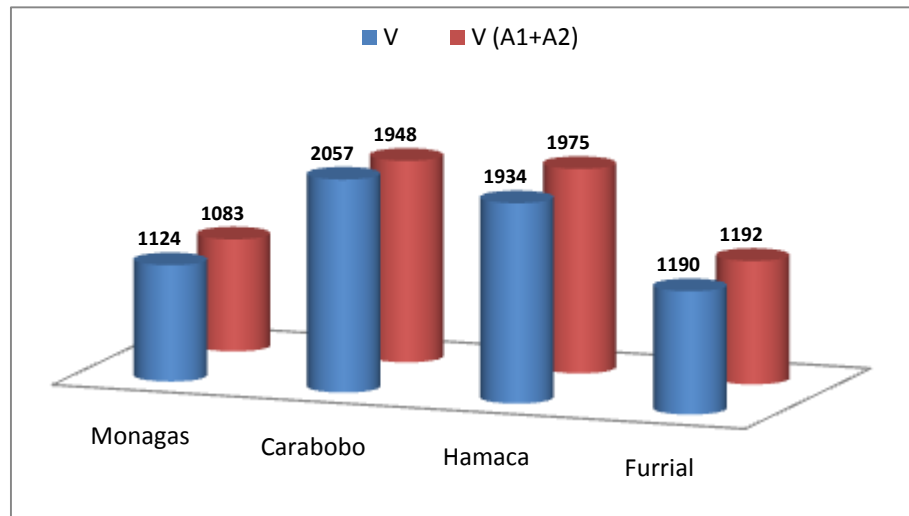


Figura 25.- Comparación de la concentración en µg/g de níquel en asfaltenos con el total obtenido por el balance de masas ( $A_1 + A_2$ )





**Figura 26.- Comparación de la concentración en µg/g de vanadio en asfaltenos con el total obtenido por el balance de masas ( $A_1 + A_2$ )**

Ahora bien, al llevar el valor de concentración de V y Ni de las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  al porcentaje en el cual representan en los asfaltenos, se puede observar (ver figura 27) que existe una distribución preferencial de los metales hacia la fracción  $A_1$ , la cual parece ser mucho mayor en las fracciones provenientes de crudos inestables que de crudos estables.

De acuerdo a los resultados y tomando en cuenta lo mencionado anteriormente, se pudiera pensar que los metales probablemente de tipo porfirínicos queden atrapados en el coloide asfaltenico entre las moléculas de  $A_1$  y  $A_2$ , por lo que pudiera ser difícil la remoción de dichos compuestos de los asfaltenos cuando estos se separan del crudo, lo cual esta de acuerdo con la hipótesis coloidal reportada por Acevedo y colaboradores [18].

Por otro lado, esta distribución preferencial hacia la fracción  $A_1$  de los asfaltenos pudiera ser explicada debido a que esta fracción es capaz de atrapar moléculas dentro de su estructura compacta, mas eficientemente que la fracción  $A_2$ . Aún cuando Acevedo y colaboradores reportan que esta captura de compuestos pudiera no ser efectiva entre solo moléculas de  $A_1$  o  $A_2$ , los resultados mostrados en este trabajo indican que los compuestos organometálicos están preferencialmente en la fracción  $A_1$ , por lo que se pudiera pensar que debido a la estructura que presenta dicha fracción, la cual es mas aromática, condensada y rígida, las interacciones con el compuesto atrapado sea mas efectivas, y al interactuar con otra molécula de  $A_1$  quede dentro de ella, a diferencia de la fracción  $A_2$ , la cual debido a su estructura mas flexible, las interacciones con el compuesto atrapado serian mas débiles, dejando que dicho compuesto pudiera salirse y no quedar ocluido dentro de ella.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, pudiera decirse que los compuestos de tipo porfirinicos se encuentran formando parte de la estructura rígida y condensada reportada para  $A_1$ , por lo que al interactuar con otra molécula del mismo tipo las interacciones de tipo van der Waals sean mas fuertes por lo que la agregación se ve favorecida, correspondiendo así a su características de solubilidad.

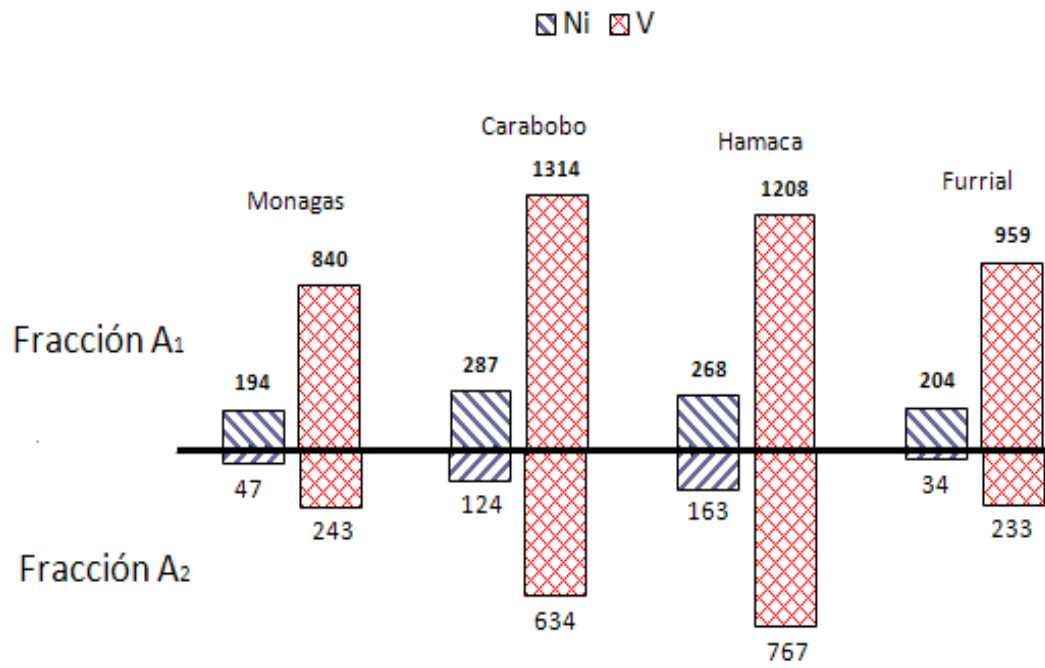


Figura 27.- Distribución de V y Ni en A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> tomando en cuenta los respectivos balances de masa

## 6.- CONCLUSIONES

- El programa optimizado para la digestión de asfaltenos asistida por microondas permite la digestión completa de los asfaltenos, consume un menor tiempo de análisis y evita los efectos producidos por la introducción de solventes orgánicos al equipo de ICPOES. Al comparar este método de digestión con la digestión por calcinación a través de una prueba estadística se comprobó que no existen diferencias al nivel de significancia del 95% para Ni, V y Zn, en cambio para el caso del Fe si se encontraron diferencias significativas.
- Los asfaltenos de crudos estables tienen una mayor concentración de V y Ni que los asfaltenos de crudos inestables.
- La fracción  $A_1$  presenta mayor contenido de V y Ni que la fracción  $A_2$  independiente del crudo del cual provengan.
- La fracción  $A_1$  de asfaltenos de crudos inestables concentra mayor contenido de Ni y V que la fracción  $A_1$  de asfaltenos de crudos estables.
- Los resultados obtenidos en el análisis del contenido de V y Ni en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  permite sugerir que los metales de tipo porfirinicos quedan atrapados en el coloide asfaltenico entre las moléculas de  $A_1$  y  $A_2$ .
- La fracción  $A_1$  es capaz de atrapar moléculas dentro de su estructura compacta más eficientemente que la fracción  $A_2$ .

- A partir del análisis de los resultados encontrados del contenido de V y Ni en la fracción A<sub>1</sub> puede decirse que los compuestos de tipo porfirinico se encuentran formando parte de su estructura permitiendo que las interacciones entre moléculas del mismo tipo sean mas fuertes favoreciendo la agregación y así a su característica de solubilidad.

## 7.- RECOMENDACIONES

- La irreproducibilidad encontrada en los resultados de la concentración de Fe y Zn sugiere que se debe trabajar con reactivos de alta pureza (ácido nítrico tetradestilado) al momento de realizar la digestión, si se desea determinar elementos trazas como Fe y Zn en asfaltenos. Así como el empleo de un factor de dilución de la muestra.

## 8.-BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vega D. *“Modelaje a nivel manométrico y mesoscopico de las interacciones involucradas en el sistema roca-petroleo-fase acuosa como herramienta, para asistir a la recuperación y transporte de los crudos pesados”*. Universidad de Carabobo. Facultad de ciencias y Tecnología. **2007**.
- [2] Caumette G, Lienemann C, Merdrignac I, Bouyssiére B and Lobinski R. *“Element speciation analysis of petroleum and related materials”*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. **2009**, 10, 1-15.
- [3] Acevedo S, Castro A, Negrin J, Fernandez A, Escoba G y Piscitelli V. *“Relations between Asphaltenes Structure and their Physical and Chemical Properties: The Rosary- Type Structure”*. Energy & Fuels. **2007**, 21, 2165-2175.
- [4] Enciclopedia de la Ciencia y la Técnica. Tomo IV. Ediciones Nauta. Barcelona-España. **1981**.
- [5] Wauquier J-P. *“El refino del petróleo”*. Ediciones Díaz de Santos. España. **2004**.
- [6] North F.K. *“Petroleum Geology”*. 2<sup>da</sup> Edición. USA. **1990**. Pág 34-35.
- [7] Tissot Welte. *“Petroleum Formation and Occurrence”*. 2<sup>da</sup> Edición. Editorial Springer-Verlag. New York. **1984**.
- [8] Alayon, M. *“Modulo de la enseñanza en fenómenos interfaciales. Asfaltenos Ocurrencia y Floculación”*. Cuaderno FIRP S369-pp. ULA. Mérida. Venezuela. **2004**.

- [9] Delgado, J. *“Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Asfaltenos composición, agregación, precipitación”*. Cuaderno FIRP S369-A. ULA. Mérida. Venezuela. **2006**.
- [10] Pfeiffer J y Saal R. *“Asphaltic bitumen as colloid system”*. Journal of Physical Chemistry. **(1939)**, 44, 139-148.
- [11] Marcano F. *“Efecto de ácidos grasos como modificadores de floculación de asfaltenos provenientes de crudos venezolanos”*. Trabajo Especial de Grado.UCV. Caracas. Venezuela. **2007**.
- [12] Acevedo S, Escobar G, Ranaudo M, Piñate J y Amorín A. *“Observations about the structure and dispersión of petroleum asphaltenes aggregates. Obtained from diálisis fractionation and characterization”*. Energy & Fuels. **1997**, 11, 774-778.
- [13] Gutiérrez L, Ranaudo M, Mendez B y Acevedo S. *“Fractionation of asphaltene by complex formation whit p-nitofenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids”*. Energy & Fuels.**2001**, 15, 624-628.
- [14] Acevedo S. *“Peso molecular, solubilidad y propiedades coloidales de los asfaltenos”*. Sociedad Venezolana de Química. **2001**. V24, 3, 33-43.
- [15] Acevedo S, Escobar O, Echeverria L, Gutiérrez L, Mendez B. *“Strucrural analysis of solubles and insoluble fraction of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between Asphaltenes Structure y Solubility”*. Energy & Fuels. **2004**, 18, 305-311.



- [16] Acevedo S, Gutierrez L, Escobar G. *“Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la faja petrolífera del Orinoco”*. Acta Científica Venezolana. **1982**, 33, 440-444.
- [17] Gutiérrez L, Ranaudo M, Mendez B y Acevedo S. *“Fractionation of Asphaltene by Complex Formation with p-nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids”*. Energy & Fuels. **2001**, 15, 624-628.
- [18] Acevedo S, Cordero J, Carrier H, Bouyssiere B y Lobinsky R. *“Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionización-Time of Flight Mass Spectrometry (LDI-TOF MS): Role of A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> Asphaltene Fractions in This Trapping”*. Energy & Fuels. **2009**, 23, 842-848.
- [19] Duyck C, Miekeley N, Porto da Silveira C, Aucélio R, Campos R, Grinberg P. *“The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry”*. Spectrochimica Acta part B. **2007**, 62, 939-951.
- [20] Marroquin, G. *“Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados”*. Tesis Doctoral. México. **2007**.
- [21] López L. Petróleo crudo y gas natural. Clasificación. Guía de Geoquímica orgánica. **2006**.
- [22] Montaser A. *“Inductively coupled plasma mass spectrometry”*. Washinton. USA. **1997**.
- [23] Robinson K y Robinson J. *“Análisis instrumental”*. Pearson educación, S.A. Madrid. España. **2001**.

- [24] Harvey D. *“Química Analítica Moderna”*. Mc Graw Hill. 1<sup>ra</sup> Edición. Madrid. **2004**.
- [25] Skoog, Holler, Nieman. *“Principios de análisis instrumental”*.Mc.Graw Hill. 5<sup>ta</sup> Edición. Madrid. **2002**.
- [26] Amorin F, Welz B, Costa A, Lepri F, Goreti M, Ferreira S. *“Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques”*. Talanta ,**2007**,72, 349-359.
- [27] SHELL. *“Determination of the state of peptization of asphaltenes in oils (P-value)”*. 1984. Norma SHELL SMS-1600-80. SHELL Methods Series.
- [28] Ocanto O, Marcano F, Castillo J, Fernandez A, Caetano M, Chirinos J y Ranaudo M. *“Influence of experimental parameters on the determination of asphaltenes flocculation onset by the tritration method”*. Energy & Fuels. **2009**. 23, 3039-3044.
- [29] Acevedo S, Gutierrez L, Negrin G, Pereira J, Mendez B, Delolme F, Dessales G, Broseta D. *“Molecular weight of petroleum asphaltenes; A comparison between mass spectrometry an vapor pressure osmometry”*. Energy & Fuels. **2005**,19,1584-1560.
- [30] Manual de operación para microondas digestor MDS-2000.
- [31] Lopez L, Lo Monaco S, Galarraga F, Lira A, Cruz C. *“V/Ni ratio in maltene and asphaltene fraction of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies”*. Chemical Geology. **1995**,119, 255-262.