

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



Tesis Doctoral

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN E IDENTIFICACION DE  
COMPUESTOS DE VANADIO Y NIQUEL PRESENTES EN EL CRUDO.

**Autora:** Lic. Vicmary Vargas  
**Tutores:** Dr. Jimmy Castillo  
Dr. Brice Bouyssiére

2016

## **Agradecimientos**

Primero quisiera agradecer a los directores de este trabajo Dr. Jimmy Castillo y Dr. Brice Bouyssiere quienes formaron inicialmente este proyecto y plantearon las bases necesarias para que se convirtiera en este trabajo de investigación. Gracias por las oportunidades brindadas y el apoyo durante todo el desarrollo de esta investigación y mi formación profesional. De igual manera agradezco al Dr. Charles-Phillipe Lienemann y al Dr. Rubén Ocampo, por sus valiosos aportes al desarrollo de mi trabajo experimental.

Al Dr. Humberto Soscun y la Dra. Olga Castellanos quienes me permitieron participar el proyecto de cooperación postgraduada (PCP) titulado Metallopetroleomica, entre la Universidad Central de Venezuela y l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

De igual manera agradezco a mis padres Sommer Alexis, Nohelia y Antonieta, que junto con mis hermanos Sommer Noe, Sommer Octavio y Norka me han apoyado en los proyectos que me he planteado. Gracias por siempre ser un apoyo incondicional y aconsejarme durante todo el camino. A mi querido Jean Carlos, gracias por tu apoyo constante durante mi doctorado, por escucharme y ayudarme en los momentos difíciles.

A los profesores Manuel Caetano y María Antonieta Ranaudo por sus valiosos consejos y aportes. A mis amigos (Nelson, Patricia, Luis, Michelina, Edgardo, Oscar) y a mis compañeros de trabajo de la UCV y de la Universidad de Pau por sus críticas constructivas, consejos y ayudas en el desarrollo de este trabajo. Por su puesto a Dios por brindarme todas las oportunidades.

A todos ustedes, Gracias!

## Tabla de Contenido

<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Justificación .....</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo 1. Separación de crudo por cromatografía de adsorción en columna y caracterización por TLC, GPC-ICP-MS y espectrometría de UV-Visible.....</b>	<b>5</b>
1.1    Introducción.....	5
1.1.1    Petróleo.....	5
1.1.2    Crudo .....	5
1.1.3    Presencia de metales en el crudo y su problemática en la industria. 10	
1.1.4    Metaloporfirinas.....	13
1.1.5    Compuestos metálicos no-porfirínicos .....	14
1.1.6    Técnicas de separación de crudo .....	16
1.1.6.1    Cromatografía .....	16
1.1.7    Técnicas de caracterización de crudo.....	18
1.1.7.1    Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masa ( <i>ICP MS</i> ).....	18
1.1.7.2    Acoplamiento de sistemas de cromatografía líquida como sistemas de introducción de muestras .....	22
1.1.7.3    Espectroscopia de UV-Visible. ....	24
1.1.7.4    Cromatografía de adsorción en capa fina.....	29
1.2.    Objetivos .....	31
1.2.1.    Objetivo general: .....	31
1.2.2.    Objetivos específicos: .....	31
1.3.    Materiales y Metodología Experimental. ....	32
1.3.1.    Instrumentos.....	32

1.3.2. Materiales, Reactivos y Muestras: .....	33
1.3.2.1. Materiales:.....	33
1.3.2.2. Reactivos:.....	33
1.3.2.3. Muestras:.....	34
1.3.3. Metodología experimental:.....	34
1.3.3.1 Cromatografía de adsorción en columna:.....	34
1.3.3.2 Cromatografía en capa fina .....	35
1.3.3.3 Preparación de las muestras y caracterización por GPC-ICP-MS: 36	
1.3.3.4 Caracterización por UV-Visible.....	38
1.4. Resultados y Discusión .....	39
1.4.1 Separación por cromatografía de adsorción en Columna .....	39
1.4.2 Cromatografía en capa fina .....	40
1.4.3 Caracterización por <i>GPC-ICP-MS</i> .....	41
1.4.4 Caracterización por UV-Visible.....	47
1.5 Conclusiones .....	51
<b>Capítulo 2. Adsorción/ Oclusión de metaloporfirinas durante la agregación de los asfaltenos .....</b>	<b>52</b>
2.1. Introducción .....	52
2.2. Objetivos .....	54
2.2.1. Objetivo general: .....	54
2.2.2. Objetivos específicos: .....	54
2.3. Materiales y Metodología Experimental. ....	55
2.3.1. Instrumentos. ....	55
2.3.2. Materiales, Reactivos y Muestras: .....	55
2.3.2.1. Materiales:.....	55
2.3.2.2. Reactivos:.....	55
2.3.2.3. Muestras:.....	55

2.3.3. Metodología experimental: .....	56
2.3.3.1. Solubilidad de asfaltenos y porfirinas: .....	56
2.3.3.2. Agregación y deposición de los asfaltenos: .....	56
2.3.3.3. Adsorción/ Oclusión.....	56
2.4. Resultados y Discusión .....	57
2.4.1. Solubilidad de asfaltenos y porfirinas .....	57
2.4.2. Agregación y deposición de los asfaltenos: .....	59
2.4.3. Adsorción/ Oclusión.....	59
2.5. Conclusiones.....	62
<b>Capítulo 3. Preparación, modificación y caracterización de NPs de SiO<sub>2</sub></b> <b>para ser usadas como adsorbentes de asfaltenos.....</b>	<b>63</b>
3.1 Introducción .....	63
3.1.1 Nanopartículas .....	63
3.1.2 Fabricación de NPs .....	64
3.1.3 Modificación de las NPs .....	65
3.1.4 Caracterización de las NPs .....	66
3.1.4.1. Microscopia Electrónica .....	66
3.1.4.2. Dispersión Dinámica de Luz (DLS) .....	67
3.1.4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) como técnica para el estudio de la modificación de las NPs .....	68
3.2. Objetivos .....	70
3.2.1 Objetivo general: .....	70
3.2.2 Objetivos específicos: .....	70
3.3. Materiales y Metodología Experimental. ....	71
3.3.1. Instrumentos.....	71
3.3.2. Materiales, Reactivos y Muestras: .....	71
3.3.2.1. Materiales:.....	71
3.3.2.2. Reactivos:.....	71

3.3.2.3. Muestras:.....	72
3.3.3. Metodología experimental: .....	72
3.3.3.1. Preparación de NPs de SiO <sub>2</sub> y SiO <sub>2</sub> -Fe:.....	72
3.3.3.2. Modificación de las NPs .....	73
3.3.3.3. Caracterización de las Nps por DLS y MEB: .....	73
3.3.3.4. Adsorción de asfaltenos en NPs.....	75
3.3.3.5. Preparación de las muestras y caracterización del sobrenadante por UV-Visible y GPC-ICP-MS: .....	78
3.4. Resultados y Discusión .....	79
3.4.1. Modificación de las NPs:.....	79
3.4.2. Caracterización de las NPs:.....	81
3.4.3. Adsorción de asfaltenos en NPs y caracterización del sobrenadante por UV-Visible y GPC-ICP-MS: .....	88
3.4.3.1. UV-Visible:.....	88
3.4.3.2. GPC-ICP-MS:.....	104
3.5. Conclusiones.....	120
<b>Bibliografía</b> .....	121
<b>Apéndice</b> .....	128
Apéndice 1: Datos de la masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación. ....	128
Apéndice 2: Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio.....	132
Apéndice 3: Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V. .	135
Apéndice 4: Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel.....	139
Apéndice 5: Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni.	143
Apéndice 6: Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre. ....	146
Apéndice 7: Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S. .	150
Apéndice 8: Espectros de UV-Visible. ....	154

Apéndice 9: NPs agregadas a soluciones de asfaltenos Zuata en THF y tolueno. ....	157
Apéndice 10: Espectro de UV-Visible de asfaltenos Zuata dispersos en THF y adsorbidos en diferentes tipos de NPs luego de 144 horas de contacto. ...	158
Apéndice 11: Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre y vanadio para solución sobrenadante de asfaltenos Zuata dispersos en THF con diferentes NPs 144 horas de contacto.....	159
Apéndice 12: Espectro de UV-Visible de asfaltenos Zuata dispersos en tolueno y cinética de adsorción en diferentes tipos de NPs.....	160
Apéndice 13: Perfil de GPC-ICP-MS, porcentaje de adsorción y distribución de tamaño, con detección de azufre y vanadio para solución sobrenadante de asfaltenos Zuata dispersos en tolueno con diferentes NPs 144 horas de contacto. ....	164
Apéndice 14: Espectro de UV-Visible para solución de crudo Zuata de 5000 ppm adsorbido en NPs después de 96 horas de contacto.....	166
Apéndice 15: Perfil de GPC-ICP-MS, porcentaje de adsorción y distribución de tamaño, con detección de azufre y vanadio para solución sobrenadante de crudo Zuata disperso en tolueno con diferentes NPs 144 horas de contacto. ....	167

## Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de los distintos tipos de crudos según su gravedad API.	6
Tabla 2. Composición elemental del crudo.....	7
Tabla 3. Tipos de Cromatografía.....	16
Tabla 4. Muestras, tipo, procedencia y contenido de S,V y Ni. ....	34
Tabla 5. Sistema de solvente empleado para la separación cromatográfica....	35
Tabla 6. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación.....	40
Tabla 7. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo. ....	44
Tabla 8. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo. ....	45
Tabla 9. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo. ....	47
Tabla 10. Muestras, tipo y procedencia.....	55
Tabla 11. Muestras, tipo y procedencia.....	72
Tabla 12. Tipos y masa de NPs añadida a soluciones de asfaltenos Hamaca en THF. ....	76
Tabla 13. Tipos y masa de NPs añadida a soluciones de asfaltenos Hamaca en Tolueno. ....	76
Tabla 14. Concentraciones de asfaltenos Hamaca en Tolueno, tipos y masa de NPs añadida a las soluciones de asfaltenos. ....	77
Tabla 15. Crudos, tipos y masa de NPs añadida a soluciones de crudos en Tolueno. ....	78
Tabla 16. Parámetros estimados por el modelo de Langmuir para las diferentes tipos de NPs. ....	100
Tabla 17. Parámetros estimados por el modelo de Langmuir para las diferentes tipos de NPs de 60 nm. ....	101
Tabla 18. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.....	107

Tabla 19. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.....	107
Tabla 20. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S. ....	113
Tabla 21. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V. ....	114
Tabla 22. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S. ....	114
Tabla 23. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V. ....	114
Tabla 24. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S. ....	115
Tabla 25. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V. ....	115
Tabla 26. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S. ....	116
Tabla 27. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V. ....	116
Tabla 28. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S. ....	117
Tabla 29. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V. ....	117

Tabla 30. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S. ....	119
Tabla 31. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V. ....	119
Tabla 32. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación para la réplica del crudo Carabobo. ....	128
Tabla 33. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación para el crudo Hamaca. ....	128
Tabla 34. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación para el crudo Tía Juana. ....	129
Tabla 35. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación para el crudo Urdaneta. ....	129
Tabla 36. Masa de las fracciones, masa del residuo inicial y porcentaje de recuperación para el residuo atmosférico Zuata. ....	130
Tabla 37. Masa de las fracciones, masa del residuo inicial y porcentaje de recuperación para el residuo de vacío Safaniya. ....	130
Tabla 38. Masa de las fracciones, masa del residuo inicial y porcentaje de recuperación para la réplica del residuo de vacío Safaniya. ....	131
Tabla 39. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo 2 (replica). ....	135
Tabla 40. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Hamaca. ....	136
Tabla 41. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Tía Juana. ....	136
Tabla 42. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Urdaneta. ....	137
Tabla 43. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el residuo atmosférico Zuata. ....	137
Tabla 44. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya. ....	138
Tabla 45. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya 2 (réplica). ....	138

Tabla 46. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo 2 (replica). .....	143
Tabla 47. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Hamaca. ....	143
Tabla 48. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Tía Juana. ....	144
Tabla 49. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Urdaneta. ....	144
Tabla 50. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el residuo atmosférico Zuata. ....	145
Tabla 51. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya.....	145
Tabla 52. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya 2 (réplica).....	146
Tabla 53. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo 2 (replica). ....	150
Tabla 54. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Hamaca. ....	150
Tabla 55. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Tía Juana. ....	151
Tabla 56. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Urdaneta. ....	151
Tabla 57. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el residuo atmosférico Zuata. ....	152
Tabla 58. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya.....	152
Tabla 59. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya 2 (réplica).....	153
Tabla 60. Tipos y masa de NPs añadida a soluciones de asfaltenos Zuata en THF. ....	157
Tabla 61. Tipos y masa de NPs añadida a soluciones de asfaltenos Zuata en tolueno.....	158

Tabla 62. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de asfaltenos Zuata con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.....	165
Tabla 63. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de asfaltenos Zuata con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.....	166
Tabla 64. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de crudo Zuata con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.....	168
Tabla 65. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de crudo Zuata con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.....	168

## Índice de Figuras

Figura 1. Modelo de Yen modificado .....	9
Figura 2. Representación molecular de los agregados supramoleculares de asfaltenos .....	10
Figura 3. Molécula de (a) porfirina, (b) grupo Hemo y (c) clorofila. ....	13
Figura 4. Esquema de la interfaz entre el plasma y la entrada al sistema de selección. ....	20
Figura 5. Configuración típica del sistema ICP MS HR .....	21
Figura 6. Esquema de elución de cromatografía de exclusión por tamaño. ....	23
Figura 7. Esquema del fenómeno de absorción de radiación.....	24
Figura 8. Espectro de absorción típico de una metaloporfirina.....	26
Figura 9. Parte del diagrama de niveles de energía de una porfirina. ....	27
Figura 10. Espectro de UV- Visible para una solución de 5000 ppm de crudo Hamaca.....	29
Figura 11. Esquema del sistema GPC ICP-MS.....	32
Figura 12. Esquema del espectrómetro de masas. ....	37
Figura 13. Fracciones de crudo, separadas por cromatografía en columna....	39
Figura 14. Separación por TLC de las fracciones de crudo. a) Placa bajo luz blanca, b) placa bajo luz UV 365 nm y c) placa bajo luz UV 254 nm. ....	41
Figura 15. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el crudo Carabobo, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio. ....	43
Figura 16. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para el crudo Carabobo, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.....	44
Figura 17. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para el crudo Carabobo y sus 6 fracciones separadas. ....	46
Figura 18. Espectros de absorbancia de: a) standard de porfirina de vanadio y b) standard de porfirina de níquel.....	48
Figura 19. Espectro de absorción para las fracciones del crudo Carabobo. ...	49
Figura 20. Espectros de absorbancia para los asfaltenos en tolueno a diferentes raciones de dilución con tolueno. ....	57

Figura 21. Espectros de absorbancia para solución de 60 ppm de vanadilo porfirina en 1000 ppm de asfaltenos disueltos en tolueno. Soluciones a diferentes raciones de dilución en tolueno. ....	58
Figura 22. Los espectros de absorbancia para asfaltenos 1000 ppm en tolueno a diferente dilución n-heptano. ....	59
Figura 23. Espectros de absorción de soluciones de 60 ppm de porfirina de V y 1000 ppm de asfaltenos en tolueno con dilución en n-heptano en diferentes relaciones desde 1/1 hasta 6/1.....	60
Figura 24. Relación de masas de asfaltenos (cuadrados) y la porfirina de V (triángulo) para la solución de 60 ppm de porfirina de V y 1000 ppm de asfaltenos en tolueno como una función de la dilución n-heptano. ....	61
Figura 25. Diagrama del equipo de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) empleado para la obtención de la distribución de las Nps y el diámetro medio de dicha distribución. ....	74
Figura 26. Programa para la adquisición de datos. ....	74
Figura 27. TGA de NPs de SiO <sub>2</sub> .....	79
Figura 28. TGA de NPs de SiO <sub>2</sub> + Quitosano.....	80
Figura 29. TGA de NPs de SiO <sub>2</sub> + PEG.....	80
Figura 30. Distribución de tamaño para las NPs de SiO <sub>2</sub> . ....	82
Figura 31. Distribución de tamaño para las NPs de SiO <sub>2</sub> modificadas con PEG. ....	82
Figura 32. Distribución de tamaño para las NPs de SiO <sub>2</sub> modificadas con Quitosano. ....	83
Figura 33. Distribución de tamaño para las NPs de SiO <sub>2</sub> modificadas con CMC. ....	83
Figura 34. Distribución de tamaño para las NPs de Fe comerciales. ....	84
Figura 35. Distribución de tamaño para las NPs de SiO <sub>2</sub> - Fe.....	85
Figura 36. Distribución de tamaño para las NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe modificadas con PEG.....	85
Figura 37. Distribución de tamaño para las NPs de SiO <sub>2</sub> - Fe modificadas con Q. ....	86
Figura 38. Distribución de tamaño para las NPs de SiO <sub>2</sub> - Fe modificadas con CMC. ....	86
Figura 39. Imagen de MEB para las NPs pequeñas de SiO <sub>2</sub> .....	87

Figura 40. Imagen de MEB para las NPs grandes de SiO <sub>2</sub> . .....	88
Figura 41. Espectro de UV-Visible de la adsorción de asfaltenos Hamaca en NPs, en THF.....	89
Figura 42. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	90
Figura 43. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> + PEG y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	90
Figura 44. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> + Q y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	91
Figura 45. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> + CMC y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	91
Figura 46. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	92
Figura 47. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe + PEG y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	92
Figura 48. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe + Q y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	93
Figura 49. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe + CMC y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	93
Figura 50. Comparación de los espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en las diferentes NPs luego de llegar al equilibrio.....	94
Figura 51. Estructura química de CMC. ....	95
Figura 52. Estructura química del quitosano. ....	95

Figura 53. Espectro de UV-Visible de soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.....	96
Figura 54. Espectro de UV-Visible de soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.....	96
Figura 55. Espectro de UV-Visible de soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.....	97
Figura 56. Espectro de UV-Visible de soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.....	97
Figura 57. Espectro de UV-Visible de soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.....	98
Figura 58. Isotherma de adsorción de asfaltenos.....	99
Figura 59. Isotherma de adsorción de asfaltenos para un sistema con NPs de 60 nm. ....	101
Figura 60. Imagen de MET para asfaltenos adsorbidos en NPs. ....	102
Figura 61. Espectro de UV-Visible de soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca disperso en tolueno y adsorbido en NPs después de 96 horas de contacto. .	103
Figura 62. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en THF con las diferentes NPs.....	104
Figura 63. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en THF con las diferentes NPs.....	105
Figura 64. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno con las diferentes NPs. ....	106
Figura 65. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno con las diferentes NPs. ....	106

Figura 66. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto. ....	108
Figura 67. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto. ....	109
Figura 68. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto .....	109
Figura 69. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto .....	110
Figura 70. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto. ....	110
Figura 71. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto .....	111
Figura 72. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto .....	111
Figura 73. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto .....	112
Figura 74. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto. ....	112
Figura 75. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto .....	113
Figura 76. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca disperso en tolueno, adsorbido en las NPs después de 144 horas de contacto. ....	118

Figura 77. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca disperso en tolueno, adsorbido en las NPs después de 144 horas de contacto. ....	118
Figura 78. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para la réplica del crudo Carabobo, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio. ....	132
Figura 79. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el crudo Hamaca, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio. ....	132
Figura 80. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el crudo Tía Juana, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio. ....	133
Figura 81. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el crudo Urdaneta, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio. ...	133
Figura 82. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el residuo atmosférico Zuata, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio. ....	134
Figura 83. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el residuo de vacío Safaniya, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio. ....	134
Figura 84. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el residuo de vacío Safaniya 2 (replica), sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio. ....	135
Figura 85. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para la réplica del crudo Carabobo, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel. ....	139
Figura 86. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para la réplica del crudo Hamaca, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel. ....	140
Figura 87. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para la réplica del crudo Tía Juana, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel. ....	140
Figura 88. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para el crudo Urdaneta, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel. ....	141

Figura 89. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para residuo atmosférico Zuata, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel. ....	141
Figura 90. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para residuo de vacío Safaniya, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel. ....	142
Figura 91. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para residuo de vacío Safaniya sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel. ....	142
Figura 92. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para la réplica del crudo Carabobo 2 y sus 6 fracciones separadas. ....	146
Figura 93. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para la réplica del crudo Hamaca y sus 6 fracciones separadas. ....	147
Figura 94. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para la réplica del crudo Tía Juana y sus 6 fracciones separadas. ....	147
Figura 95. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para el crudo Urdaneta y sus 6 fracciones separadas. ....	148
Figura 96. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para residuo atmosférico Zuata y sus 6 fracciones separadas. ....	148
Figura 97. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para residuo de vacío Safaniya y sus 6 fracciones separadas. ....	149
Figura 98. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para residuo de vacío Safaniya y sus 6 fracciones separadas. ....	150
Figura 99. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del crudo Carabobo 2. ....	154
Figura 100. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del crudo Hamaca. ....	154
Figura 101. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del crudo Tía Juana. ....	155
Figura 102. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del crudo Urdaneta. ....	155
Figura 103. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del residuo atmosférico Zuata. ....	156
Figura 104. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del residuo de vacío Safaniya. ....	156

Figura 105. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del residuo de vacío Safaniya 2. ....	157
Figura 106. Espectro de UV-Visible de la adsorción de asfaltenos Zuata en NPs, en THF. ....	158
Figura 107. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Zuata dispersos en THF con las diferentes NPs. ....	159
Figura 108. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Zuata dispersos en THF con las diferentes NPs. ....	159
Figura 109. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> y cinética de adsorción durante 144 horas.....	160
Figura 110. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> + PEG y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	160
Figura 111. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> + Q y cinética de adsorción durante 144 horas... ..	161
Figura 112. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> + CMC y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	161
Figura 113. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe y cinética de adsorción durante 144 horas. ..	162
Figura 114. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe+ PEG y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	162
Figura 115. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe+ Q y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	163
Figura 116. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO <sub>2</sub> -Fe+ CMC y cinética de adsorción durante 144 horas. ....	163
Figura 117. Comparación de los espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en las diferentes NPs luego de llegar al equilibrio. ....	164

Figura 118. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Zuata dispersos en tolueno con las diferentes NPs. ....	164
Figura 119. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Zuata dispersos en tolueno con las diferentes NPs. ....	165
Figura 120. Espectro de UV-Visible de soluciones de 5000 ppm de crudo Zuata disperso en tolueno y adsorbido en NPs después de 96 horas de contacto. .	166
Figura 121. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de crudo Zuata disperso en tolueno con las diferentes NPs.....	167
Figura 122. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de crudo Zuata disperso en tolueno con las diferentes NPs.....	167



## **Introducción.**

Metales, como vanadio y níquel están presentes en todos los crudos y aunque sus concentraciones varían de un crudo a otro, suelen encontrarse en mayor concentración en los crudos pesados y extra pesados. Estos compuestos son indeseados ya que tienden a corroer las instalaciones de las refinerías, además de envenenar a los catalizadores normalmente usados en los distintos procesos de mejoramiento, trayendo como consecuencia un bajo rendimiento y un mayor costo a la industria petrolera. Además de esto, la estructura química de estos metales en el crudo aun genera controversia en la comunidad científica y representa un objetivo importante a la hora de su estudio.

En los últimos años, a causa de las bajas reservas de crudo liviano, el estudio de los compuestos metálicos en crudos pesados y extra pesados ha sido imprescindible. Las muestras de crudo presentan una matriz muy compleja de analizar, y aunque son líquidas, por su alta viscosidad puede tener un comportamiento semejante a un sólido a temperatura ambiente. Por esta razón en este trabajo, se empleó la cromatografía de adsorción en columna para simplificar la matriz del crudo, usando un gradiente de solventes que permiten una separación progresiva de la muestra en diferentes componentes de acuerdo a su polaridad.

El análisis cuantitativo y cualitativo de metales en el crudo y sus fracciones, usando técnicas como la cromatografía de exclusión por tamaño acoplado a un plasma con acoplamiento inductivo con espectrometría de masas (*GPC-ICP-MS*) y espectroscopia de UV-Visible se estudia en este trabajo, ya que como técnicas analíticas generan resultados en tiempo cortos y permiten hacer análisis multielemental simultaneo, así como determinar la distribución de tamaño de las moléculas que contienen los elementos detectados. De igual manera, la identificación de las bandas espectrales que se desean observar. Gracias a que estas técnicas necesitan un tratamiento leve de muestra, la combinación de la información puede ser potencialmente muy útil para el análisis de los metales en crudo y sus derivados. La espectroscopia de UV-Visible

permitió la determinación de las fracciones ricas en porfirinas y la comparación con los perfiles de la GPC-ICP-MS.

Por otra parte, se estudió el uso de nanopartículas (NPs) de sílice o sílice/hierro, como adsorbentes de asfaltenos, ya que mediante la adsorción de estos compuestos en las NPs, se logran separar los asfaltenos de manera eficaz. La variación de esta adsorción se exploró mediante la espectroscopia de UV-Visible, utilizando modificadores en las NPs, que generan o no, una mejor adsorción. Además la comparación de los perfiles obtenidos por GPC-ICP-MS antes y después de la adsorción se estudió con la finalidad de determinar qué tipos de moléculas se adsorben de forma selectiva.

## Justificación

La presencia de metales en el crudo tiene efectos negativos en los procesos de refinación y mejoramiento. Tanto Ni como V causan la desactivación severa de muchos catalizadores heterogéneos usados en los sistemas de craqueo catalítico y a su vez esto produce un fuerte impacto económico y contaminante en la industria petrolera. Además de ello, el estudio de la estructura química, ya sea orgánica o inorgánica, en que estos metales están presentes en el crudo ha generado controversia y es de gran interés para los investigadores, ya que conociendo su estructura, su composición y ubicación dentro de una matriz tan compleja, permitiría su separación y estudio de una manera sencilla. Por lo tanto, la eliminación selectiva de estos contaminantes metálicos a partir de crudos pesados es altamente deseable.

En este trabajo, se propone realizar un fraccionamiento de crudo por cromatografía de adsorción en columna para obtener matrices más simples y posteriormente con estas, hacer una caracterización y estudiar la distribución y el tamaño de los compuestos de vanadio y níquel por *GPC-ICP-MS* en donde se consideran las implicaciones que estas especies químicas pueden tener sobre las perspectivas de nuevos métodos de separación. Esta información es importante con el fin de desarrollar procedimientos para la eliminación de estos en el crudo. Además de esto, la *TLC* permite generar una conexión entre las subfracciones obtenidas por la metodología de separación planteada y las fracciones SARA. Se utilizó como técnica de identificación de metaloporfirinas la espectroscopia de UV-Visible.

Por otra parte se propone una metodología innovadora para la separación de los componentes de los asfaltenos y crudo, mediante el estudio de la adsorción en nanopartículas (NPs). Para esto, se sintetizaron NPs de  $\text{SiO}_2$  por el método de Stober y estas se modificaron con la finalidad de mejorar el proceso de adsorción. Esta adsorción se siguió por espectrometría de UV-Visible y un análisis más detallado para las moléculas que contienen S y V fue realizado por *GPC-ICP-MS*.

La correlación entre la polaridad, la distribución de tamaño y la espectroscopia de UV-Visible permite tener información que hace aportes importantes al estudio de estas especies metálicas repartidas en el crudo.

# **Capítulo 1. Separación de crudo por cromatografía de adsorción en columna y caracterización por TLC, GPC-ICP-MS y espectrometría de UV-Visible.**

## **1.1 Introducción**

### **1.1.1 Petróleo**

El petróleo es un recurso natural no-renovable que se forma por la descomposición de la materia orgánica proveniente de plantas y organismos, tanto de origen terrígeno como marino, que se encuentra diseminada en las rocas sedimentarias [1]. Este material es rico en hidrocarburos por lo que hasta ahora se le considera la principal fuente de energía a nivel mundial. De él, se obtiene casi todo el combustible líquido del mundo y casi toda la materia prima de la industria petroquímica. El petróleo, en su estado natural, es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, que presentan diversas propiedades físicas y químicas [2]. Está constituido por material en estado gaseoso (gas natural), líquido (crudo), semi- sólido o sólido (asfalto) [1].

### **1.1.2 Crudo**

El crudo se define como una mezcla compleja de hidrocarburos (saturados y aromáticos) y de compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos de estructuras complejas y de alto peso molecular (resinas y asfaltenos), que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno [1]. Según su Gravedad API, una propiedad que se calcula a partir del peso específico del crudo determinado a 15,56 °C (60 °F) [3], el crudo puede ser clasificado de acuerdo a las categorías mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los distintos tipos de crudos según su gravedad API.

<b>Tipo de crudo</b>	<b>Gravedad API</b>	<b>Característica física principal</b>
Condensado	> 40 Alta	Concentración de hidrocarburos volátiles
Liviano	30-40	Alta concentración de hidrocarburos de baja masa molecular.
Mediano	22 – 29.9	Concentración media de hidrocarburos de baja masa molecular.
Pesado	10 – 21.9	Alta concentración de hidrocarburos de mediana masa molecular. Difícil de transportar a temperatura ambiente, especialmente cuando la gravedad API es cercana a 10.
Extra pesado	< 10	Alta concentración de hidrocarburos de alta masa molecular. Muy viscoso. Fluye al calentarlo.

El crudo está formado por una mezcla compleja de compuestos orgánicos derivados principalmente de carbono e hidrógeno (Tabla 2), alrededor de 1% en masa de compuestos orgánicos derivados de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O), y menos de 0,1% en masa de compuestos que contienen elementos metálicos como hierro (Fe), vanadio (V) y níquel (Ni). En general, de acuerdo a sus características químicas, los constituyentes del crudo se pueden clasificar en familias de compuestos; las cuales incluyen a los hidrocarburos saturados, los hidrocarburos aromáticos, las resinas y los asfaltenos. Estas familias constituyen las denominadas fracciones SARA (por las siglas de sus componentes) que se obtienen experimentalmente al aplicar metodologías de separación basadas en las diferencias de solubilidad y polaridad de cada una de ellas [4]. En orden creciente de polaridad estos grupos pueden ordenarse de la siguiente forma: Saturados < Aromáticos < Resinas < Asfaltenos.

Tabla 2. Composición elemental del crudo [5]

Elemento	Concentración % m/m
C	84,5
H	13,0
S	1,5
N	0,5
O	0,5
Metales	<0,1

La fracción de saturados agrupa a compuestos no polares formados por átomos de carbono e hidrogeno asociados mediante enlaces sigma. La estructura de estos compuestos considera básicamente secuencias de átomos de carbono unidos entre sí para formar arreglos lineales, ramificados y cíclicos, los cuales a su vez incorporan átomos de hidrógeno para completar la valencia de cada átomo de carbono. Los compuestos que derivan de los arreglos lineales son conocidos como *n*-alcanos, los que derivan de los arreglos ramificados son conocidos como *iso*-alcanos, y los que provienen de los arreglos cíclicos como *ciclo*-alcanos [6] .

Los aromáticos son la fracción compuesta por polienos cíclicos conjugados que cumplen la Regla de Hückel, es decir, poseen un total de  $4n+2$  electrones  $\pi$  en el anillo y cumplen al menos con las siguientes premisas: i) los dobles enlaces resonantes de la molécula deben ser conjugados y ii) presentan al menos dos formas resonantes equivalentes. La característica fundamental de este grupo de hidrocarburos, sin contar con su aromaticidad, es su gran estabilidad y la dificultad de romper los enlaces sigma entre sus átomos de carbono [6] [7].

Las resinas comprenden la fracción de compuestos polares del crudo que se solubilizan en *n*-alcanos superiores a propano [6]. Son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de alto peso molecular y pueden adsorberse reversiblemente en un material superficialmente activo como la sílica gel o la alúmina [3], [6]. Esta

fracción juega un rol definido en la estructura dispersa del crudo, el cual consiste en mantener peptizados a los asfaltenos [6].

Los asfaltenos, por su parte, conforman la fracción más pesada y más polar del crudo [6]. La naturaleza física y química de éstos compuestos aún no se ha establecido de manera definitiva, pero es ampliamente aceptado que depende del tipo de crudo [6]. A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir a los asfaltenos, se ha llegado a un consenso para describirlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (o benceno) e insoluble en un exceso de *n*-alcano (pentano o heptano) [8]; esta última propiedad es usada para la separación de asfaltenos del crudo [9].

Los asfaltenos pueden contener heteroátomos no metálicos, tales como azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O), así como metales, tales como vanadio (V), hierro (Fe) y níquel (Ni). Debido a su estructura química compleja y a su comportamiento anfifílico, los asfaltenos exhiben una característica de auto-asociación que promueve la agregación [10].

Esta característica de agregación ha sido objeto de estudio de muchos investigadores durante varios años. En este sentido en 2010, Mullins [11] realiza una modificación del modelo tradicional de Yen (1967) para destacar las diferentes jerarquías de ensamblaje por las que transcurre el fenómeno de agregación y precipitación de asfaltenos. Estas jerarquías se muestra en la Figura 1 y se inician con una molécula de asfalteno formada por un centro aromático policíclico, de tamaño moderado (HAP) con sustituyentes alquílicos periféricos, la cual se asocia con otras 5 o 6 moléculas similares para formar nanoagregados de asfaltenos ligeramente desordenados mediante un proceso de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , mientras que el exterior del nanoagregado queda dominado por los sustituyentes alquílicos. A su vez, los nanoagregados pueden asociarse entre sí para formar cúmulos (clusters) de mayor tamaño y eventualmente separarse del crudo como una fase sólida [11].

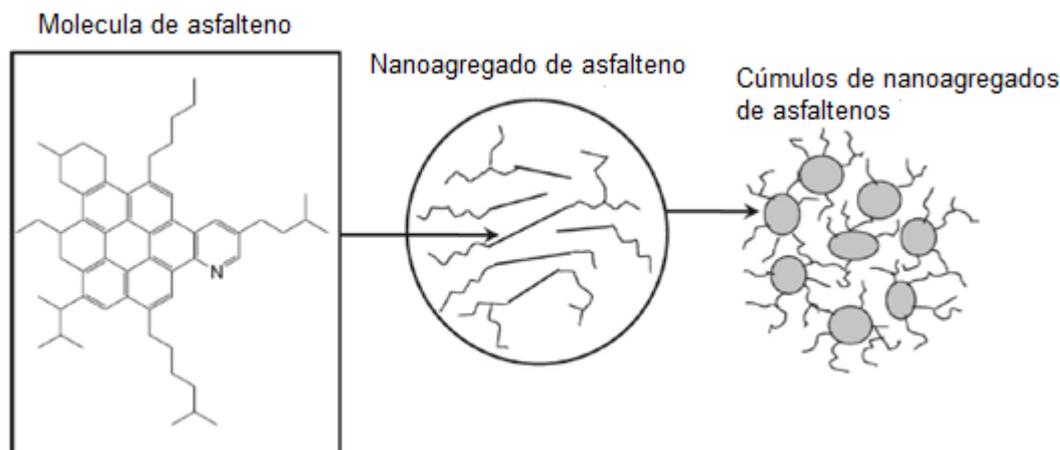


Figura 1. Modelo de Yen modificado (2010) [11].

Por otra parte, Gray y colaboradores [12] proponen un paradigma alternativo que supone un ensamblaje supramolecular entre las propias moléculas de asfaltenos y entre éstas y algunas moléculas de saturados, aromáticos y resinas presentes en el crudo que cooperan de manera sinérgica para conformar una estructura compleja mediante interacciones del tipo ácido-base de Bronsted, puentes de hidrógeno, complejos de coordinación de metal, e interacciones entre grupos alifáticos para formar paquetes hidrofóbicos, además del apilamiento  $\pi$ - $\pi$  aromático característico. La Figura 2 corresponde a la representación tridimensional del modelo presentado por Gray y colaboradores. Allí destacan en color azul las interacciones ácido base y puentes de hidrógeno enlace de coordinación con complejos metálicos derivados de porfirinas en color rojo, paquetes hidrofóbicos entre grupos alifáticos en color anaranjado y el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  cara a cara en color verde. Los conjuntos de múltiples componentes de este modelo son compatibles con la química conocida del crudo y son consistentes con las propiedades canónicas de la fracción de asfaltenos.

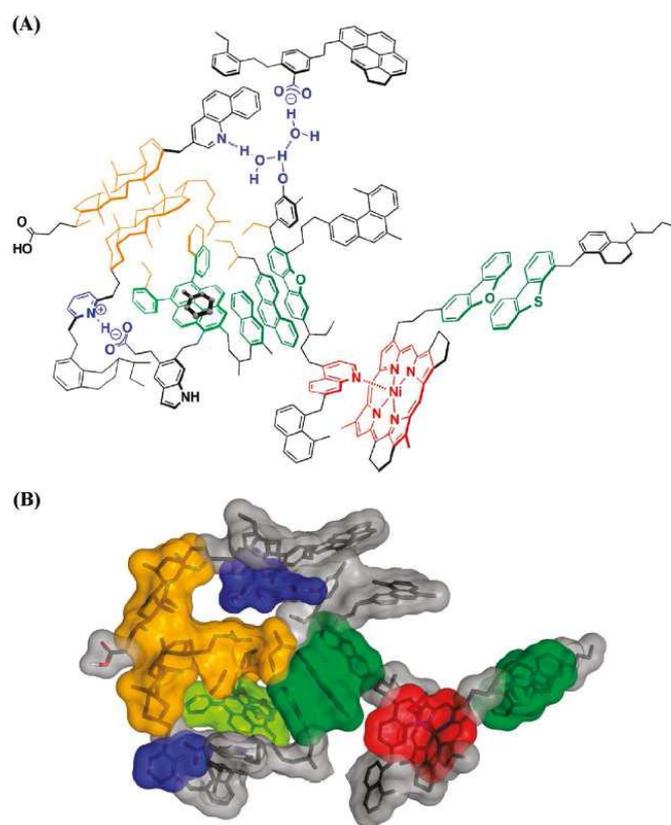


Figura 2. Representación molecular de los agregados supramoleculares de asfaltenos [12].

### 1.1.3 Presencia de metales en el crudo y su problemática en la industria.

La presencia de metales en los crudos se conoce desde hace mucho tiempo así como también que está asociada a varios problemas tecnológicos. Los efectos negativos de metales se deben fundamentalmente al envenenamiento de catalizadores utilizados en las operaciones de refinación. Esto se debe a que los compuestos organometálicos se descomponen y se depositan sobre la superficie del catalizador, bloqueando así los sitios activos y obstruyendo la entrada de los reactantes a los poros del mismo, que son justamente los lugares donde reside la mayor área superficial del catalizador. Estos depósitos metálicos no pueden ser removidos durante los intentos de regeneración del catalizador y, en consecuencia, el catalizador debe ser sustituido [13]. Adicionalmente la corrosión de los equipos y las emisiones de partículas en el medio ambiente (por no mencionar la contaminación de los

productos relacionados con el crudo) son también una problemática para la industria petrolera [14].

La determinación de los elementos metálicos en el crudo es de gran importancia, ya que proporciona información sobre el origen del crudo [15].

La mayoría de los crudos contienen trazas de complejos metálicos de diversas formas [16]. Diferentes metales pueden estar presentes en el crudo dependiendo la naturaleza de este último. El níquel y el vanadio son sin duda los más abundantes y pueden alcanzar concentraciones que van desde 250 hasta 2.000 ppm de Ni y V, respectivamente [17]. Generalmente en crudos, las concentraciones de vanadio son superiores a las de níquel, y es una característica que se repite en crudos de diferentes regiones del mundo [18].

En la actualidad el análisis de metales en las muestras de crudo puede hacerse a través de diferentes metodologías. En algunos casos se utilizan técnicas donde se pueden analizar las muestra directamente sin ningún tipo de tratamiento previo, como lo son la espectroscopia de rayos X, el análisis de activación de neutrones (*NAA*), la espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito con muestreo directo (*DSGFAAS*) y la ablación laser (*LA*) [5].

En otros casos el proceso de preparación de la muestra se lleva a cabo por medio de la digestión de la matriz orgánica y obteniendo finalmente una solución acuosa. Esta última puede ser analizada posteriormente usando diferentes técnicas analíticas. Cada uno de estos métodos, posee ventajas y desventajas a la hora de emplearlos para analizar los elementos presentes en el crudo, pero todos carecen de la posibilidad de analizar la manera en que los metales vanadio y níquel se distribuyen entre los diferentes grupos de compuestos que coexisten en el crudo. Estas ventajas solo las ofrecen los métodos analíticos basados en la cromatografía líquida acoplada a sistemas de detección de metales [5].

En la literatura existen trabajos basados en la cromatografía líquida que han sido desarrollados en este sentido. En 2010 Caumette y colaboradores. [19]

desarrollaron e investigaron la distribución molecular de níquel y vanadio en crudos haciendo uso de técnicas de cromatografía líquida de fase normal (*HPLC*) y de exclusión por tamaños (*GPC*) acopladas a un sistema de detección de especies metálicas que consistía de un espectrofotómetro de plasma inductivamente acoplado con detector de masas (*ICP-MS*) y utilizando fases móviles totalmente orgánicas. Las especies metálicas se fraccionaron por *GPC* usando tres columnas en serie de distintas porosidades que cubrían un intervalo de masa molecular de 300 a  $2 \times 10^6$  Da. La separación por *GPC* permitió demostrar que los metales (Ni y V) se distribuían en todo el rango de peso molecular comprendido entre 200 y 40.000 Da en tres fracciones cuyas proporciones eran variables según el tipo de crudo. Caumette y colaboradores encontraron que las especies metálicas en las fracciones separadas por *GPC* eran estables. La fase normal *HPLC-ICP MS* permitió la separación de la fracción rica en porfirinas, así como la separación por polaridad de tres fracciones distintas.

La información sobre la distribución de V y Ni es importante para desarrollar procedimientos que permitan la eliminación de estos metales en el crudo, debido al impacto negativo que generan en el procesamiento del crudo, el creciente uso de crudos pesados y extra-pesados como consecuencia de la disminución de las reservas de petróleo liviano [20] y las restricciones ambientales impuestas, que exigen mejorar la calidad de estos crudos, disminuyendo la concentración de metales presentes.

Aunque los crudos pesados contienen concentraciones significativamente más altas de vanadio y níquel que los crudos livianos, la forma molecular exacta en la que se encuentran estos metales sigue siendo un punto de controversia entre los investigadores [16]. Aparentemente el vanadio y el níquel pueden encontrarse en el crudo formando parte de dos clases distintas de compuestos: los porfirinicos y los no-porfirinicos. Poco se sabe acerca de la naturaleza de los compuestos no-porfirinicos, sin embargo, los complejos de porfirina se han estudiado extensivamente [15].

### 1.1.4 Metaloporfirinas

El término metaloporfirinas se refiere a complejos derivados del pirrol, formados por un anillo tetrapirrólico con sustituyentes laterales y un átomo metálico en el centro que, generalmente, es de V, Fe (II) o Ni (II), unido mediante cuatro enlaces de coordinación. Su estructura, como se muestra en la Figura 3, es similar a la de la clorofila y al grupo Hemo de la Hemoglobina [5].

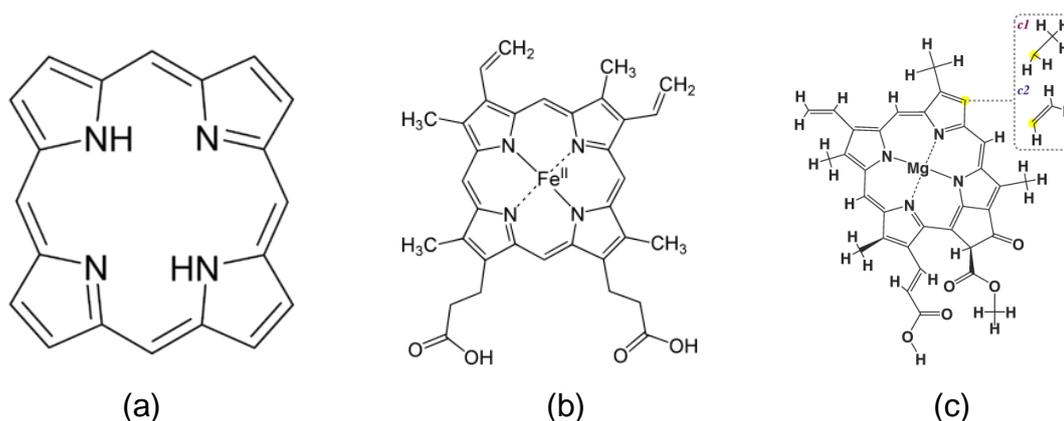


Figura 3. Molécula de (a) porfirina, (b) grupo Hemo y (c) clorofila.

Las metaloporfirinas fueron los primeros compuestos de origen biológico identificados de forma inequívoca en los crudos y se clasifican basándose en los sustituyentes laterales del anillo. El ion metálico, por lo general di- o trivalente, reside en la cavidad N<sub>4</sub> central formado por la pérdida de dos protones. Las metaloporfirinas que provienen de crudo son de particular importancia para la geoquímica [21] y pueden encontrarse como moléculas libres o como subunidades asociadas en macromoléculas dentro del crudo [22].

La formación de las metaloporfirinas en el crudo ocurre al concentrarse el V y Ni preferentemente en los complejos de tetrapirrol debido a su disponibilidad en los sistemas anaerobios, pequeños radios atómicos y configuraciones electrónicas favorables [22].

La fracción porfirínica puede implicar fácilmente 40-50% en promedio de la cantidad total de V y Ni contenido en el crudo y el resto de estos dos metales se

encuentran en una forma mucho menos caracterizados [17]. Se ha utilizado históricamente la espectroscopia UV-Visible, como técnica de identificación de las metaloporfirinas, ya que estas poseen una banda característica a 400 nm, denominada banda Soret, en honor a su descubridor [16].

Se conoce que las metaloporfirinas tienden a concentrarse en las fracciones pesadas y más polares de los crudos, como los asfaltenos. La captura de las metaloporfirinas por los asfaltenos se observó hace mucho tiempo [20]. La tendencia de las metaloporfirinas para coordinarse con varios heteroátomos con interacciones de base de Lewis podría explicar su tendencia a asociarse con los asfaltenos en muestras de crudo [16].

En 2013 Acevedo y colaboradores [20] investigaron por medio de cromatografía líquida acoplada a *ICP-MS* la distribución de vanadio, níquel y azufre de cuatro muestras de asfaltenos y sus correspondientes fracciones A1 (insolubles en tolueno), A2 (soluble en tolueno), y compuesto atrapados (CA, soluble en heptano). Durante las determinaciones, estos investigadores observaron una extensa superposición de perfiles de azufre con todos los perfiles de vanadio y níquel; lo que sugiere que grandes cantidades de níquel y otros compuestos organometálicos u otros tipos de metaloporfirinas (MP) están entrelazadas con las moléculas de asfaltenos, formando agregados en solución.

### **1.1.5 Compuestos metálicos no-porfirínicos**

El término no-porfirínico se utiliza para describir todas las formas en las que los metales se pueden encontrar en el crudo que no sea del tipo porfirínico. Los metalocompuestos no porfirínicos, a diferencia de las metaloporfirinas, no tienen espectros UV-Visible fácilmente discernible. Por lo tanto, la mayoría de la evidencia procede de espectroscopia resonancia paramagnética electrónica (RPE), que demuestra que el medio de V y de Ni, que se supone que es cuatro átomos de nitrógeno en el caso de porfirina, pueden ser  $S_4$  o  $S_2N_2$ . El conocimiento de estas especies es escasa y apenas se puede distinguir especies no porfirínicas de metaloporfirínicas atrapados en la fracción de alto peso molecular [14].

Zhao y col. (2013) [21], separaron muestras de crudo pesado secuencialmente en varias subfracciones para determinar la concentración y los tipos de porfirinas de vanadio contenidos en los productos. Seis tipos de porfirinas de V, que han sido previamente identificadas, fueron bien caracterizadas con el fraccionamiento utilizado. Tres nuevas series de porfirinas de V, se identificaron adicionalmente. Además, los complejos del tipo no-porfirínicos se concentraron en algunas subfracciones, y estos compuestos representaron el 22,66% de V total en el crudo. A pesar de que las estructuras moleculares de estos compuestos no se determinaron en este estudio, el mismo demostró la existencia de compuestos que no presentan las características de porfirinas o que no son detectadas por la metodología utilizada.

La asociación de las metaloporfirinas con los asfaltenos es probablemente la razón detrás de las grandes dificultades para extraer o separar estos compuestos de los crudos o residuos. Aunque esta asociación, está bien documentada, no existe un acuerdo general sobre los mecanismos involucrados [20], por esta razón, se hace imprescindible desarrollar nuevas metodologías que permitan la separación de estos complejos y su caracterización para su posterior estudio. Con este fin se proponen métodos analíticos de separación, como la cromatografía en columna, que además de permitir una separación selectiva de los compuestos deseados, tiene la ventaja de que las fracciones separadas se pueden recuperar para ser caracterizadas por otras técnicas como la cromatografía de exclusión por tamaño combinada a sistema de plasma inductivamente acoplado con un detector de masa (*ICP MS*), espectroscopia UV-Visible y cromatografía en capa fina (*TLC*).

## 1.1.6 Técnicas de separación de crudo

### 1.1.6.1 Cromatografía

La cromatografía es una técnica muy utilizada en el fraccionamiento de crudos. Es un método de análisis en el que una fase móvil transporta una mezcla de sustancias, que pasan a través de una fase estacionaria de tal manera que estas se separan en sus componentes [23]. El principio básico de la cromatografía consiste en una distribución desigual de un determinado compuesto entre las 2 fases, esto permite separar una mezcla en sus componentes de acuerdo a sus diferentes distribuciones en las fases que conforman el sistema cromatográfico [24]. Existen varios tipos de cromatografía, los cuales se clasifican de acuerdo a los tipos de interacciones que operan entre soluto, solvente y adsorbente (Tabla 3).

Tabla 3. Tipos de Cromatografía

<b>Tipo</b>	<b>Naturaleza del proceso</b>	<b>Unidades</b>
Adsorción	Adsorción sobre sólido	Coefficiente de adsorción
Partición	Distribución entre líquidos	Coefficiente de distribución
Intercambio iónico	Interacciones electroestáticas y difusión	Carga, cte. de disociación, radio iónico
Permeación en geles o exclusión por tamaños	Difusión	Tamaño molecular efectivo

En este trabajo se hizo uso de un tipo de cromatografía de adsorción en columna, como uno de los métodos de separación. En este caso la distribución tiene lugar entre un adsorbente sólido (fase estacionaria) y un eluyente líquido (fase móvil). En cromatografía de adsorción sólido-líquido en columnas, los adsorbentes deben tener una alta capacidad de adsorción, ser insolubles en el eluyente e inertes a las sustancias a ser separadas. Entre los tipos más frecuentes de adsorbentes se encuentra la sílica gel, la cual usaremos en este trabajo. Para la mayoría de las separaciones en columnas de vidrio y elución por

gravedad, se emplea generalmente una proporción de adsorbente equivalente a 40 veces el peso de la muestra; dicho de otro modo, una relación en peso de 1:40 muestra: sílica.

La preparación de las columnas tiene varias técnicas. El método clásico consiste en llenar un tubo de vidrio provisto de una llave de paso, cuyas dimensiones son escogidas de acuerdo a la cantidad y tipo de adsorbente. En general se acepta que una columna delgada y larga es más eficiente que una corta y ancha, pues la muestra recorrerá un camino más largo con lo cual la distribución y separación de sus componentes será más nítida. Sin embargo, durante este camino es posible la re-adsorción de estos componentes en las zonas vírgenes del adsorbente, así como el largo tiempo de permanencia en la columna puede originar la descomposición de la mezcla a separar, o la difusión de las bandas donde se concentraron los compuestos inicialmente, con la pérdida consecuente de la resolución [24]. Es por esto que es importante tener en cuenta estas acotaciones al momento de diseñar o escoger la columna que se va a utilizar para separar una muestra.

En el llenado pueden emplearse tanto la técnica de columna seca como la de columna húmeda. En la primera el adsorbente se compacta en seco introduciendo en el tubo de vidrio una lluvia uniforme del adsorbente ayudándose con un movimiento vibratorio. Una solución concentrada de la muestra se pre-adsorbe en una pequeña cantidad del mismo adsorbente y una vez eliminado el solvente se coloca sobre la superficie de la columna y se comienza la elución. Este método tiene como inconveniente que el hinchamiento del adsorbente que ocurre al humedecerse dentro de la columna, puede causar obstrucciones y disminuir la velocidad de flujo [24].

La columna húmeda tiene dos variantes para su preparación. La primera consiste en dejar caer el adsorbente suave y uniforme sobre la superficie de la fase móvil colocada en el tubo de vidrio al tiempo que el mismo se golpea ligeramente para ayudar a la compactación uniforme. En la segunda se prepara una suspensión uniforme del adsorbente en la fase móvil y se deja caer sobre una pequeña capa de fase móvil contenida en el tubo de vidrio, con ligeros

golpes y salida del líquido por la llave de paso. Este método produce una compactación más uniforme y los efectos causados por el hinchamiento del adsorbente se minimizan porque ocurren antes de preparar la columna. Mediante esta metodología no se producen obstrucciones que retardan el flujo ni los problemas de difusión de la muestra a separar. La muestra se introduce en solución concentrada, preferentemente disuelta con el primer eluyente, y se deposita sobre la superficie del adsorbente [24].

Para el desarrollo del marco experimental de este trabajo se emplea cromatografía en fase normal (con sílica como adsorbente como se mencionó anteriormente), preparando la columna húmeda, donde la elución comienza con el solvente menos polar y su polaridad se incrementa a medida que progresa la separación.

### **1.1.7 Técnicas de caracterización de crudo**

Una vez separados los componentes del crudo en diferentes subfracciones, éstas son caracterizadas en términos de sus perfiles de peso molecular y de distribución de S, V y Ni mediante cromatografía de exclusión por tamaño (o de permeación en gel como también se le conoce) combinada a un sistema de plasma inductivamente acoplado por un detector de masas (*GPC-ICP-MS*). Para la detección de compuestos porfirínicos y no-porfirínicos de Ni y V en cada una de las subfracciones separadas, se utilizó la espectroscopia de UV-Visible y para determinar cualitativamente la distribución SARA de cada una de las subfracciones separadas se recurrió a métodos de cromatografía en capa fina (*TLC*) desarrollados en el laboratorio [25]. A continuación se presentan más detalles de las técnicas utilizadas.

#### **1.1.7.1 Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masa (*ICP MS*)**

El plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masa (*ICP MS*) se ha establecido como una de las principales técnicas de análisis de crudos y

sus derivados debido a su capacidad multielemental y sus figuras analíticas de mérito. Esta técnica se ha desarrollado hasta convertirse en una de las más importantes para el análisis elemental ya que presenta las siguientes ventajas [26]:

- Bajos límites de detección para la mayoría de los elementos.
- Alto grado de selectividad y buena precisión y exactitud.
- La capacidad de manejar matrices simples y complejas con un mínimo de interferencia de la matriz, debido a la alta temperatura de la fuente *ICP*.
- La capacidad de obtener información isotópica.
- Los espectros de masas atómicos son sencillos y fáciles de interpretar.

Por otro lado, algunas de las características importantes del plasma de argón en ICP MS son las siguientes [5]:

- La descarga de argón, con una temperatura de alrededor de 6000- 10000 K, es una excelente fuente de iones.
- Los iones formados por la descarga del *ICP* son típicamente iones positivos,  $M^+$  o  $M^{+2}$ , por lo tanto, los elementos que prefieren formar iones negativos, tales como Cl, I, F, etc., son muy difíciles de determinar a través de ICP-MS.
- Las capacidades de detección pueden variar con la técnica de introducción de la muestra utilizada en la medida en que diferentes técnicas permitirán que diferentes cantidades de muestra alcancen el plasma *ICP*.
- La capacidad de detección varía con la matriz de la muestra, lo cual puede afectar el grado de ionización que se produce en el plasma o permite la formación de especies que pueden interferir con la determinación de los analitos.

En el *ICP-MS* la muestra es típicamente introducida como un aerosol, ya sea por aspiración de un líquido puro o una solución en un nebulizador o usando un láser para convertir directamente muestras solidas en un aerosol (ablación). Una vez que el aerosol de la muestra se

introduce en la antorcha del *ICP*, esta se desolvata completamente y los elementos son convertidos primero en átomos gaseosos neutros y luego en átomos gaseosos ionizados al final del plasma.

Una vez que los elementos en la muestra se convierten en iones, son llevados al espectrómetro de masas a través de los conos de la interfaz. La región de interfaz en el *ICP-MS* transmite los iones que viajan en una corriente de argón a presión atmosférica (1- 2 torr) hacia la región de baja presión del espectrómetro de masas ( $<1 \times 10^{-5}$  torr). Esto se hace a través de la región de vacío intermedio creado por los dos conos de interfaz, el muestreador y el separador como se puede observar en la Figura 4.

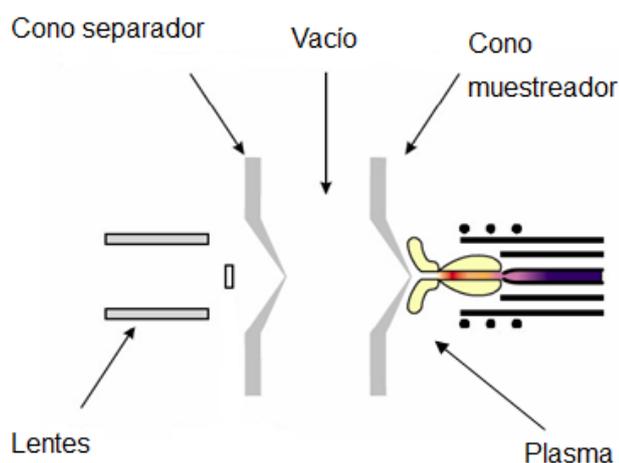


Figura 4. Esquema de la interfaz entre el plasma y la entrada al sistema de selección.

El *ICP-MS* tiene algunas limitaciones en cuanto a la cantidad de sólidos disueltos totales (SDT) permitidos en las muestras. Generalmente, se recomienda que las muestras no tengan más de 0,2% de SDT para un mejor rendimiento y estabilidad del instrumento. Si se introducen muestras con niveles muy altos de SDT, los orificios en los conos eventualmente se bloquean, causando una disminución de la sensibilidad y de la capacidad de detección lo que requerirá que el sistema se detenga por mantenimiento. Esta es la razón por la cual muchos tipos de muestras deben diluirse antes de ser introducidos en *ICP-MS*.

Para la caracterización de las muestras que se utilizadas en este proyecto, se utiliza un espectrómetro de masas de alta resolución (*MSHR*) o de sectores magnéticos. Esta modalidad se ha vuelto más común en *ICP-MS*, ya que le permite al usuario eliminar o reducir el efecto de las interferencias debidas a la superposición de masas. La Figura 5 muestra una configuración típica utilizada en *ICP-MS-HR* [27]. Este tipo de instrumento utiliza un sector magnético y un sector eléctrico para separar y enfocar los iones. El sector magnético es dispersivo con respecto a la energía de los iones y su masa, y enfoca todos los iones con ángulos de movimiento divergentes procedentes de la rendija de entrada del espectrómetro. El sector eléctrico es dispersivo solo a la energía de iones, de modo que éstos últimos se centran sobre la rendija de salida. Tal disposición recibe el nombre de espectrómetro de masa de alta resolución de doble enfoque.

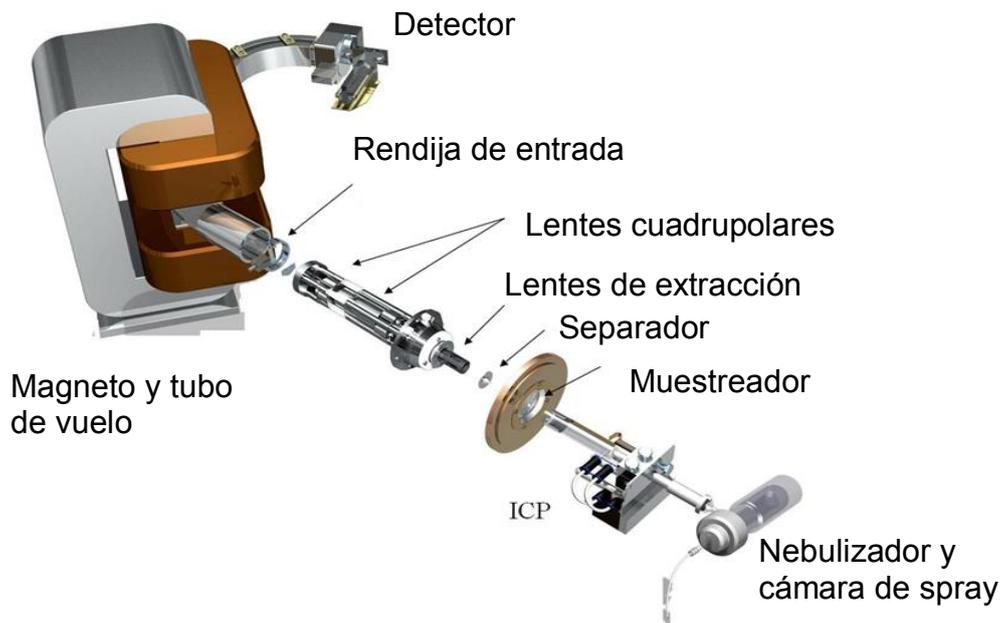


Figura 5. Configuración típica del sistema *ICP MS HR* [5].

### 1.1.7.2 Acoplamiento de sistemas de cromatografía líquida como sistemas de introducción de muestras

Los avances en la instrumentación y el enfoque, no solo en el análisis elemental total sino también en la identificación de las especies de los elementos, han llevado a los analistas a mejorar los métodos de especiación. Al igual que con otras matrices, el reto principal radica en el aislamiento de las especies químicas sin cambiar su composición. Una estrategia requiere la elección apropiada de los reactivos y el uso de condiciones suaves durante el tratamiento de la muestra para evitar la conversión o la pérdida de especies volátiles. Para el análisis de especiación en el crudo, la complejidad de la matriz de la muestra puede hacer que la identificación de los componentes individuales sean muy difícil [5].

La cromatografía de exclusión por tamaño (*SEC*) (también conocida como cromatografía de permeación en gel: *GPC*) se ha utilizado previamente para el fraccionamiento de crudos. Esta técnica es una variante de cromatografía líquida en la cual la fase estacionaria es sólida y la fase móvil es líquida y donde la separación ocurre como una función del tamaño que las moléculas del analito adquieren en solución; de allí que esta técnica sea adecuada para estudiar distribuciones de peso molecular. Las principales características de esta técnica son [28]:

- La fase estacionaria es inerte, por lo que la columna no se desactiva.
- La muestra no interacciona químicamente con la fase estacionaria, ni con la fase móvil.
- Los solutos son generalmente sustancias de peso molecular elevado y, dependiendo de su tamaño y estructura, sus tiempos de permeación serán distintos a través de la columna.

Los rellenos de las columnas de exclusión por tamaño están constituidos por pequeñas partículas poliméricas o de sílice que contienen una red uniforme de poros en la que pueden difundir moléculas del soluto y de la fase móvil [26]. El método de exclusión por tamaño utiliza fases móviles que constan de

disolventes orgánicos y los combina con fases estacionarias de geles porosos para la separación de macromoléculas. La separación se produce de acuerdo al tamaño de la molécula (volumen hidrodinámico) e independiente de la composición química. El paso de las moléculas más pequeñas es retardado por su circulación en los poros mientras que el de moléculas más grandes ocurre más rápido a través de las zonas intersticiales del lecho de fase estacionaria. La retención se determina por el tamaño molecular relativo al tamaño de poro, mientras que la elución se determina por la exclusión total o permeación [5]. En los cromatogramas de exclusión por tamaños, las moléculas de mayor tamaño eluyen primero de la columna; mientras que las más pequeñas eluyen al final, tal como se muestra en la Figura 6 [28].

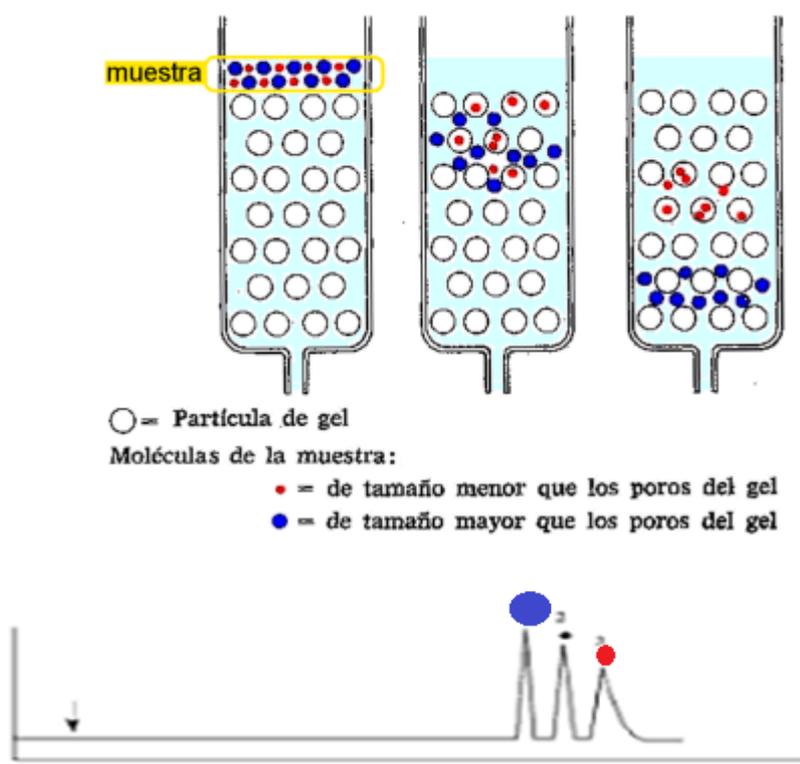


Figura 6. Esquema de elución de cromatografía de exclusión por tamaño.

Para el análisis de crudo, éste se diluye con xileno o tetrahidrofurano, y el mismo disolvente se usa como fase móvil. Este método cromatográfico se ha

utilizado para obtener distribuciones de peso molecular en el crudo que pueden ser correlacionadas con los compuestos presentes en cada fracción [5] [19].

### 1.1.7.3 Espectroscopia de UV-Visible.

La espectroscopia de absorción de la radiación electromagnética en la región de longitudes de onda comprendida entre 160 y 780 nm se denomina espectroscopia de UV-Visible. Las medidas de absorción de la radiación en este rango de longitudes de onda encuentran una enorme aplicación en la determinación cualitativa y cuantitativa de una gran variedad de especies tanto inorgánicas como orgánicas. La absorción de la radiación ultravioleta o visible, se produce por lo general como consecuencia de la excitación de los electrones de enlace. Debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se puede correlacionar con los tipos de enlace existentes en la especie que se estudia [26].

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de  $b$  cm.

La Figura 7 esquematiza el fenómeno de absorción, en donde un haz de radiación monocromático, pasa a través de una capa de solución de  $b$  cm de espesor y que contiene una especie molecular absorbente cuya concentración es  $c$ . Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y las partículas absorbentes, la potencia del haz disminuye de  $P_0$  a  $P$ .

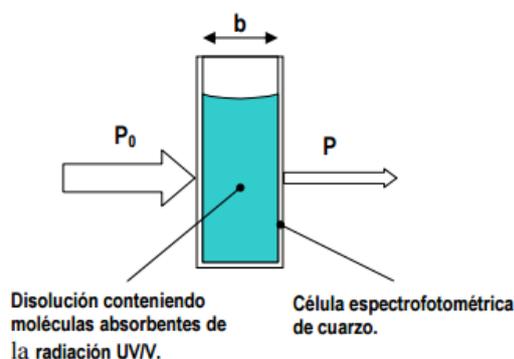


Figura 7. Esquema del fenómeno de absorción de radiación.

La transmitancia  $T$  de la solución es la fracción de radiación incidente transmitida (o no absorbida) por la solución. Normalmente, la concentración  $c$  de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la siguiente ecuación [26]:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Esta ecuación es una representación matemática de la ley de Beer y muestra que la absorbancia de una especie es directamente proporcional a su concentración.

La absorción de radiación por parte de las moléculas ocurre en una o más bandas de absorción electrónica, cada una de las cuales se compone de muchas líneas muy juntas pero discretas. Cada línea surge de la transición de un electrón del estado fundamental a uno de los muchos estados de energía vibratoria y rotacional relacionados con cada estado de energía electrónica excitado. La absorción de radiación por moléculas orgánicas en esta región de longitud de onda, resulta de la interacción de los fotones y electrones que participan de manera directa en la formación de enlaces o que se localizan en torno a átomos como los de oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos.

La longitud de onda a la que absorbe una molécula orgánica depende de la fuerza de los enlaces de sus electrones. Los electrones de enlaces dobles y triples de estas moléculas se unen con menos fuerza que los compartidos en enlaces simples carbono-carbono o carbono-hidrógeno, y por lo tanto, se excitan mediante radiación con más facilidad; así las especies con enlaces no saturados exhiben picos de absorción útiles para su identificación [29].

En las moléculas que contienen muchos grupos insaturados, todos ellos conjugados, el espectro se ubica generalmente en el intervalo visible del espectro. Esto es consecuencia del alto grado de deslocalización de los electrones y la consiguiente disminución de la energía requerida para una transición electrónica.

En anillo de las porfirinas, plano y  $D_{4h}$ , el sistema de electrones  $\pi$  está ampliamente deslocalizado. En consecuencia, las bandas espectrales que aparecen en la región visible se deben a ciertas transiciones  $\pi$  (ocupado)  $\pi^*$  (vacante). Los espectros de UV-vis de las metaloporfirinas se caracterizan, en general, por una serie de tres bandas, llamadas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , que aparecen en el espectro en el orden de mayor a menor longitud de onda respectivamente, como se muestra en la Figura 8. La banda  $\gamma$ , de menos longitud de onda, es con frecuencia denominada banda Soret [30].

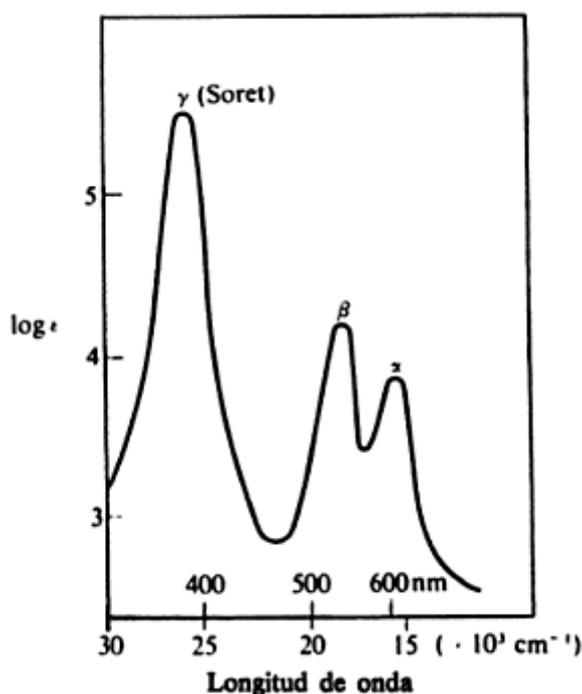


Figura 8. Espectro de absorción típico de una metaloporfirina.

En el sistema  $\pi$  de las porfirinas existen muchos orbitales  $\pi$  ocupados; en una simetría  $D_{4h}$  los dos orbitales ocupados más altos, como se muestra en la Figura 9, son  $a_{1g}$  y  $a_{2g}$ , siendo el nivel vacío más bajo un  $e_g$  degenerado. Los dos estados excitados que proceden de las transiciones  $e_g \rightarrow a_{1g}$  y  $e_g \rightarrow a_{2g}$  son de simetría  $E_g$  y están casi degenerados. Sin embargo, a causa de una interacción de configuraciones se originan dos estados separados, de los que el de energía más alta representa la banda  $\gamma$ , y el de energía más baja, la banda  $(\alpha+\beta)$ . Las bandas  $\alpha$  y  $\beta$  se consideran niveles vibracionales 0-0 y 0-1, respectivamente, de la transición monoeléctrica. Esta discusión se basa en el modelo iónico, en el que el metal se considera como una carga eléctrica. De hecho, existe sin

embargo, una determinada deslocalización electrónica en torno al metal, pudiendo ocurrir ciertas transiciones de transferencia de carga en las que intervengan orbitales del catión [30].

Ya que una de las características principales de las porfirinas es la intensa absorción de la radiación UV-Visible, presentando una banda característica entre los 400 y los 430 nm denominada la banda Soret, utilizaremos esta característica para identificar la posible presencia de estos compuestos en las subfracciones de crudos que deseamos separar.

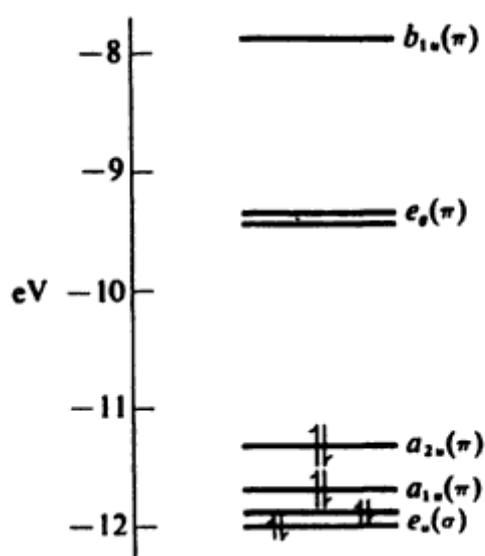


Figura 9. Parte del diagrama de niveles de energía de una porfirina.

Sin embargo, una parte significativa del V y del Ni presente, en particular el V y el Ni asociado con la fracción de asfaltenos, no muestra esta absorción característica. Esta discrepancia ha llevado a una distinción entre la fracción de la metaloporfirinas, que absorben como se esperaba, y la fracción de "no porfirina", que no lo hacen.

Se ha demostrado que las porfirinas tienden a coordinarse con moléculas que actúan como base de Lewis. Bencosme y colaboradores [16] encontraron efectos estéricos al estudiar la ligadura axial de diferentes bases de Lewis con una porfirina de vanadio en diclorometano. Ellos observaron la capacidad de las diferentes bases de Lewis para coordinar con la estructura de vanadilo. También

se encontró que la capacidad de una base de Lewis para formar un ligando axial con el plano del ion vanadilo estaba relacionada con factores estéricos. Ozawa y Hanaki [16] compararon la tendencia a enlazarse de tres diferentes porfirinas de vanadio. Ellos encontraron que la tendencia de estos metales para coordinar con bases de Lewis estaba directamente relacionada con la distancia del átomo de metal con el plano basal de nitrógeno. Ferrer y Baran [16] observaron un fenómeno similar en disolventes capaces de interacciones axiales (DMSO, DMF, metanol y piridina) que producen un impacto significativo en la forma de los espectros.

La tendencia mostrada por las metaloporfirinas para coordinarse con varios heteroátomos de base de Lewis podría explicar su tendencia a asociarse con los asfaltenos en muestras de crudo, ya que se sabe que los asfaltenos son ricos en heteroátomos (N, O, y S). Las metaloporfirinas contenidas dentro de la fracción de asfaltenos están probablemente coordinadas a heteroátomos y formando parte de los agregados. Este tipo de formación de ligando ayudaría a explicar la ausencia de la banda Soret y bandas visibles en los espectros de UV-Visible de las porfirinas de vanadilo. Adicionalmente se demostró que en sistemas modelos que la formación de un enlace ligando adicional con el centro de vanadio provoca un cambio significativo en la localización de las bandas de absorción [16].

Los espectros de UV-Visible para sistemas como crudos y asfaltenos se componen principalmente de la contribución de absorción de la radiación electromagnética y la dispersión de las moléculas que conforman estas soluciones, como se muestra en la figura 10.

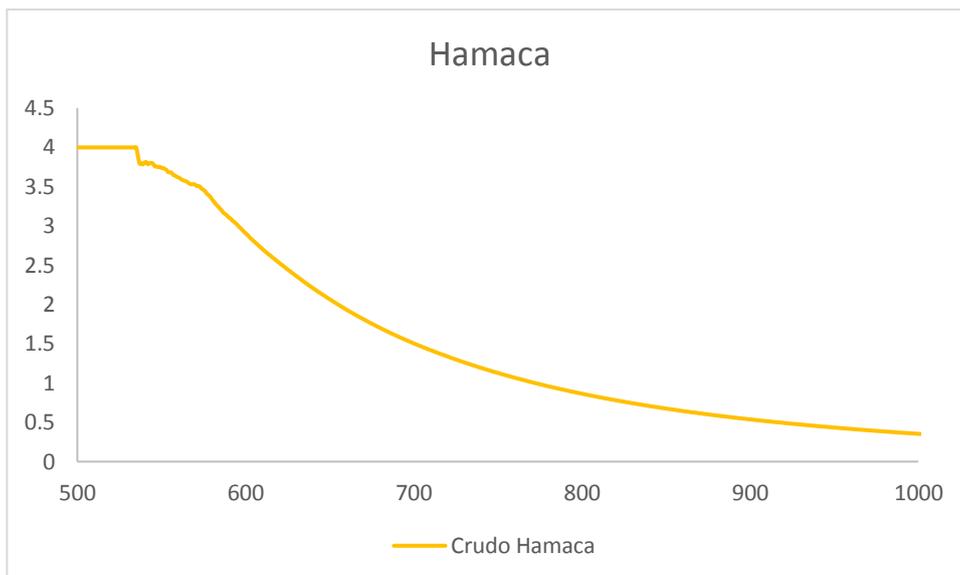


Figura 10. Espectro de UV- Visible para una solución de 5000 ppm de crudo Hamaca

#### 1.1.7.4 Cromatografía de adsorción en capa fina.

El término "cromatografía en capa fina" (*TLC*), se utiliza para describir un proceso de separación cromatográfica en la que la fase estacionaria consiste en una capa delgada de gel de sílice u otro adsorbente, aplicado a un sustrato sólido o a un apoyo. Esta técnica es muy importante para la separación rápida y el análisis cualitativo de pequeñas cantidades de una muestra [31].

Es una variante de la cromatografía en columna o en papel, por lo que se aplican los mismos principios. En esta técnica de separación sólido-líquido, la fase líquida asciende por una capa fina de adsorbente, al tiempo que se separan los distintos componentes de la mezcla aplicada. La separación se basa en los muchos equilibrios y en la interacción con la fase estacionaria de los componentes de la muestra en movimiento con la fase móvil. Como ocurre en la cromatografía de columna, las sustancias menos polares eluyen más rápido que la mayoría de las sustancias polares, siempre y cuando el soporte sea sílica gel [24]. La separación de los compuestos sobre una placa de *TLC* se evalúa en términos del factor  $R_f$ , que no es más que la relación entre la distancia de migración de analito ( $d_a$ ) y la distancia de migración de la fase móvil ( $d_{fsm}$ ) ( $R_f = d_a/d_{fm}$ ).

La técnica de *TLC* tiene como ventaja su simplicidad, economía, facilidad de operación, análisis paralelo de muestras, la posibilidad de detección múltiple y la necesidad de solo pequeñas cantidades de disolvente [25]. *TLC* se usa ampliamente en varios campos para separar o purificar mezclas de compuestos químicos y biológicos. Después de separados, los compuestos aislados en las placas de *TLC* se visualizan y, en algunos casos, son caracterizados. Para el caso de este trabajo, esta propiedad permite observar y estudiar el comportamiento y las características de las subfracciones de crudo obtenidas mediante cromatografía en columna utilizando diferentes sistemas de solventes.

Los métodos ópticos y espectroscópicos se pueden utilizar para detectar sensiblemente las manchas de la muestra en términos de su color visible, la absorción UV y el espectro de excitación de fluorescencia. Estas técnicas podrían ser utilizadas para el estudio de las placas de *TLC*.

Trabajos previos han demostrado que se puede utilizar *TLC* y técnicas espectroscópicas para la separación y cuantificación de componentes del crudo. Haciendo uso de programas de computación que permiten el procesamiento de imágenes tomadas a las placas de *TLC* es posible obtener perfiles cromatográficos que son directamente proporcionales a la concentración del analito en estudio, donde estos son fácilmente integrados para determinar su composición porcentual [25]

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo general:**

Contribuir al estudio de la separación e identificación de compuestos de vanadio y níquel presentes en el crudo por medio de técnicas cromatográficas.

### **1.2.2. Objetivos específicos:**

1. Desarrollar metodologías de separación en subfracciones, de muestras de diferentes crudos, por cromatografía de adsorción en columna.
2. Caracterizar por cromatografía en capa fina (*TLC*) las subfracciones obtenidas, y hacer una conexión entre las subfracciones obtenidas y las fracciones SARA del crudo.
3. Caracterizar las subfracciones obtenidas de la separación por adsorción en columnas, mediante las técnicas de GPC-ICP-MS, con el fin de determinar la presencia de los metales vanadio y níquel en cada una de ellas, y su distribución de tamaño.
4. Determinar en cada una de las subfracciones la presencia de porfirinas haciendo uso de la espectroscopia de UV- Visible.

### 1.3. Materiales y Metodología Experimental.

#### 1.3.1. Instrumentos.

1.3.1.1 Columnas de cromatografía de permeabilidad en gel combinadas a un sistema de espectrometría de masas de sector magnético con doble enfoque y fuente de plasma inductivamente acoplado (*GPC-ICP-MS*). El montaje que se va a utilizar se muestra en la Figura 11:

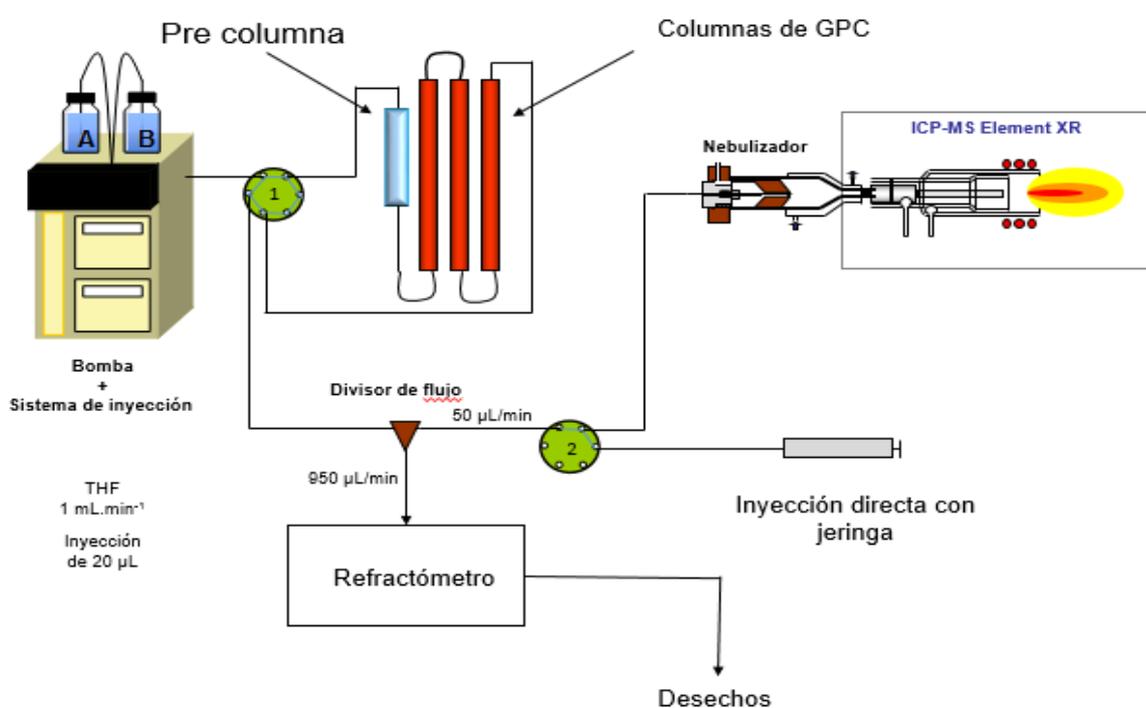


Figura 11. Esquema del sistema *GPC ICP-MS*.

1.3.1.2 Espectrómetro de UV-Visible Lambda 850 marca PERKIN ELMER.

### 1.3.2. Materiales, Reactivos y Muestras:

#### 1.3.2.1. Materiales:

- Columna de vidrio para el montaje cromatográfico.
- Silica gel, tamaño de poro 60 Å, de la casa Aldrich.
- Placas de sílica gel 60F254, 20 x 20 cm, de 25 mm de espesor soportadas sobre aluminio de la casa Merck.
- Cámara de desarrollo.
- Lámpara UV a dos longitudes de onda: 254 y 366nm. Marca MINERALIGHT®, modelo UVGL-25.
- Estándar de porfirina de Ni: 5,10,15,20-Tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirina de níquel (II). Marca Aldrich.
- Estándar de porfirina de V: 5,10,15,20-Tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirina de óxido de vanadio (IV). Marca Aldrich.

#### 1.3.2.2. Reactivos:

- *n*-Hexano p.a. Marca Merck
- Metanol p.a. Marca Aldrich
- Diclorometano (DCM) p.a. Marca Aldrich
- Cloroformo p.a. Marca Aldrich
- Acetona p.a. Marca Aldrich
- Tolueno p.a. Marca Aldrich
- THF p.a. Marca Merck

### 1.3.2.3. Muestras:

Tabla 4. Muestras, tipo, procedencia y contenido de S,V y Ni.

Nombre de la Muestra	Tipo	Campo petrolífero	Procedencia	Contenido de V (ppm)	Contenido de Ni (ppm)	Contenido de S (%)
Carabobo	Crudo pesado	Faja del Orinoco	PDVSA	168,1	90,4	2,3602
Hamaca	Crudo pesado	Faja del Orinoco	PDVSA	405,2	93,2	3,4515
Tía Juana	Crudo pesado	Zulia	PDVSA	415,2	51,7	2,6263
Urdaneta	Crudo pesado	Zulia	PDVSA	399,0	42,7	2,3252
Safaniya	Residuo de vacío	Medio Este	IFP-En	148,9	46,6	4,9471
Zuata	Residuo Atmosférico	Faja del Orinoco	Total	588,1	124,9	4,1304

### 1.3.3. Metodología experimental:

**1.3.3.1 Cromatografía de adsorción en columna:** se desarrolló una metodología de separación, basada en las diferencia de solubilidad y polaridad de los componentes del crudo frente a diferentes sistemas de solvente. Esta separación se realizó para 4 crudos (Carabobo, Hamaca, Urdaneta y Tía Juana) proporcionado por PDVSA, un residuo atmosférico (Zuata) proporcionado por Total y un residuo de vacío (Safaniya) proporcionado por el IFP (Instituto Francés de Petróleo), así como para una réplica de un crudo (Carabobo) y de un residuo de vacío (Safaniya).

Se utilizó una columna de vidrio de 35 cm de largo y 4 cm de ancho, aproximadamente. La columna se empaquetó por el método húmedo y como fase estacionaria se utilizó silica gel. Cada muestra de crudo se pesó y disolvió en el sistema de solventes que sería utilizado como primer eluente de la

columna. Posteriormente se agregó en la columna la solución concentrada de crudo y se inició la elución.

Los sistemas de solventes empleados se muestran en la Tabla 5. El primer sistema de solventes usado como fase móvil estaba formado por una mezcla de Hexano: DCM en una proporción 9:1 para evitar la precipitación de los asfaltenos al momento de iniciar la separación. Posteriormente se incrementó la polaridad de la fase móvil aumentando la proporción de DCM en la mezcla y en algunos casos reemplazando el hexano por solventes mucho más polares como la acetona, metanol y agua. De esta manera se logró incrementar suave y progresivamente la polaridad de los sistemas de solvente, de manera que se pudo obtener un fraccionamiento fino de las muestras de crudo.

Tabla 5. Sistema de solvente empleado para la separación cromatográfica.

Fracción	Sistema de solvente.	Proporción
1	Hexano: DCM	9:1
2	Hexano: DCM	3:1
3	Hexano: DCM	1:1
4	DCM: Acetona	1:1
5	DCM: Metanol	4:1
6	Cloroformo: Metanol: H <sub>2</sub> O	65:25:4

**1.3.3.2 Cromatografía en capa fina:** las fracciones separadas se estudiaron por *TLC*, con fines comparativos y para tener una idea de la distribución de compuestos SARA en las subfracciones obtenidas por cromatografía de adsorción en columna. Se utilizaron sistemas de solventes reportados en trabajos previos [25], para realizar separaciones SARA.

De esta manera, se prepararon soluciones 100 veces diluidas en tolueno de las 6 fracciones obtenidas en la cromatografía en columna, y se procedió a realizar la separación por cromatografía en capa fina haciendo uso de placas de sílica gel, de 10 cm de largo y 6 cm de ancho. Se sembraron alícuotas de 2  $\mu$ L

de las soluciones en la parte inferior de la placa y se realizaron corridas con diferentes sistemas de solventes en una cámara de desarrollo.

La placa se desarrolló primero con hexano (solvente apolar) cinco veces hasta que el frente del solvente alcanzó la parte superior de la placa, con el fin de garantizar que todos los compuestos no polares fuesen eluidos. Posteriormente, y luego de secada la placa, se desarrolló 2 veces con la mezcla de solventes hexano: diclorometano (55:45), hasta una distancia menor a la anterior, aproximadamente a 7 cm del punto de aplicación, a fin de que esta fracción quedara separada de los componentes no polares. Por último, se hizo una corrida con la mezcla diclorometano: metanol (99,5: 0,5%) para separar los componentes más polares esta vez haciendo llegar el frente de solvente a 3 cm del punto de aplicación. De esta manera se obtuvieron 3 manchas separadas en las placas, más una mancha retenida en el punto de aplicación, todas ellas separadas de acuerdo a su polaridad y comportamiento frente a los diferentes solventes empleados en cada corrida. Esta separación nos permitió obtener 4 zonas en donde se encuentran repartidas las fracciones SARA de los componentes del crudo.

**1.3.3.3 Preparación de las muestras y caracterización por GPC-ICP-MS:** una vez realizada la separación del crudo por cromatografía en columna, las fracciones fueron secadas completamente bajo corriente de Ar, con el objeto de remover todo el solvente con la garantía que ninguna especie se oxide o descomponga por el tratamiento de secado, para su posterior caracterización. Las fracciones de crudo fueron preparadas en solución con THF a una dilución 1:100 muestra:THF, y para las muestras de crudo original la dilución empleada fue 1:200.. Adicionalmente se prepararon soluciones de estándares de porfirina de Ni y V, a diferentes concentraciones (1, 10, 50 y 200 ppm) también en THF.

Las soluciones preparadas como se describió anteriormente, se caracterizaron por GPC-ICP-MS, de acuerdo al montaje mostrado en la Figura 10. En este sistema se inyectaron 20 µl de cada muestra y se eluyeron isocráticamente a un caudal de 1 mL/min de THF durante 120 minutos usando un sistema de HPLC Dionex (Amsterdam, Países Bajos) constituido por una

bomba de microflujo UltiMate 3000, un inyector automático 3000 UltiMate y una válvula de microinyección. Se utilizó un divisor de post-columna para dividir el flujo (20: 1). La salida de flujo bajo de 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  alimenta al ICP-MS usando un microflujo DS-5, y la salida de flujo alto de 950  $\mu\text{L}/\text{min}$  se desperdician. Tal sistema ya fue descrito por Desprez y colaboradores [32].

Las condiciones detalladas utilizadas para la detección de ICP-MS se han informado anteriormente [32], y una descripción resumida es la siguiente: Se utilizó un instrumento Thermo Scientific Elemento XR-ICP-MS operado a una resolución de 4000 (resolución media) para acceder a los isótopos espectralmente interferidos de  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{32}\text{S}$ , y  $^{51}\text{V}$ . El espectrómetro, como se muestra en la Figura 11, estaba equipado con una antorcha de cuarzo de tipo Fassel blindado con un electrodo de Pt a tierra y un inyector de cuarzo (1,0 mm de diámetro interno). Se utilizó un muestreador de Pt (1,1 mm diámetro del orificio) y un skimmer de Pt (0,8 mm diámetro del orificio). Se suministró un flujo de  $\text{O}_2$  continuamente al nebulizador en conjunto con un flujo de gas Ar.

El espectrómetro de masas fue equipado con un nebulizador de microflujo de consumo total modificado, montado en una cámara de vidrio de un volumen de 8 ml, que funciona como intercambiador de calor regulando la temperatura. Esta cámara se termo reguló a 60 ° C con un agua usando un Neslab RTE-111 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) de temperatura controlada.

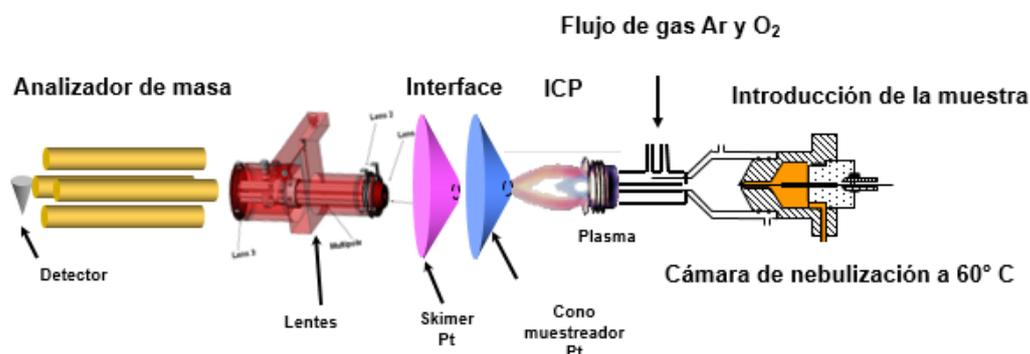


Figura 12. Esquema del espectrómetro de masas.

Las separaciones de GPC se llevaron a cabo utilizando tres columnas acero inoxidable (7,8 mm de diámetro interior x 300 mm de longitud) empacadas con un gel de estireno-divinilbenceno, las cuales fueron conectadas en serie. Las columnas fueron las siguientes: HR4 (tamaño de partícula, 5  $\mu\text{m}$ ; límite de exclusión, 600 000 Da de equivalente de poliestireno), HR2 (tamaño de partícula, 5  $\mu\text{m}$ ; límite de exclusión, 20000 Da), y HR0.5 (tamaño de partícula, 5  $\mu\text{m}$ ; límite de exclusión, 1000 Da). También se utilizó una precolumna de seguridad Styragel (4,6 mm de diámetro interno x 30 mm de longitud) antes de las tres columnas para proteger y aumentar la vida útil.

Las condiciones del ICP-MS se optimizaron todos los días con una solución multielemental de 1,0 ng /g de V, Ni, Fe y S en THF.

**1.3.3.4 Caracterización por UV-Visible:** Para la medida del espectro de UV-Visible de las muestras trabajadas, se prepararon soluciones en DCM a fin de determinar la presencia de una banda entre 400 y 430 nm característica de metalo-porfirinas. De igual manera se tomaron los espectros de UV- Visible de soluciones patrón de porfirinas de V y Ni, a partir de los estándar mencionados en reactivos, en un intervalo de concentración comprendido entre 0,5 y 5 mg/L, a ser empleados como referencia y curva de calibración para cada metal.

## 1.4. Resultados y Discusión

### 1.4.1 Separación por cromatografía de adsorción en Columna

Los diferentes sistemas de solventes empleados, permitieron la separación de cada muestra de crudo en 6 fracciones, diferenciadas por la polaridad y solubilidad de los componentes del crudo frente a cada sistema de solvente. En la Figura 13, se pueden observar las fracciones obtenidas después de la separación cromatográfica.



Figura 13. Fracciones de crudo, separadas por cromatografía en columna.

Cada una de estas fracciones fue secada con Ar y posteriormente pesadas, con la finalidad de hacer un balance de masa y obtener el porcentaje de recuperación con relación a la cantidad inicial de crudo. La Tabla 6 muestra la masa recuperada de cada fracción, así como la cantidad de crudo inicial y el porcentaje de recuperación para el crudo Carabobo. Los resultados obtenidos para los otros crudos se muestran en el apéndice 1.

Tabla 6. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación.

Fracción	Masa (g)
1	0.2069
2	0.0323
3	0.0234
4	0.0766
5	0.0271
6	0.0084
Masa final recolectada (g)	0.3747
Masa inicial (g)	0.3815
% Recuperación	98.2

Como se puede apreciar en la Tabla 6, un 98% de la muestra se recupera luego de la separación. Este resultado es importante ya que las pérdidas en la columna son bajas.

#### 1.4.2 Cromatografía en capa fina

Como se mencionó anteriormente esta técnica se utiliza para hacer una conexión entre las fracciones SARA del crudo y las fracciones separadas por cromatografía en columna en este trabajo. Al separar las fracciones con la metodología descrita en *TLC*, la placa se ilumina, posteriormente, con luz blanca y con luz ultravioleta con longitudes de onda de 254 nm y de 365 nm respectivamente. De esta manera es posible observar los diferentes compuestos que se exponen a estas diferentes longitudes de onda. En la Figura 14 se observa que los compuestos saturados se encuentran en la fracción 1 y los compuestos aromáticos están repartidos principalmente entre las fracciones 1 y 2. La familia de resinas está distribuida en las fracciones 2, 3 y 4 y la de asfaltenos se encuentra repartida en las fracciones 4, 5 y 6, siendo la fracción 5 aquella más rica en asfaltenos.

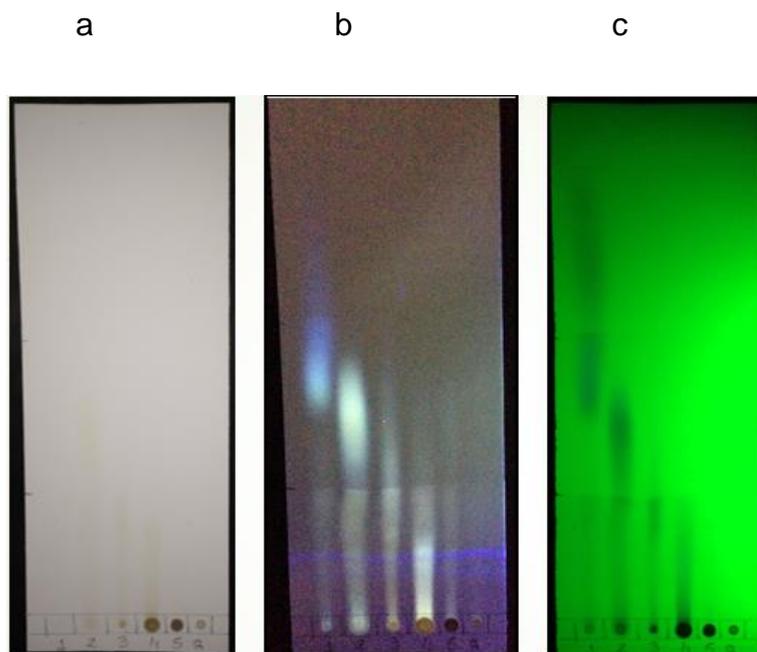


Figura 14. Separación por TLC de las fracciones de crudo. a) Placa bajo luz blanca, b) placa bajo luz UV 365 nm y c) placa bajo luz UV 254 nm.

### 1.4.3 Caracterización por *GPC-ICP-MS*

Las subfracciones 1 a 6 obtenidas de la separación del crudo por cromatografía en columna, se disolvieron en THF y se inyectaron en el sistema de *GPC-ICP-MS* usando un detector específico para la determinación de V, Ni y S. Se obtuvo la intensidad de la señal para cada elemento en función del tiempo de retención. En este caso, con la configuración de las columnas, se observaron en los cromatogramas de *GPC* la elución en una primera etapa de las moléculas de alto peso molecular, luego las de mediano peso molecular y finalmente las de bajo peso molecular, lo que permitió plantear intervalos de integración correspondientes a alto, medio, y bajo peso molecular de los componentes eluidos (HMW, MMW y LMW, respectivamente). Estos intervalos fueron tomados de la siguiente manera: 1100-1450 segundos para los compuestos de alto peso molecular, 1400-1650 segundos para que el medio peso molecular y desde 1650 segundos para bajos pesos moleculares. Se utilizó la distribución trimodal del

crudo y como referencia un estándar de porfirina de Ni y de V para definir estos intervalos.

Los compuestos de alto peso molecular se componen de grandes agregados de moléculas; los compuestos de mediano peso molecular están formados por agregados de tamaño medio; y los compuestos de bajo peso molecular se componen de moléculas libres y también pequeños agregados. Estamos hablando en este estudio y en el resto de este trabajo en términos de peso molecular, pero tenemos en cuenta que los compuestos se clasifican en función de sus volúmenes hidrodinámicos y que lo que llamamos moléculas también contiene agregados no covalentes.

La duración de cada análisis fue de 120 minutos, pero sólo se muestran los tiempos de elución durante los 19 y 33 min. Las Figuras 15, 16 y 17 muestran el perfil de intensidad para la distribución en tamaño de compuestos de V, Ni y S, respectivamente, que fueron obtenidos para las 6 fracciones del crudo Carabobo. También se incluyen los perfiles correspondientes al crudo sin fraccionar y un estándar de porfirina de V y de Ni en los casos correspondientes. En el caso de los estándares de porfirinas, se obtuvo un pico agudo en un tiempo de retención de 1700 segundos tanto para la porfirina de V como la de Ni. Este tiempo de retención corresponde al de moléculas de aproximadamente 600 Daltons, típicamente la masa molecular de porfirinas libres.

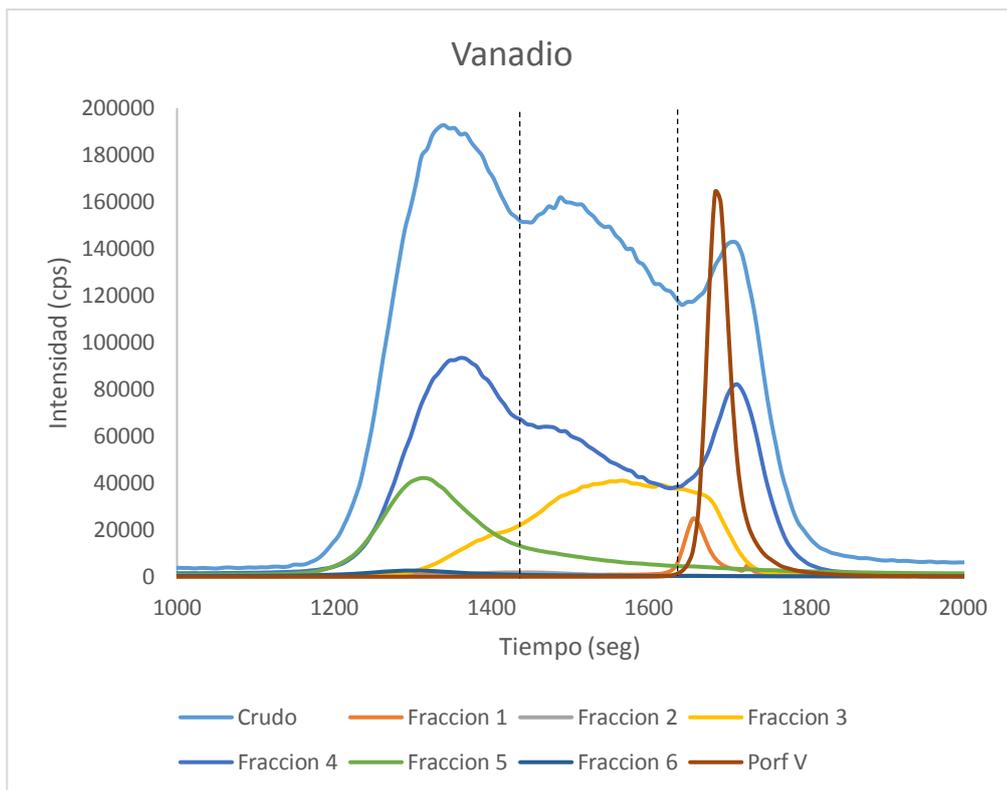


Figura 15. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el crudo Carabobo, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio.

En el crudo Carabobo (Figura 15), el vanadio está repartido, en su mayoría, en las fracciones 3, 4 y 5 con una importante contribución en la fracción 4. La fracción 3 presenta una distribución con mayor proporción en moléculas de mediano y bajo peso molecular. Por otra parte, en la fracción 4, se observa una distribución trimodal, muy similar a la distribución para el crudo sin fraccionamiento. Finalmente, la fracción 5 tiene una distribución unimodal en su mayoría en altos pesos moleculares.

Como se muestra en la Tabla 6, el V en la fracción 3 corresponde en un 83% a las moléculas con medianos y bajos pesos moleculares. Por otra parte, el V en la fracción 4 se compone, de 44% de moléculas de alto peso molecular y 55% de moléculas de medio y bajo peso molecular. En la fracción 5, 58% del vanadio está asociado a moléculas de alto peso molecular. En las fracciones, 1, 2 y 6 de la cantidad de vanadio no es significativa.

Tabla 7. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo.

Vanadio	Crudo Carabobo	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	40.87%	0.19%	43.97%	16.25%	44.04%	57.86%	83.98%
Repartición en MMW	32.01%	0.91%	42.79%	55.05%	28.52%	12.67%	11.66%
Repartición en LMW	23.35%	84.78%	8.90%	28.32%	26.07%	7.75%	4.23%
cola	3.76%	14.11%	4.33%	0.38%	1.36%	21.72%	0.13%
Porcentaje de V total	100	2.73	0.54	16.13	60.30	18.98	1.31

Esto sugiere que 44% del V presente en la fracción 4, así como el 58% del V que se encuentra en la fracción 5 está asociado a moléculas de alto peso molecular como los agregados de los asfaltenos, lo que se corresponde con la información observada en la *TLC* en donde se determinó que la fracción de asfaltenos está repartida en las fracciones 4, 5 y 6.

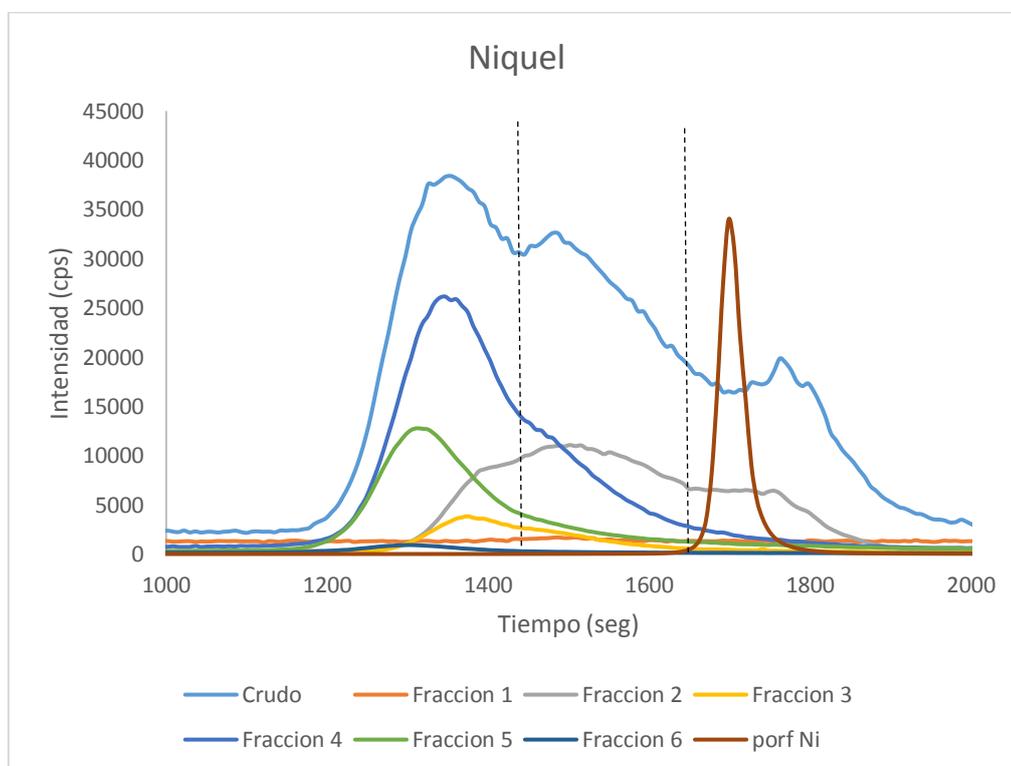


Figura 16. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para el crudo Carabobo, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.

La distribución de níquel en las distintas fracciones del crudo Carabobo se muestra en la Figura 16. En el crudo completo, el perfil de Ni mostró una distribución de tamaño trimodal.

El Ni se distribuye en las fracciones desde la 2 a la 5. En la fracción 2 el perfil de GPC muestra una distribución de tamaño en mayor proporción de medio y bajo peso molecular. Las fracciones 3, 4 y 5 tienen una distribución principalmente centrada en altos pesos moleculares.

La repartición de la cantidad de Ni en cada uno de fracciones para el crudo Carabobo, se muestra en la Tabla 7 y ella se observa que el níquel se divide con una contribución importante en las fracciones 2, 4 y 5. En las fracciones 4 y 5 se distribuye el Ni en 67% y 59%, respectivamente, en alto peso molecular, es decir que el Ni se encuentra asociado a moléculas grandes, como los agregados de los asfaltenos. La fracción 2 se distribuye en 75%, respectivamente, en medio y bajo peso molecular.

Tabla 8. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo.

Níquel	Crudo Carabobo	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	39.84%	10.16%	22.34%	55.94%	67.40%	58.50%	84.58%
Repartición en MMW	30.76%	23.69%	43.44%	33.88%	24.27%	12.26%	10.97%
Repartición en LMW	24.87%	4.63%	32.19%	8.76%	6.05%	7.28%	4.25%
Cola	4.54%	61.52%	2.03%	1.42%	2.27%	21.96%	0.20%
Porcentaje de Ni total	100	1.45	26.02	4.43	43.08	23.23	1.80

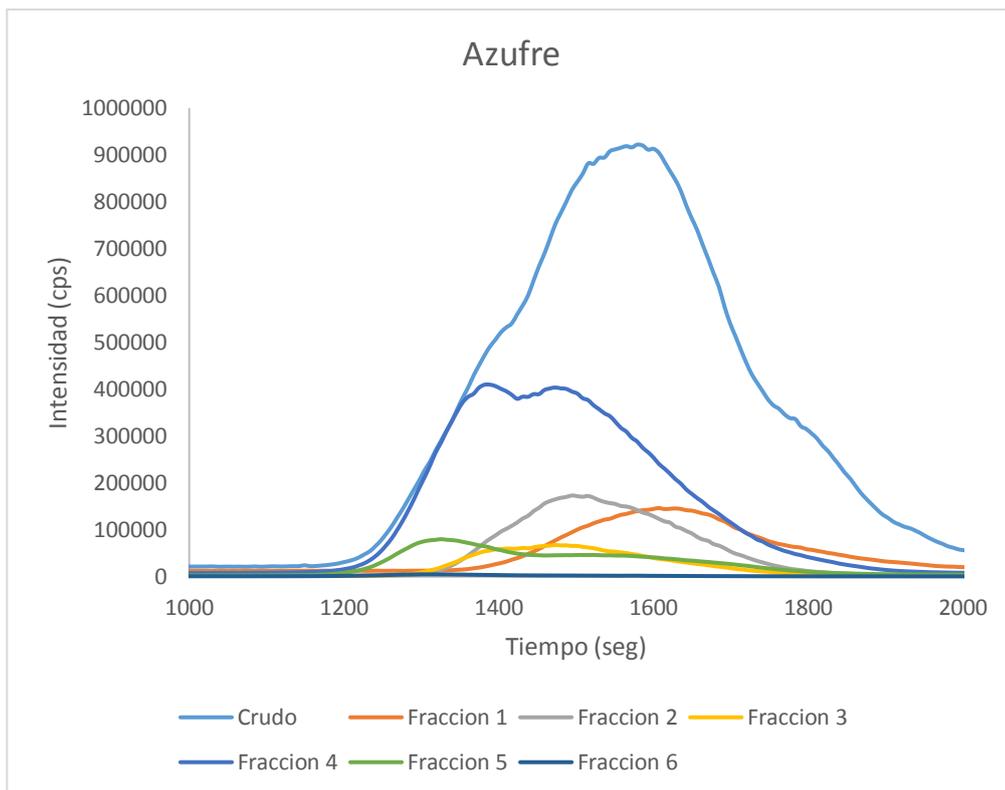


Figura 17. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para el crudo Carabobo y sus 6 fracciones separadas.

La Figura 17 muestra el perfil de intensidad para la distribución en masa de S en las seis fracciones. El perfil de S para el crudo Carabobo, sin fraccionar, se representa y muestra una distribución de tamaño molecular, con tres zonas, pesos moleculares de alta, media, baja y cola. En la Figura 17 se observa que la fracción 4 tiene un comportamiento bimodal entre HMW y MMW. Las fracciones restantes, presentan un comportamiento unimodal. La fracción 5 se encuentra en la zona de HMW, mientras que 1,2 y 3 en las zonas de MMW y LMW.

Como se muestra en la Tabla 9, la distribución de la cantidad de S en cada una de las fracciones del crudo Carabobo, es notable que se divide en las fracciones comprendidas entre 1 y 5, con una contribución importante en las fracciones 1 y 4. La fracción 1 se encuentra repartido aproximadamente igual, en MMW y LMW. Las fracciones 2 y 3 se encuentran, en su mayoría, en la zona de MMW, alrededor del 60% para la fracción 2 y 50% para 3. Las fracciones 5 y 6 están en la zona de HMW. La fracción 4 se divide en 41% en HMW y 42% en MMW de acuerdo con el comportamiento bimodal (figura 17).

Tabla 9. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo.

Azufre	Crudo Carabobo	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	18.87%	3.54%	18.79%	31.15%	40.74%	44.77%	67.98%
Repartición en MMW	41.86%	39.50%	58.19%	48.82%	41.74%	25.93%	22.33%
Repartición en LMW	33.64%	46.00%	21.90%	17.25%	15.71%	16.70%	9.08%
Cola	5.63%	10.96%	1.11%	2.79%	1.81%	12.60%	0.62%
Porcentaje de S total	100	19.43	14.05	5.35	50.66	9.88	0.64

Sócrates y colaboradores [20] utilizaron los perfiles de *GPC-ICP-MS* de S como detector de asfaltenos para la determinación de porfirinas atrapadas y libres en ellos y este criterio se utiliza en el análisis de los datos.

Las distribuciones de V, Ni y S se correlaciona con los datos obtenidos por la caracterización realizada por TLC y el contenido de S en cada fracción, en donde se observa que se obtienen fracciones ricas en metales V y Ni pero en ellas no hay asfaltenos como es el caso de las fracciones 2 y 3.

Los cromatogramas y los datos de la repartición en tamaño de V, Ni y S obtenidos a partir de las subfracciones de los otros crudos y residuos estudiados se presentan en el apéndice 2, 3, 4, 5, 6 y 7; y en ellos podemos observar la reproducibilidad del método separación.

#### 1.4.4 Caracterización por UV-Visible

En una primera etapa se midió por UV-Visible el espectro de absorbancia de las soluciones estándar de porfirinas de V y de Ni, con la finalidad de observar la banda característica de Soret de cada una de ellas, a diferentes concentraciones. Se observó la banda de Soret a 412 y 420 nm, respectivamente para Ni y V, como se muestra en la Figura 18, y con estos datos se realizó una curva de calibración (en el recuadro) para determinar el coeficiente de extinción molar de cada una de ellas. Se encontró que el coeficiente de extinción molar

para la porfirina de Ni es 5 veces menor que el coeficiente de extinción molar para la porfirina de V, con lo que la sensibilidad de UV-Visible para la porfirina de V es mayor que para la porfirina de Ni.

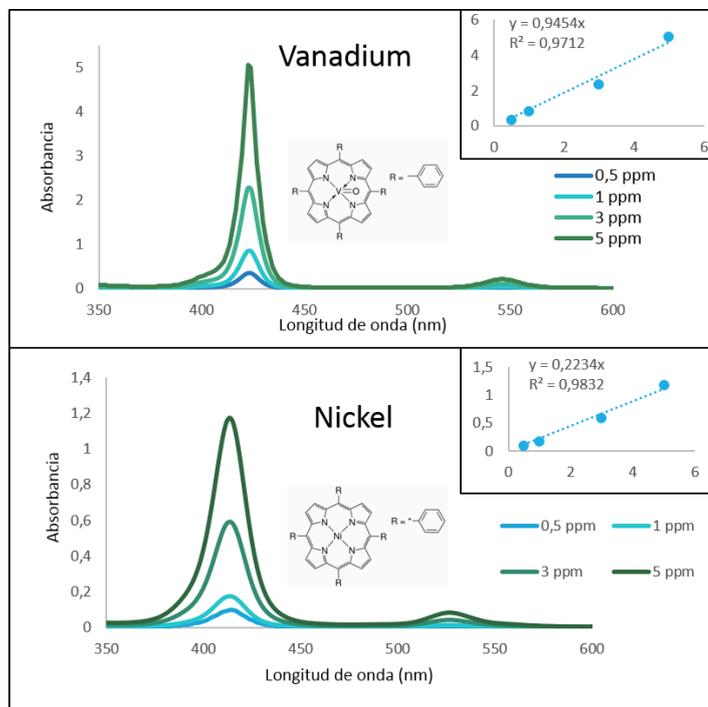


Figura 18. Espectros de absorbancia de: a) standard de porfirina de vanadio y b) standard de porfirina de níquel.

Posteriormente, se midió el espectro de UV-Visible para cada una de las fracciones de los crudos, en este caso se muestran los espectros de las fracciones del crudo Carabobo en la figura 19, en donde podemos observar que un pico en 410 nm aparece en la fracción 3 principalmente, y en la fracción 4, lo que corresponde a compuestos porfirinicos. Los espectros de UV-Visible de los crudos y residuos restantes, se muestran en apéndice 8.

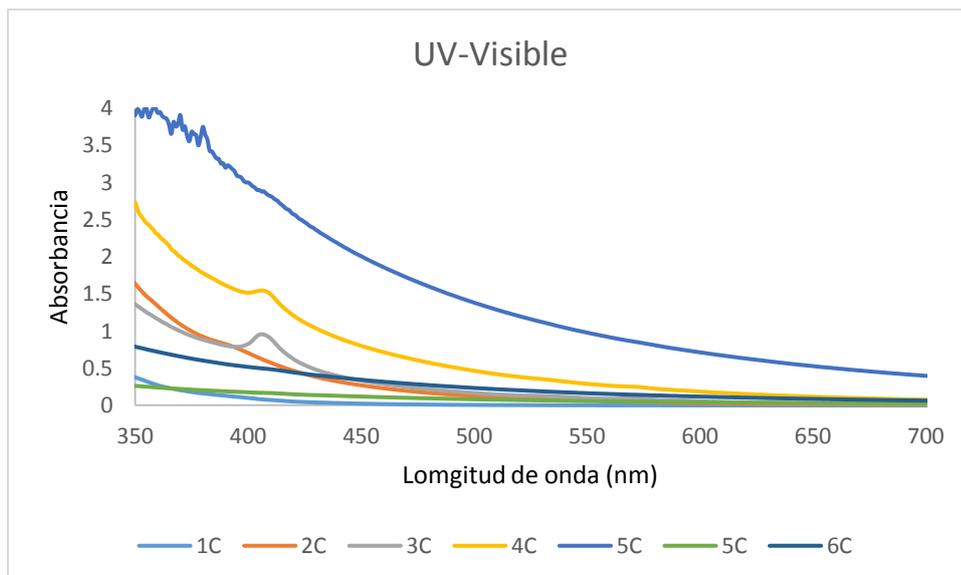


Figura 19. Espectro de absorción para las fracciones del crudo Carabobo.

El espectro UV para la fracción 3 presenta un pico definido, este pico se asocia a las porfirinas de vanadio presentes en la fracción, ya que se determinó que en esta fracción se encuentra un 16% de V (Tabla 6) y tan solo un 4% de Ni (Tabla 7). Esta información también se correlaciona con el hecho de que la fracción 3 (para V) se distribuye principalmente en la zona de MMW y LMW en el cromatograma de GPC, donde las porfirinas libres normalmente eluyen (Figura 16). En la fracción 4 se encuentra un 60% del V y un 43% del níquel total, sin embargo, el pico observado en UV-Visible, de la fracción 4 puede estar asociado de igual manera a porfirinas de V, recordando que la porfirina de V responde 5 veces más que la porfirina de Ni y, en esta fracción, como se muestra en la tabla 6, el 55% del V está repartido en MMW y LMW mientras que el níquel (Tabla 7) está en 67% asociado a moléculas de alto peso molecular, teniendo en cuenta que cuando las porfirinas se encuentran asociadas a estructuras de alto peso molecular el espectro de UV-Visible no es fácilmente discernible, lo que nos permite asumir esta afirmación.

Como se muestra, el fraccionamiento del crudo permite una mejor caracterización de los compuestos de V y Ni presentes en este, obteniendo información de estos metales de acuerdo a su distribución de tamaño gracias al *GPC-ICP-MS*, que muestra que la metodología de separación es eficiente.

Además de esto la existencia y ausencia de la banda de Soret en los espectros de UV-Visible permite correlacionar la información con la distribución de tamaño y determinar bajo que parámetros o en qué tipo de moléculas se encuentran relacionados los metales estudiados y determinar el porqué de la aparición o ausencia de esta banda.

## 1.5 Conclusiones

- El método propuesto se basa en una combinación de dos métodos de separación con una primera elución dictada por la polaridad y una segunda dimensión usando exclusión de tamaño. Este método reduce la complejidad de las matrices de crudo obteniendo fracciones más sencillas para futuros estudios.
- La caracterización por *TLC* permitió hacer una conexión entre las subfracciones obtenidas y la familia de compuestos SARA, presentes en el crudo.
- Con la *GPC-ICP-MS* se logró la caracterización de moléculas de vanadio y níquel presentes en el crudo y en cada una de las subfracciones de este. Esta información en las matrices más sencillas, permitió determinar la distribución por tamaño de las diferentes moléculas eluidas en cada subfracción con el gradiente de solvente utilizado.
- Al comparar los datos para todos los crudos, se observó que el método de separación es reproducible.
- La combinación de la información obtenida sobre la polaridad, el tamaño y la detección de las bandas de Soret permitió una mejor caracterización de las moléculas de V y Ni presentes en el crudo.

## **Capítulo 2. Adsorción/ Oclusión de metaloporfirinas durante la agregación de los asfaltenos**

### **2.1. Introducción**

Como se mencionó en el capítulo 1, el crudo es operacionalmente separado en cuatro grupos de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), los asfaltenos son la fracción más polar, definida por un régimen de solubilidad de la superficie: insoluble en alcanos, tales como n-pentano (C5) o n heptano (C7), pero solubles en disolventes aromáticos tales como tolueno, benceno, o piridina. La fracción de asfaltenos en una concentración relativamente baja tiene una fuerte tendencia a formar agregados.

Los mecanismos de la formación de agregados de asfaltenos son objeto de mucha especulación y la investigación en curso. Recientemente, Gray y colaboradores [12] propusieron un ensamblaje supramolecular de componentes de crudo que intenta conciliar las diversas propiedades y reacciones de la fracción asfáltica. Ellos sugieren que los factores que contribuyen para la agregación de los asfaltenos constan de interacción ácido-base, enlaces de hidrógeno, la coordinación de metal, bolsillos hidrofóbicos, y el apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Como se discutió en detalle en el capítulo 1.

La interacción de los asfaltenos en crudos forman agregados estables e incluso forman agregados en buenos disolventes, tal como en el caso del tolueno. La evidencia experimental de la estructura de tipo fractal de los agregados de asfaltenos sugieren ellos podrían adsorber o atrapar otros compuestos de los crudo [33], [34]. Se ha informado de que los compuestos ocluidos están protegidos de los procesos post-deposicionales que se producen en los yacimientos de crudo, debido a la naturaleza estructural de los asfaltenos. Estos compuestos ocluidos contienen algo de información geoquímica importante, que puede aplicarse en la investigación de la correlación de crudo - crudo, la correlación roca fuente de crudo, el medio ambiente sedimentario y alteración secundaria en yacimientos de petróleo

Acevedo y colaboradores [20], [35] utilizaron el modelo de hospedador-huésped para ilustrar la captura de una molécula huésped por una configuración plegada de asfaltenos en el nivel de molécula. Este tipo de atrapar las otras

moléculas de asfaltenos en agregados debe ocurrir mucho más ampliamente a nivel agregado. Una interacción termodinámicamente favorable entre los n-alcenos y asfaltenos del crudo también indicó que algunas otras fracciones pueden ser ocluidas de forma constante dentro de los agregados de asfaltenos.

La mayoría de los crudos contienen trazas de vanadio que tienen efectos perjudiciales sobre las unidades de procesamiento de crudo convencional. La concentración de este metal en el betún y los crudos pesados es generalmente mucho más alta, que se ocupa de un problema para la mejora económica de esta materia prima [36]. Estos problemas son relevantes ya que las reservas mundiales de crudo livianos convencionales son cada vez menores y siendo reemplazados por una cantidad cada vez mayor de crudos más pesados. La interacción de diferentes compuestos con asfaltenos y sus agregados es un fenómeno interesante que es relevante para las propiedades tales como agregación y la interacción con el disolvente. Este efecto ha sido estudiado por varios autores y la naturaleza de la interacción todavía en discusión. Liao y Gray [37], [38] estudiaron la adsorción / oclusión de diferentes compuestos en los agregados de asfaltenos y proponen la existencia de dos mecanismos para la captura de estas moléculas, la oclusión y la adsorción en los agregados con la oclusión como el efecto predominante. Este resultado es consistente con los resultados previos de Acevedo y colaboradores [20] donde reportan resultados similares. La mayoría de los estudios de compuestos atrapados en los asfaltenos se centran en estudiar los fenómenos de adsorción / oclusión sobre los agregados.

## **2.2. Objetivos**

### **2.2.1. Objetivo general:**

Determinar la adsorción/ oclusión de metaloporfirinas durante la agregación de los asfaltenos

### **2.2.2. Objetivos específicos:**

1. Determinar la solubilidad de asfaltenos y porfirinas de V en tolueno.
2. Inducir la agregación de los asfaltenos disueltos en tolueno con diferentes raciones de n- heptano.
3. Verificar el atrapamiento de las porfirinas por parte de los asfaltenos en tolueno, induciendo la agregación de una mezcla asfaltenos- porfirinas con n-heptano.

## 2.3. Materiales y Metodología Experimental.

### 2.3.1. Instrumentos.

2.3.1.1. Espectrómetro de UV-Visible Ocean Optics USB2000.

### 2.3.2. Materiales, Reactivos y Muestras:

#### 2.3.2.1. Materiales:

- Viales de vidrio con tapa de 10 y 20 ml.
- Baño de ultrasonidos.
- Estándar de porfirina de V: 2,3,7,8,12,13,17,18-Octoetil-21H-porfirina de óxido de vanadio (IV) marca Aldrich.

#### 2.3.2.2. Reactivos:

- *n*-Heptano p.a. Marca Merck.
- Tolueno p.a. Marca Merck.

#### 2.3.2.3. Muestras:

Tabla 10. Muestras, tipo y procedencia

Nombre de la Muestra	Tipo	Campo petrolífero	Procedencia
Furrial	Asfaltenos	Faja del Orinoco	PDVSA

### **2.3.3. Metodología experimental:**

**2.3.3.1. Solubilidad de asfaltenos y porfirinas:** Se preparó una solución de 1000 ppm de asfaltenos en tolueno. Alícuotas de esta solución de asfaltenos se diluyeron con tolueno en razones de 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, 5/1, 6/1 y 7/1. Posteriormente se preparó una solución de 60 ppm de porfirina de V en tolueno, y se agregó a una solución de asfalteno de 1000 ppm. Alícuotas de esta mezcla se diluyeron en tolueno en la misma ración anterior. Se midieron los espectros de UV-Visible de todas estas soluciones.

**2.3.3.2. Agregación y deposición de los asfaltenos:** se agregó n-heptano a las diferentes soluciones preparadas de asfaltenos en tolueno en una relación desde 1/1 hasta 1/6 (solución de asfaltenos en tolueno/ heptano).

**2.3.3.3. Adsorción/ Oclusión:** este experimento fue diseñado para cuantificar la cantidad de porfirinas que co-precipitan o son atrapadas en los asfaltenos durante el proceso de agregación. Se preparó una mezcla de 1000 ppm de asfaltenos y 16,66 ppm de porfirina de V en tolueno. Alícuotas de la solución se diluyeron en n-heptano en las razones 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, 5/1 y 6/1. Después de cada adición, la muestra se mantuvo a 25 grados C durante 24 horas hasta alcanzar el equilibrio y los cambios en la concentración se siguieron por la absorbancia de la solución luego de 24 horas de adición.

## 2.4. Resultados y Discusión

**2.4.1. Solubilidad de asfaltenos y porfirinas:** La Figura 20 muestra los espectros de absorbancia de estas diluciones. Los espectros muestran un comportamiento típico de los asfaltenos de una amplia banda de absorbancia en descomposición de 300 a 700 nanómetros. En el recuadro se muestra una gráfica de absorbancia frente a la concentración a 300 nm con un comportamiento lineal que demuestra una baja tendencia a la agregación en solución a este intervalo de concentración.

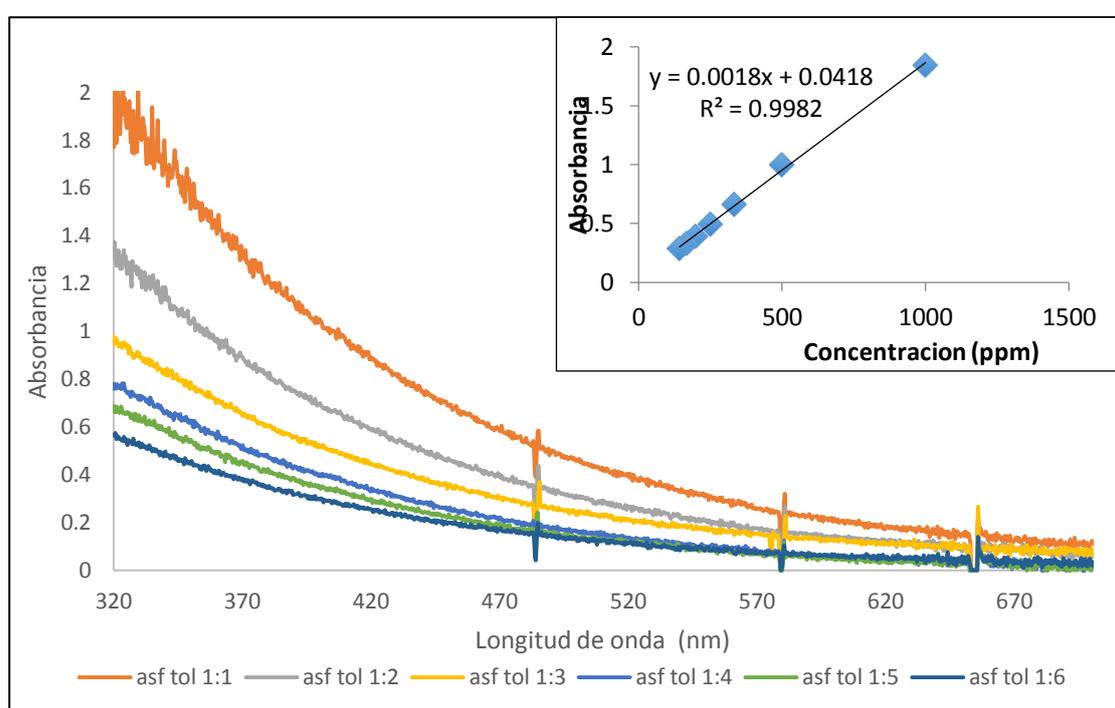


Figura 20. Espectros de absorbancia para los asfaltenos en tolueno a diferentes razones de dilución con tolueno.

La Figura 21 muestra los espectros de UV-Visible para las soluciones de 60 ppm de porfirina de V en solución de asfaltenos de 1000 ppm, diluidas en la misma proporción con tolueno. La figura muestra una combinación de los espectros de asfaltenos con los espectros de la porfirina de V con una banda ancha en descomposición 300-700 nm y un pico agudo a 405 nm. La absorbancia de la mezcla es la suma de la absorbancia de cada componente en estas longitudes de onda de acuerdo con la ecuación siguiente.

$$Abs = \epsilon_{asph} b C_{asph} + \epsilon_{VP} b C_{VP}$$

Donde  $\epsilon_{asph}$  corresponde al coeficiente de extinción para los asfaltenos,  $C_{asph}$  concentración de los asfaltenos,  $\epsilon_{VP}$  coeficiente de extinción para la porfirina de V,  $C_{VP}$  concentración de la porfirina de V y  $b$  a longitud del camino de la celda.

Centrado en el máximo de absorbancia 405 nm y haciendo uso de la ecuación 1 se calcula la absorbancia de la porfirina en asfaltenos disueltos en tolueno. El recuadro en la Figura 21 presenta la curva de absorbancia frente a la concentración a 405 nm para la porfirina de V en la solución de los asfaltenos. Se observa un comportamiento lineal que descarta auto asociación o asociación de asfaltenos- porfirinas en tolueno a este intervalo de concentración. Estos experimentos garantizan que no hay ningún tipo de auto asociación, o la interacción intermolecular entre los asfaltenos y la porfirina de vanadilo utilizada en este solvente.

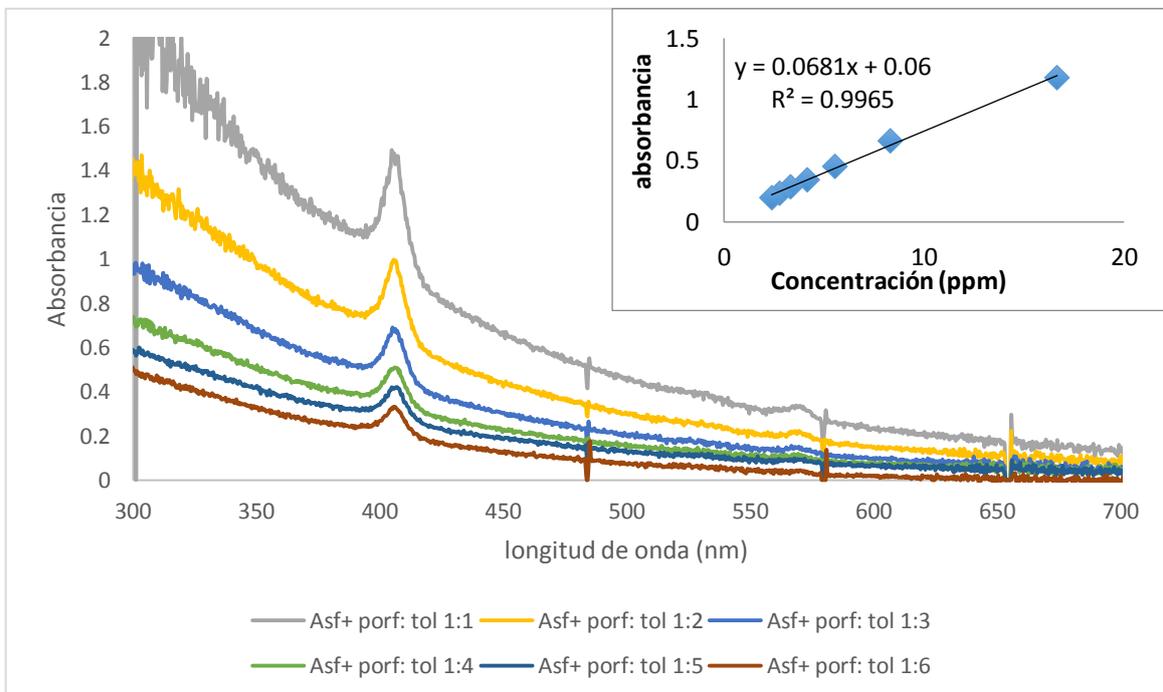


Figura 21. Espectros de absorbancia para solución de 60 ppm de vanadilo porfirina en 1000 ppm de asfaltenos disueltos en tolueno. Soluciones a diferentes razones de dilución en tolueno.

**2.4.2. Agregación y deposición de los asfaltenos:** En la adición de n-heptano a las soluciones de asfaltenos en tolueno se indujo la agregación y la posterior deposición. La Figura 22 muestra la variación en el espectro de absorbancia de una solución 1000 ppm de asfaltenos en tolueno, donde se diluyeron con n-heptano en las razones desde 1/1 hasta 1/7. La disminución no lineal de la absorbancia con la dilución es indicativo de la agregación y deposición de los asfaltenos. El recuadro en la Figura 22 es la cantidad relativa de asfaltenos en la mezcla de heptano-tolueno que muestra una precipitación de más de 80% con una dilución de 5 veces en heptano.

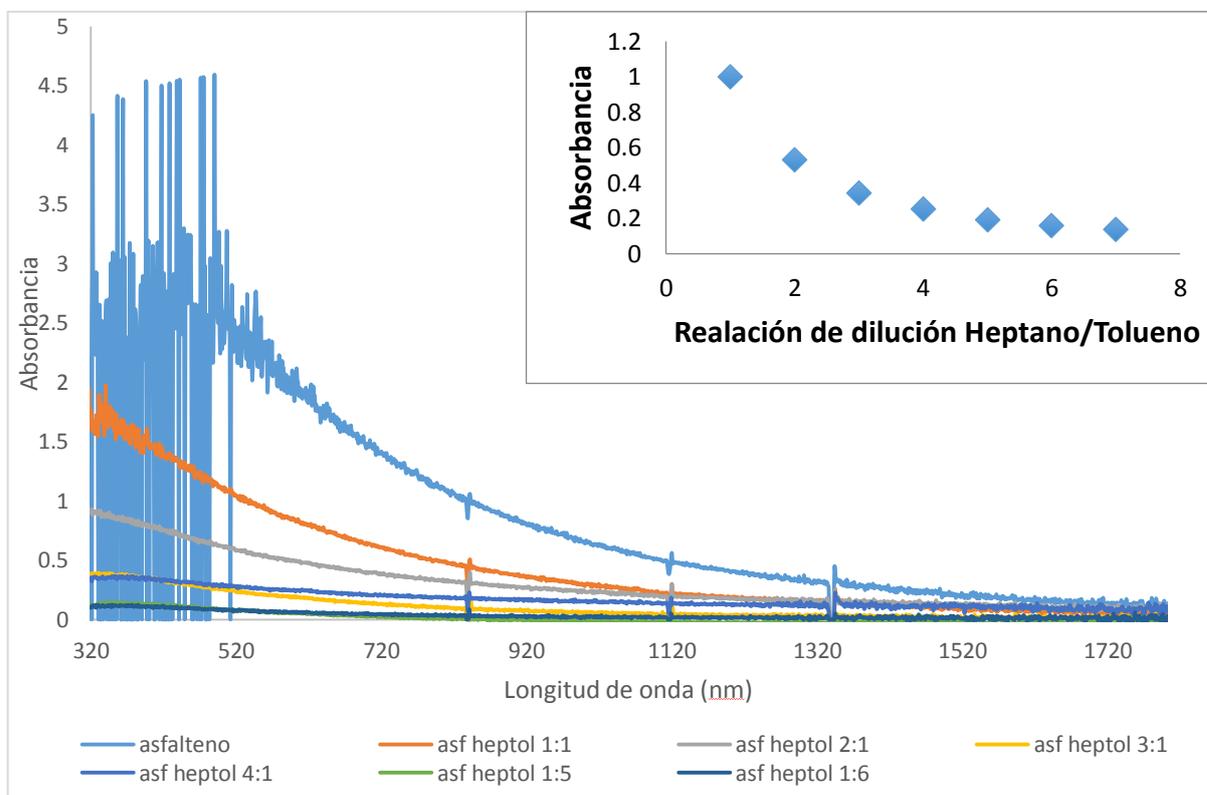


Figura 22. Los espectros de absorbancia para asfaltenos 1000 ppm en tolueno a diferente dilución n-heptano.

**2.4.3. Adsorción/ Oclusión:** La Figura 23 muestra los espectros de absorbancia para los asfaltenos en una concentración de 1000 ppm en tolueno con 16,66 ppm de porfirina añadida, para las diferentes diluciones con n-heptano. Una disminución importante en los espectros en el intervalo entre 300 nm y 390

nm que corresponde a la agregación, dilución y precipitación de los asfaltenos. Como se muestra, la banda a 405 nm corresponde a las porfirinas de V que muestran una disminución en mayor proporción que lo mostrado en la figura 21.

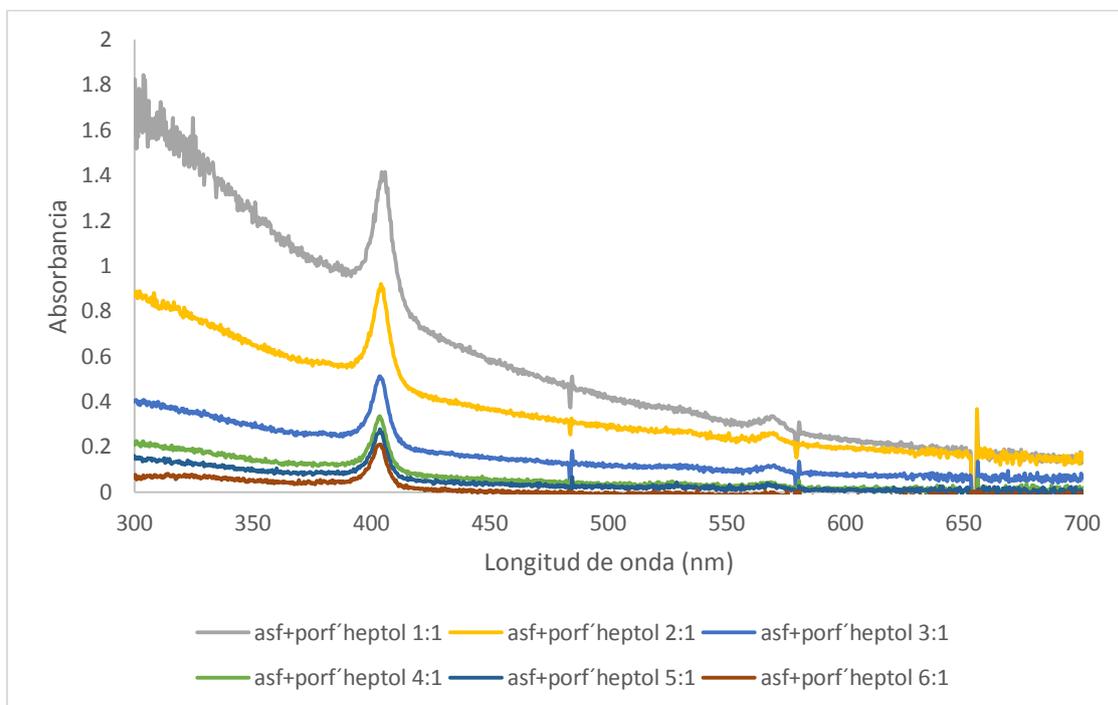


Figura 23. Espectros de absorción de soluciones de 60 ppm de porfirina de V y 1000 ppm de asfaltenos en tolueno con dilución en n-heptano en diferentes relaciones desde 1/1 hasta 6/1.

La Figura 24 presenta un gráfico de la masa normalizada de asfaltenos y porfirina en solución como una función de la dilución. El asfaltenos disminuye hasta 90%, el equivalente a 900 microgramos perdidos por cada ml de solución. Por su parte, la disminución de la porfirinas alcanzar el 50%, equivalente a 8 microgramos por cada ml.

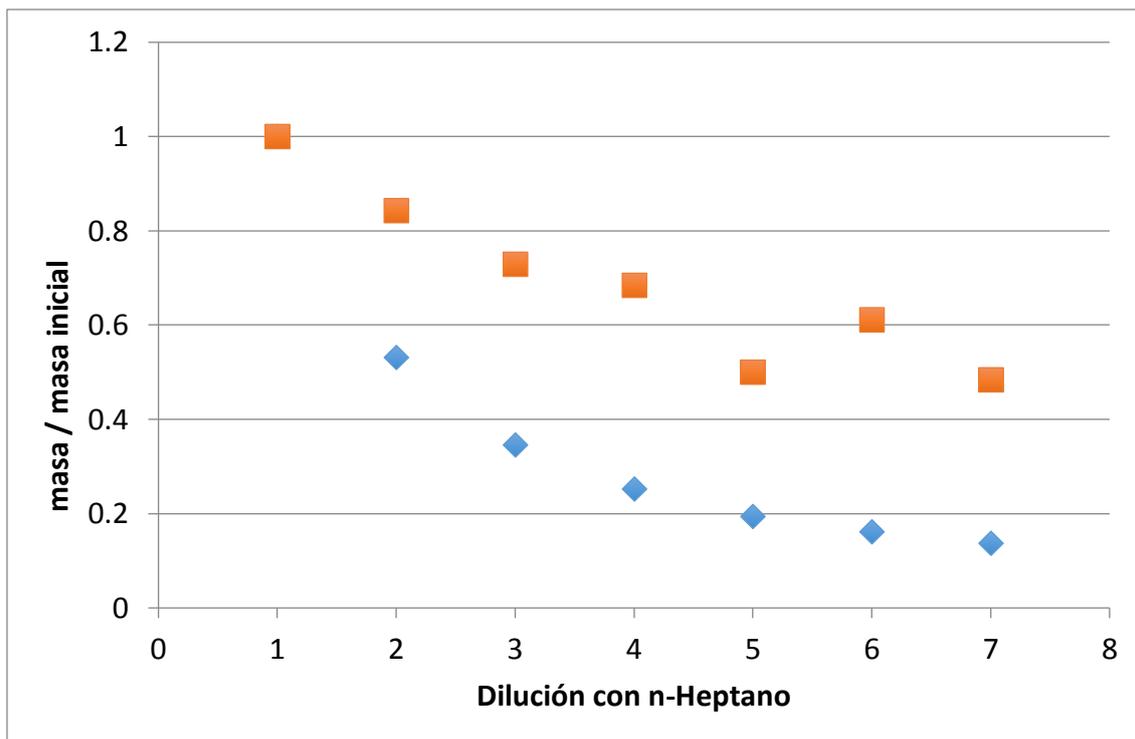


Figura 24. Relación de masas de asfaltenos (cuadrados) y la porfirina de V (triángulo) para la solución de 60 ppm de porfirina de V y 1000 ppm de asfaltenos en tolueno como una función de la dilución n-heptano.

Esta ración es similar a la reportada en crudos. Este experimento demuestra que las porfirinas se ocluyen en los agregados de asfaltenos durante la formación, y después de este proceso, una parte de las porfirinas permanecen libres en solución. La interacción de la porfirina con los asfaltenos en el comienzo y bajo nivel de agregación mantienen las moléculas atrapadas en la estructura nanoagregado y con la adición de n- heptano crece el nivel de agregación y más moléculas de porfirinas se mantienen atrapadas. Cuando la agregación alcanzar el máximo, la cantidad porfirinas atrapadas disminuye a un mínimo lo que permite descartar la adsorción posterior en la superficie agregada. Un experimento desorción de porfirinas se hizo con desorción indetectable confirmando el efecto de captura irreversible de las porfirinas por parte de los asfaltenos.

## **2.5. Conclusiones**

- Los resultados presentados demuestran la captura de las porfirinas de V por parte de los asfaltenos durante la agregación de estos.
- La oclusión o atrapamiento de moléculas es el mecanismo preferido para la interacción.
- Los resultados indican irreversibilidad en la oclusión de las porfirinas metálicas en asfaltenos.

## **Capítulo 3. Preparación, modificación y caracterización de NPs de SiO<sub>2</sub> para ser usadas como adsorbentes de asfaltenos.**

### **3.1 Introducción**

#### **3.1.1 Nanopartículas**

La nanociencia y la nanotecnología, ciencia básica y aplicada respectivamente, tienen su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos en la nanoescala y en los llamados nanomateriales, constituyendo un nuevo dominio científico que ha surgido para el diseño, la fabricación y aplicación de nanomateriales. Los nanomateriales son una nueva clase de materiales (cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o combinaciones de ellos), en donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm.

Mientras que un material en el orden micrométrico aun presenta propiedades similares a las de un sólido, en los nanomateriales, debido a su tamaño reducido a unos cuantos de nanómetros, se modifican sus propiedades que finalmente difieren del mismo material con dimensiones de sólido volumétrico, de las moléculas y átomos.

Las nanopartículas (NPs), poseen propiedades interesantes con aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. De este hecho se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos y físicos, con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, forma, composición, y modificadores de superficie, y con esto controlar su comportamiento frente a diversos estímulos. Las NPs tienen como principal característica que contienen un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño que a su vez pueden interactuar de manera específica con la luz. Esto les da propiedades ópticas únicas tales como la resonancia plasmónica [39].

A medida que la dimensión de las partículas se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 10 nm los efectos de tamaño y superficie son cada vez más notables. Entre los efectos de tamaño más importante, se ha determinado el

confinamiento de los electrones, y esto en nanopartículas semiconductoras tiene interesantes implicaciones, como es la manifestación de efectos cuánticos en el material, y que pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y/o de conducción electrónica. Por otra parte también los efectos de superficie son de gran importancia, ya que se tiene en las partículas pequeñas un incremento en áreas superficiales por unidad de volumen y energías libres superficiales respecto a los sólidos volumétricos. La absorción óptica de nanopartículas también es un fenómeno de superficie que se modifica, y se puede modular dependiendo de las características de la partícula (composición, tamaño, etc.).

### **3.1.2 Fabricación de NPs**

Los métodos de fabricación de NPs pueden clasificarse como químicos o físicos. Entre los métodos químicos destacan: desplazamientos de ligandos en complejos organometálicos, síntesis por sol- gel, hidrólisis con tetraetil ortosilicato para NPs de Si, reducción de metales de transición por vía electroquímica y fotoquímica, entre otros. La molienda de partículas micrométricas, la nanolitografía o la pulverización catódica, evaporación térmica, y la ablación láser constituyen ejemplos de los métodos físicos más usados.

En este trabajo se utilizaron NPs de óxido de silicio y NPs de óxido de silicio / hierro, ya que se han demostrado en trabajos previos el poder como adsorbente de las NPs de SiO<sub>2</sub> para los asfaltenos. Kazemzadeh y col. (2015) [40], llevaron a cabo algunos experimentos para investigar los efectos de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, NiO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la recuperación del crudo y para determinar la forma en que se adsorben los asfaltenos y evitar así su precipitación. Además, en lugar de crudo, utilizaron una solución sintética 5% de asfaltenos en tolueno con una concentración de nanopartículas determinada. Los resultados de este estudio muestran que, en soluciones sin nanopartículas, un aumento en la cantidad de n-heptano causa más agregación de asfaltenos; sin embargo, cuando hay presencia de nanopartículas, incrementando el contenido de n-heptano, resulta un incremento en la adsorción de asfalteno en la superficie de las nanopartícula. Además de esto, encontraron que las NPs de

SiO<sub>2</sub> son mejores en el proceso de recuperación de crudo ya que son mejores adsorbentes de los asfaltenos.

Un método químico para la preparación de NPs de óxido de Silicio, el método de Stober [41]. Este método consiste en la obtención de NPs de SiO<sub>2</sub> a través de la policondensación del TEOS en un medio alcohólico y catalizado por amoníaco. Los estudios sobre la cinética y elucidación de mecanismos que expliquen la morfología y la incidencia de ciertos parámetros como la temperatura, la concentración de TEOS, amoníaco o el tipo de solvente en el tamaño de partícula se han incrementado [42]. Todo este interés es debido a sus propiedades, tales como su alta área superficial y a la posibilidad de modificación de los grupos Si-OH de su superficie, éstas características las hacen adecuadas para un sinnúmero de aplicaciones en diferentes áreas tales como la cromatografía, el reforzamiento de polímeros y recubrimientos [43].

### **3.1.3 Modificación de las NPs**

En los últimos años, importantes esfuerzos se han dedicado al diseño y fabricación de materiales nanoestructurados que exhiben propiedades funcionales específicas que pueden ser controladas. Los recubrimientos con compuestos orgánicos de NPs ofrecen un alto potencial para aplicación en varias áreas. La finalidad de estos recubrimientos de las NPs por parte de compuestos orgánicos se compone de dos partes principales: conserva la propiedad de las NPs y conserva las propiedades de las moléculas orgánicas utilizada [44].

El recubrimiento de un conjunto de NPs por moléculas orgánicas produce una nanoestructura de núcleo-cubierta. En estas estructuras, los núcleos pueden ser cualquier tipo de partículas. Del mismo modo, las cáscaras pueden consistir en cualquier tipo de materiales, incluyendo los orgánicos. En términos comparativos, la estructura de núcleo- cubierta consiste en un compuesto orgánico con un núcleo de NPs. Las diferentes matrices que se pueden utilizar para el recubrimiento de las NPS, son de particular interés debido a su amplia gama de propiedades [44].

Una funcionalización superficial adecuada y la elección del disolvente son cruciales para lograr suficientes interacciones repulsivas para evitar la aglomeración de las NPs, con el fin de obtener una solución coloidal estable y ampliar aún más el alcance de la aplicación de interés [44]. Modificando la superficie de las NPs se multiplica el número de sitios activos de estas, y permite estudiar el efecto de esta funcionalización en la adsorción de los asfaltenos en las NPs.

### **3.1.4 Caracterización de las NPs**

La caracterización de las NPs se lleva a cabo mediante diversas técnicas, entre las que destacan: microscopía electrónica, espectroscopia UV-Visible y dispersión dinámica de luz (DLS) la cual es una técnica físicoquímica empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión.

#### **3.1.4.1. Microscopia Electrónica**

El microscopio electrónico usa electrones para iluminar la muestra y crear una imagen ampliada de la misma, la interacción del haz de electrones con la muestra permite obtener información sobre su morfología, composición y estructura. Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB). Estas técnicas permiten el estudio del tamaño de las NPs y de su dispersión así como la estructura y morfología de los átomos que se aglomeran formando las NPs. Un MET permite la observación de muestra en cortes ultrafinos. Un MET dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar; una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un MET debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los MET pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces[45].

Un MEB es similar al MET. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Mientras el MET permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el MEB posibilita conocer la morfología superficial. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el MET, que examina una gran parte de la muestra. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los MEB pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto[39].

#### **3.1.4.2. Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

Otra técnica muy apropiada para la caracterización de las NPs es la dispersión dinámica de luz (DLS) o también conocida como espectroscopía de correlación fotónica, la cual permite determinar la distribución y el tamaño de las NPs. Incluso, DLS puede ser utilizado para determinar el perfil de distribución de tamaño de polímeros en solución, explorar el comportamiento de los fluidos complejos, tales como soluciones de polímero concentrado, entre otras aplicaciones[46].

Al incidir una fuente de luz, por ejemplo un láser, monocromático y coherente, sobre una solución que contiene partículas y que experimenta un movimiento browniano, se produce un cambio en la dirección del haz incidente, esto ocurre gracias a la fluctuación de la constante dieléctrica en la solución, la cual provoca a su vez un cambio en el campo eléctrico del haz. Para detectar la dispersión de la luz incidente, un detector (fotomultiplicador) es colocado a un cierto ángulo, recibiendo la radiación que sale dispersada a dicho ángulo de la

solución de NPs y transformándola en una señal eléctrica, la cual es llevada a un computador y este a su vez, mediante una función de autocorrelación, relaciona la fluctuación del campo eléctrico con la fluctuación de la constante dieléctrica de la solución. Esta medida se realiza en tiempo real por lo que se obtiene un rango amplio de intensidades dependientes del tiempo. Las fluctuaciones de la constante dieléctrica son fluctuaciones no periódicas, una gráfica de esta propiedad fluctuante en función del tiempo, decae de forma exponencial. Este decaimiento exponencial está relacionado con el movimiento de las partículas, específicamente para el coeficiente de difusión (D) de la solución y a su vez este último parámetro está relacionado mediante la ecuación de Stoke-Einstein con el tamaño de la partícula [47].

### **3.1.4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) como técnica para el estudio de la modificación de las NPs**

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura [48].

Específicamente, los análisis termogravimétricos han sido utilizados para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de materiales sólidos y líquidos. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno [49]. Se debe aclarar que este método no permite conocer la composición química del material en estudio ni tampoco identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea.

El análisis termogravimétrico consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido. Como resultado del análisis

termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa. Este tipo de técnica es ampliamente utilizada en la caracterización cuantitativa y caracterización cinética de polímeros, carbón y arcillas, entre otros materiales. En este trabajo, se utilizara el TGA como técnica de análisis para el estudio de la modificación de las NPs.

El conocimiento de este tipo de propiedades, características y técnicas ha hecho posible aplicar nanotecnología en diversas áreas de investigación. En este sentido el uso de NPs en la industria petrolera, es una herramienta muy útil e innovadora para el estudio del crudo.

En 2013 Franco y col.[50], estudiaron la relación entre el efecto de la naturaleza química de 12 tipos de NPs y la adsorción de asfaltenos en ellas. Para un intervalo de concentración de 150–2000 mg/L y obtuvieron los datos de equilibrio de adsorción que se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. El equilibrio de adsorción de los asfaltenos en NPs se logró eficazmente dentro de tiempos relativamente cortos (aproximadamente 2 min), lo que indicó la naturaleza prometedora de estos como adsorbentes para retrasar la aglomeración y la inhibición de la precipitación y la deposición de asfaltenos. Además de esto, investigaron el retraso o la inhibición de la deposición y la precipitación de asfaltenos en medios porosos desarrollando el transporte de NPs en un medio poroso a una presión y temperatura típica de un reservorio simulado. Como resultado, el uso de NPs permitió que el sistema fluyera con éxito, lo que demuestra la inhibición de la precipitación y deposición y la perdurabilidad mejorada contra el daño de los asfaltenos en el medio poroso.

Como es notable el uso de NPs permite separar los componentes más polares de los crudos y dependiendo de la naturaleza de ellas los compuestos adsorbidos pueden variar, permitiéndonos de esta manera plantearnos una separación de compuestos polares que puedan estar asociados a metalocompuestos, preparando NPs de diferentes características, que sean selectivas para este fin.

## **3.2. Objetivos**

### **3.2.1 Objetivo general:**

Estudiar el proceso de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas modificadas.

### **3.2.2 Objetivos específicos:**

1. Desarrollar metodologías para la adsorción de asfaltenos en nanopartículas (NPs) como técnica de separación.
2. Sintetizar NPs de SiO<sub>2</sub> y NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe para utilizar como adsorbentes de asfaltenos.
3. Caracterizar por dispersión dinámica de luz (*DLS*) y Microscopia electrónica de barrido (MEB) las NPs sintetizadas.
4. Modificar la superficie de las NPs con soluciones de polietilenglicol, carboximetil celulosa y quitosano.
5. Evaluar por UV-Visible y *GPC-ICP-MS*, el efecto del solvente, la naturaleza de los asfaltenos y los diferentes tipos de NPs sobre la adsorción de asfaltenos para determinar las condiciones óptimas de trabajo, así como determinar la cinética de adsorción.
6. Evaluar el efecto de la variación de la cantidad de NPs sobre la adsorción de asfaltenos, con las condiciones óptimas determinadas.
7. Determinar la adsorción de soluciones de crudo en NPs.

### **3.3. Materiales y Metodología Experimental.**

#### **3.3.1. Instrumentos.**

3.3.1.1 Equipo de Dispersión Dinámica de Luz.

3.3.1.2. Espectrómetro de UV-Visible Lambda 850 marca PERKIN ELMER.

3.3.1.3. Microscopio electrónico de barrido Quanta 250F de la casa FEI.

3.3.1.4. Microscopio electrónico de transmisión Tecnai analítico de la casa FEI.

3.3.1.5. Columnas de cromatografía de permeabilidad en gel combinadas a un sistema de espectrometría de masas de sector magnético con doble enfoque y fuente de plasma inductivamente acoplado (*GPC-ICP-MS*). El montaje que se va a utilizar se muestra en la Figura 10.

#### **3.3.2. Materiales, Reactivos y Muestras:**

##### **3.3.2.1. Materiales:**

- Envases de plástico con tapa.
- Planchas de calentamiento y agitación.
- Agitadores magnéticos
- Baño de ultrasonidos.
- Nanopartículas de Fe marca Aldrich de 20 nm de diámetro.

##### **3.3.2.2. Reactivos:**

- Tetraetil orto silicato (TEOS) p.a Marca Aldrich.

- Etanol p.a Marca Merck.
- Hidróxido de amonio al 25% Marca Aldrich.
- Agua destilada.
- Ácido acético p.a Marca Merck.
- Polietilenglicol (PEG) p.a Marca Aldrich.
- Quitosan (Q)
- Carboximetilcelulosa (CMC) p.a
- Tolueno p.a Marca Aldrich.
- THF p.a Marca Merck.

### 3.3.2.3. Muestras:

Tabla 11. Muestras, tipo y procedencia

Nombre de la Muestra	Tipo	Campo petrolífero	Procedencia
Hamaca	Asfaltenos	Faja del Orinoco	PDVSA
Zuata	Asfaltenos	Faja del Orinoco	PDVSA
Furrial	Asfaltenos	Faja del Orinoco	PDVSA

### 3.3.3. Metodología experimental:

3.3.3.1. **Preparación de NPs de SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Fe:** se prepararon las NPs de SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>- Fe mediante una síntesis de Stober modificada reportada por Hui y col. (2011) [51]. La síntesis para la preparación de las NPs de SiO<sub>2</sub> se realizó a través de la hidrólisis del TEOS, mezclando en un envase de plástico, 16 mL de agua con 2 mL de solución acuosa de amoníaco (25% en peso) y 80 mL de etanol. A continuación, se añadieron 0,8 mL de TEOS gota a gota en la solución con agitación magnética a temperatura ambiente. La agitación se continuó a

temperatura ambiente durante 24 h. Los productos fueron separados y secado a 50° C.

La síntesis de las NPs SiO<sub>2</sub>-Fe se realizó modificando el método descrito anteriormente, a través de la hidrólisis del TEOS en presencia de NPs de Fe. 45 mg de las NPs de Fe comerciales, de 20 nm, se dispersaron en 16 mL de agua mediante el uso de un baño de agua ultrasónico, a continuación, se mezcló con solución acuosa de amoníaco (25% en peso), etanol y TEOS con agitación magnética a temperatura ambiente, como se indicó anteriormente.

**3.3.3.2. Modificación de las NPs:** Se modificó el área superficial de las NPs con la finalidad de variar el número de centros activos de estas para ello, se prepararon soluciones acuosas de 10.000 ppm de PEG y 2.000 ppm de CMC, así como una solución de 2.000 ppm de quitosano en ácido acético al 25%. Las NPs se dispersaron en cada una de las soluciones en un ultrasonido durante una hora y se dejaron en reposo por 24 horas. Posteriormente se separaron las NPs de cada solución y se secaron en una estufa a 50° C. Para verificar el recubrimiento de las NPs por parte de los diferentes estabilizantes, se realizaron los análisis termogravimétricos (TGA) de cada una de ellas.

**3.3.3.3. Caracterización de las Nps por DLS y MEB:** Las NPs se dispersaron en agua durante 20 minutos y posteriormente se dejaron reposar por 30 minutos. En cada una de estas soluciones se determinó de la distribución de tamaño de cada una de las NPs mediante el DLS, para esto se empleó un equipo de DLS diseñado en el Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela (Figura 25). Esta caracterización permite obtener datos acerca de la distribución de las NPs y el diámetro promedio de dicha distribución.

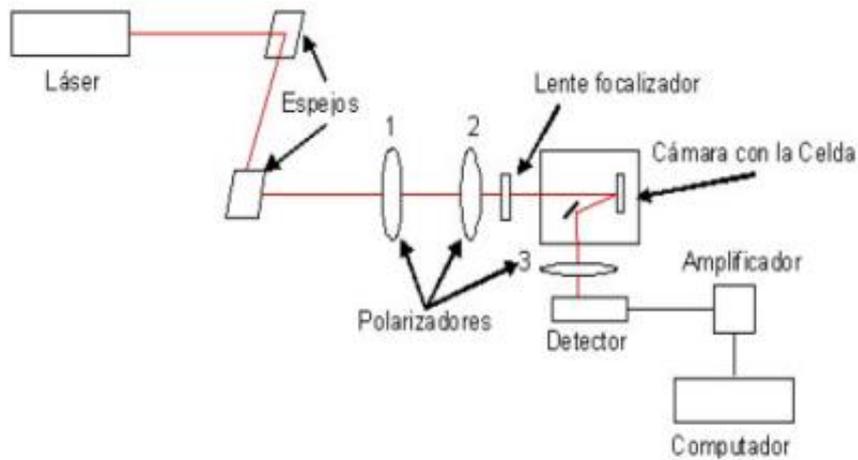


Figura 25. Diagrama del equipo de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) empleado para la obtención de la distribución de las Nps y el diámetro medio de dicha distribución.

Para realizar la medición, se enciende primeramente el láser, se coloca la celda que contiene la muestra de NPs en el porta muestra, se verifica que el equipo este alineado, se ajusta el ángulo al que se desea medir y se tapa herméticamente de tal manera que no entre luz interferente al equipo de DLS. Se abre el programa de adquisición de datos dls.cumulante.vi (Figura 26), se enciende el detector (TFM) y se aumenta el voltaje.

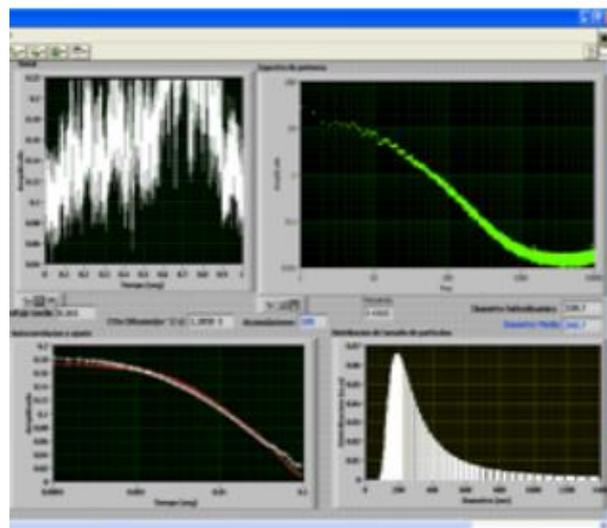


Figura 26. Programa para la adquisición de datos.

Seguidamente, se coloca las condiciones en las que se realiza la medida (ángulo, temperatura, índice de refracción del medio, viscosidad, longitud de onda del láser empleado, tiempo máximo, número de medidas, etc.). Una vez establecidas las condiciones, se adquiere la medida y se guarda el archivo de datos con la distribución de tamaños y el diámetro promedio.

De igual manera las soluciones de NPs fueron caracterizadas por MEB. Para esto se aplicó una gota de la solución que contenía las NPs dispersas en una placa de 1 cm aproximadamente de Si, se evaporó a sequedad y se tomó la micrografía por MEB.

**3.3.3.4. Adsorción de asfaltenos en NPs:** Se escogieron concentraciones de asfaltenos en donde el efecto de la agregación de estos no sea muy alta. En primera etapa, se prepararon soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca y Zuata en THF y tolueno, para determinar el efecto del solvente en la adsorción de los asfaltenos en las NPs, así como la influencia de la naturaleza de los asfaltenos. Se tomaron 9 alícuotas de 10 mL de las soluciones preparadas, a cada solución se le añadió 0,3 gr aproximadamente de cada una de las NPs y una alícuota sin NPs como control. Se determinó la influencia del solvente, de la naturaleza de los asfaltenos y cuáles de las Nps evaluadas son las mejores adsorbentes. Los datos para los asfaltenos Hamaca en THF y tolueno se muestran en la tabla 12 y 13 respectivamente. Por otra parte, los datos para los asfaltenos Zuata se muestran en el apéndice 9.

Tabla 12. Tipos y masa de NPs añadida a soluciones de asfaltenos Hamaca en THF.

Muestra	Tipo de NPs	Masa de NPs añadida (g)
1AH	SiO <sub>2</sub>	0,3193
2AH	SiO <sub>2</sub> + PEG	0,3023
3AH	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3056
4AH	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3102
5AH	SiO <sub>2</sub> - Fe	0,3058
6AH	SiO <sub>2</sub> - Fe + PEG	0,3107
7AH	SiO <sub>2</sub> - Fe + Q	0,3026
8AH	SiO <sub>2</sub> - Fe + CMC	0,3040

Tabla 13. Tipos y masa de NPs añadida a soluciones de asfaltenos Hamaca en Tolueno.

Muestra	Tipo de NPs	Masa de NPs añadida (g)
1AH	SiO <sub>2</sub>	0,3228
2AH	SiO <sub>2</sub> + PEG	0,3097
3AH	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3054
4AH	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3006
5AH	SiO <sub>2</sub> - Fe	0,3009
6AH	SiO <sub>2</sub> - Fe + PEG	0,3047
7AH	SiO <sub>2</sub> - Fe + Q	0,3039
8AH	SiO <sub>2</sub> - Fe + CMC	0,3002

Posteriormente, una vez determinadas las condiciones óptimas de adsorción (solvente, naturaleza de asfaltenos y tipo de NPs) se prepararon soluciones de asfaltenos Hamaca en tolueno de 2000, 1500, 1000, 500 y 250 ppm, y se tomaron alícuotas de 10 mL de las soluciones a las cuales se añadieron 0,3 g aproximadamente de las NPs que luego de estudios preliminares

fueron las que poseían características como mejores adsorbentes, para evaluar el efecto de la variación en la concentración de los asfaltenos y determinar la isoterma de adsorción. Los datos de las NPs añadidas se muestran en la tabla 14. Se separaron las NPs de menor tamaño y con estas se determinó el efecto del tamaño de las NPs en el proceso de adsorción para soluciones de asfalto de 1000, 500, 250 y 100 ppm.

Tabla 14. Concentraciones de asfaltenos Hamaca en Tolueno, tipos y masa de NPs añadida a las soluciones de asfaltenos.

Muestra y concentración (ppm)	Tipo de NPs	Masa de NPs añadida (g)
1AH 2000	SiO <sub>2</sub>	0,3016
1AH 1500	SiO <sub>2</sub>	0,3006
1AH 1000	SiO <sub>2</sub>	0,3078
1AH 500	SiO <sub>2</sub>	0,3187
1AH 250	SiO <sub>2</sub>	0,3000
2AH 2000	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3080
2AH 1500	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3137
2AH 1000	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3012
2AH 500	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3032
2AH 250	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3114
3AH 2000	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3111
3AH 1500	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3022
3AH 1000	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3168
3AH 500	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3045
3AH 250	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3148

Por último, se prepararon soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca y Zuata en tolueno, se tomaron alícuotas de 10 mL y a estas se les añadieron las NPs seleccionadas anteriormente, como se muestra en la tabla 15.

Tabla 15. Crudos, tipos y masa de NPs añadida a soluciones de crudos en Tolueno.

Muestra	Crudo	Tipo de NPs	Masa de NPs añadida (g)
1CH	Hamaca	SiO <sub>2</sub>	0,3015
2CH	Hamaca	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3101
3CH	Hamaca	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3089
1CZ	Zuata	SiO <sub>2</sub>	0,3040
2CZ	Zuata	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3037
3CZ	Zuata	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3092

**3.3.3.5. Preparación de las muestras y caracterización del sobrenadante por UV-Visible y GPC-ICP-MS:** se midió el espectro UV-Visible cada 24 horas por 144 horas, a todos los sobrenadantes de las soluciones preparadas para estudiar la cinética de adsorción de asfaltenos en las diferentes NPs preparadas y determinar cuál de las NPs es mejor adsorbente de los asfaltenos.

Posteriormente luego de completar la adsorción en NPs y llegar al equilibrio, se tomaron alícuotas de las soluciones preparadas en tolueno y se evaporaron hasta sequedad, para luego re-disolver las mismas en THF para su caracterización por GPC-ICP-MS en conjunto con las soluciones hechas desde un principio en THF. Esto, para que el solvente de las muestras sea el mismo que el solvente utilizado como fase móvil en las columnas de GPC que es THF y así caracterizar todas estas soluciones bajo las mismas condiciones presentadas en la sección 1.4.3.3. La finalidad de esta experiencia es caracterizar los compuestos remanentes que quedan en solución, luego de la adsorción y con esto determinar los tipos de moléculas que están siendo adsorbidos en las NPs.

### 3.4. Resultados y Discusión

#### 3.4.1. Modificación de las NPs:

Para verificar el recubrimiento de las NPs por parte de los diferentes modificadores, se midieron los TGA, cuya técnica está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

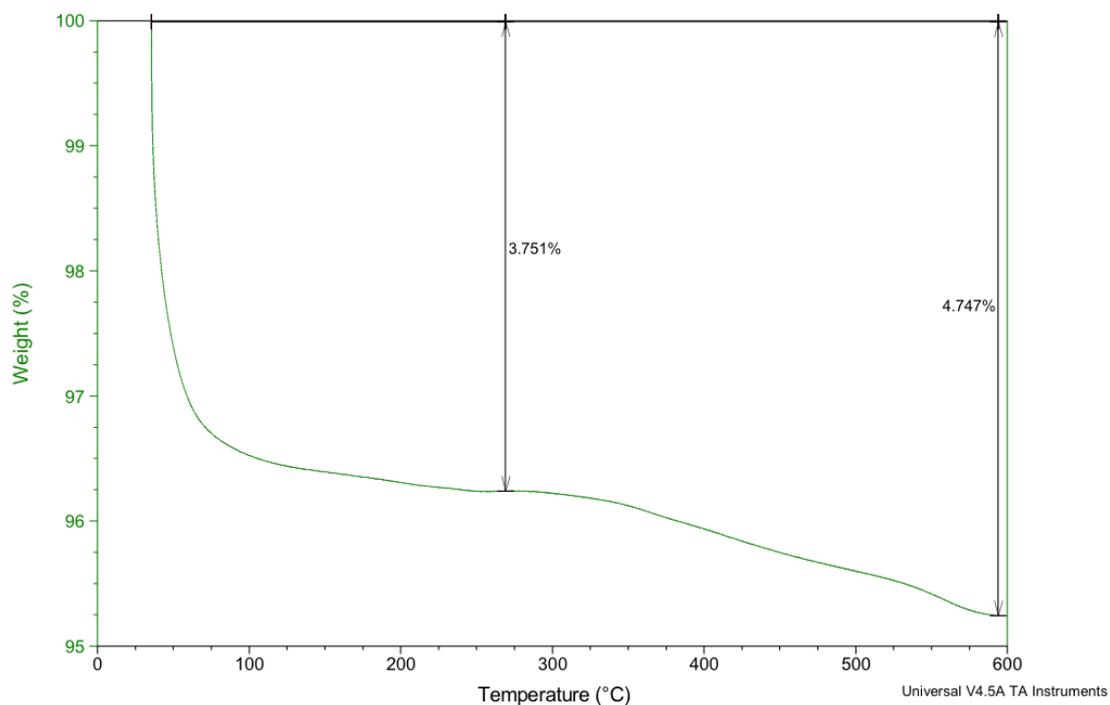


Figura 27. TGA de NPs de SiO<sub>2</sub>.

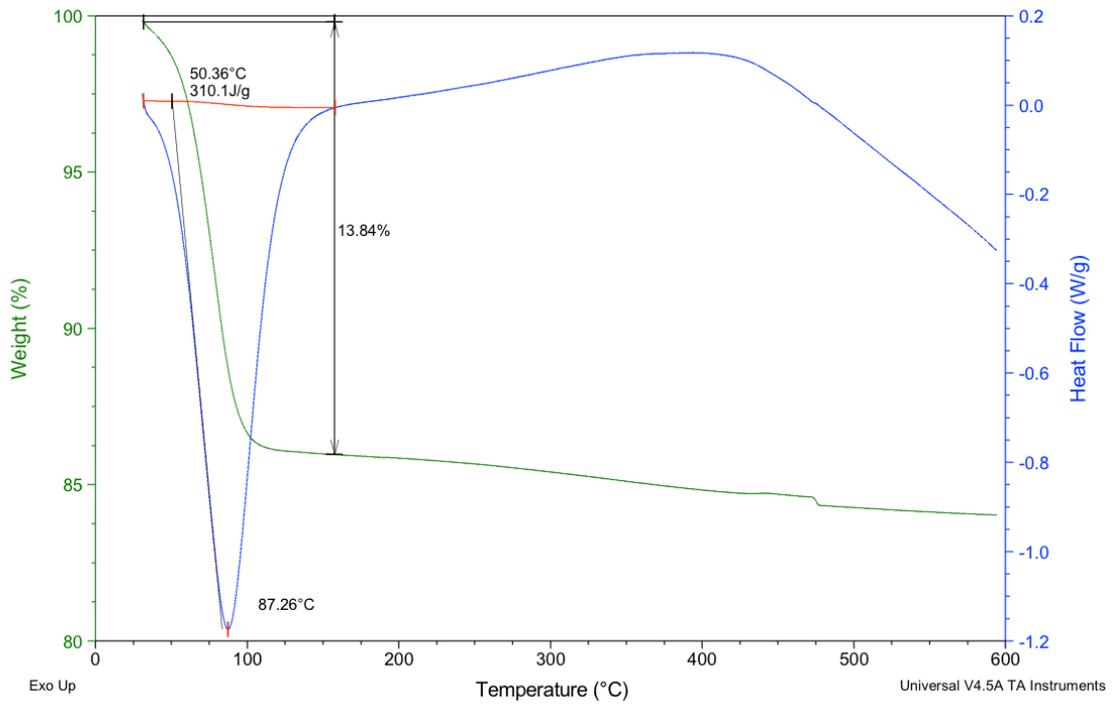


Figura 28. TGA de NPs de SiO<sub>2</sub> + Quitosano.

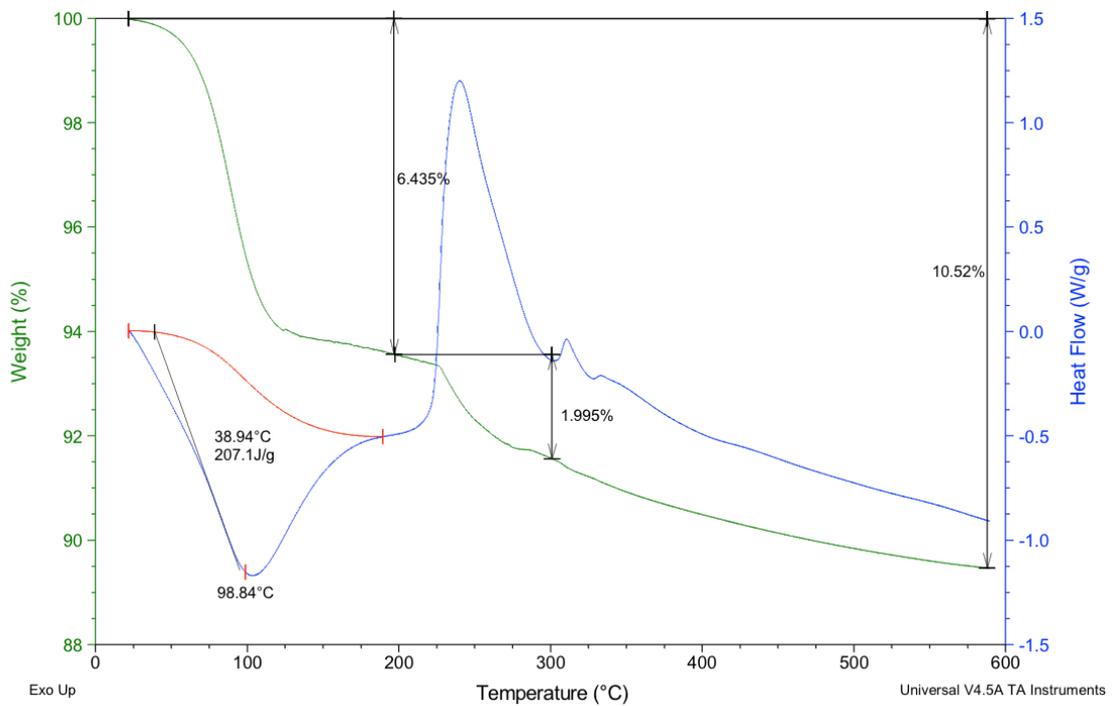


Figura 29. TGA de NPs de SiO<sub>2</sub> + PEG.

Las figuras 27-29 demuestran, que las NPs fueron recubiertas con los modificadores utilizados. La pérdida de masa en el intervalo de 0° y 100° C se debe al agua que queda ocluida en la superficie poliporosa de las NPs de SiO<sub>2</sub>. Luego con el incremento de la temperatura hasta alcanzar 600° C se observa que el porcentaje de pérdida de masa en las NPs modificadas varía con respecto a las NPs de SiO<sub>2</sub> y desciende en mayor proporción, lo que permite asegurar el recubrimiento efectivo de las NPs y su modificación.

### 3.4.2. Caracterización de las NPs:

- DLS: se midió la distribución de tamaño de las NPs preparadas dispersas en agua. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Con el análisis de estas fluctuaciones en la intensidad se obtiene la velocidad del movimiento Browniano, y por lo tanto del tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein. Las distribuciones de tamaño obtenidas para las NPs en estudio se muestran en las figuras desde 30 hasta 38.

Cuando el radio ( $r$ ) de las moléculas de analito y / o partículas son significativamente más pequeños que la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente ( $r < 0.1\lambda$ ), la dispersión de Rayleigh puede ocurrir con la siguiente sección transversal de dispersión [52]:

$$a_{C,S-Rayleigh} = \frac{128\pi^5 n_s^4}{3} \left[ \frac{(n_p/n_s)^2 - 1}{(n_p/n_s)^2 + 2} \right]^2 \frac{r^6}{\lambda^4}$$

En donde  $a_{C,S-Rayleigh}$  es la sección eficaz de dispersión de Rayleigh para un partícula esférica de radio  $r$ , y  $n_s$  y  $n_p$  son los índices de refracción del disolvente y partículas, respectivamente. Esta ecuación demuestra que el tamaño de las partículas es proporcional a la dispersión de la luz, lo que indica que al tener poca cantidad de partículas grandes el efecto será magnificado, mientras que para que la dispersión de luz, por parte de las partículas pequeñas sea notable en la medida del DLS, la cantidad de esta debe ser elevada. En los

gráficos que se presentan a continuación, observamos distribuciones de tamaño donde el efecto de las NPs pequeñas es importante.

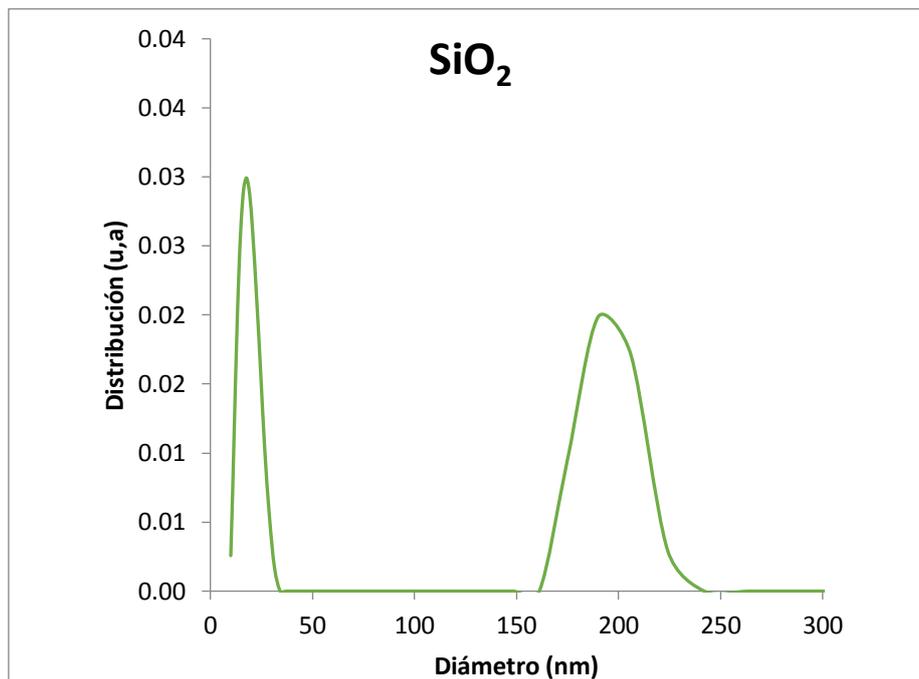


Figura 30. Distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub>.

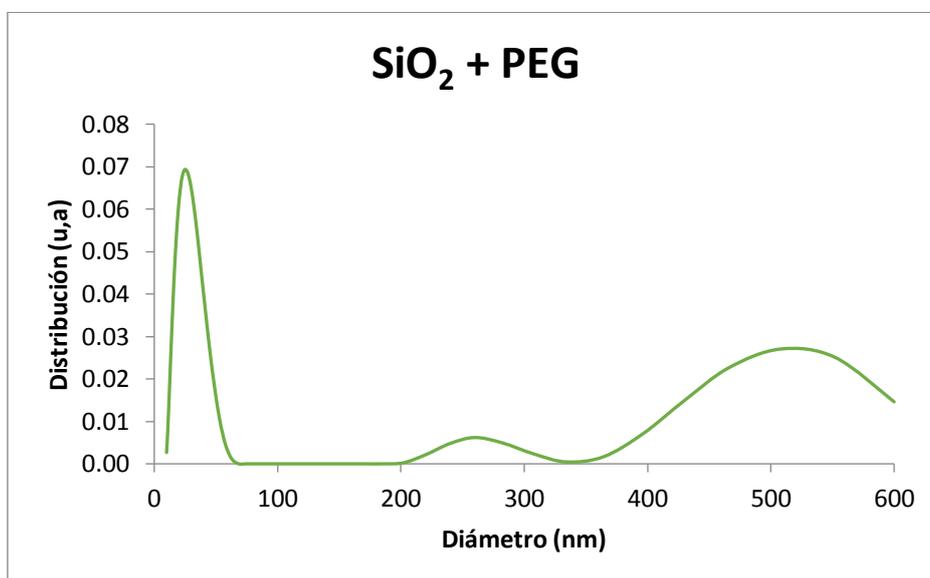


Figura 31. Distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub> modificadas con PEG.

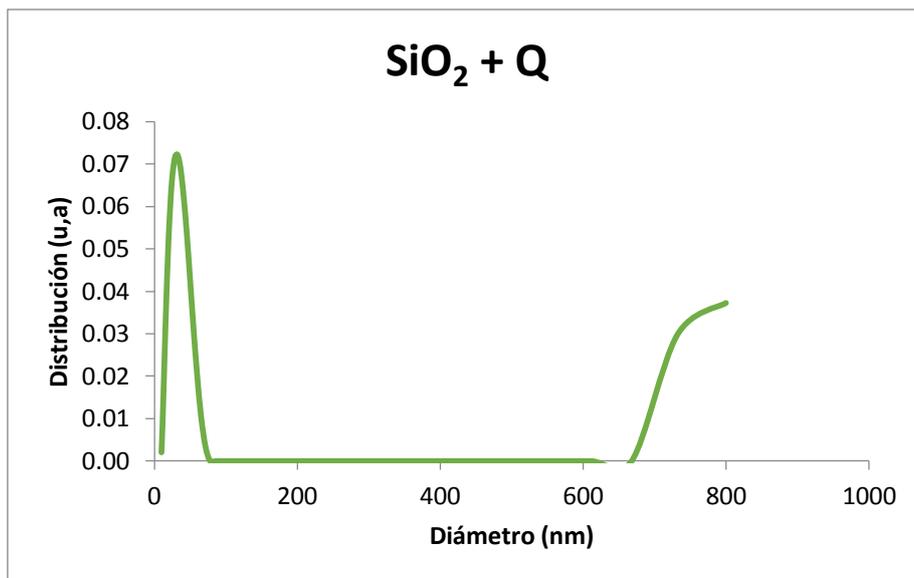


Figura 32. Distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub> modificadas con Quitosano.

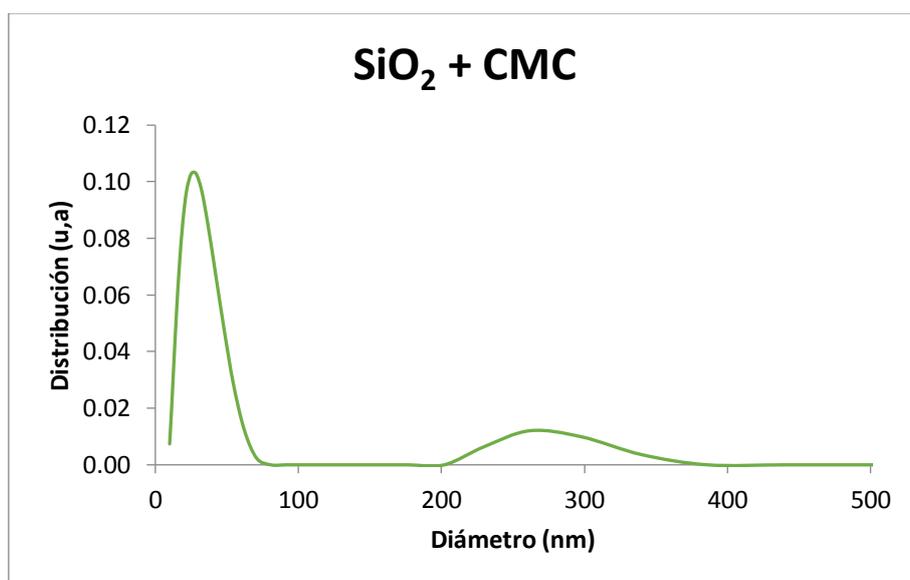


Figura 33. Distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub> modificadas con CMC.

Como se muestra en las figuras 30-33, las diferentes NPs de SiO<sub>2</sub> presentan una distribución bimodal, es decir, las NPs tienen principalmente dos distribuciones de tamaños, una distribución de partículas pequeñas principalmente y otra de partículas grandes, excepto las NPs SiO<sub>2</sub> modificadas con PEG donde se observa una distribución de tres tipos de tamaño, una distribución predominante alrededor de 25 nm, otra en 260 nm y por último una

distribución de partículas grandes alrededor de 500 nm como se muestra en figura 31. Las NPs de SiO<sub>2</sub> mostradas en la figura 30 presentan una distribución alrededor de 20 nm y otra de 190 nm. En la figura 32, se muestra la distribución bimodal para las NPs de SiO<sub>2</sub> modificadas con quitosano, con una distribución predominante en 26 nm y otra con partículas grande de alrededor de 800 nm. La distribución para las NPs de SiO<sub>2</sub> modificadas con CMC, se presentan en la figura 33, donde se observa dos tipos de partículas de un tamaño predominante de 30 nm y otra distribución de 260 nm aproximadamente.

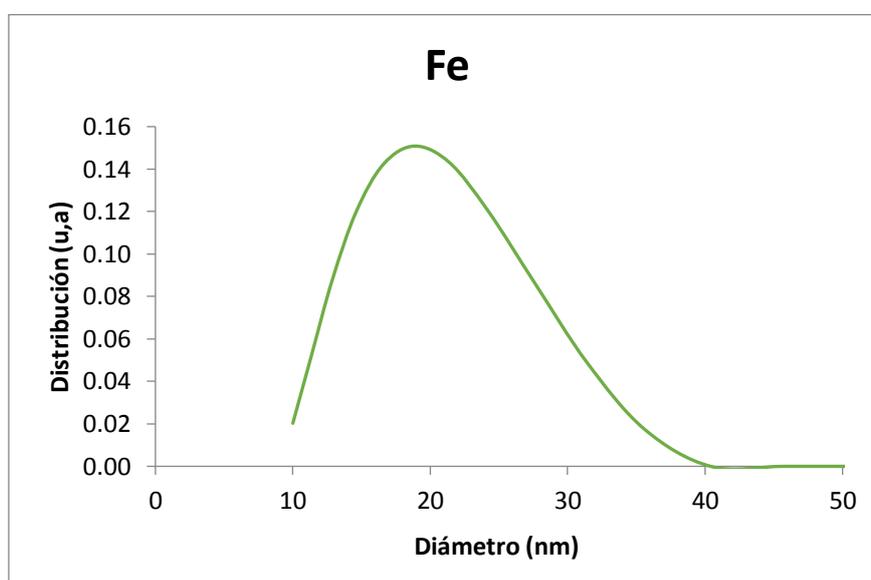


Figura 34. Distribución de tamaño para las NPs de Fe comerciales.

Se verificó el tamaño de las NPs de Fe comerciales, como se muestra en la figura 34, donde estas presentan una única distribución de tamaño alrededor de 20 nm.

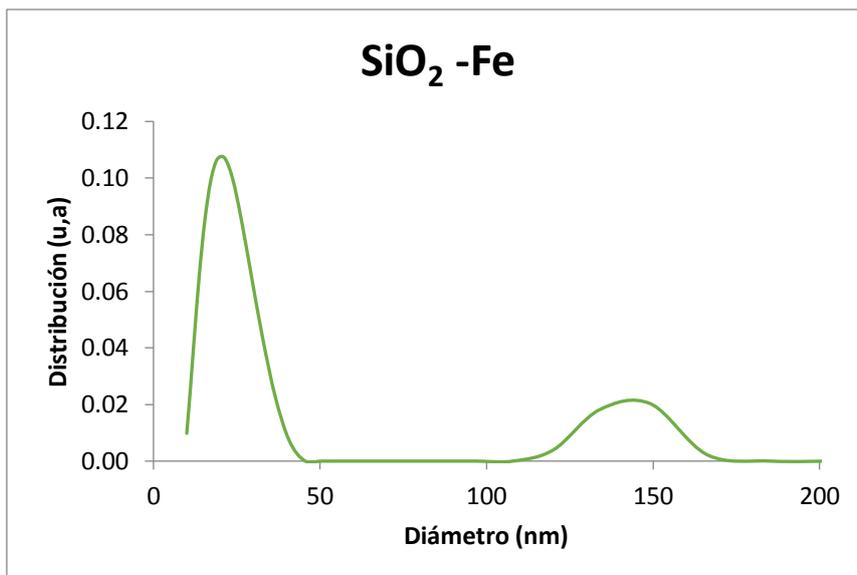


Figura 35. Distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub>- Fe.

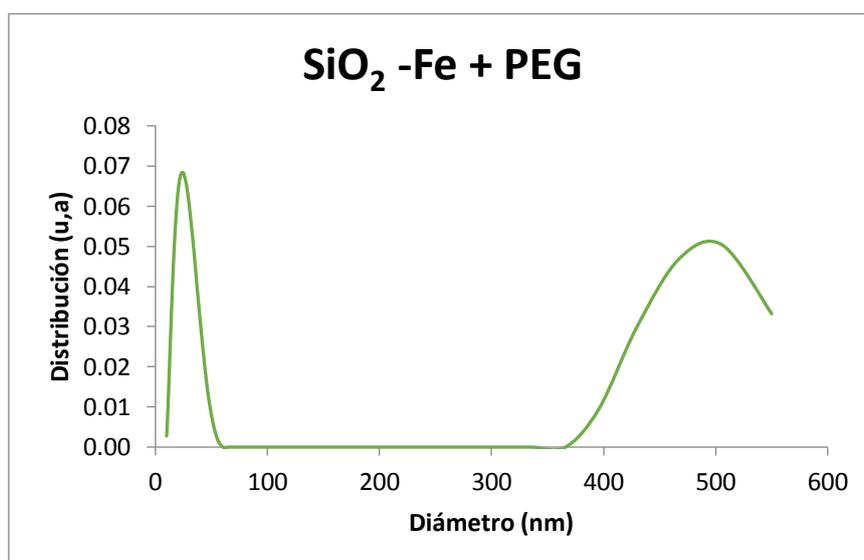


Figura 36. Distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe modificadas con PEG.

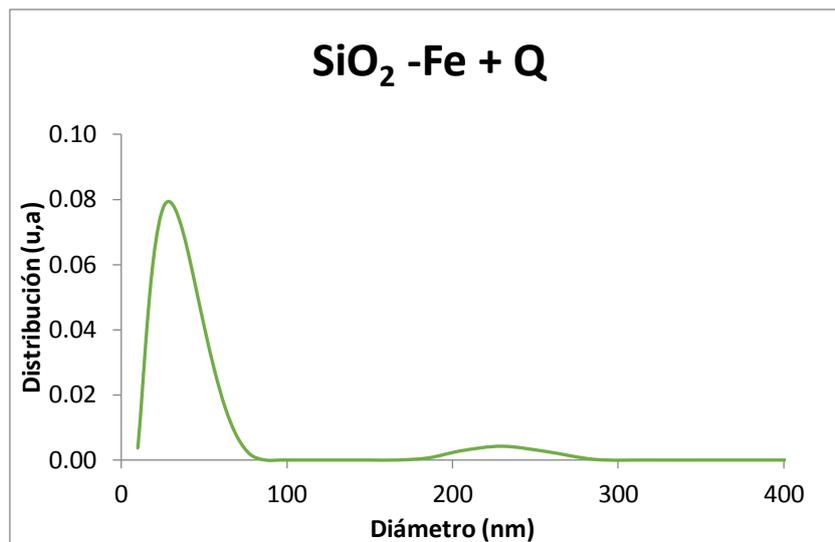


Figura 37. Distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub>- Fe modificadas con Q.

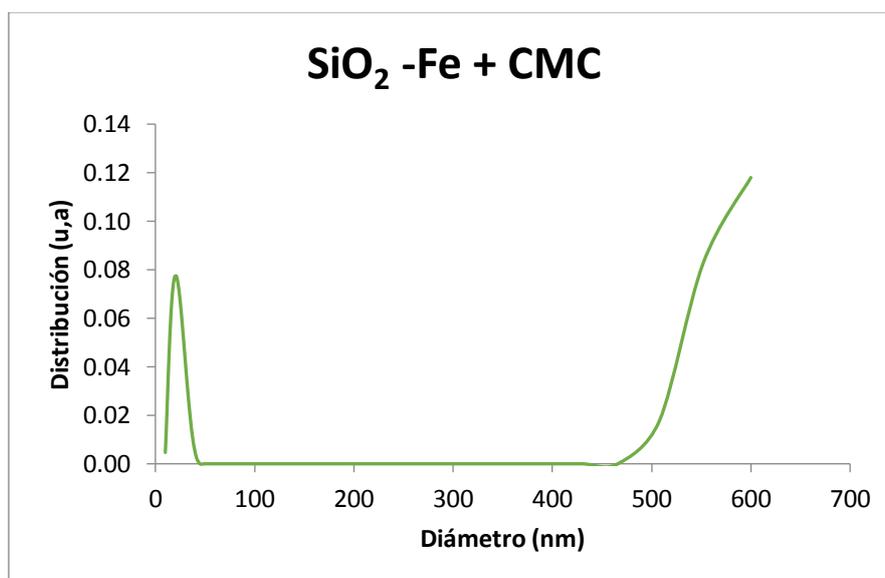


Figura 38. Distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub>- Fe modificadas con CMC.

Como se muestra en figuras 35-38, las diferentes NPs de SiO<sub>2</sub>- Fe presentan dos distribuciones de tamaño predominando las partículas de menor tamaño; en la figura 35 se muestra las NPs de SiO<sub>2</sub>- Fe con una distribución de alrededor de 20 nm y otra de 150 nm, las NPs de SiO<sub>2</sub>- Fe modificadas con PEG

(figura 36), presentan una distribución de 27 nm y 500 nm , en la figura 37 se observa que las NPs de SiO<sub>2</sub>- Fe modificadas con Q presentan una distribución de 30 nm y 230 nm y por último la distribución de tamaño para las NPs de SiO<sub>2</sub>- Fe modificadas con CMC (figura 38) muestra una distribución alrededor de 23 nm y otra de partículas grandes de 600 nm.

- MEB:

Como se mencionó anteriormente las NPs de SiO<sub>2</sub> sintetizadas presentan una distribución de tamaño bimodal en donde se observan partículas de alrededor de 20 y 200 nm (figura 30). Al caracterizar estas partículas por microscopia electrónica de barrido obtenemos las imágenes de ambos tipos de NPs, las cuales se presentan a continuación en las figuras 39 y 40:

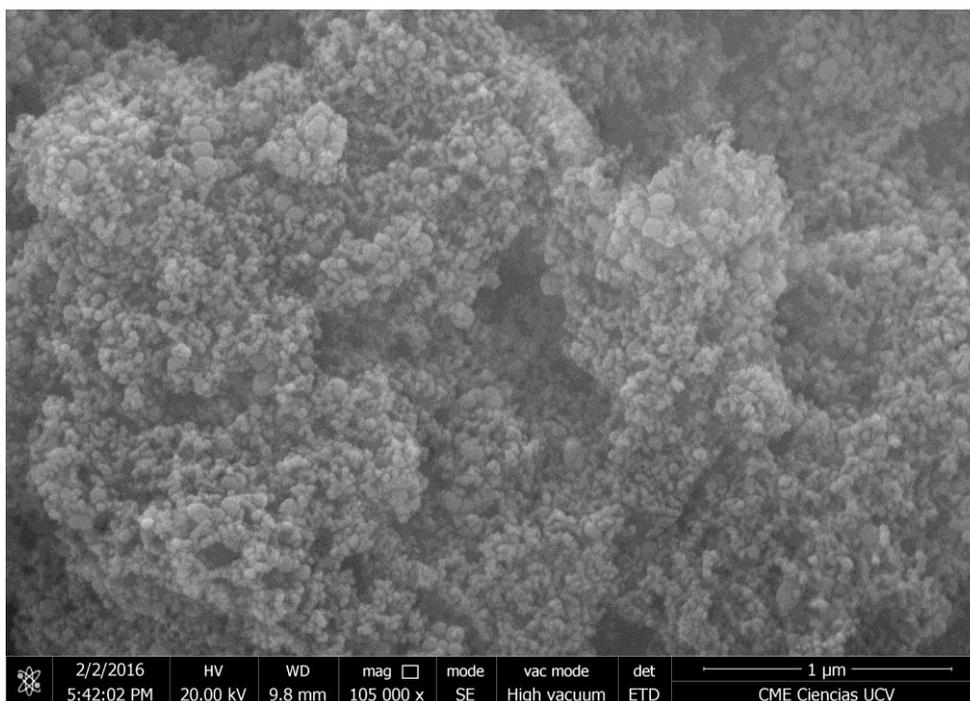


Figura 39. Imagen de MEB para las NPs pequeñas de SiO<sub>2</sub>.

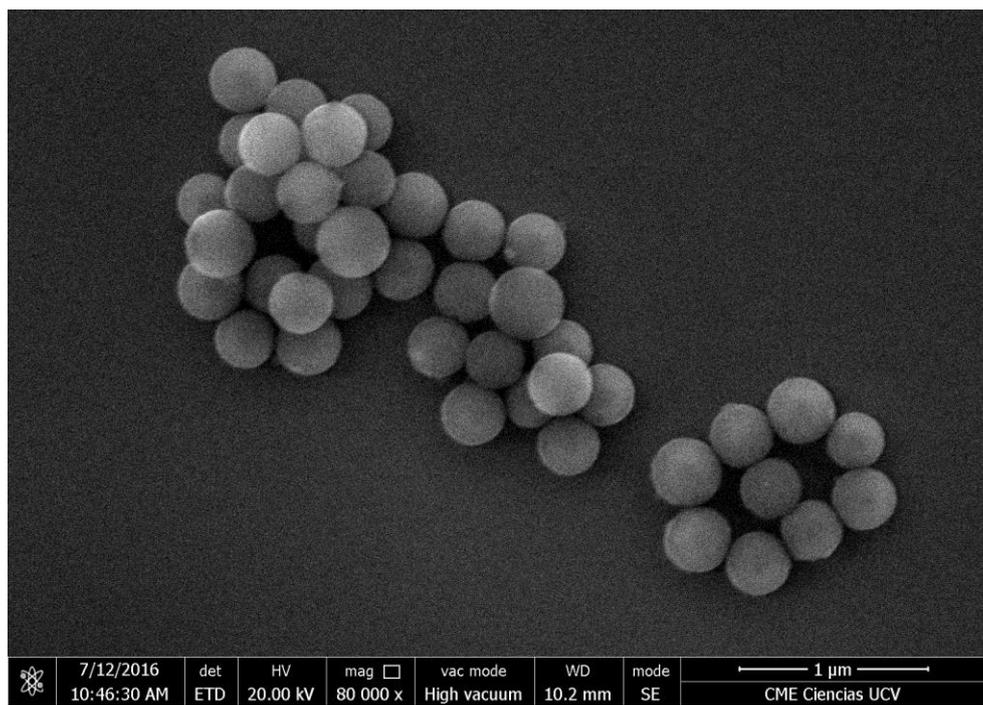


Figura 40. Imagen de MEB para las NPs grandes de SiO<sub>2</sub>.

Como se muestra, las NPs sintetizadas de SiO<sub>2</sub> son homogéneas en tamaño y forma, y se corresponden con lo observado en DLS.

### 3.4.3. Adsorción de asfaltenos en NPs y caracterización del sobrenadante por UV-Visible y GPC-ICP-MS:

#### 3.4.3.1. UV-Visible:

##### 3.4.3.1.1. Efecto del solvente:

En una primera etapa se determinó la influencia del solvente sobre la adsorción de asfaltenos en las NPs, utilizando 2 tipos de solventes para dispersar los asfaltenos. Estos solventes fueron THF y tolueno, el primero con mayor polaridad. Como se ha determinado el THF es excelente solvente para los asfaltenos y no promueve su agregación [53], de igual manera, para evitar los dichos problemas de agregación de los asfaltenos se descartó el uso de otras mezclas de solventes menos polares.

En este sentido al dispersar los asfaltenos Hamaca y Zuata en THF y luego adsorberlos sobre las diferentes NPs preparadas se midieron los espectros de UV-Visible por 24 horas durante 144 horas. La figura 41 muestra el espectro

de UV-Visible de la adsorción de los asfaltenos Hamaca luego de 144 horas de contacto (la nomenclatura corresponde con la tabla 12).

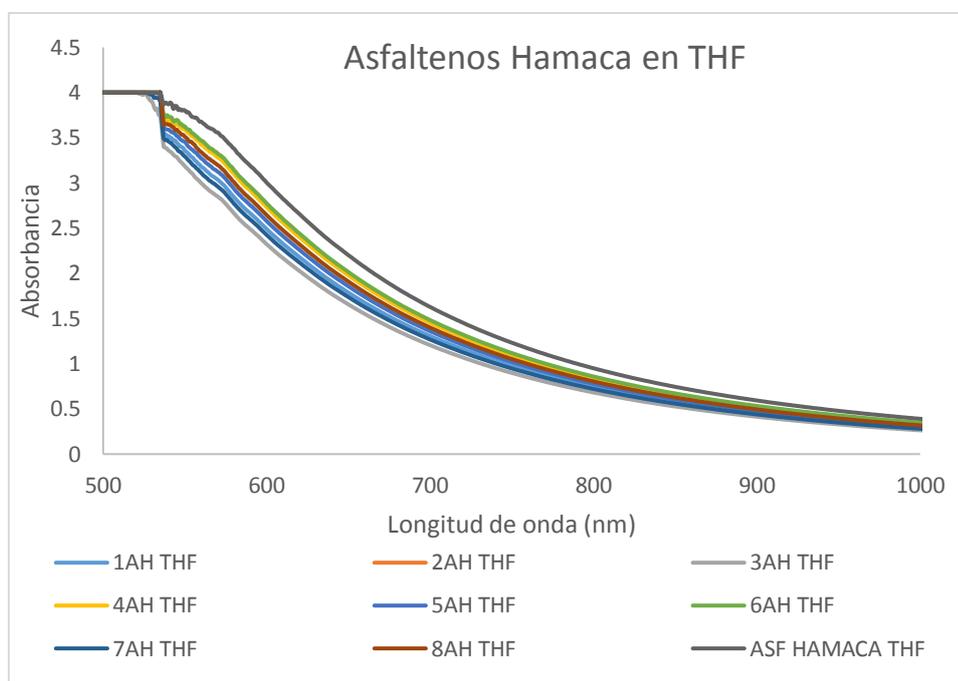


Figura 41. Espectro de UV-Visible de la adsorción de asfaltenos Hamaca en NPs, en THF.

Como se observa en la figura 41, cuando los asfaltenos se encuentran dispersos en THF no hay una adsorción apreciable después de 144 horas, independientemente del tipo de NPs utilizada. Este resultado es similar con los asfaltenos Zuata, donde no hay adsorción cuando están dispersos en THF (apéndice 10).

Posteriormente al realizar esta experiencia pero esta vez utilizando tolueno como solvente para dispersar los asfaltenos, se obtuvo una cinética de adsorción, la cual se midió cada 24 horas durante 144 horas. Las figuras 42-49 muestran la cinética de adsorción de soluciones de asfaltenos Hamaca en las diferentes NPs. Los datos para los asfaltenos Zuata se encuentran en el apéndice 12.

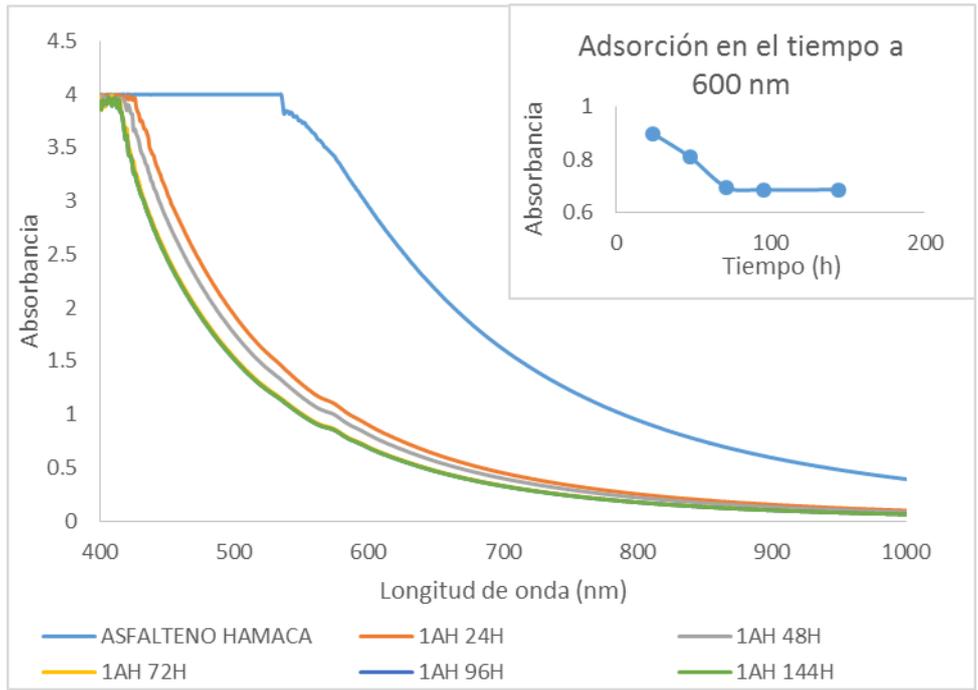


Figura 42. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub> y cinética de adsorción durante 144 horas.

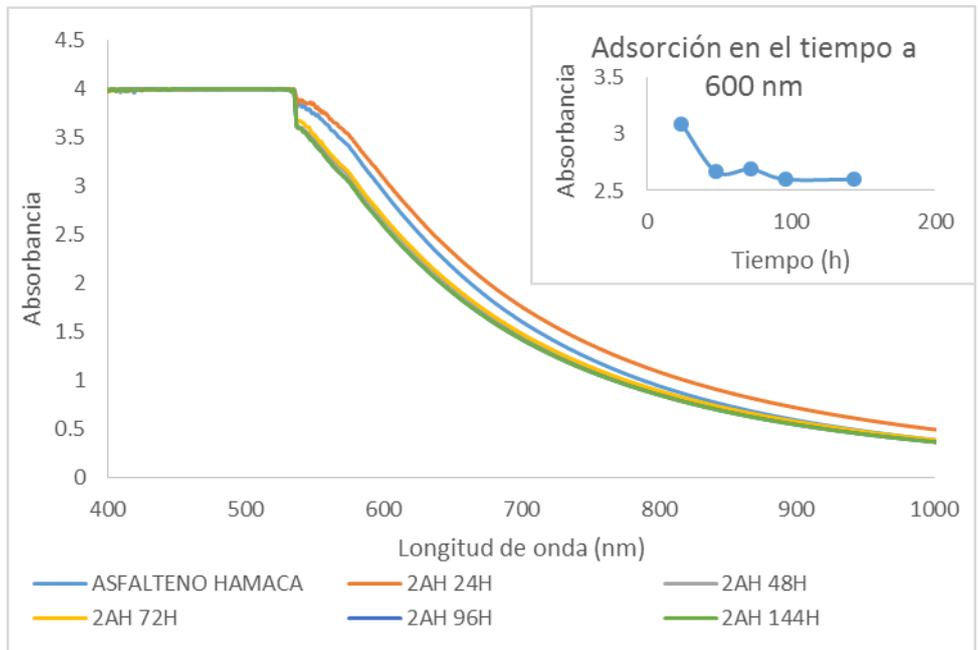


Figura 43. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub> + PEG y cinética de adsorción durante 144 horas.

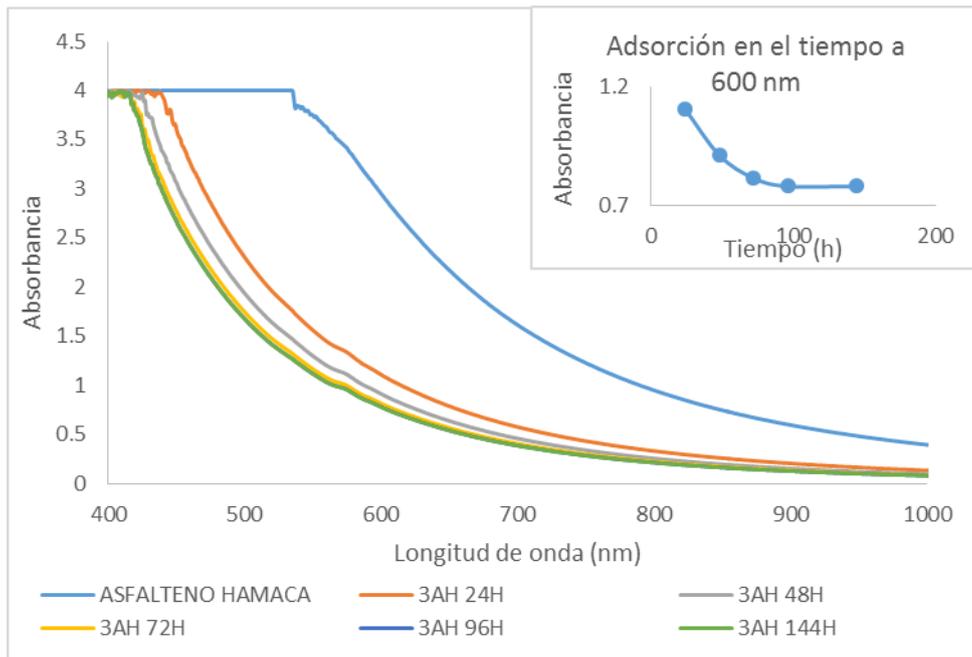


Figura 44. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub> + Q y cinética de adsorción durante 144 horas.

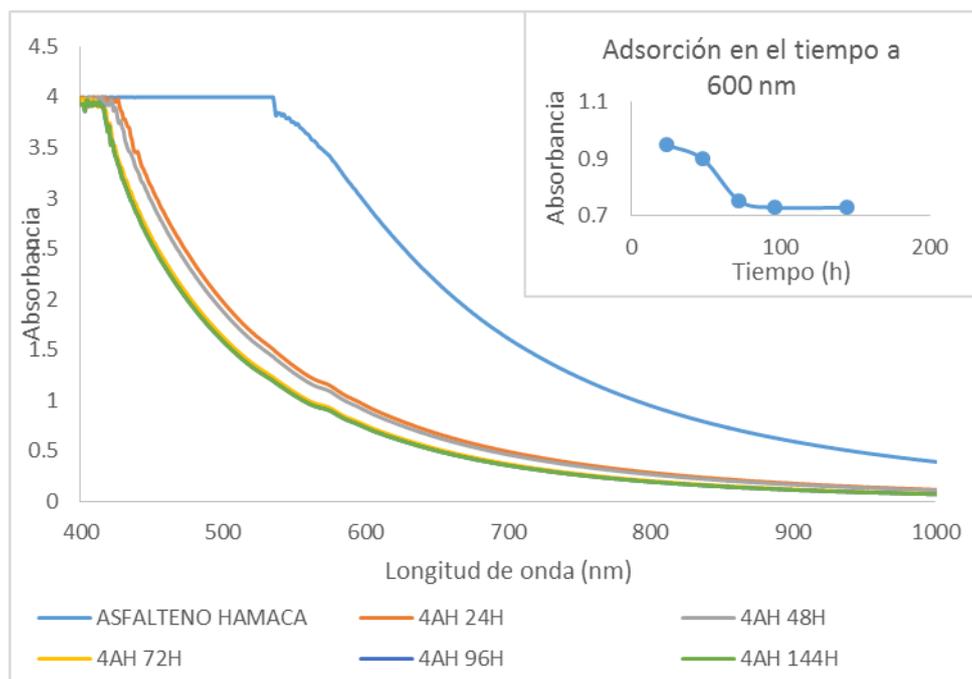


Figura 45. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub> + CMC y cinética de adsorción durante 144 horas.

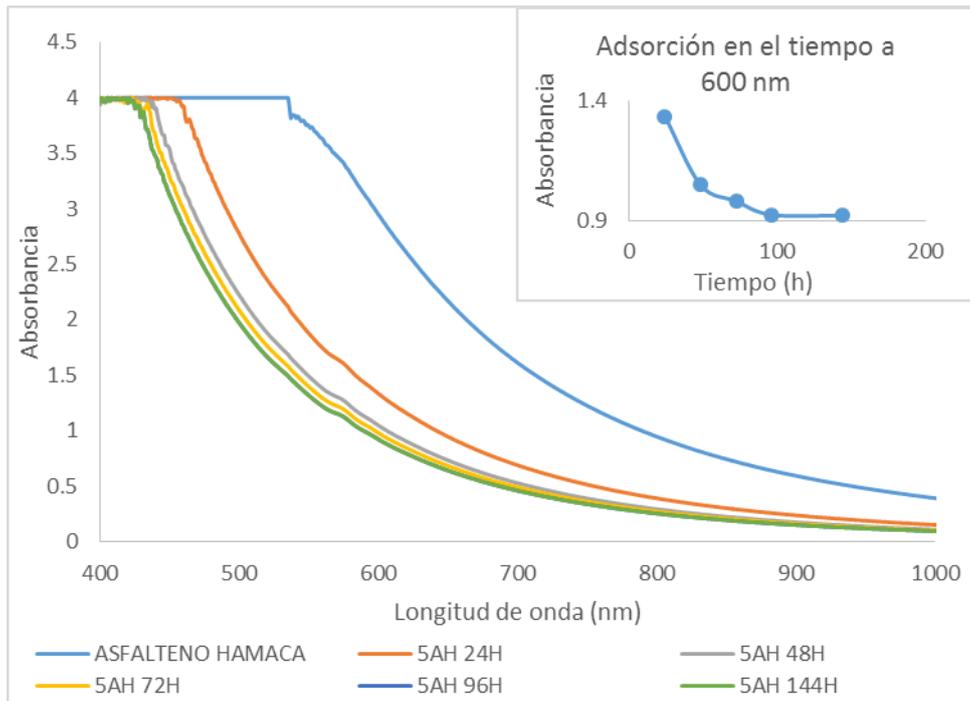


Figura 46. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe y cinética de adsorción durante 144 horas.

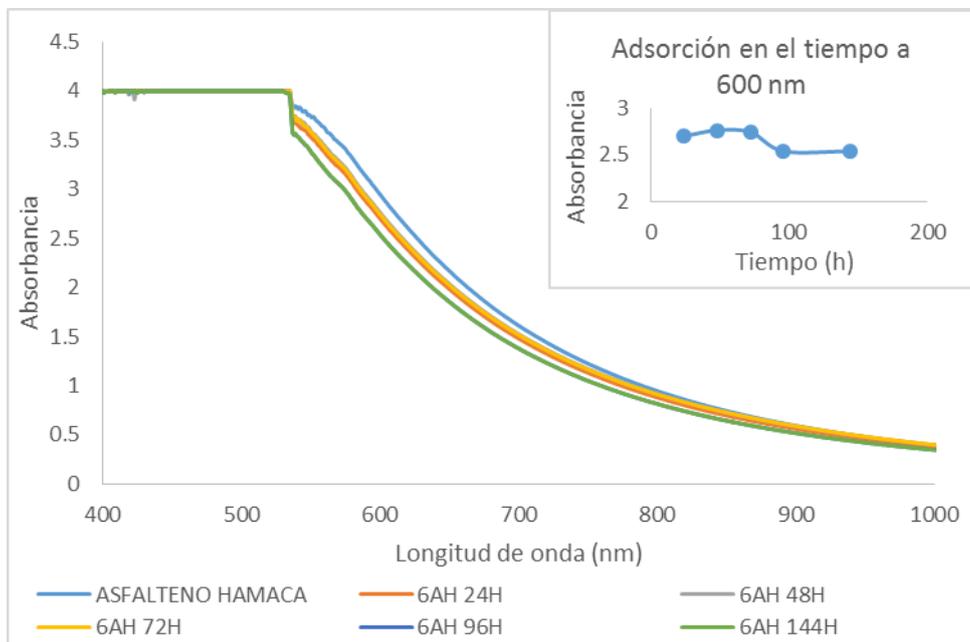


Figura 47. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe + PEG y cinética de adsorción durante 144 horas.

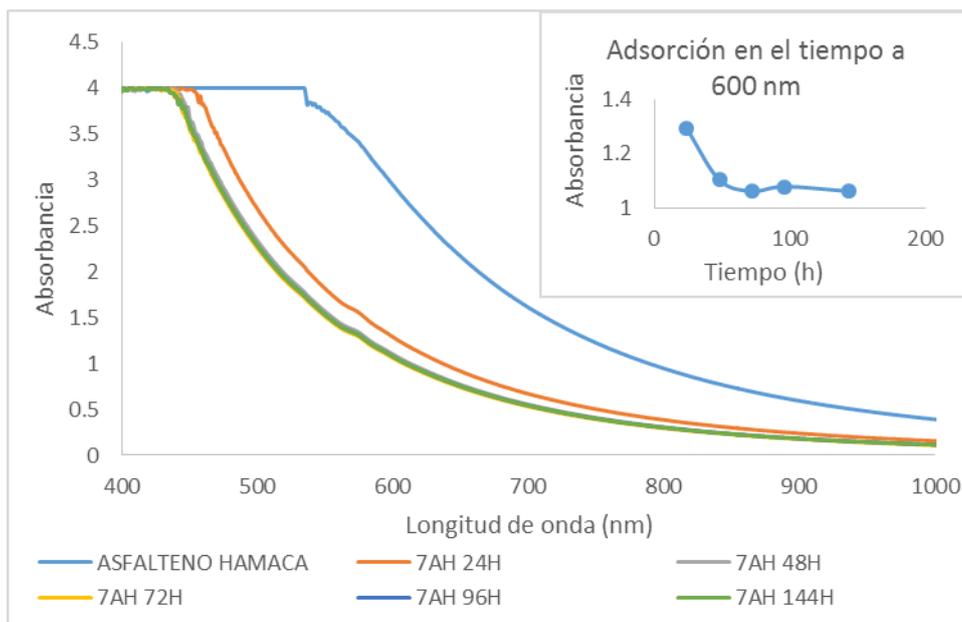


Figura 48. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe + Q y cinética de adsorción durante 144 horas.

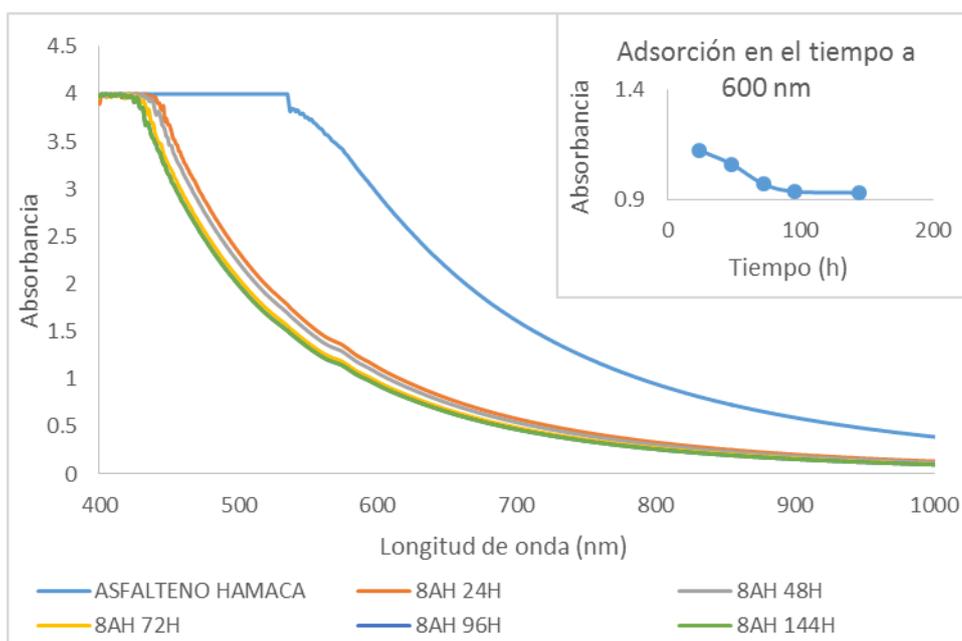


Figura 49. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe + CMC y cinética de adsorción durante 144 horas.

Como se observa en las figuras 42- 49, el solvente donde se dispersan los asfaltenos, juega un papel importante en la adsorción de estos en las NPs. El uso de tolueno lo demuestra, ya que el cambio de THF por tolueno, que resulta

ser un solvente menos eficiente que el THF, permite que los asfaltenos se adsorban en las NPs dispersas en la solución. Esta adsorción llega al equilibrio a las 96 horas como se observa. Los datos para los asfaltenos Zuata se muestran en el apéndice 12.

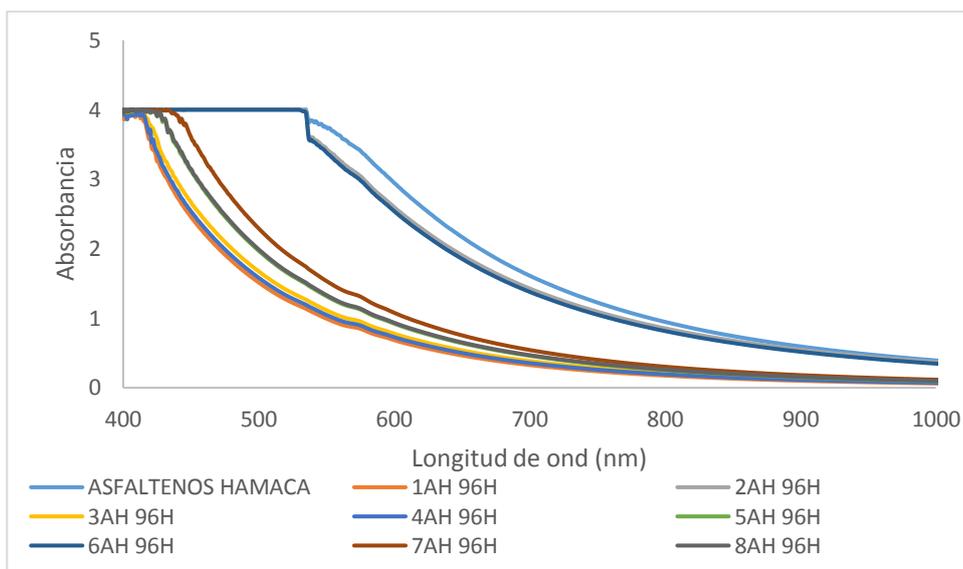


Figura 50. Comparación de los espectros de UV-Visible para asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en las diferentes NPs luego de llegar al equilibrio.

En la figura 50 se comparan los espectros de UV-Visible para las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno, adsorbidos en las diferentes NPs añadidas, luego de alcanzar el equilibrio a las 96 horas (la nomenclatura corresponde a la tabla 13). Como se muestra, las NPs 1, 4, 3 y 5, en ese orden, son aquellas que adsorben mayor cantidad de asfaltenos, es decir son los mejores adsorbentes. El uso de modificadores tiene como finalidad el aumento los centros activos de las NPs, que permiten en el caso de las NPs 4 y 3 una mayor adsorción de los asfaltenos de acuerdo con la estructura de estos modificadores, que se muestran a continuación.

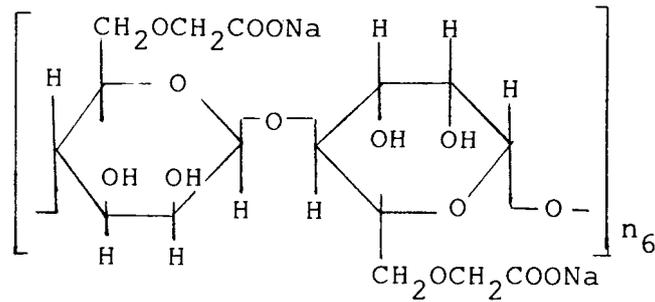


Figura 51. Estructura química de CMC.

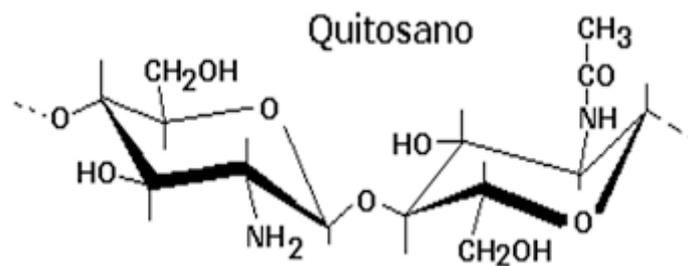


Figura 52. Estructura química del quitosano.

Al trabajar con dos tipos de asfaltenos y observar la similitud en los resultados se concluye que la naturaleza de los asfaltenos no influye en la adsorción de los mismos en las NPs estudiadas.

#### 3.4.3.1.2. Variación de la concentración de asfaltenos:

Posteriormente, con los resultados obtenidos se procedió a variar la concentración de los asfaltenos, en un rango de 2000 hasta 250 ppm; para esto, se utilizaron solo asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno y las NPs que resultaron ser las mejores adsorbentes (Tabla 14; 1: SiO<sub>2</sub>, 2: SiO<sub>2</sub>+Q y 3: SiO<sub>2</sub>+CMC), la cantidad de estas últimas se mantuvo constante para este estudio. Se midieron los espectros de UV-Visible cada 24 horas hasta llegar al equilibrio luego de 96 horas de contacto.

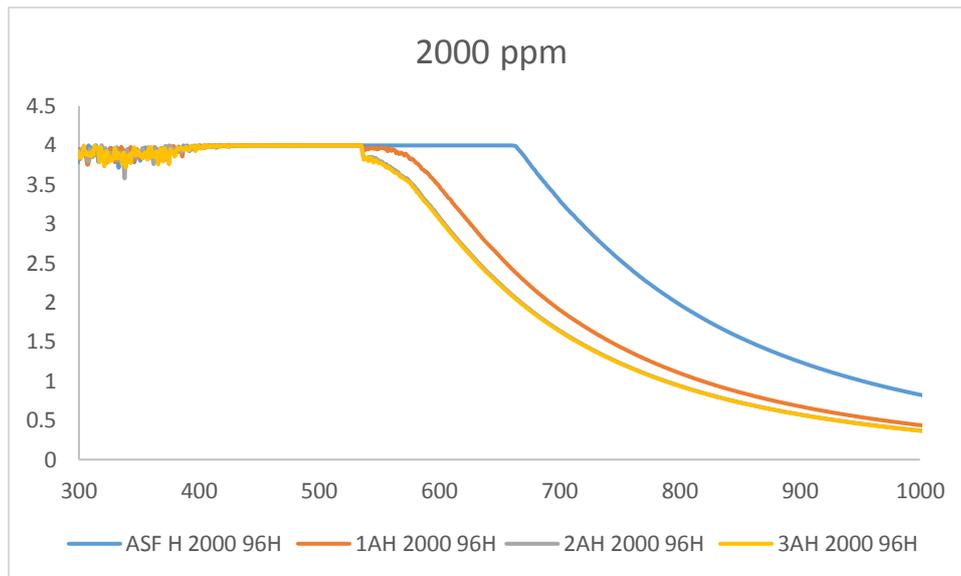


Figura 53. Espectro de UV-Visible de soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.

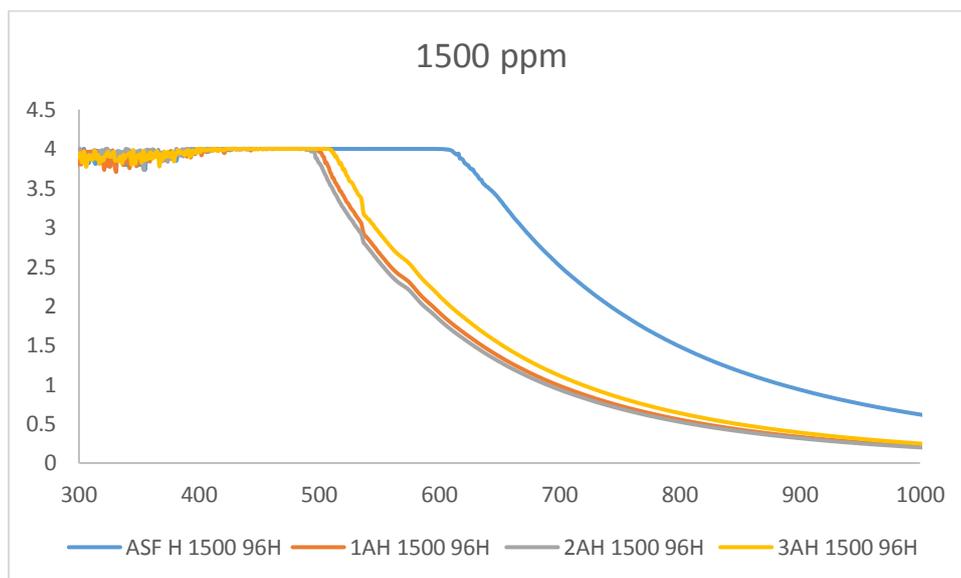


Figura 54. Espectro de UV-Visible de soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.

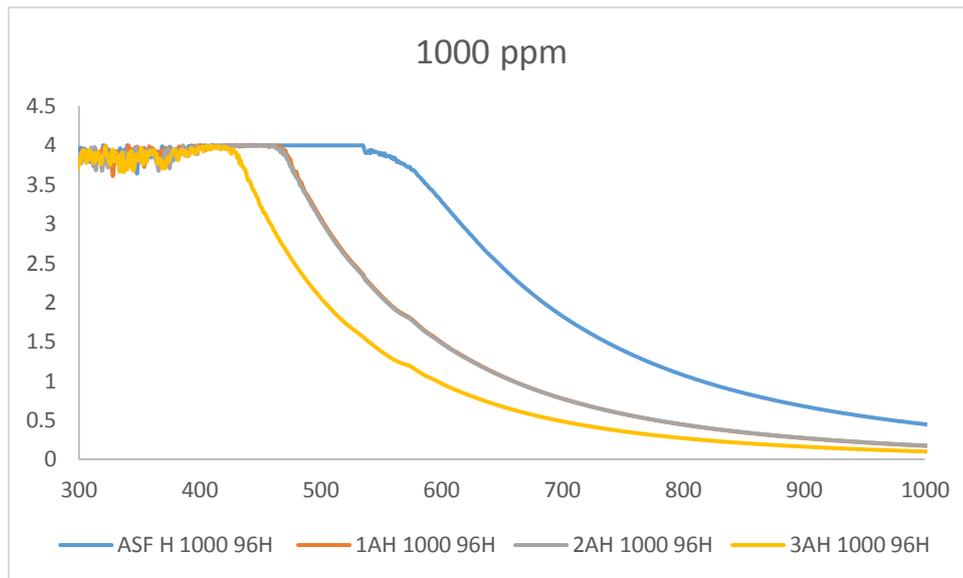


Figura 55. Espectro de UV-Visible de soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.

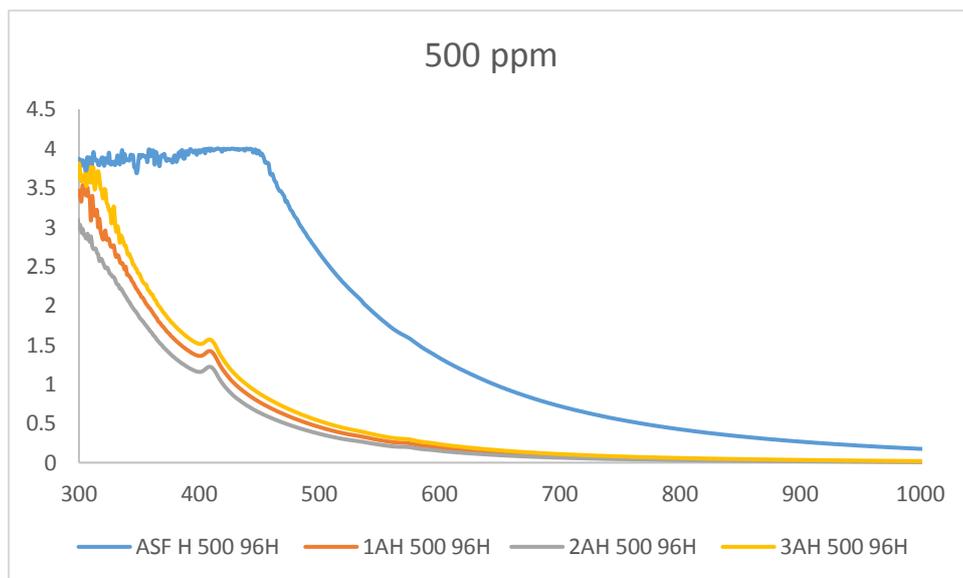


Figura 56. Espectro de UV-Visible de soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.

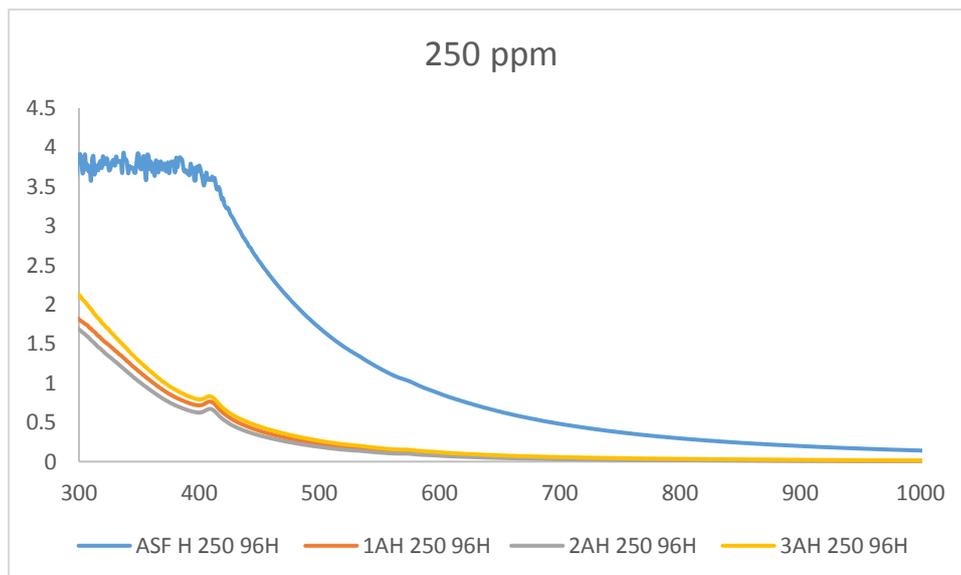


Figura 57. Espectro de UV-Visible de soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidos en NPs después de 96 horas de contacto.

Como se muestra en las figuras 53-57, hasta 2000 ppm se observa adsorción en las NPs seleccionadas, a medida que, la concentración disminuye esta adsorción aumenta, permitiendo observar espectros donde aparece la banda de Soret a partir de 500 ppm. Luego de 2000 ppm las NPs se saturan haciendo que no haya mayor adsorción de asfaltenos en ellas. A partir de los datos de adsorción se construye la isoterma de adsorción para este sistema a estas concentraciones.

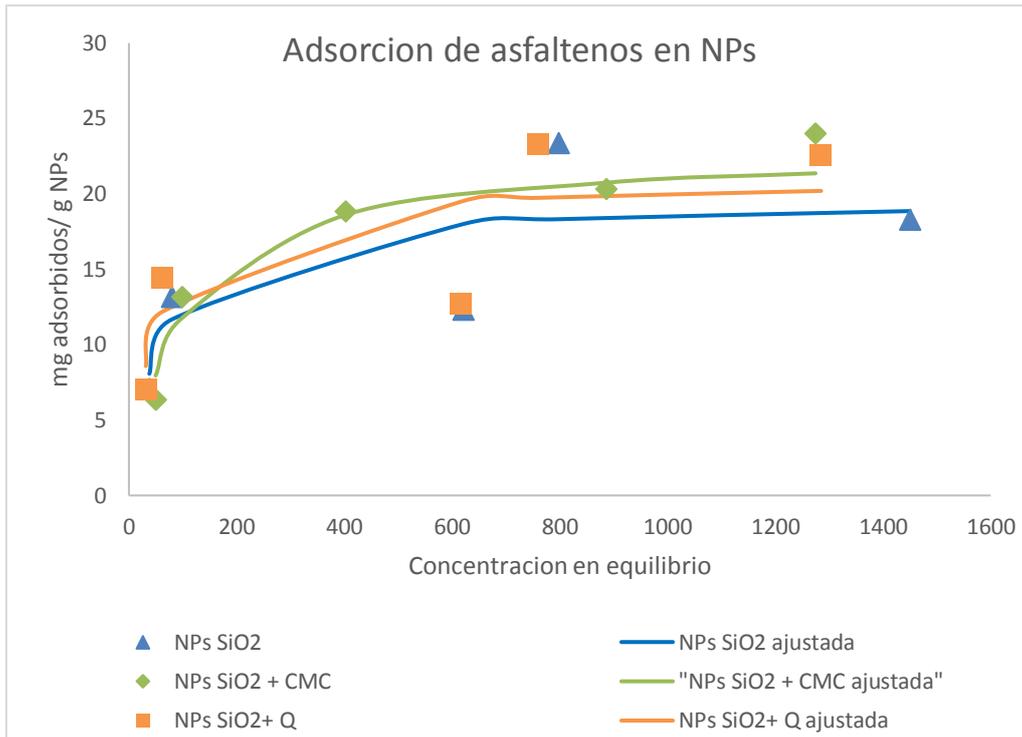


Figura 58. Isoterma de adsorción de asfaltenos.

La figura 58, muestra las curvas de adsorción, para el caso en que se tiene la mezcla de las NPs de 20 y 200 nm. Para determinar la adsorción máxima de asfaltenos y las constantes de equilibrio de las isotermas para cada tipo de NPs se realizó un ajuste tipo Langmuir ya que en todos los casos, se observaron isotermas de este tipo, lo que sugiere la cobertura de monocapa. Observaciones similares se han obtenido en estudios previos para la adsorción de los asfaltenos por parte de Nassar y colaboradores [54]. El modelo de Langmuir asume que la adsorción se produce sobre una superficie homogénea. Para una concentración gravimétrica, el modelo de Langmuir aproximada puede ser expresado por la siguiente expresión:

$$m_{ad} = m_{max} \frac{(k * C_{eq})}{(1 + k * C_{eq})}$$

Donde  $m_{ad}$  es la cantidad de asfaltenos adsorbido sobre las NPs (mg/g);  $m_{max}$  se define como la capacidad de saturación monocapa, que representa la cantidad máxima de asfaltenos por unidad de masa de NPs para la cobertura

monocapa completa (mg/g);  $k$  es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de unión (L/mg), y  $C_{eq}$  la concentración en el equilibrio de los asfaltenos en la solución (mg/L).

Tabla 16. Parámetros estimados por el modelo de Langmuir para las diferentes tipos de NPs.

NPs	K	mmax
SiO <sub>2</sub>	0.0185	19.56
SiO <sub>2</sub> +Q	0.0223	20.90
SiO <sub>2</sub> +CMC	0.0107	22.93

Como se observa en la tabla 16, los 3 tipos de NPs presenta un comportamiento similar en cuanto a la afinidad de las NPs con los asfaltenos y la cantidad de asfaltenos que pueden adsorber, sin embargo al llegar al equilibrio las NPs modificadas con CMC y Q son quienes adsorben mayor cantidad de asfaltenos.

Por otra parte, en este sistema se observa que la adsorción ocurre en 2 etapas, una etapa rápida, en donde se maneja la hipótesis, de que los asfaltenos se adsorben a las NPs de menor tamaño y una más lenta en donde ocurre la adsorción de asfaltenos en las NPs de mayor tamaño. Para comprobar esto, se realizó esta experiencia con soluciones de asfaltenos de 100, 250, 500 y 1000 ppm tomando solo las NPs de menor tamaño, con un promedio de alrededor de 60 nm, y se construyeron las isothermas de adsorción al llegar al equilibrio.

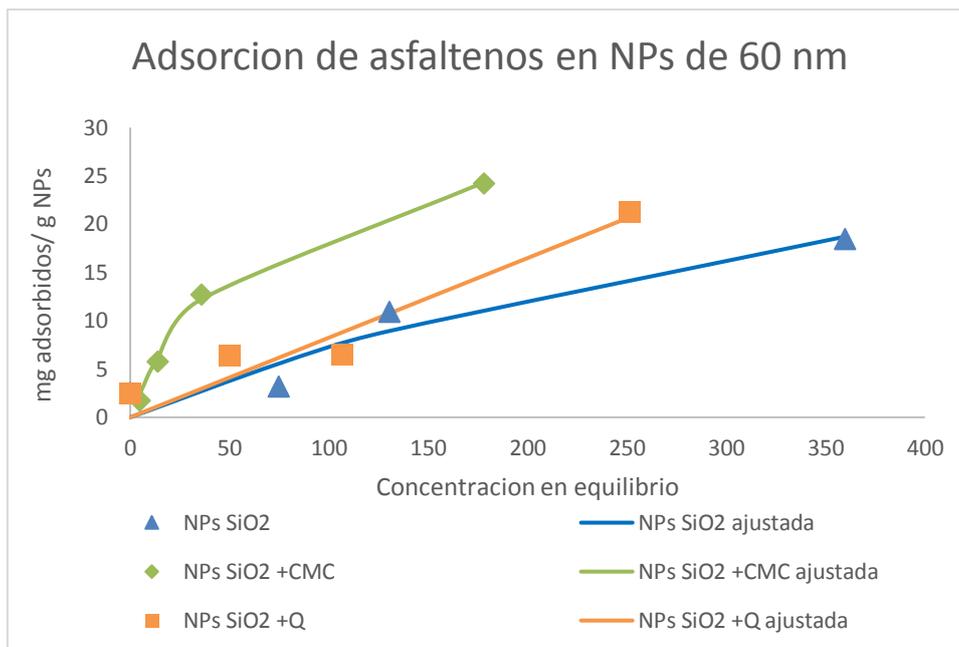


Figura 59. Isotherma de adsorción de asfaltenos para un sistema con NPs de 60 nm.

De igual manera, al observar un comportamiento tipo Langmuir (figura 59) para este sistema, se realizó el ajuste de las curvas, con la ecuación descrita anteriormente y se calcularon los parámetros para este sistema como se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. Parámetros estimados por el modelo de Langmuir para las diferentes tipos de NPs de 60 nm.

NPs	K	mmax
SiO <sub>2</sub>	0.0017	49.43
SiO <sub>2</sub> +Q	1.85322E-06	44511.94
SiO <sub>2</sub> +CMC	0.0169	32.42

En este sistema se logra diferenciar la influencia de los estabilizantes en este proceso. Como se observa en la tabla 17, el valor de las constantes varía considerablemente para las diferentes NPs y al ser K la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de unión, se

puede corroborar que la modificación de las NPs es efectiva y que las NPs modificadas con CMC poseen mayor afinidad para adsorber a los asfaltenos en solución, ya que estamos obteniendo ordenes de magnitudes 10 veces mayores con respecto a las NPs sin modificación. En el caso de las Nps modificadas con Q la curva no se ajustó a modelo planteado, arrojando datos de K y mmax erróneo. Esta experiencia comprueba la hipótesis planteada, anteriormente, ya que el proceso de adsorción con las NPs de menor tamaño sucede en menos tiempo.

Cabe destacar en ambos sistemas (con NPs pequeñas y con la mezcla de NPS pequeñas y grandes) ocurren 2 procesos, uno de adsorción por parte de los asfaltenos en las NPs y otro de agregación de los asfaltenos a posteriori, ambos son importantes en este estudio.

La figura 60, muestra la imagen de MET para los asfaltenos adsorbidos en las NPs. Como se observa en esta imagen, existen NPs de principalmente 2 tamaños, y se puede apreciar que la adsorción de los asfaltenos en estos 2 tipos de NPs es diferente.

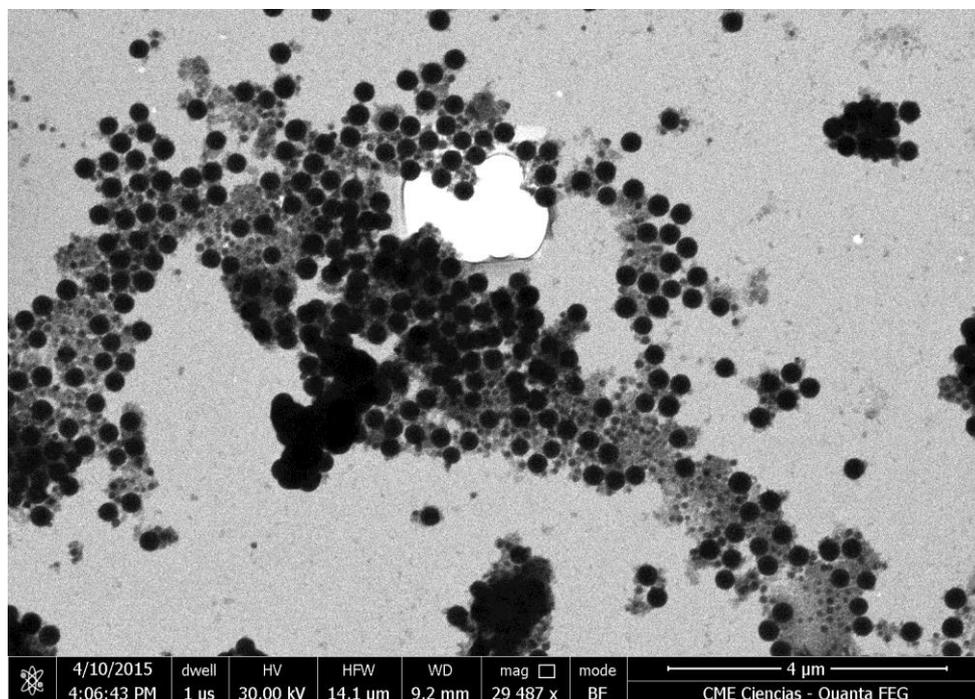


Figura 60. Imagen de MET para asfaltenos adsorbidos en NPs.

### 3.4.3.1.3. Adsorción de crudo en Nps:

Por último, se utilizó crudo en vez de asfaltenos para evaluar el comportamiento de estos frente a la adición de NPs. Para este estudio, de igual manera se utilizaron las NPs que resultaron ser las mejores adsorbentes como se muestra en la tabla 15. Se midieron los espectros de UV-Visible luego de 96 horas de contacto, para el crudo Hamaca y Zuata. Como se demostró anteriormente a partir de 500 ppm de asfaltenos, la adsorción promueve la formación de monómeros de asfaltenos, dejando en solución principalmente moléculas de mediano y bajo peso molecular. En base a esto se prepararon soluciones de 5000 ppm de crudo para realizar este análisis.

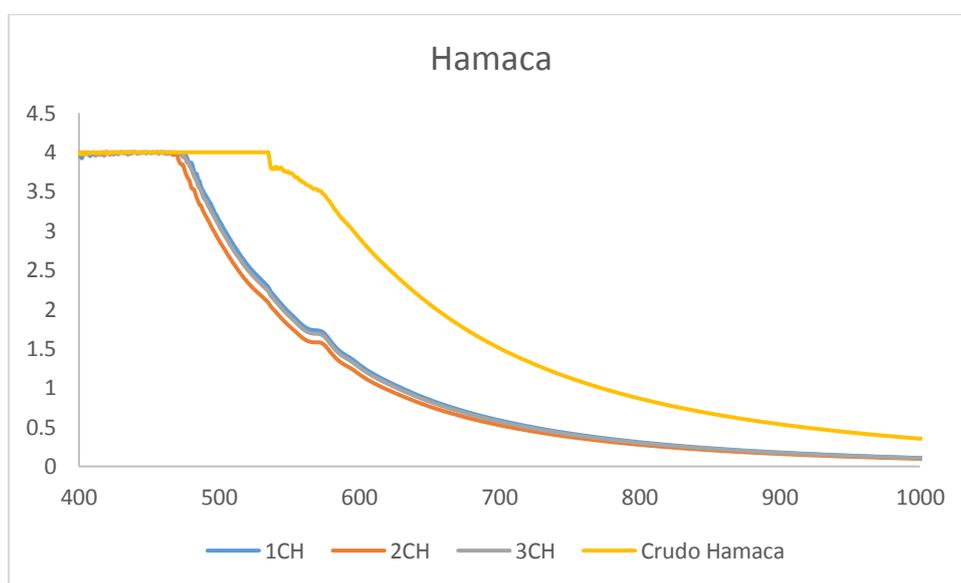


Figura 61. Espectro de UV-Visible de soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca disperso en tolueno y adsorbido en NPs después de 96 horas de contacto.

Como se muestra en la figura 61, el crudo al igual que los asfaltenos presenta una adsorción considerable, permitiendo limpiar el espectro para comenzar a observar la aparición de la banda de Soret. Este resultado es importante ya que demuestra que el uso de NPs permite dejar en solución moléculas más pequeñas, en las cuales están incluidas las porfirinas, objeto de estudio en este trabajo. En el apéndice 14 se muestra el espectro para el crudo Zuata.

### 3.4.3.2. GPC-ICP-MS:

#### 3.4.3.2.1. Efecto del solvente:

Luego de 144 horas de contacto entre las soluciones de asfaltenos y las NPs, se tomó una alícuota del sobrenadante de cada una de las muestras de asfaltenos en THF y se determinó el cromatograma *GPC-ICP-MS* con detección de S y V para estas soluciones.

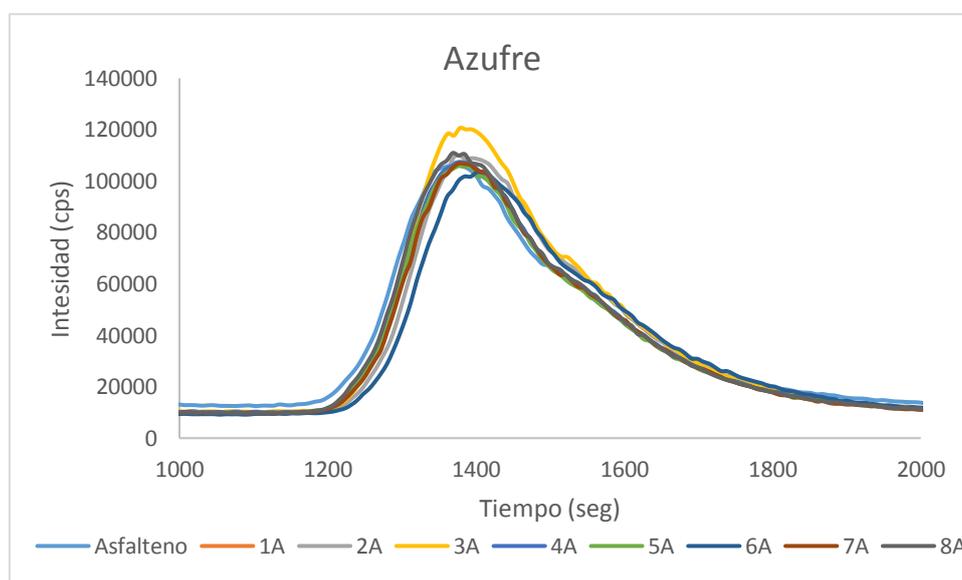


Figura 62. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en THF con las diferentes NPs.

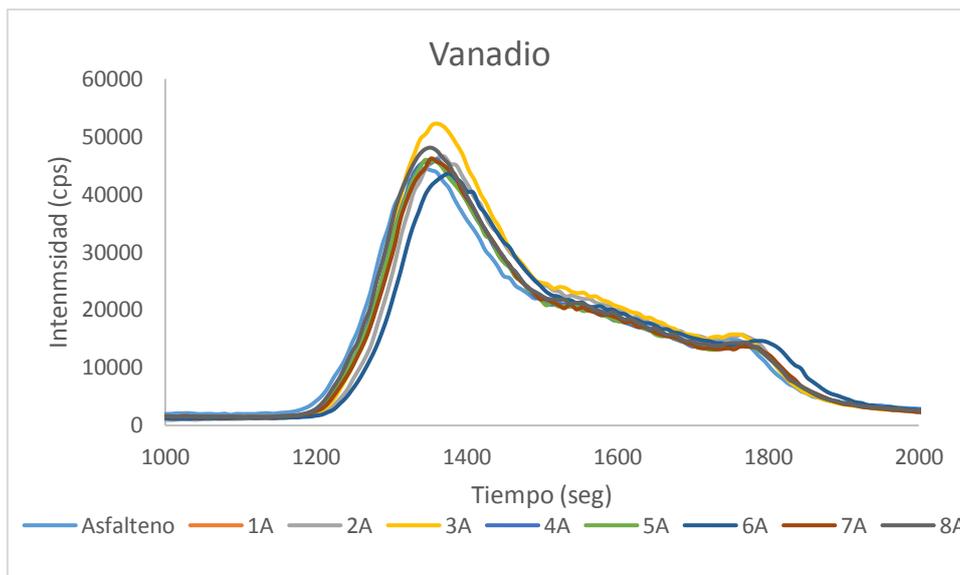


Figura 63. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en THF con las diferentes NPs.

Como se aprecia en las figura 62 y 63, los resultados son consistentes con los obtenidos en el UV-Visible (figura 39), donde no se aprecia adsorción de los asfaltenos y, en este caso, adsorción de moléculas que contengan S y/o V, en las diferentes NPs preparadas, cuando los asfaltenos están dispersos en THF, este resultado es similar para los asfaltenos Zuata (apéndice 11). Este resultado se explica de acuerdo a la polaridad del solvente, además de su excelencia al dispersar los asfaltenos evitando su agregación en poco tiempo, haciendo de esta manera que los asfaltenos se dispersen tan bien que no favorece su adsorción en las NPs estudiadas.

De igual manera se determinaron los cromatogramas de *GPC-ICP-MS* con detección de S y V para las soluciones de asfaltenos dispersas en tolueno, tomando el sobrenadante de cada solución, luego de 144 horas de contacto. Estos se evaporaron a sequedad con argón y se re-disolvieron en THF para mantener las condiciones de uso del equipo.

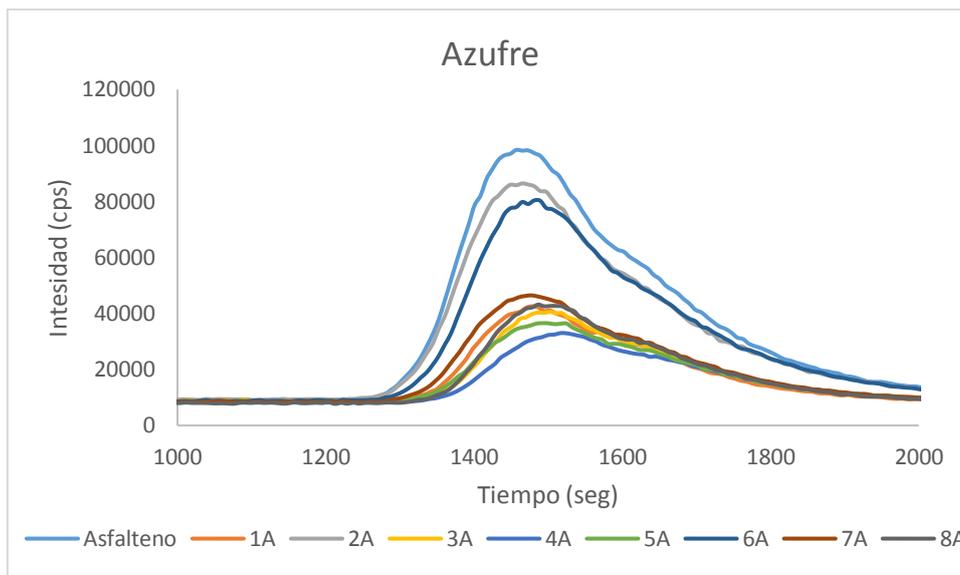


Figura 64. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno con las diferentes NPs.

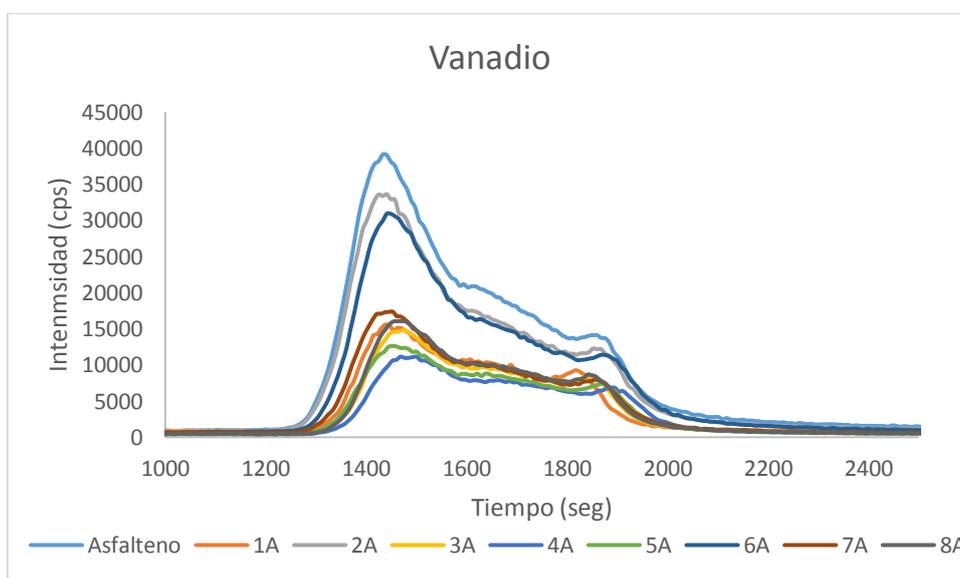


Figura 65. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno con las diferentes NPs.

Como se observa en las figuras 64 y 65, los resultados se corresponden con los datos de UV-Visible, en donde los asfaltenos se adsorben en las NPs, en este caso de acuerdo a la detección, moléculas que contienen S y/o V son

adsorbidas cuando el solvente es tolueno. A partir de estos datos, haciendo uso del área bajo la curva de los cromatogramas se determinó el porcentaje de adsorción como se muestra en las tablas 18 y 19. Los datos para los asfaltenos Zuata se muestran en el apéndice 13.

Tabla 18. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área S	Solución	% Adsorción	HMW	MMW	LMW	COLA
Asfaltenos	392917.9	100	0	76.00%	20.01%	3.99%	0.00%
1A	136508.4	34.74	65.3	73.28%	23.72%	3.00%	0.00%
2A	314867.2	80.14	19.9	78.24%	19.04%	2.72%	0.00%
3A	106865.2	27.20	72.8	75.09%	24.04%	0.87%	0.00%
4A	79251.6	20.17	79.8	69.81%	28.78%	1.41%	0.00%
5A	98230.2	25.00	75.0	62.23%	37.73%	0.04%	0.00%
6A	312483.3	79.53	20.5	73.05%	21.87%	5.09%	0.00%
7A	121405.5	30.89	69.1	81.06%	18.92%	0.01%	0.00%
8A	102892.3	26.19	73.8	76.56%	23.32%	0.13%	0.00%

Tabla 19. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área V	Solución	% Adsorción	HMW	MMW	LMW	COLA
Asfaltenos	185600.0	100	0	65.61%	22.22%	12.17%	0.00%
1A	77808.2	41.92	58.1	57.65%	28.70%	13.65%	0.00%
2A	165488.8	89.16	10.8	65.55%	21.46%	12.95%	0.04%
3A	75673.1	40.77	59.2	55.59%	28.10%	16.31%	0.00%
4A	63634.2	34.28	65.7	49.16%	28.49%	22.32%	0.04%
5A	66339.9	35.74	64.3	48.35%	37.31%	14.34%	0.00%
6A	147129.5	79.27	20.7	63.70%	22.40%	13.91%	0.00%
7A	79743.7	42.96	57.0	62.51%	25.15%	12.34%	0.00%
8A	74126.9	39.94	60.1	56.22%	28.04%	15.74%	0.00%

Como se muestra en la tabla 18, el caso de las moléculas que contienen S, todas las NPs preparadas, excepto las NPs modificadas con PEG, adsorben alrededor de 70%, con igual proporción de moléculas de alto (HMW), mediano (MMW) y bajo (LMW) peso molecular, ya que la relación de estas 3 se mantiene

luego de la adsorción. Por otra parte, en el caso de las moléculas que contienen V (tabla 19), se observa que las NPs 4, 5, 8, 3 y 1 adsorben alrededor de 60% del total de moléculas que contienen V y, en este sentido se observa que específicamente las moléculas de alto peso molecular se adsorben aproximadamente 10% más. Como se muestra la relación entre alto, mediano y bajo peso molecular varía después de la adsorción, lo que muestra la selectividad de las NPs en adsorber principalmente las moléculas de alto peso molecular.

#### 3.4.3.2.2. Variación de la concentración de asfaltenos:

Al variar la concentración de asfaltenos y mantener constante la cantidad de NPs se realizó el estudio con *GPC-ICP-MS* de estas soluciones, luego de 114 horas de contacto. Se tomó una alícuota de cada una de estas soluciones, se evaporó el solvente, se re-disolvieron en THF y se determinaron los cromatogramas de *GPC-ICP-MS* con detección de S y V.

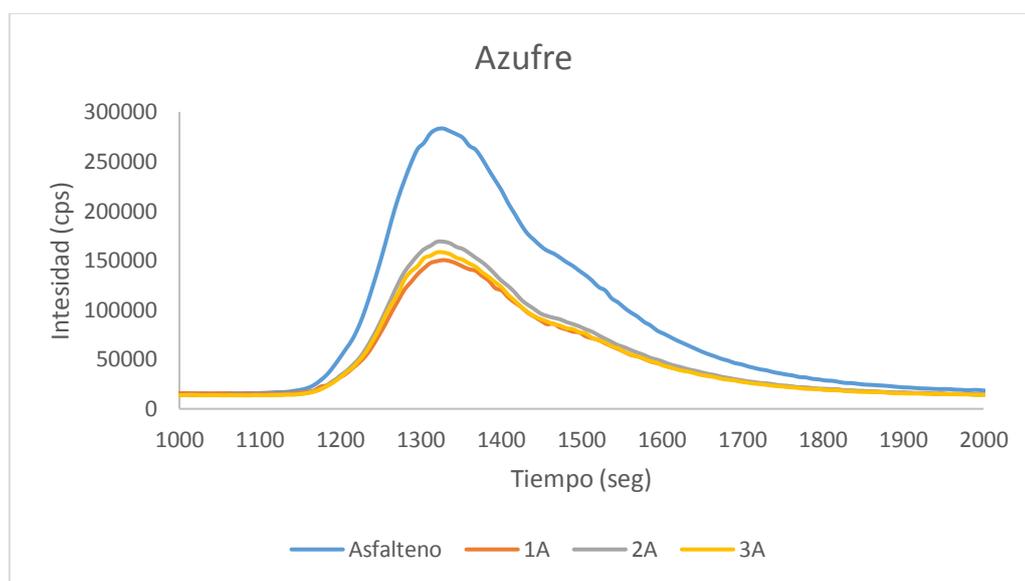


Figura 66. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto.

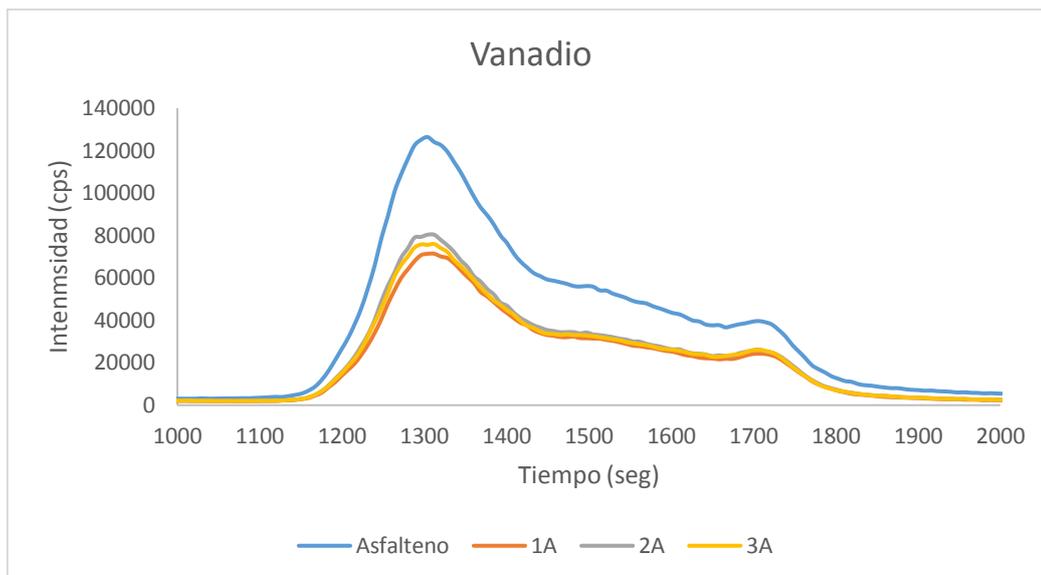


Figura 67. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto.

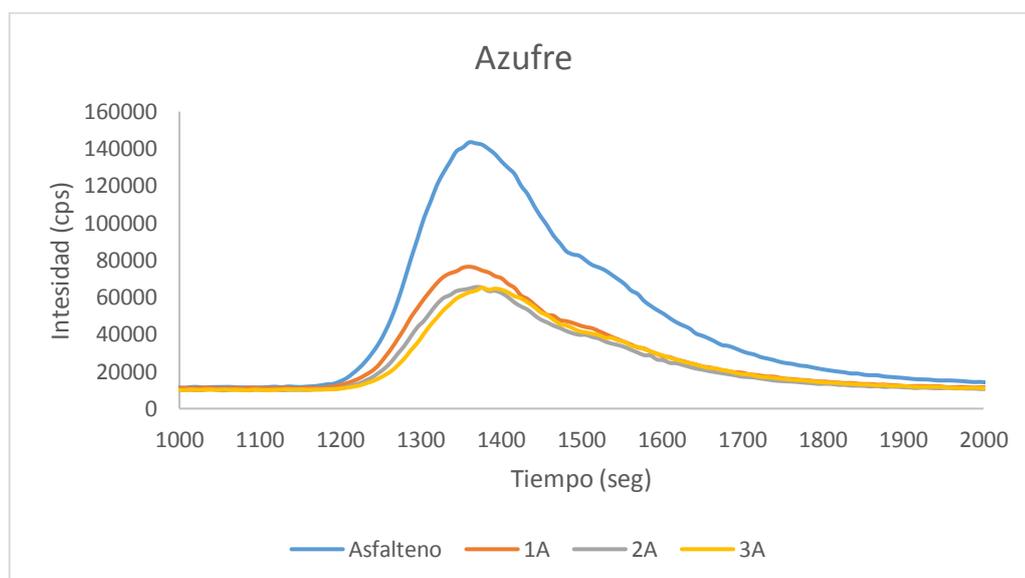


Figura 68. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto

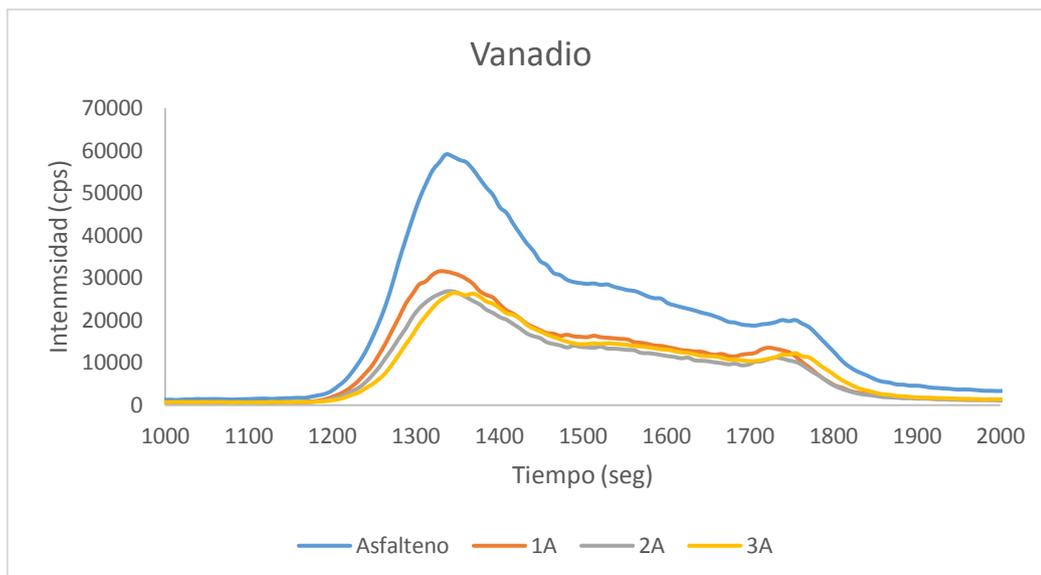


Figura 69. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto

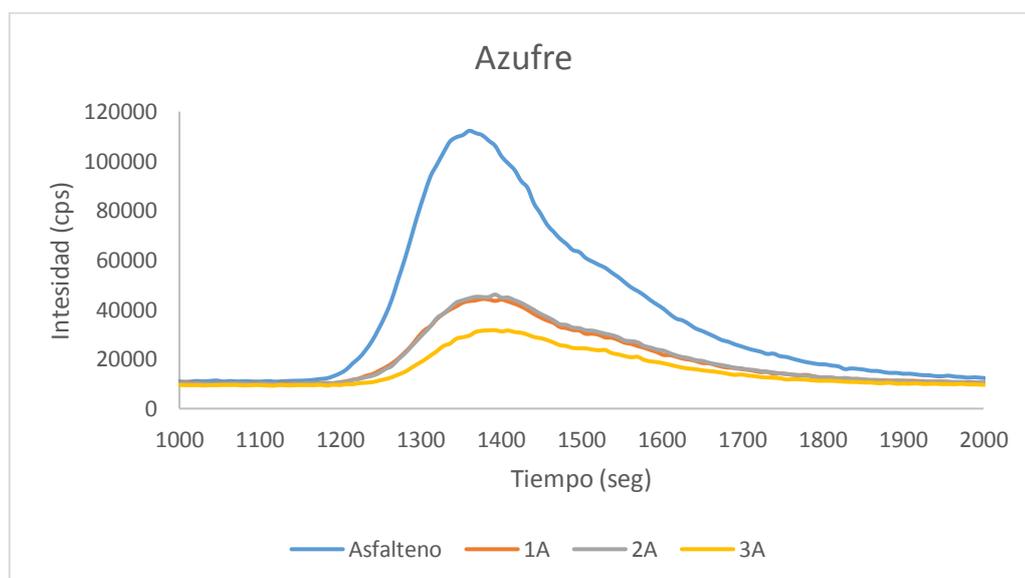


Figura 70. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto.

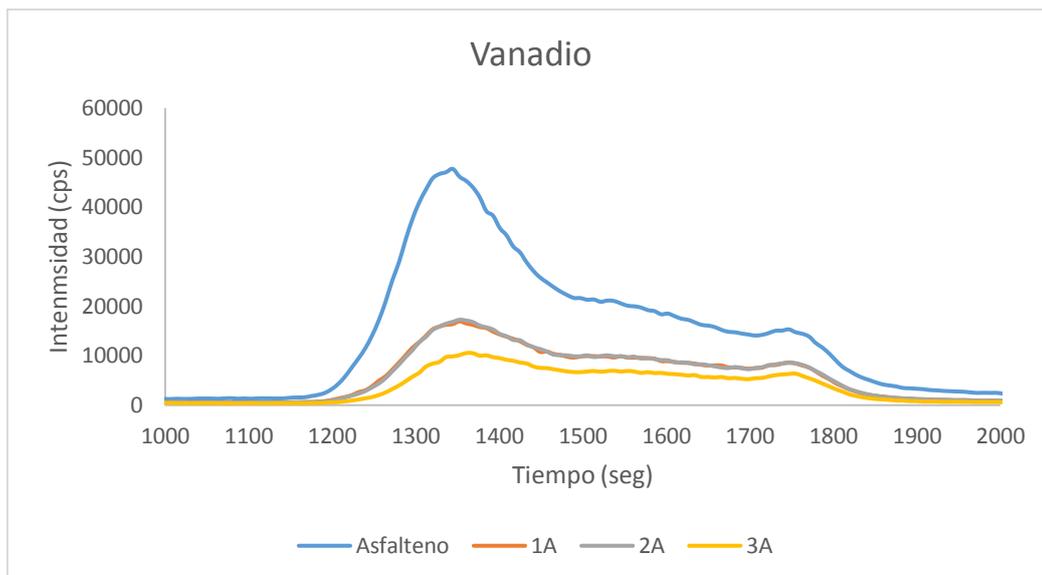


Figura 71. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto

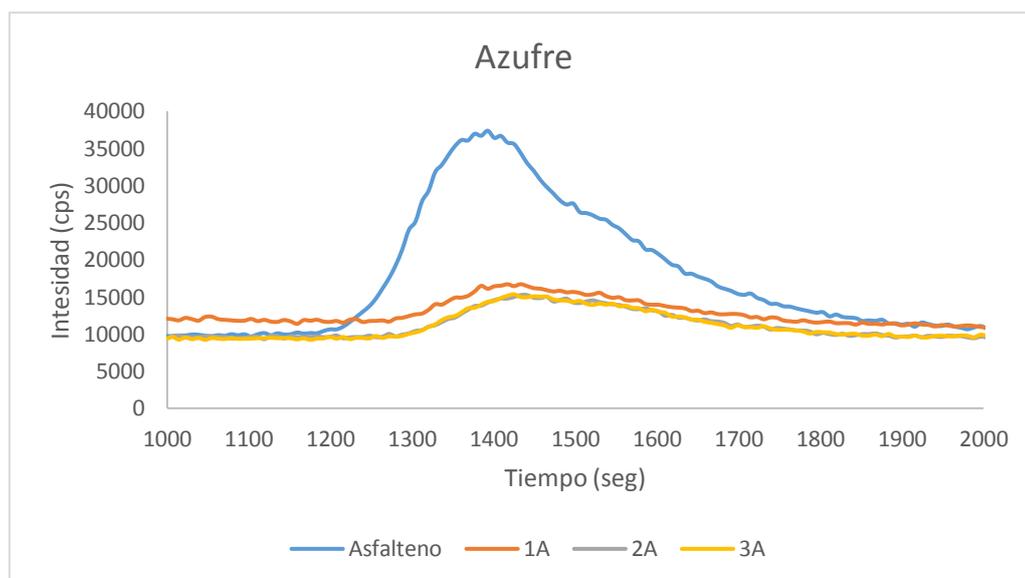


Figura 72. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto

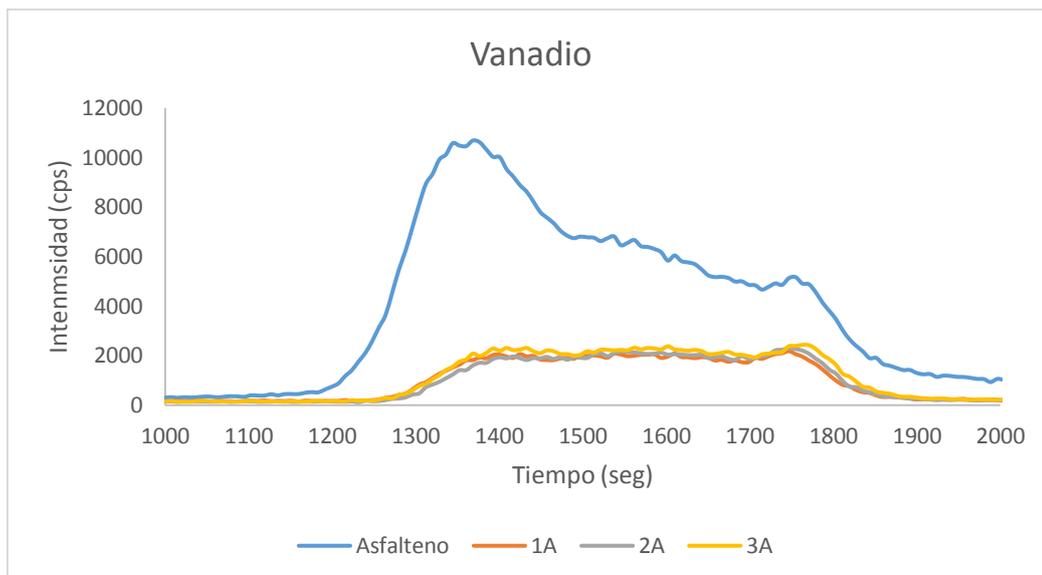


Figura 73. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto

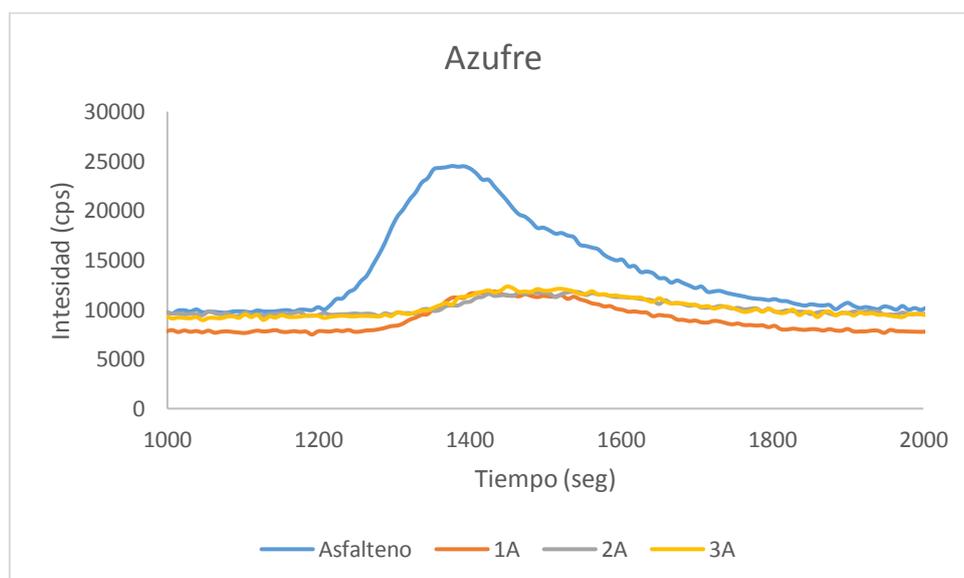


Figura 74. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto.

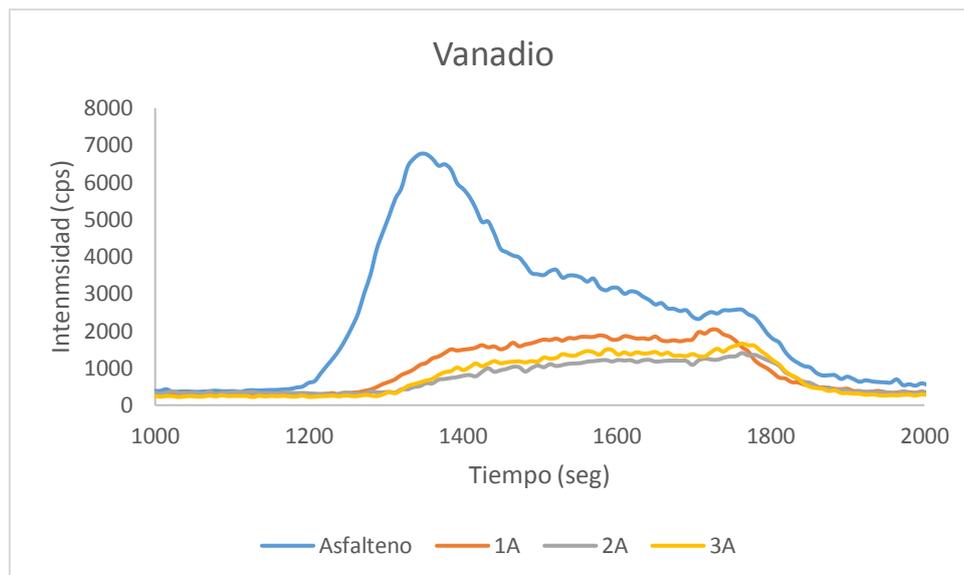


Figura 75. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca dispersos en tolueno adsorbidas en las NPs después de 144 horas de contacto

Como se muestra en las figuras 66-69 las soluciones de 2000 y 1500 ppm mantienen su perfil cromatografico luego de la adsorción en las diferentes NPs. Como se muestra las moléculas de asfaltenos que contienen S y V de alto, mediano y bajo peso molecular se adsorben en igual proporción (tablas 20-23), manteniendo así el mismo perfil cromatografico.

Tabla 20. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
Asfaltenos	1044224.50	100	0	81.49%	16.52%	2.00%	0.00%
1AH	521668.39	49.96	50.04	81.77%	16.54%	1.69%	0.00%
2AH	589793.72	56.48	43.52	82.10%	16.28%	1.62%	0.00%
3AH	548059.13	52.48	47.52	82.38%	16.04%	1.58%	0.00%

Tabla 21. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 2000 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
Asfaltenos	515008.81	100	0	71.39%	20.57%	8.04%	0.00%
1AH	295055.39	57.29	42.71	70.19%	20.93%	8.87%	0.00%
2AH	322382.41	62.60	37.40	71.21%	20.28%	8.50%	0.00%
3AH	310120.77	60.22	39.78	70.58%	20.66%	8.76%	0.00%

Tabla 22. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
Asfaltenos	511573.26	100	0.00	74.18%	21.99%	3.83%	0.00%
1AH	250018.71	48.87	51.13	76.33%	20.68%	2.99%	0.00%
2AH	212011.18	41.44	58.56	75.13%	21.90%	2.97%	0.00%
3AH	214394.35	41.91	58.09	71.16%	24.59%	4.24%	0.00%

Tabla 23. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 1500 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
Asfaltenos	250202.89	100	0.00	63.82%	23.65%	12.53%	0.00%
1AH	139845.38	55.89	44.11	62.54%	24.63%	12.83%	0.00%
2AH	117333.51	46.90	53.10	62.13%	24.66%	13.22%	0.00%
3AH	122317.84	48.89	51.11	57.87%	26.26%	15.88%	0.00%

Posteriormente a partir de 1000 ppm la distribución de tamaño comienza a cambiar, disminuyendo principalmente la zona de moléculas que contienen S y V de alto peso molecular como se muestra en las tablas 24-25.

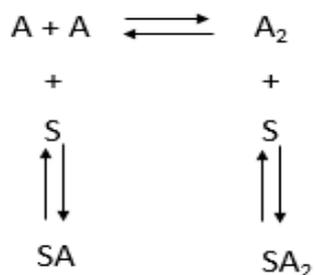
Tabla 24. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
Asfaltenos	394460.66	100	0.00	75.34%	21.02%	3.64%	0.00%
1AH	140756.33	35.68	64.32	70.79%	24.90%	4.31%	0.00%
2AH	147909.49	37.50	62.50	69.61%	25.80%	4.59%	0.00%
3AH	91697.04	23.25	76.75	66.98%	28.05%	4.97%	0.00%

Tabla 25. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 1000 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
Asfaltenos	195961.24	100	0.0	65.63%	22.44%	11.93%	0.00%
1AH	81502.68	41.59	58.41	56.39%	27.17%	16.44%	0.00%
2AH	81692.36	41.69	58.31	56.30%	27.11%	16.59%	0.00%
3AH	53205.01	27.15	72.85	51.79%	29.58%	18.63%	0.00%

Cuando la concentración de los asfaltenos es de 500 y 250 ppm el cambio en el perfil cromatografico es más notable, ya que como se muestra en las figuras 73 y 75, para el perfil de moléculas de V que es trimodal, la zona de alto peso molecular disminuye notablemente luego de la adsorción en las NPs, lo que permite asumir, que ocurren dos procesos de adsorción, al encontrarse los monómeros de los asfaltenos en equilibrio con los agregados las NPs en un primer proceso, y con mayor efecto, adsorben a los monómeros principalmente, haciendo que queden poco de ellos en solución y mayor cantidad de agregados haciendo que el equilibrio se desplace hacia la formación de monomeros, disminuyendo la cantidad de agregados y dejando a las moléculas de menor tamaño en solución en mayor proporción. Sin embargo en paralelo ocurre adsorción de agregados de igual manera a las NPS pero este proceso es menos importante. El equilibrio que se plantea se muestra a continuación:



Donde A es el monómero de asfalteno, A<sub>2</sub> el agregado de asfalteno, S la superficie, en este caso las NPs.

Esta modificación en el equilibrio se corresponde a la observación de la banda de Soret en los espectros de UV-Visible (figuras 49-50), ya que las moléculas de porfirinas, como se discutió en el capítulo 1 se encuentran en la región de bajo peso molecular.

En las tablas 26-29 se muestra cómo cambian porcentualmente el perfil cromatografico.

Tabla 26. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
Asfaltenos	114951.55	100	0.00	67.79%	26.05%	6.14%	0.02%
1AH	33016.40	28.72	71.28	67.89%	25.85%	6.26%	0.01%
2AH	24888.27	21.65	78.35	51.36%	39.34%	9.20%	0.11%
3AH	25087.53	21.82	78.18	52.09%	38.68%	9.07%	0.16%

Tabla 27. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 500 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
Asfaltenos	53386.07	100	0.00	55.93%	27.40%	16.65%	0.02%
1AH	13009.03	24.37	75.63	36.91%	37.19%	25.89%	0.00%
2AH	13215.93	24.76	75.24	32.58%	38.57%	28.85%	0.00%
3AH	15050.62	28.19	71.81	34.74%	36.75%	28.51%	0.00%

Tabla 28. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	COLA
Asfaltenos	59263.33	100	0	71.97%	23.72%	4.31%	0.00%
1AH	18395.63	31.04	68.96	52.74%	37.88%	9.02%	0.35%
2AH	11270.37	19.02	80.98	39.25%	44.45%	14.06%	2.24%
3AH	12849.04	21.68	78.32	41.67%	43.69%	13.29%	1.35%

Tabla 29. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 250 ppm de asfaltenos Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	COLA
Asfaltenos	29195.66	100	0	61.49%	24.60%	13.91%	0.00%
1AH	10196.14	34.92	65.08	31.69%	40.48%	27.83%	0.00%
2AH	5876.83	20.13	79.87	21.62%	39.64%	38.74%	0.00%
3AH	7807.52	26.74	73.26	24.34%	39.83%	35.83%	0.00%

### 3.4.3.2.3. Adsorción de crudo en Nps:

De igual maneras, se determinó el cromatograma de *GPC-ICP-MS* para el sobrenadante de la solución de crudo, luego de 144 horas de contacto.

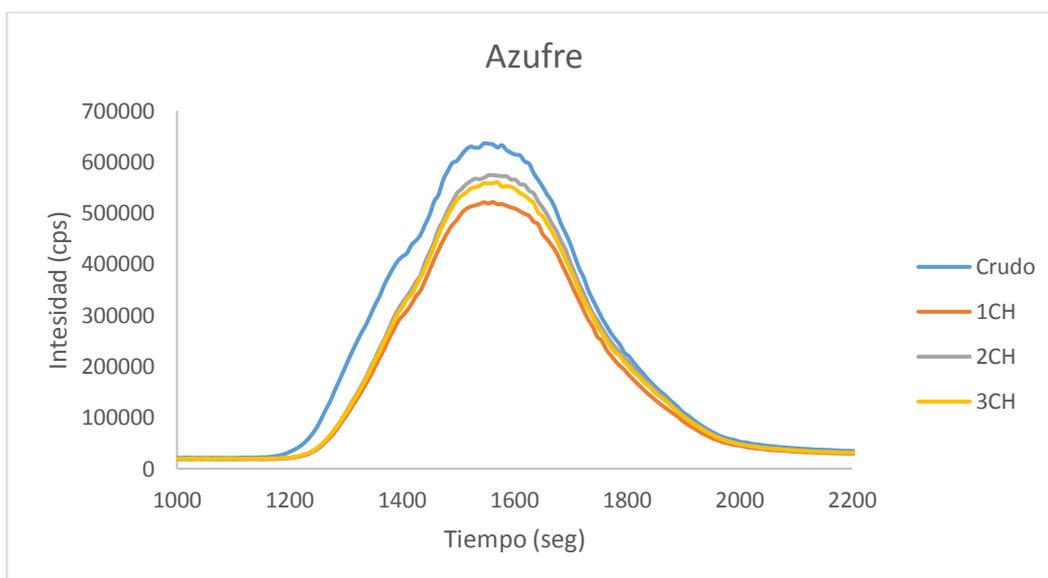


Figura 76. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca disperso en tolueno, adsorbido en las NPs después de 144 horas de contacto.

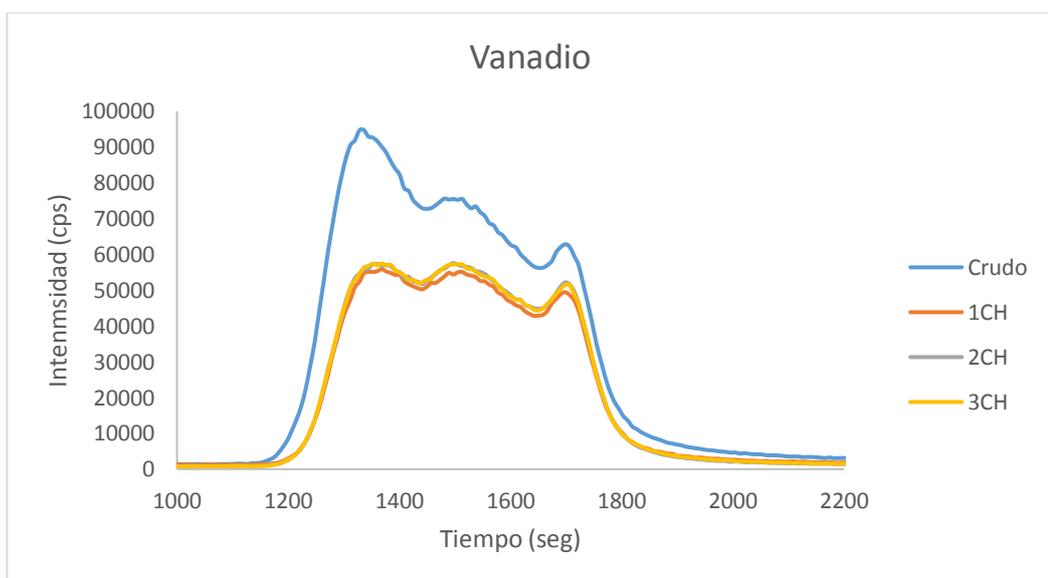


Figura 77. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca disperso en tolueno, adsorbido en las NPs después de 144 horas de contacto.

Como se muestra en las figuras 76 y 77, para el caso de moléculas con S, la solución de crudo presenta una adsorción de aproximadamente del 15% y esta resulta ser muy uniforme, de acuerdo con la distribución de tamaño (tabla 30). Por otra parte, cuando se observa el cromatograma con detección de V, la adsorción de las moléculas en las NPs representa el 30% y la distribución de tamaño varía, haciendo que el perfil cromatografico cambie, disminuyendo la zona de alto peso molecular (tabla 31).

Tabla 30. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
crudo	3495911.31	100	0	19.85%	59.48%	20.49%	0.19%
1CH	2726802.27	78.00	22.00	15.13%	62.39%	22.24%	0.24%
2CH	3022048.96	86.45	13.55	14.81%	62.15%	22.74%	0.30%
3CH	2923660.53	83.63	16.37	14.93%	62.26%	22.51%	0.30%

Tabla 31. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de 5000 ppm de crudo Hamaca con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	Cola
crudo	540351.11	100	0	42.95%	43.71%	13.35%	0.00%
1CH	359410.50	66.514	33.49	35.43%	49.07%	15.50%	0.00%
2CH	375945.79	69.574	30.43	35.27%	49.14%	15.59%	0.00%
3CH	375937.40	69.573	30.43	35.39%	49.07%	15.54%	0.00%

Estas experiencias demuestran el gran potencial que existe en la adsorción de los asfaltenos y crudos en NPs. Ya que controlando los parámetros como solvente, tamaño de partículas, modificadores y concentraciones se logra obtener información importante sobre el tipo de molécula que se adsorbe en las NPs y el mecanismo que podría estar ocurriendo en solución, para con esto caracterizar y lograr separa los componentes indeseables de los asfaltenos y crudos.

### 3.5. Conclusiones

- El solvente en el que se encuentran dispersos los asfaltenos, juega un papel importante en la adsorción de estos sobre las NPs estudiadas. El tolueno resulta ser un solvente que permite la adsorción de los asfaltenos en las NPs.
- La CMC y el quitosano son modificadores del área superficial de las NPs de sílice, que permiten aumentar sus centros activos y por lo tanto una mayor adsorción de los asfaltenos en ellas.
- La naturaleza de los asfaltenos no influye en la adsorción de estos en las NPs.
- Las isothermas de adsorción demuestran la mayor afinidad de las NPs modificadas con los asfaltenos al llegar al equilibrio luego de la adsorción.
- De acuerdo con los resultados de *GPC-ICP-MS*, ocurre un equilibrio en donde se adsorbe preferiblemente los monómeros haciendo que el equilibrio se desplace y disminuya la concentración de agregados en la solución.
- La concentración de los asfaltenos, resulto ser una variable importante, para la observación de cambios en el perfil de *GPC-ICP-MS* así como la observación de la banda de Soret después de la adsorción de moléculas de alto peso molecular.

## Bibliografía

- [1] D. Tissot, B.; Welte, *Petroleum formation and occurrence*, 2nd ed. New York, 1984, p. 699.
- [2] S. Wang, G. Guo, Z. Yan, G. Lu, Q. Wang, and F. Li, "The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, pp. 368–374, 2010.
- [3] W. D. J. Mc Cain, *The Properties of Petroleum Fluids*, Segunda ed. Oklahoma, 1990.
- [4] J. Chirinos, D. Oropeza, J. González, M. Ranaudo, and R. E. Russo, "Determination of vanadium/nickel proportionality in the asphaltene fraction of crude oil using thin-layer chromatography with femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 5, pp. 2431–2436, 2013.
- [5] M. Martinez, "Nouvelle utilisation de l'ablation laser dans l'analyse de petrole et de ses dérivés.," Universidad Central de Venezuela y Université de Pau et des pays de l'adour, 2012.
- [6] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Segunda ed. New York, 1991.
- [7] R. M. Carey, F. A.; Giuliano, *Organic Chemistry*, 5th ed. New York, 2011, pp. 428–477.
- [8] Heinemann J, *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*. New York, 1994, pp. 22–39.
- [9] E. Y. Mullins, O.C. and Sheu, "Structures and Dynamics of Asphaltenes," *Spinger Sci. + Bus. Media*, pp. 1–20, 1998.

- [10] N. N. Nassar, T. Montoya, C. a. Franco, F. B. Cortés, and P. a. Pereira, "A New Model for Describing the Adsorption of Asphaltenes on Porous Media at a High Pressure and Temperature under Flow Conditions," *Energy & Fuels*, vol. 29, p. 150528130640009, 2015.
- [11] O. C. Mullins, "The modified yen model," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 2179–2207, 2010.
- [12] M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, and X. Tan, "Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes," *Energy and Fuels*, vol. 25, pp. 3125–3134, 2011.
- [13] R. Aucélio, M. De Sousa, R. Calixto de Campos, N. Miekeley, and C. L. Porto da Silveira, "The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B*, 2007. .
- [14] G. Caumette, C.-P. Lienemann, I. Merdrignac, B. Bouyssiere, and R. Lobinski, "Element speciation analysis of petroleum and related materials," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, p. 263, 2009.
- [15] D. P. C. Quadros, E. S. Chaves, F. G. Lepri, D. L. G. Borges, B. Welz, H. Becker-Ross, and A. J. Curtius, "Evaluation of brazilian and venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of ni and v as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 5907–5911, 2010.
- [16] G. P. Dechaine and M. R. Gray, "Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 3, pp. 2795–2808, 2010.
- [17] I. García-Cruz, J. M. Martínez-Magadán, F. Alvarez-Ramirez, R. Salcedo, and F. Illas, "Theoretical study of nickel porphyrinate derivatives related to catalyst dopant in the oil industry," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 228, pp. 195–202, 2005.

- [18] M. D. Lewan, "Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 48, pp. 2231–2238, 1984.
- [19] G. Caumette, C.-P. Lienemann, I. Merdrignac, B. Bouyssiére, and R. Lobinski, "Fractionation and speciation of nickel and vanadium in crude oils by size exclusion chromatography-ICP MS and normal phase HPLC-ICP MS," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 25, p. 1123, 2010.
- [20] S. Acevedo, K. Guzmán, H. Labrador, H. Carrier, B. Bouyssiére, and R. Lobinski, "Trapping of metallic porphyrins by asphaltene aggregates: A size exclusion microchromatography with high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection study," *Energy and Fuels*, vol. 26, pp. 4968–4977, 2012.
- [21] X. Zhao, Y. Liu, C. Xu, Y. Yan, Y. Zhang, Q. Zhang, S. Zhao, K. Chung, M. R. Gray, and Q. Shi, "Separation and characterization of vanadyl porphyrins in Venezuela Orinoco heavy crude oil," *Energy and Fuels*, vol. 27, pp. 2874–2882, 2013.
- [22] M. D. Lewan and J. B. Maynard, "Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, pp. 2547–2560, 1982.
- [23] E. Hahn- Deinstrop, *Applied Thin-Layer Chromatography*, Segunda ed. 2007, pp. 1–3.
- [24] Marcano and Hasegawa, *Fitoquímica Organica*, Segunda ed. 2002, pp. 61–62.
- [25] V. Vargas, "Desarrollo de una metodología para la separación de subfracciones del crudo, aplicando la cromatografía de capa fina de alta eficiencia (CCFAE)," Universidad Central de Venezuela, 2012.
- [26] D. Skoog, H. James, and T. Nieman, *Principios de analisis instrumental*, Quinta edi. Epaña, 2001, pp. 278–219.

- [27] B. Michalke, "The coupling of LC to ICP-MS in element speciation: I. General aspects," *trends in analytical chemistry*, 2002. .
- [28] M. C. Gutiérrez-Bouzánl and J. C. A. Burdóll, "La cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por gpc," *Boletín intexteR (U.P.C.)*, vol. 135, pp. 33– 40, 2009.
- [29] D. Skoog, West, H. James, and Crouch, *Fundamentos de química analítica*, Octava edi. Mexico, 2005, pp. 796– 810.
- [30] Ei-Ichiro Ochiai, *Química bioinorgánica: una introducción*. 1984, pp. 86– 87.
- [31] D. Pavia, G. Lampmam, and G. Kriz, *Organic Laboratory Techniques*, Primera ed. 1998, pp. 792–795.
- [32] A. Desprez, B. Bouyssiére, C. Arnaudguilhem, G. Krier, L. Vernex-Loset, and P. Giusti, "Study of the size distribution of sulfur, vanadium, and nickel compounds in four crude oils and their distillation cuts by gel permeation chromatography inductively coupled plasma high-resolution mass spectrometry," *Energy and Fuels*, vol. 28, pp. 3730–3737, 2014.
- [33] C. Yang, Z. Liao, L. Zhang, and P. Creux, "Some Biogenic-Related Compounds Occluded inside Asphaltene Aggregates," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 2, pp. 820–827, Feb. 2009.
- [34] L. Carbognani and E. Rogel, "Solvent Swelling of Petroleum Asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 16, no. 6, pp. 1348–1358, Nov. 2002.
- [35] S. Acevedo, A. Castro, E. Vásquez, F. Marcano, and M. a. Ranaudo, "Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 28, pp. 5921–5933, 2010.
- [36] J. Chirinos, D. Oropeza, J. González, M. Ranaudo, and R. E. Russo, "Determination of Vanadium/Nickel Proportionality in the Asphaltene Fraction of Crude Oil Using Thin-Layer Chromatography with Femtosecond

Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 5, pp. 2431–2436, May 2013.

- [37] “Occlusion of Polyaromatic Compounds in Asphaltene Precipitates Suggests Porous Nanoaggregates.” [Online]. Available: <http://pubs.acs.org.rproxy.univ-pau.fr/doi/pdf/10.1021/ef3012189>. [Accessed: 08-Jun-2015].
- [38] Z. Liao, A. Geng, A. Graciaa, P. Creux, A. Chrostowska, and Y. Zhang, “Different adsorption/occlusion properties of asphaltenes associated with their secondary evolution processes in oil reservoirs,” *Energy & fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 1131–1136, 2006.
- [39] A. Pérez, “Uso de la dispersion de hiper rayleigh para el estudio y caracterizacion de nanoparticulas de oro,” Universidad Central de venezuela, 2010.
- [40] Y. Kazemzadeh, S. E. Eshraghi, K. Kazemi, S. Sourani, M. Mehrabi, and Y. Ahmadi, “Behavior of Asphaltene Adsorption onto the Metal Oxide Nanoparticle Surface and Its Effect on Heavy Oil Recovery,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, pp. 233–239, 2015.
- [41] A. : Stöber, Werner; Fink and E. Bohn, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, 1968.
- [42] D. Cornejo-Monroy, J. F. Sánchez-Ramírez, J. a Pescador Rojas, J. L. Herrera-Pérez, M. P. González-Araoz, and C. Guarneros, “Nanoesferas monodispersas de SiO<sub>2</sub>: síntesis controlada y caracterización,” *Superf. y Vacío*, vol. 22, no. 3, pp. 44–48, 2009.
- [43] U. T. De Pereira, M. Echeverri, E. L. Fernando, G. Betty, L. López, S. Y. Funcionalización, and D. E. N. D. E. Sílica, “Synthesis and Functionalization of Silica Nanoparticles with Spherical Morphology,” *Scientia*, vol. XIII, no. 36, pp. 169–173, 2007.

- [44] W. Wu, Q. He, and C. Jiang, "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, pp. 397–415, 2008.
- [45] Grande A. H, "Nanotecnología y Nanopartículas Magnéticas: La Física Actual En Lucha Contra La Enfermedad," in *VIII Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica*, 2007, vol. 101, pp. 321–327.
- [46] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology and Physics*, 1ra Edició. New York: Wiley, 1976.
- [47] I. Marquez, "Estudio de la Transferencia de Energia entre Nanopartículas de Oro Generadas por Ablación Láser y Moléculas Fluoróforas," Universidad Central de Venezuela, 2009.
- [48] J. Conesa, *Curso básico de análisis térmico*. San Vicente, 2000, p. 20.
- [49] L. Fraga, *Estudio cinético , dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0) / m-XDA, mediante las técnicas de análisis térmico : DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT*. Alicante, 2001, pp. 97–104.
- [50] C. a. Franco, N. N. Nassar, M. a. Ruiz, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media," *Energy and Fuels*, vol. 27, pp. 2899–2907, 2013.
- [51] C. Hui, C. Shen, J. Tian, L. Bao, H. Ding, C. Li, Y. Tian, X. Shi, and H.-J. Gao, "Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seeds," *Nanoscale*, vol. 3, pp. 701–705, 2011.
- [52] M. Derakhshesh, M. R. Gray, and G. P. Dechaine, "Dispersion of asphaltene nanoaggregates and the role of rayleigh scattering in the absorption of visible electromagnetic radiation by these nanoaggregates," *Energy and Fuels*, vol. 27, pp. 680–693, 2013.

- [53] S. Acevedo, M. Ranaudo, J. . Pereira, J. Castillo, P. Perez, and C. M, "Thermo optical studies of asphaltene solutions evidence for solvent," *Fuel*, vol. 78, no. 9, pp. 997–1003, 1999.
- [54] N. N. Nassar, "Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. July 2010, pp. 4116–4122, 2010.

## Apéndice.

**Apéndice 1:** Datos de la masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación.

- Crudo Carabobo 2 (réplica):

Tabla 32. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación para la réplica del crudo Carabobo.

Fracción	Masa (g)
1	0.2246
2	0.0233
3	0.0162
4	0.0700
5	0.0226
6	0.0042
Masa final recolectada (g)	0.3609
Masa inicial (g)	0.3943
% Recuperación	91.53

- Crudo Hamaca:

Tabla 33. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación para el crudo Hamaca.

Fracción	Masa (g)
1	0.1831
2	0.0322
3	0.0201
4	0.0823
5	0.0361
6	0.0059
Masa final recolectada (g)	0.3597
Masa inicial (g)	0.3634
% Recuperación	98.98

- Crudo Tía Juana:

Tabla 34. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación para el crudo Tía Juana.

Fracción	Masa (g)
1	0.2216
2	0.0253
3	0.0162
4	0.0674
5	0.0248
6	0.0054
Masa final recolectada (g)	0.3607
Masa inicial (g)	0.3765
% Recuperación	95.80

- Crudo Urdaneta:

Tabla 35. Masa de las fracciones, masa de crudo inicial y porcentaje de recuperación para el crudo Urdaneta.

Fracción	Masa (g)
1	0.1602
2	0.0184
3	0.0184
4	0.0657
5	0.0185
6	0.0078
Masa final recolectada (g)	0.2890
Masa inicial (g)	0.342
% Recuperación	84.50

- Residuo atmosférico Zuata:

Tabla 36. Masa de las fracciones, masa del residuo inicial y porcentaje de recuperación para el residuo atmosférico Zuata.

Fracción	Masa (g)
1	0.121
2	0.0274
3	0.035
4	0.0834
5	0.0271
6	0.0071
Masa final recolectada (g)	0.301
Masa inicial (g)	0.3077
% Recuperación	97.82

- Residuo de vacío Safaniya:

Tabla 37. Masa de las fracciones, masa del residuo inicial y porcentaje de recuperación para el residuo de vacío Safaniya.

Fracción	Masa (g)
1	0.0723
2	0.0427
3	0.0251
4	0.1098
5	0.1784
6	0.0045
Masa final recolectada (g)	0.4328
Masa inicial (g)	0.453
% Recuperación	95.54

- Residuo de vacío Safaniya 2 (replica):

Tabla 38. Masa de las fracciones, masa del residuo inicial y porcentaje de recuperación para la réplica del residuo de vacío Safaniya.

Fracción	Masa (g)
1	0.2015
2	0.0247
3	0.0174
4	0.0771
5	0.0249
6	0.0073
Masa final recolectada (g)	0.3529
Masa inicial (g)	0.3773
% Recuperación	93.53

## Apéndice 2: Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio.

- Carabobo 2 (replica):

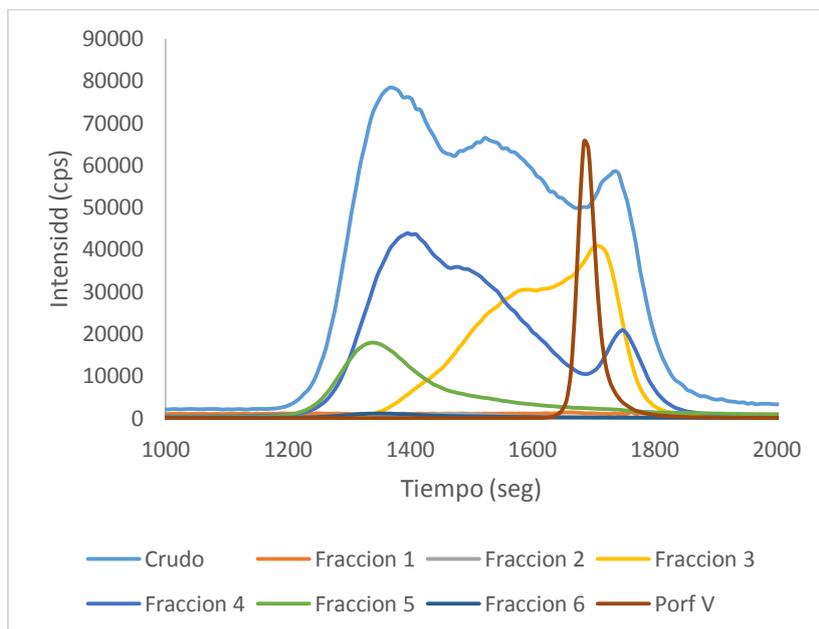


Figura 78. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para la réplica del crudo Carabobo, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio.

- Crudo Hamaca:

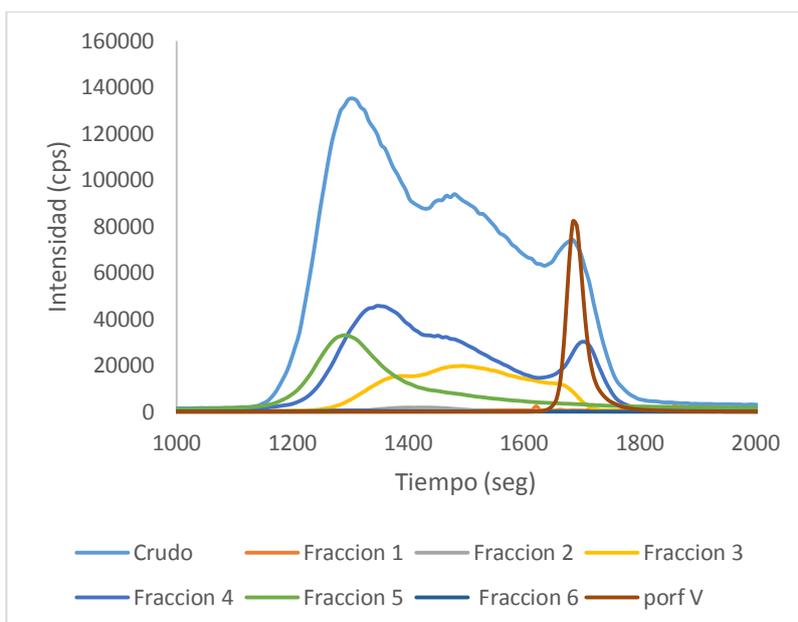


Figura 79. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el crudo Hamaca, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio.

- Crudo Tía Juana:

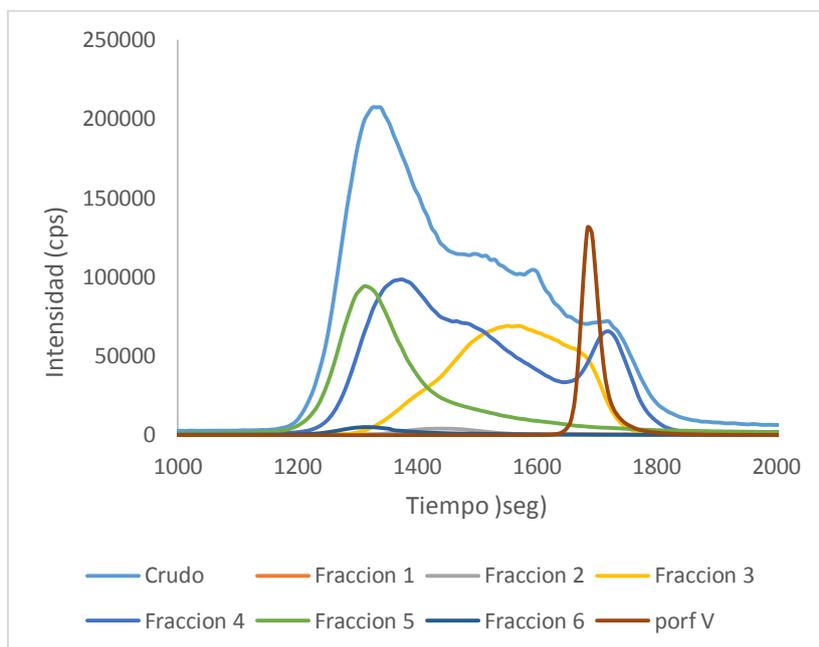


Figura 80. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el crudo Tía Juana, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio.

- Crudo Urdaneta:

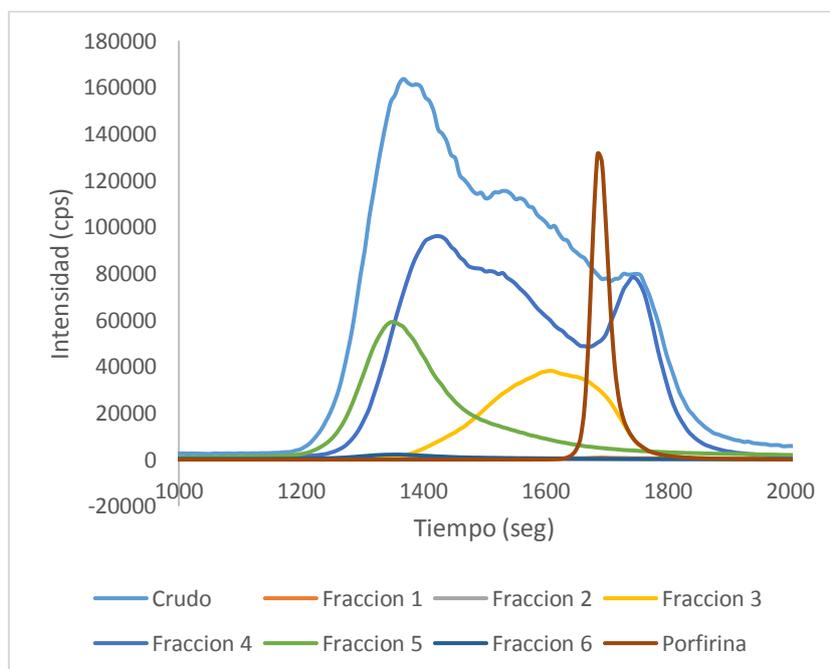


Figura 81. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el crudo Urdaneta, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio.

- Residuo atmosférico Zuata:

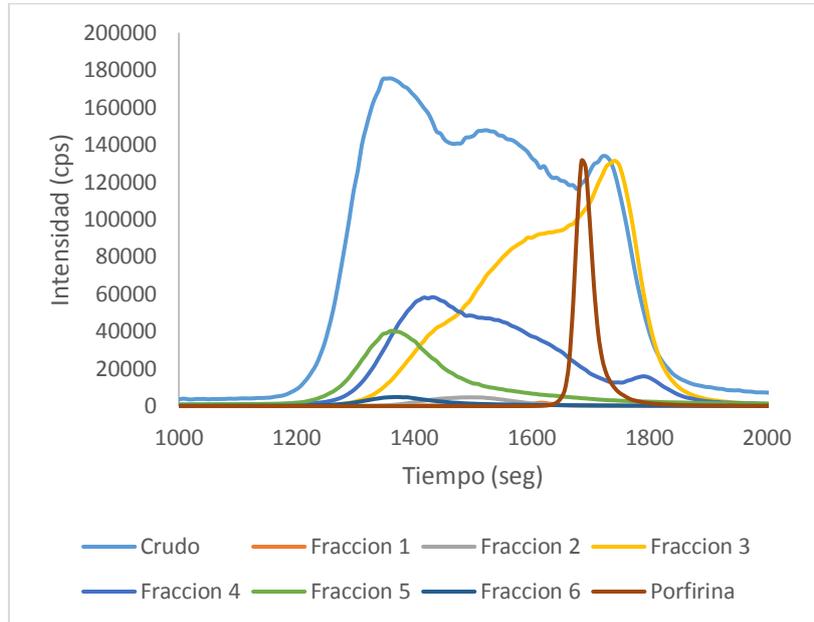


Figura 82. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el residuo atmosférico Zuata, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio.

- Residuo de vacío Safaniya:

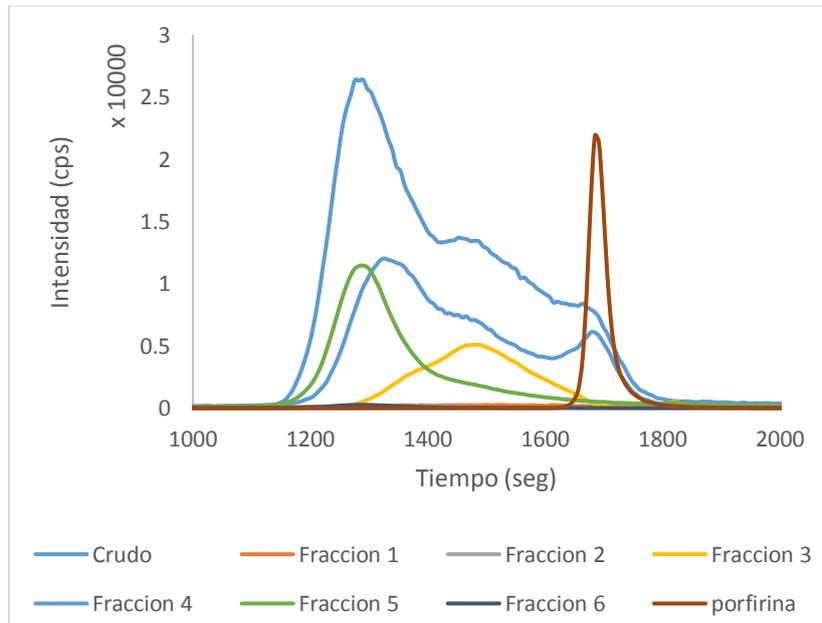


Figura 83. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el residuo de vacío Safaniya, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio.

- Residuo de vacío Safaniya 2 (replica):

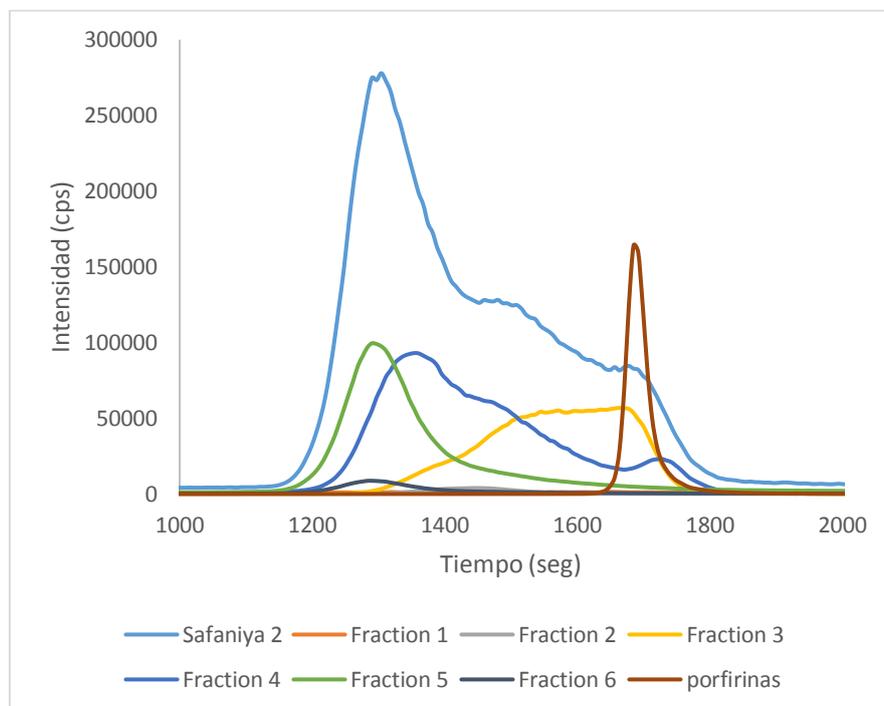


Figura 84. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de vanadio, para el residuo de vacío Safaniya 2 (replica), sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de vanadio.

**Apéndice 3:** Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V.

Tabla 39. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo 2 (replica).

Vanadio	Crudo Carabobo 2	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	35.45%	2.02%	27.15%	5.78%	39.95%	51.01%	63.17%
Repartición en MMW	34.22%	0.00%	68.35%	41.77%	38.22%	16.66%	21.77%
Repartición en LMW	29.41%	97.98%	4.33%	51.90%	20.40%	10.58%	10.97%
cola	0.92%	0.00%	0.17%	0.55%	1.42%	21.75%	4.08%
Porcentaje de V total	100	0.03	0.75	33.59	50.49	13.81	1.33

Tabla 40. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Hamaca.

Vanadio	Crudo Hamaca	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	50.00%	19.96%	59.02%	32.98%	49.96%	55.28%	85.50%
Repartición en MMW	29.17%	32.80%	35.19%	48.97%	28.56%	11.40%	12.41%
Repartición en LMW	17.15%	47.24%	3.10%	16.13%	19.29%	8.17%	2.10%
cola	3.67%	0.00%	2.69%	1.92%	2.19%	25.15%	0.00%
Porcentaje de V total	100	0.34	0.93	18.34	48.37	31.41	0.61

Tabla 41. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Tía Juana.

Vanadio	Crudo Tía Juana	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	47.61%	25.10%	45.30%	13.47%	43.01%	65.59%	84.78%
Repartición en MMW	27.81%	22.91%	49.78%	57.20%	31.77%	12.68%	12.92%
Repartición en LMW	17.96%	51.99%	3.93%	29.01%	23.61%	6.35%	2.30%
cola	6.62%	0.00%	0.99%	0.32%	1.61%	15.38%	0.00%
Porcentaje de V total	100	0.02	0.90	25.21	44.73	27.91	1.23

Tabla 42. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el crudo Urdaneta.

Vanadio	Crudo Urdaneta	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	47.97%	19.18%	57.97%	14.54%	41.56%	64.49%	85.58%
Repartición en MMW	29.63%	29.20%	34.25%	67.03%	32.83%	12.49%	12.96%
Repartición en LMW	16.59%	40.39%	6.41%	17.87%	23.22%	5.37%	1.46%
cola	5.81%	11.23%	1.37%	0.55%	2.38%	17.65%	0.00%
Porcentaje de V total	100	0.13	0.18	17.59	60.28	20.95	0.87

Tabla 43. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el residuo atmosférico Zuata.

Vanadio	Zuata	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	35.84%	6.90%	21.88%	8.07%	31.65%	58.06%	67.30%
Repartición en MMW	41.27%	35.25%	71.98%	34.30%	42.18%	20.48%	21.04%
Repartición en LMW	17.96%	33.24%	5.60%	56.36%	22.78%	9.46%	8.05%
cola	4.93%	24.61%	0.54%	1.26%	3.40%	12.00%	3.61%
Porcentaje de V total	100	0.23	1.33	52.22	30.15	13.74	2.32

Tabla 44. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya.

Vanadio	Safaniya	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	56.74%	34.23%	61.47%	33.12%	53.93%	71.49%	89.29%
Repartición en MMW	25.36%	41.05%	29.39%	57.08%	26.70%	11.18%	9.11%
Repartición en LMW	12.28%	23.09%	4.53%	8.42%	17.21%	5.62%	1.60%
cola	5.63%	1.62%	4.62%	1.38%	2.16%	11.71%	0.00%
Porcentaje de V total	100	0.30	0.46	17.50	46.28	34.66	0.80

Tabla 45. Repartición de V en HMW, MMW y LMW y porcentaje de V en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya 2 (réplica).

Vanadio	Safaniya 2	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	56.35%	21.66%	49.78%	13.56%	55.50%	67.22%	70.01%
Repartición en MMW	25.15%	36.13%	49.08%	51.15%	30.25%	9.75%	10.04%
Repartición en LMW	14.28%	29.35%	1.05%	34.91%	12.43%	5.33%	5.42%
cola	4.22%	12.85%	0.09%	0.38%	1.81%	17.70%	14.54%
Porcentaje de V total	100	0.11	1.21	27.78	43.62	23.90	3.37

#### Apéndice 4: Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel.

- Carabobo 2 (replica):

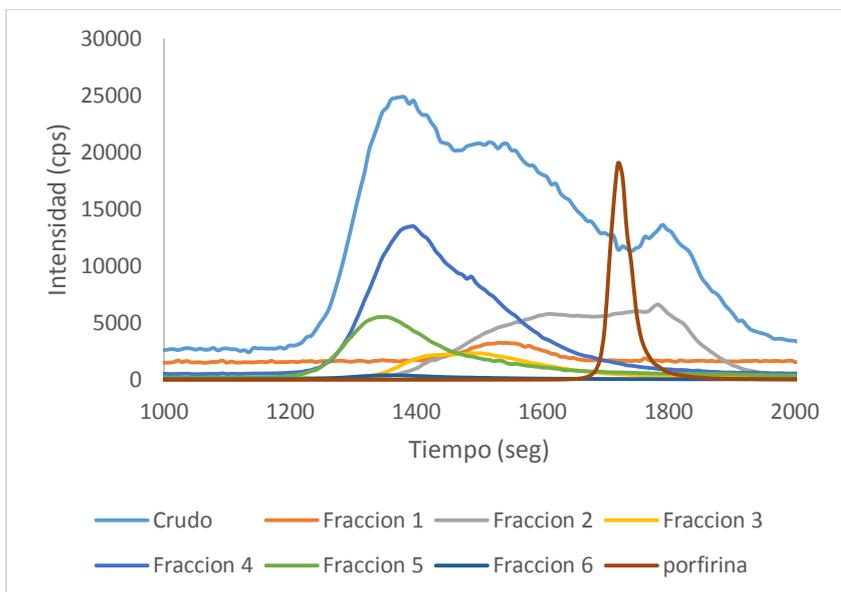


Figura 85. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para la réplica del crudo Carabobo, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.

- Crudo Hamaca:

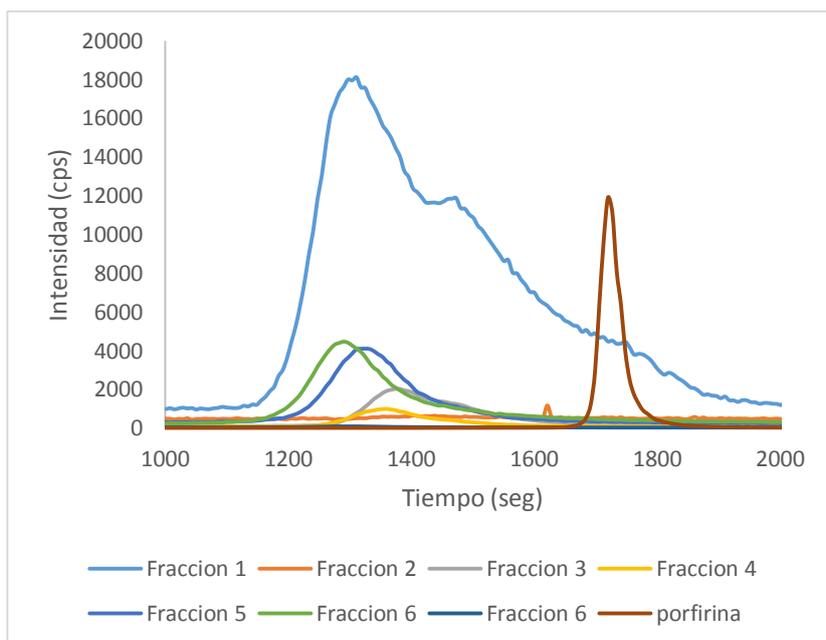


Figura 86. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para la réplica del crudo Hamaca, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.

- Crudo Tía Juana:

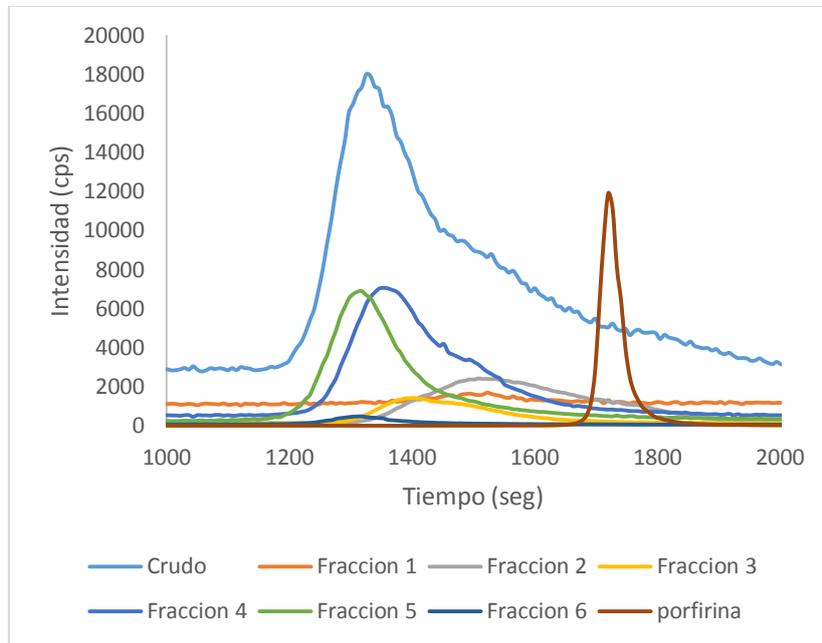


Figura 87. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para la réplica del crudo Tía Juana, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.

- Crudo Urdaneta:

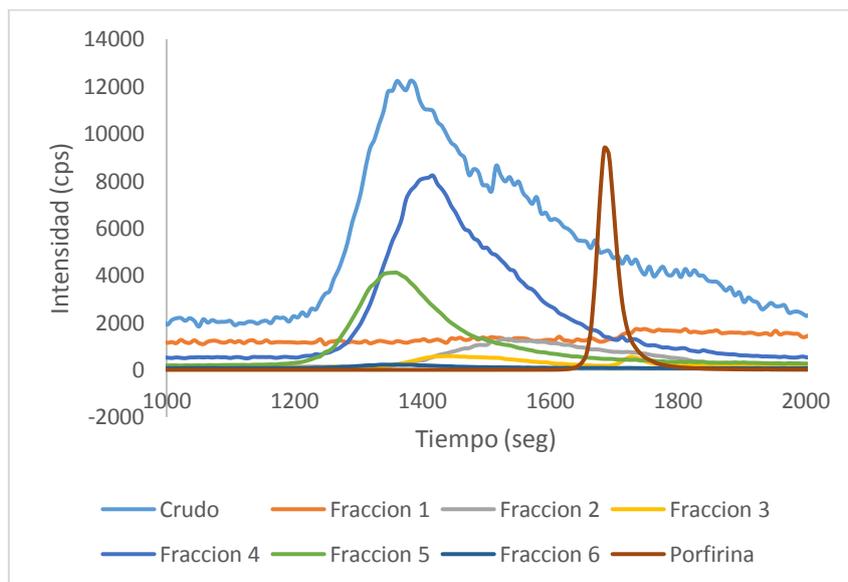


Figura 88. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para el crudo Urdaneta, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.

- Residuo atmosférico Zuata:

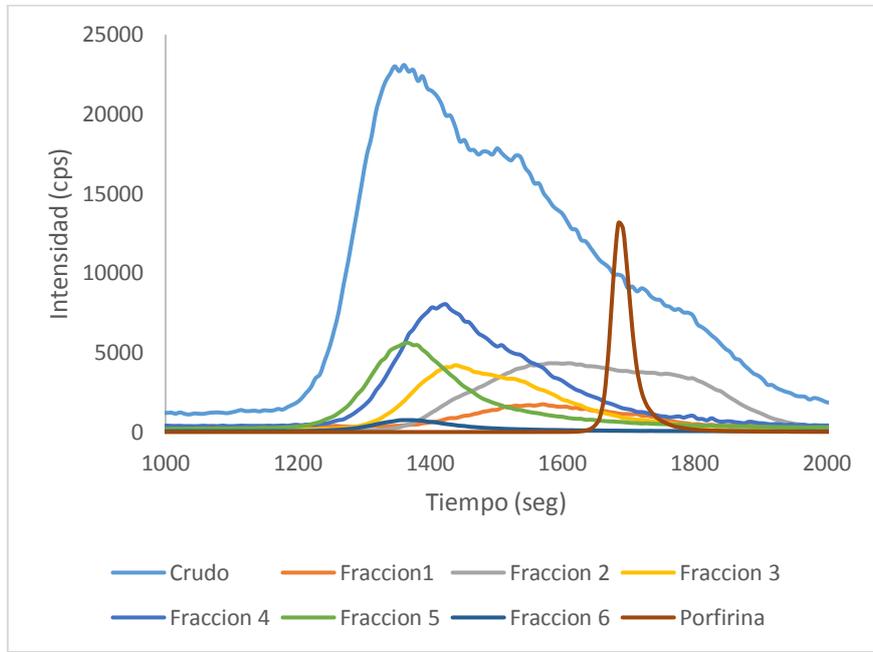


Figura 89. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para residuo atmosférico Zuata, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.

- Residuo de vacío Safaniya:

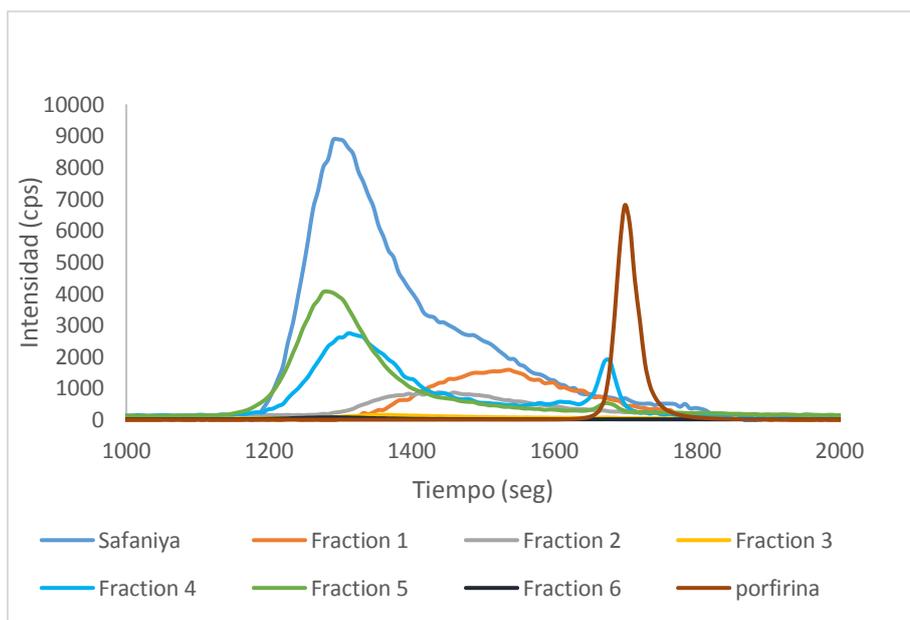


Figura 90. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para residuo de vacío Safaniya, sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.

- Residuo de vacío Safaniya 2 (replica):

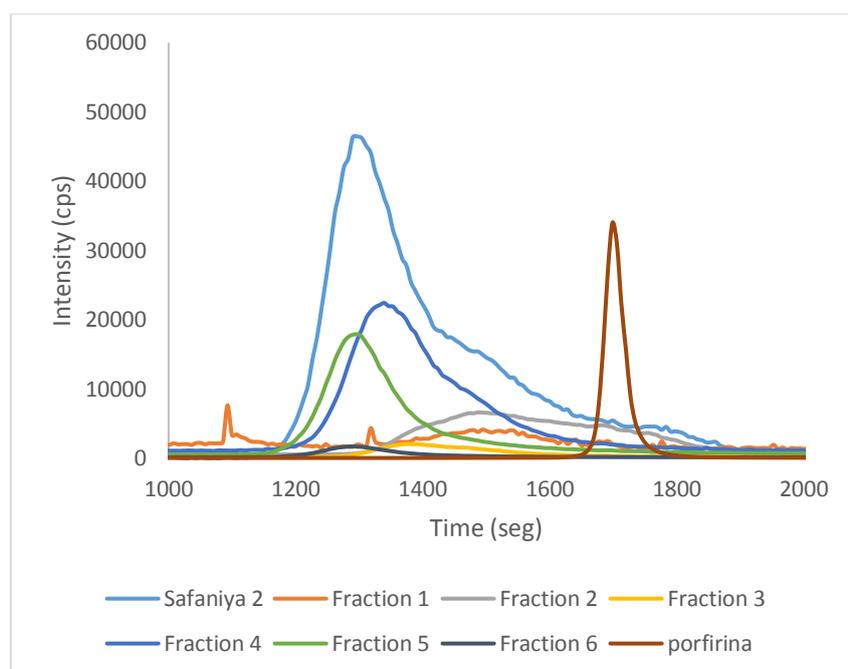


Figura 91. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de níquel, para residuo de vacío Safaniya sus 6 fracciones separadas y estándar de porfirina de níquel.

**Apéndice 5:** Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni.

Tabla 46. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo 2 (replica).

Níquel	Crudo Carabobo 2	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	34.66%	9.45%	3.77%	25.06%	51.70%	51.74%	60.55%
Repartición en MMW	33.41%	58.72%	31.89%	51.34%	35.79%	17.99%	23.04%
Repartición en LMW	29.78%	12.84%	60.31%	18.51%	8.55%	9.49%	10.36%
cola	2.15%	18.99%	4.04%	5.09%	3.97%	20.77%	6.04%
Porcentaje de Ni total	100	4.46	29.06	7.79	41.89	15.08	1.73

Tabla 47. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Hamaca.

Níquel	Crudo Hamaca	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	55.00%	32.88%	55.08%	70.68%	75.78%	56.03%	88.07%
Repartición en MMW	26.48%	25.29%	30.96%	20.19%	12.78%	10.13%	10.13%
Repartición en LMW	14.59%	27.79%	7.15%	5.18%	4.68%	7.89%	1.81%
cola	3.93%	14.04%	6.81%	3.94%	6.76%	25.95%	0.00%
Porcentaje de Ni total	100	1.99	13.70	5.91	29.82	47.53	1.05

Tabla 48. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Tía Juana.

Níquel	Crudo Tía Juana	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	56.53%	11.42%	13.22%	38.67%	61.11%	62.68%	81.74%
Repartición en MMW	24.57%	27.87%	43.23%	33.91%	25.67%	11.08%	12.65%
Repartición en LMW	15.13%	11.82%	31.25%	8.62%	6.71%	6.30%	4.91%
cola	3.77%	48.90%	12.30%	18.80%	6.51%	19.94%	0.70%
Porcentaje de Ni total	100	4.97	17.98	7.99	33.22	34.02	1.82

Tabla 49. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el crudo Urdaneta.

Níquel	Crudo Urdaneta	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	51.88%	11.27%	20.99%	28.77%	63.37%	64.24%	84.62%
Repartición en MMW	24.73%	9.06%	52.06%	20.05%	26.80%	11.93%	13.26%
Repartición en LMW	13.84%	40.38%	24.05%	17.10%	6.51%	5.55%	2.05%
cola	9.55%	39.29%	2.90%	34.08%	3.31%	18.28%	0.07%
Porcentaje de Ni total	100	6.62	9.25	7.21	51.27	24.45	1.21

Tabla 50. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el residuo atmosférico Zuata.

Níquel	Zuata	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	40.28%	6.15%	5.92%	31.46%	41.16%	56.56%	66.75%
Repartición en MMW	37.79%	46.85%	36.50%	48.60%	40.11%	19.38%	20.80%
Repartición en LMW	15.20%	31.06%	53.34%	15.55%	13.37%	9.13%	7.90%
cola	6.73%	15.95%	4.24%	4.39%	5.35%	14.93%	4.55%
Porcentaje de Ni total	100	6.63	25.68	15.10	30.63	18.59	3.37

Tabla 51. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya.

Níquel	Safaniya	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	62.88%	18.25%	39.53%	57.62%	67.27%	72.96%	91.42%
Repartición en MMW	19.35%	57.34%	44.06%	25.84%	14.16%	8.71%	7.12%
Repartición en LMW	10.77%	24.33%	11.33%	11.14%	16.35%	6.95%	1.43%
cola	7.00%	0.07%	5.09%	5.40%	2.22%	11.38%	0.03%
Porcentaje de Ni total	100	15.59	9.57	3.12	27.14	43.14	1.44

Tabla 52. Repartición de Ni en HMW, MMW y LMW y porcentaje de Ni en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya 2 (réplica).

Níquel	Safaniya 2	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	63.82%	14.73%	18.16%	54.94%	71.15%	66.45%	71.20%
Repartición en MMW	19.64%	15.42%	46.23%	37.09%	21.54%	8.74%	9.54%
Repartición en LMW	10.93%	0.27%	35.36%	7.53%	4.96%	5.41%	5.66%
cola	5.62%	69.59%	0.26%	0.44%	2.35%	19.39%	13.60%
Porcentaje de Ni total	100	8.91	14.31	4.62	37.74	30.01	4.41

**Apéndice 6:** Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre.

- Carabobo 2 (replica):

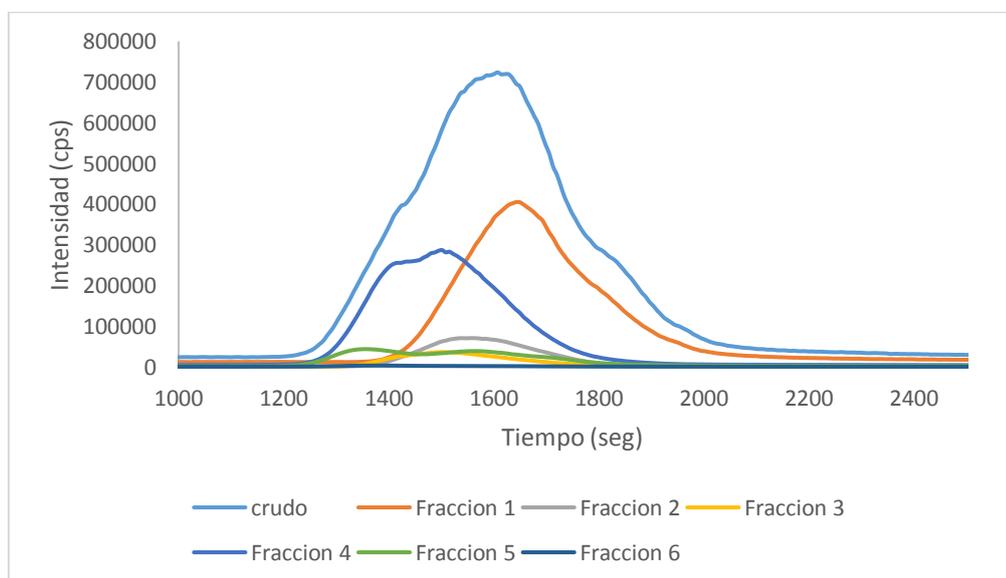


Figura 92. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para la réplica del crudo Carabobo 2 y sus 6 fracciones separadas.

- Crudo Hamaca:

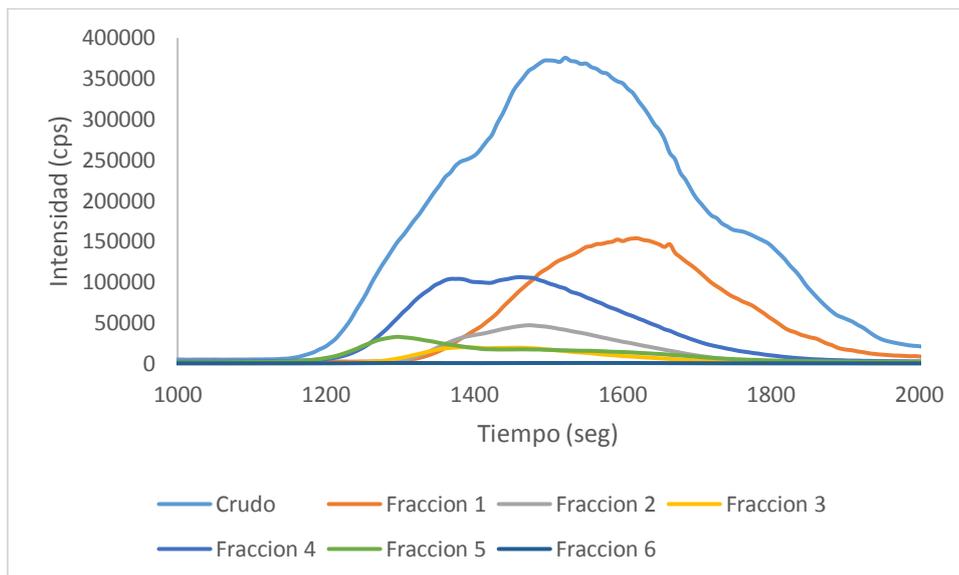


Figura 93. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para la réplica del crudo Hamaca y sus 6 fracciones separadas.

- Crudo Tía Juana:

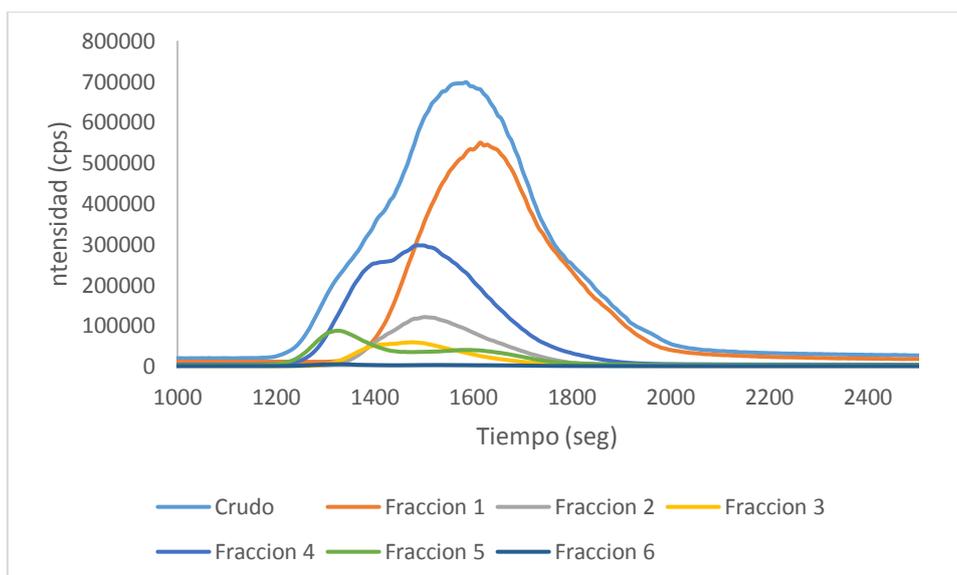


Figura 94. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para la réplica del crudo Tía Juana y sus 6 fracciones separadas.

- Crudo Urdaneta:

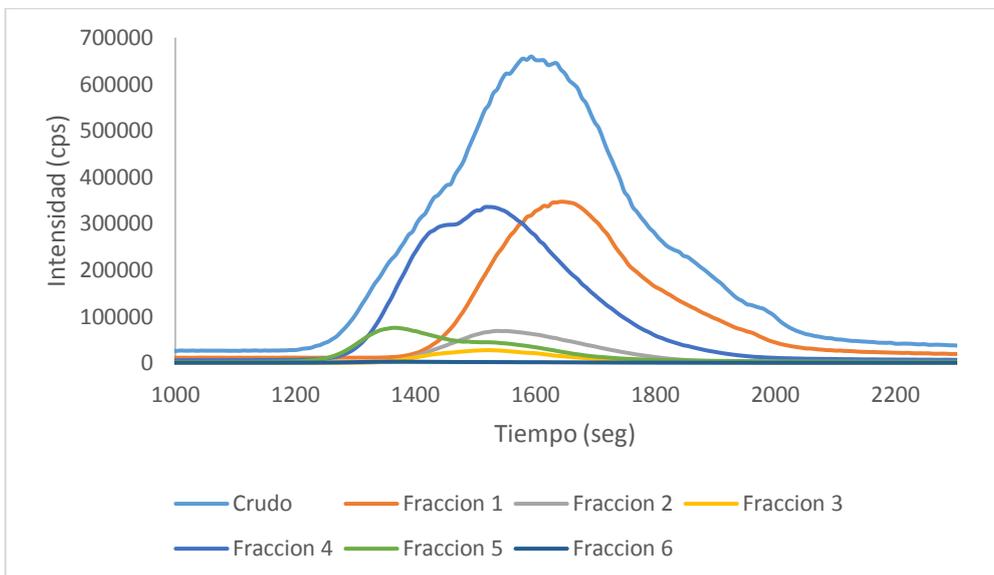


Figura 95. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para el crudo Urdaneta y sus 6 fracciones separadas.

- Residuo atmosférico Zuata:

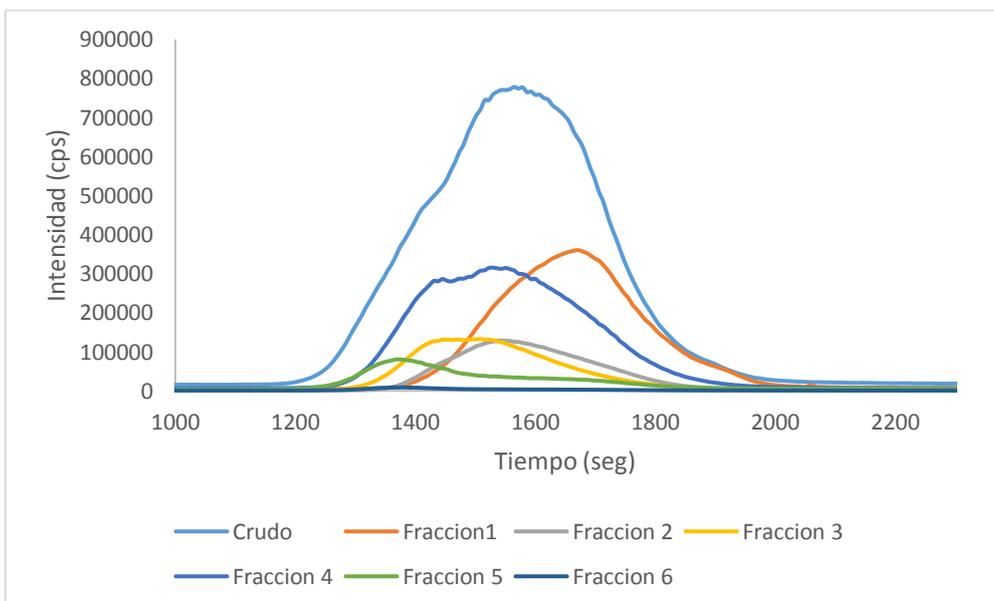


Figura 96. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para residuo atmosférico Zuata y sus 6 fracciones separadas.

- Residuo de vacío Safaniya:

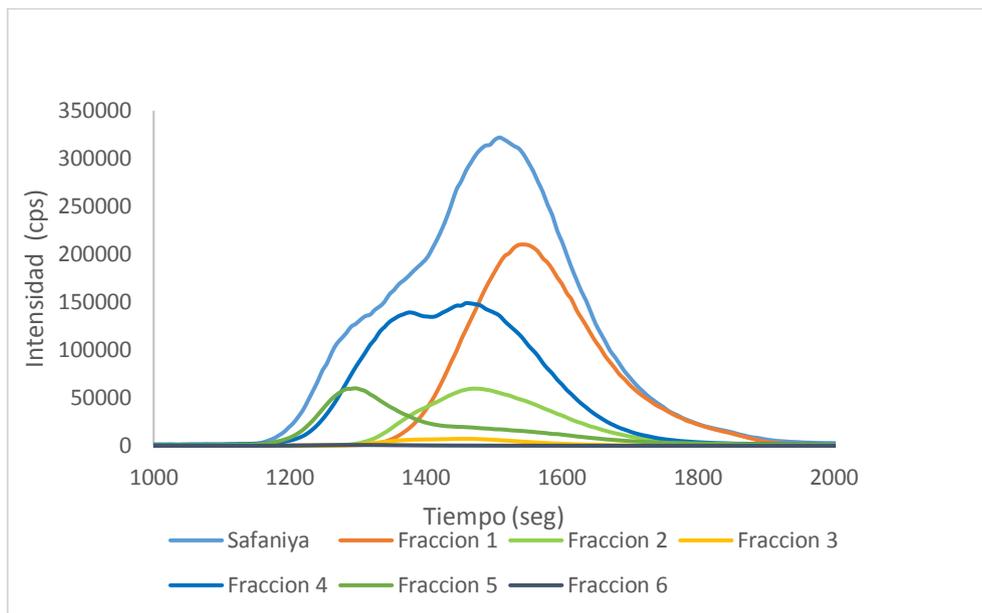


Figura 97. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para residuo de vacío Safaniya y sus 6 fracciones separadas.

- Residuo de vacío Safaniya 2 (replica):

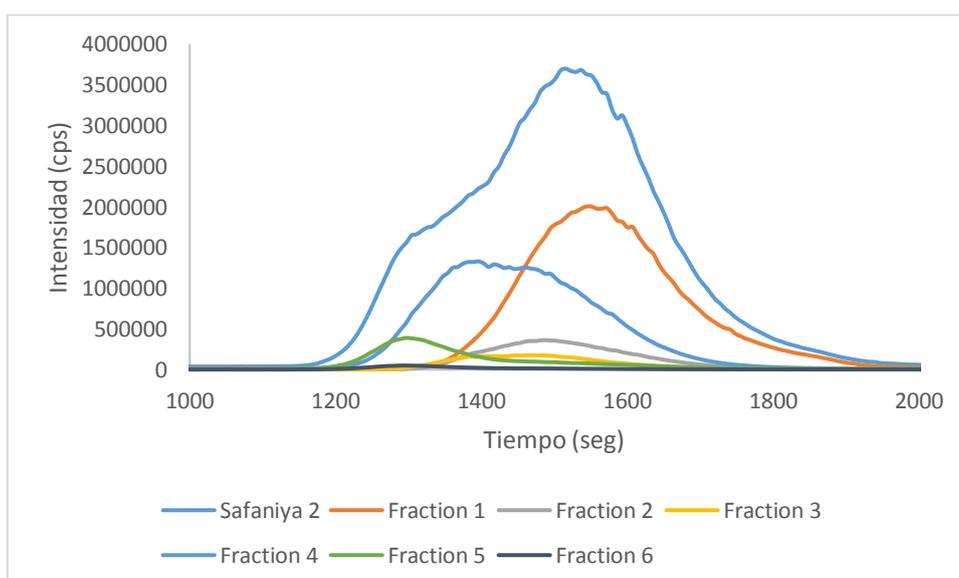


Figura 98. Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre, para residuo de vacío Safaniya y sus 6 fracciones separadas.

**Apéndice 7:** Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S.

Tabla 53. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Carabobo 2 (replica).

Azufre	Crudo Carabobo 2	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	14.01%	1.04%	6.54%	18.46%	30.77%	33.98%	43.92%
Repartición en MMW	38.72%	30.91%	58.32%	57.15%	50.22%	31.32%	30.46%
Repartición en LMW	41.22%	57.28%	34.33%	22.57%	17.48%	22.85%	18.03%
cola	6.05%	10.78%	0.81%	1.81%	1.53%	11.85%	7.59%
Porcentaje de S total	100	46.31	6.99	3.70	36.43	5.97	0.60

Tabla 54. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Hamaca.

Azufre	Crudo Hamaca	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	25.37%	7.27%	29.26%	42.79%	42.09%	47.53%	46.30%
Repartición en MMW	38.80%	41.64%	54.01%	42.06%	39.67%	22.30%	35.29%
Repartición en LMW	30.05%	43.53%	15.34%	12.42%	14.67%	13.76%	18.19%
cola	5.79%	7.56%	1.40%	2.73%	3.56%	16.41%	0.22%
Porcentaje de S total	100	41.34	9.50	4.77	33.31	10.70	0.39

Tabla 55. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Tía Juana.

Azufre	Crudo Tía Juana	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	16.88%	3.11%	16.95%	32.34%	31.54%	48.95%	50.05%
Repartición en MMW	39.67%	38.81%	60.52%	53.06%	48.12%	24.90%	31.77%
Repartición en LMW	36.78%	49.63%	22.25%	13.77%	18.84%	16.76%	18.00%
cola	6.67%	8.46%	0.27%	0.82%	1.50%	9.39%	0.17%
Porcentaje de S total	100	50.03	8.61	4.39	28.58	7.91	0.48

Tabla 56. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el crudo Urdaneta.

Azufre	Crudo Urdaneta	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	21.49%	5.27%	20.99%	33.22%	37.41%	56.04%	62.27%
Repartición en MMW	41.53%	45.10%	58.16%	52.37%	44.93%	25.36%	29.11%
Repartición en LMW	26.50%	35.94%	19.11%	11.94%	14.49%	6.78%	8.51%
cola	10.48%	13.69%	1.75%	2.47%	3.18%	11.81%	0.11%
Porcentaje de S total	100	40.94	6.61	3.10	41.29	7.68	0.39

Tabla 57. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el residuo atmosférico Zuata.

Azufre	Zuata	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	19.41%	1.77%	8.45%	24.29%	21.58%	41.45%	47.01%
Repartición en MMW	58.66%	33.51%	53.18%	52.41%	45.79%	24.25%	26.52%
Repartición en LMW	19.16%	60.34%	36.31%	21.04%	29.82%	18.66%	19.90%
cola	2.77%	4.38%	2.06%	2.26%	2.81%	15.64%	6.58%
Porcentaje de S total	100	34.14	11.27	11.30	34.56	7.58	1.15

Tabla 58. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya.

Azufre	Safaniya	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	33.55%	7.71%	27.40%	43.65%	47.77%	63.82%	81.04%
Repartición en MMW	49.54%	63.54%	58.15%	47.65%	43.34%	19.29%	15.61%
Repartición en LMW	15.27%	28.02%	13.81%	7.20%	7.54%	7.97%	3.34%
cola	1.63%	0.74%	0.64%	1.51%	1.35%	8.93%	0.01%
Porcentaje de S total	100	34.39	13.19	6.09	33.20	12.72	0.42

Tabla 59. Repartición de S en HMW, MMW y LMW y porcentaje de S en cada una de las fracciones para el residuo de vacío Safaniya 2 (réplica).

Azufre	Safaniya 2	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6
Repartición en HMW	30.98%	8.49%	24.18%	38.61%	48.66%	64.28%	66.03%
Repartición en MMW	48.37%	60.23%	60.56%	50.41%	43.03%	15.90%	16.34%
Repartición en LMW	19.14%	30.40%	14.79%	10.39%	7.32%	6.68%	6.49%
cola	1.51%	0.88%	0.47%	0.60%	1.00%	13.14%	11.14%
Porcentaje de S total	100	50.81	7.88	3.54	29.59	7.16	1.02

## Apéndice 8: Espectros de UV-Visible.

- Crudo Carabobo 2 (réplica):

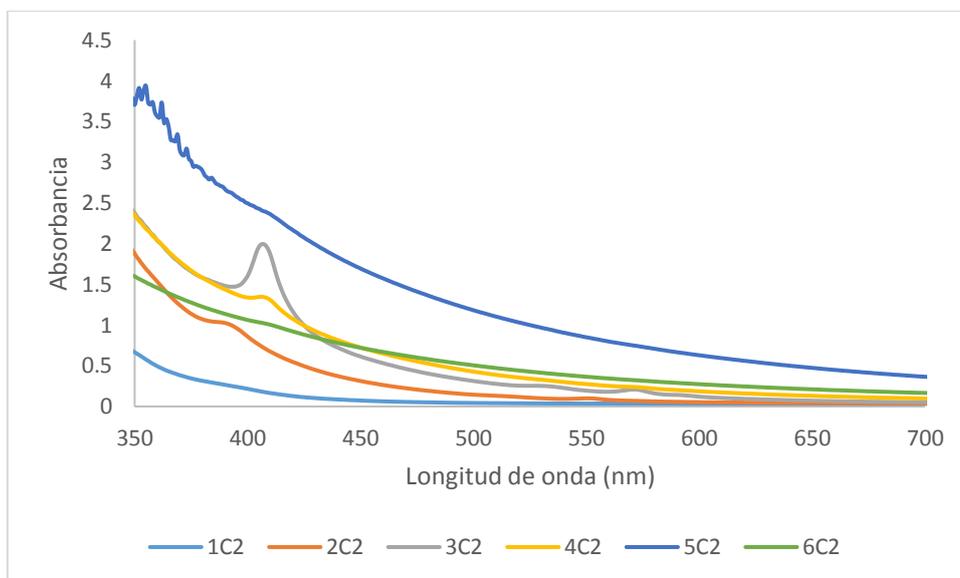


Figura 99. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del crudo Carabobo 2.

- Crudo Hamaca:

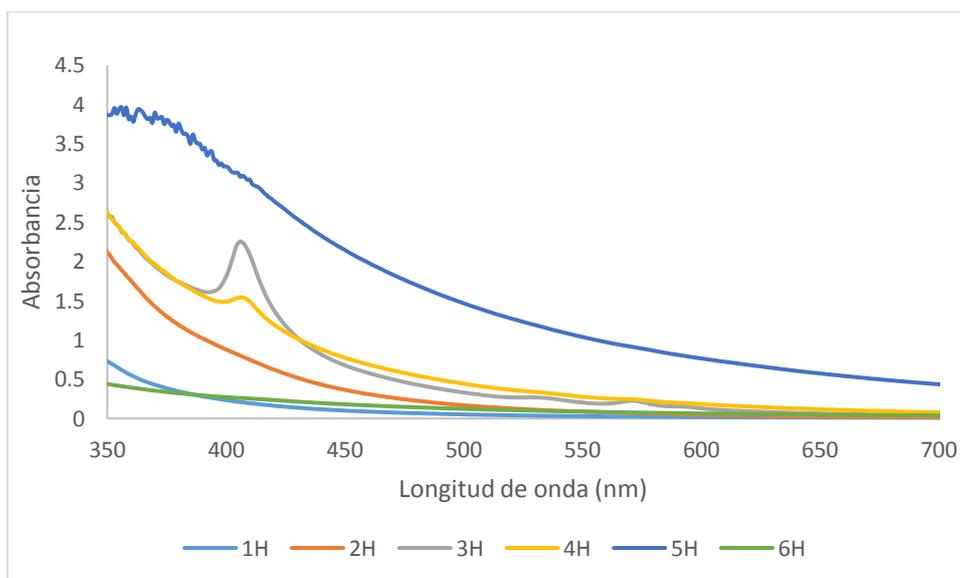


Figura 100. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del crudo Hamaca.

- Crudo Tía Juana:

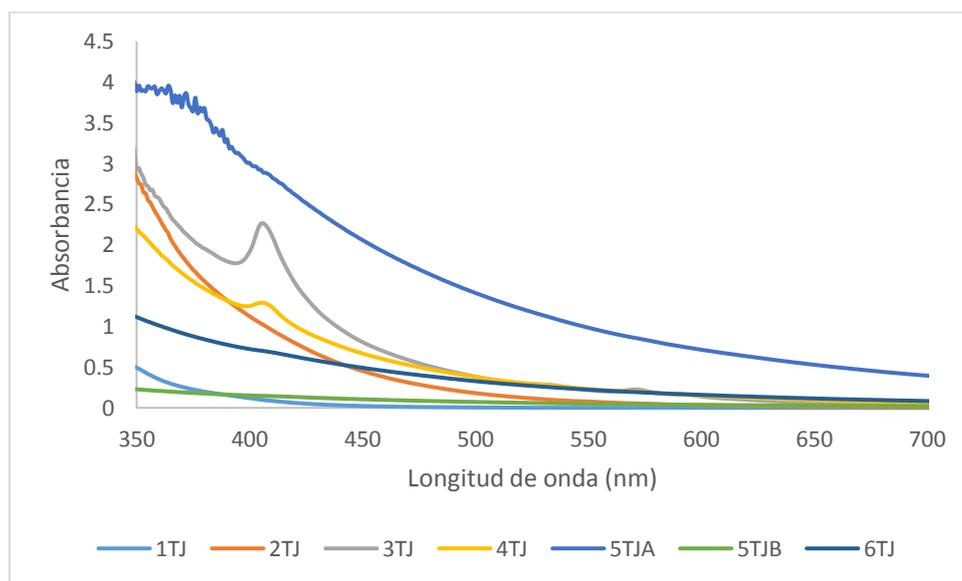


Figura 101. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del crudo Tía Juana.

- Crudo Urdaneta:

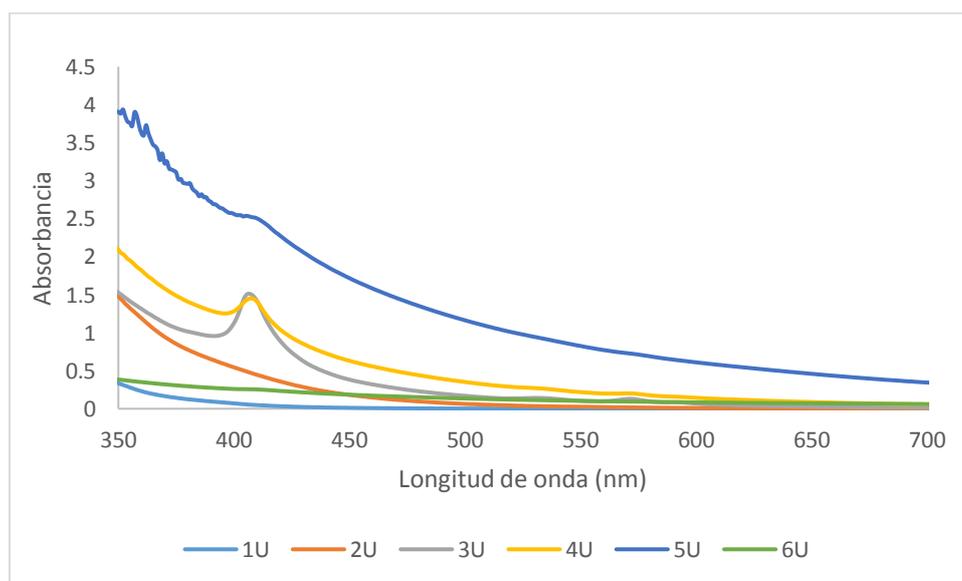


Figura 102. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del crudo Urdaneta.

- Residuo atmosférico Zuata:

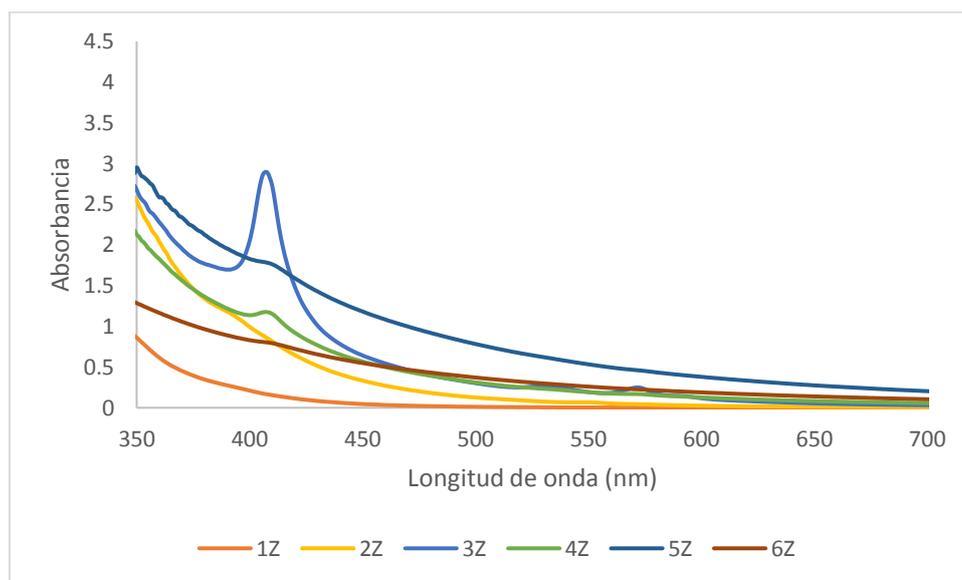


Figura 103. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del residuo atmosférico Zuata.

- Residuo de vacío Safaniya:

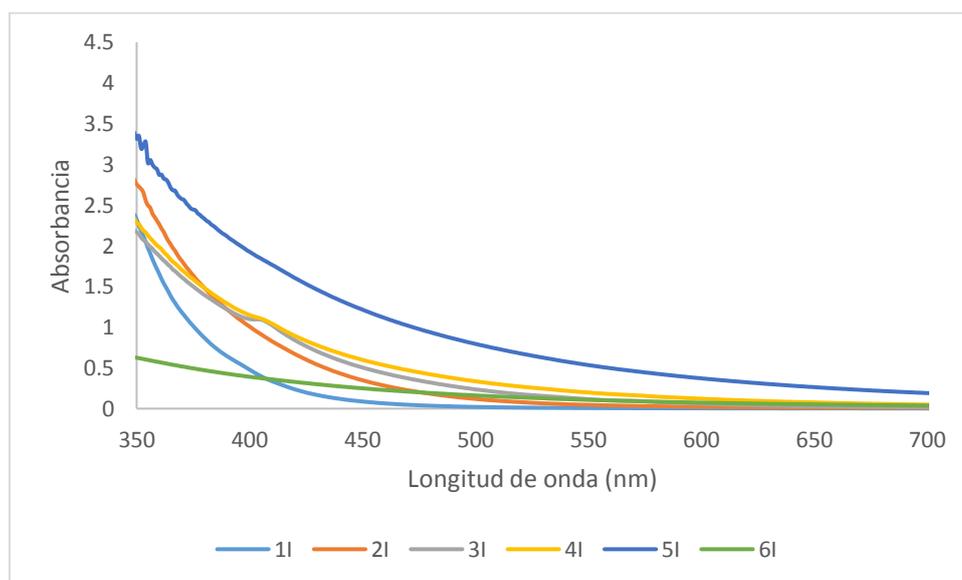


Figura 104. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del residuo de vacío Safaniya.

- Residuo de vacío Safaniya 2 (réplica):

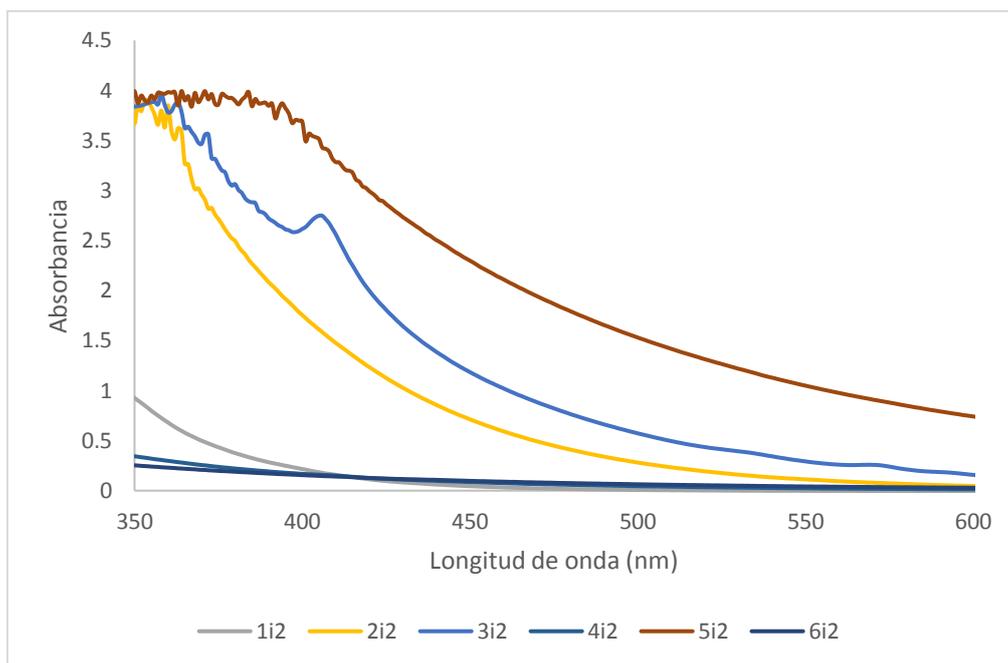


Figura 105. Espectro de UV-Visible para las subfracciones del residuo de vacío Safaniya 2.

**Apéndice 9:** NPs agregadas a soluciones de asfaltenos Zuata en THF y tolueno.

Tabla 60. Tipos y masa de NPs añadida a soluciones de asfaltenos Zuata en THF.

Muestra	Tipo de NPs	Masa de NPs añadida (g)
1AZ	SiO <sub>2</sub>	0,4049
2AZ	SiO <sub>2</sub> + PEG	0,3500
3AZ	SiO <sub>2</sub> + Q	0,4035
4AZ	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,4080
5AZ	SiO <sub>2</sub> - Fe	0,4095
6AZ	SiO <sub>2</sub> - Fe + PEG	0,3472
7AZ	SiO <sub>2</sub> - Fe + Q	0,4034
8AZ	SiO <sub>2</sub> - Fe + CMC	0,3590

Tabla 61. Tipos y masa de NPs añadida a soluciones de asfaltenos Zuata en tolueno.

Muestra	Tipo de NPs	Masa de NPs añadida (g)
1AZ	SiO <sub>2</sub>	0,3080
2AZ	SiO <sub>2</sub> + PEG	0,3096
3AZ	SiO <sub>2</sub> + Q	0,3127
4AZ	SiO <sub>2</sub> + CMC	0,3427
5AZ	SiO <sub>2</sub> - Fe	0,3078
6AZ	SiO <sub>2</sub> - Fe + PEG	0,2835
7AZ	SiO <sub>2</sub> - Fe + Q	0,3076
8AZ	SiO <sub>2</sub> - Fe + CMC	0,3058

**Apéndice 10:** Espectro de UV-Visible de asfaltenos Zuata dispersos en THF y adsorbidos en diferentes tipos de NPs luego de 144 horas de contacto.

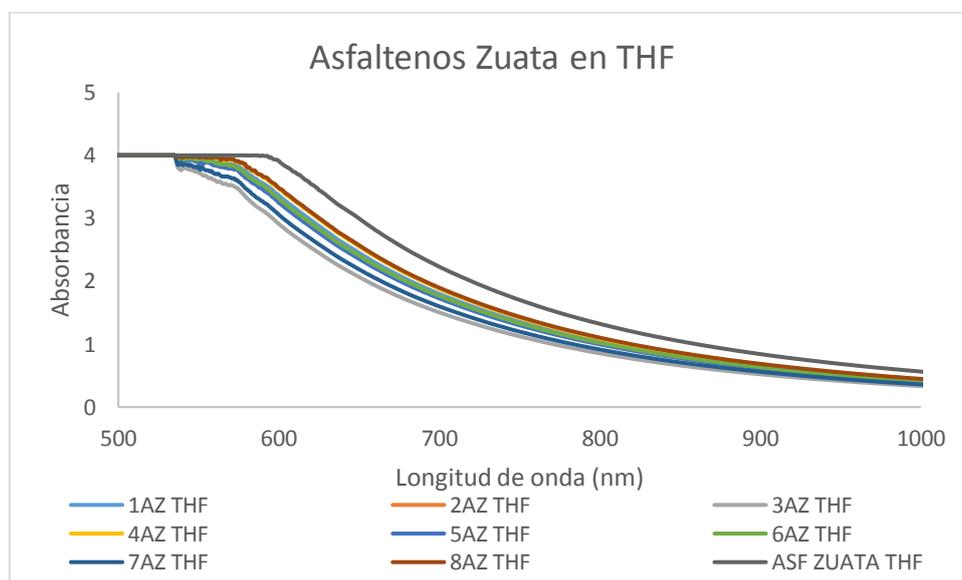


Figura 106. Espectro de UV-Visible de la adsorción de asfaltenos Zuata en NPs, en THF.

**Apéndice 11:** Perfil de GPC-ICP-MS con detección de azufre y vanadio para solución sobrenadante de asfaltenos Zuata dispersos en THF con diferentes NPs 144 horas de contacto.

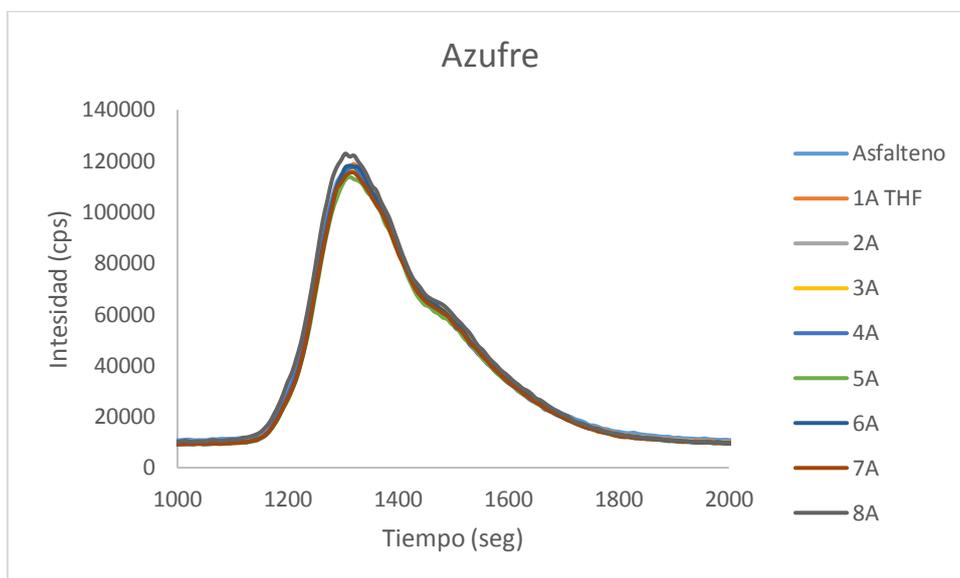


Figura 107. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Zuata dispersos en THF con las diferentes NPs.

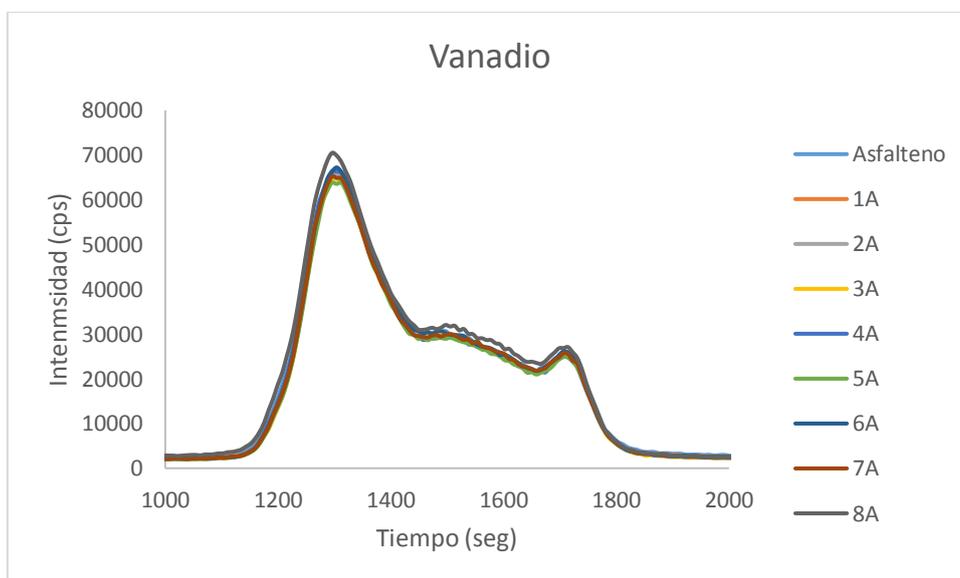


Figura 108. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Zuata dispersos en THF con las diferentes NPs.

**Apéndice 12:** Espectro de UV-Visible de asfaltenos Zuata dispersos en tolueno y cinética de adsorción en diferentes tipos de NPs.

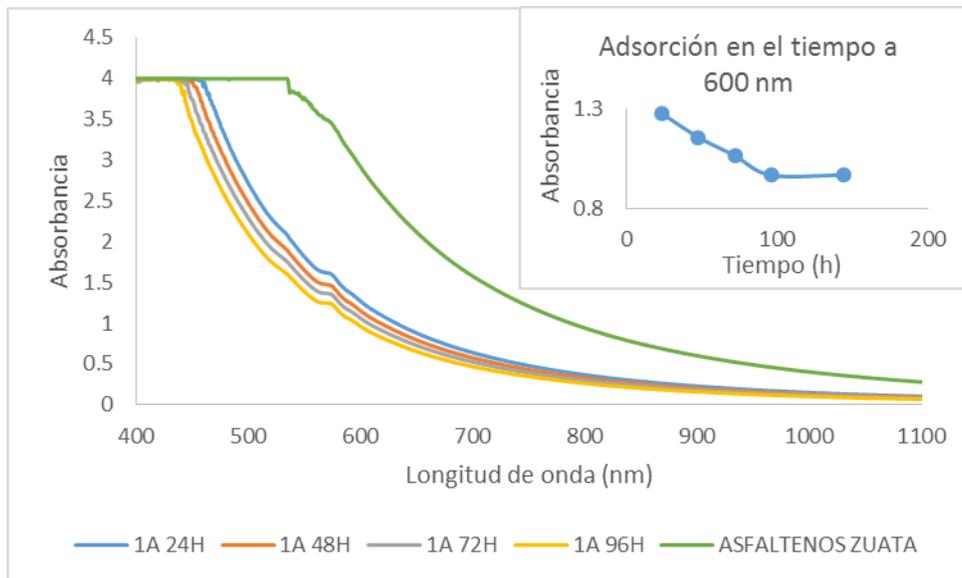


Figura 109. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub> y cinética de adsorción durante 144 horas.

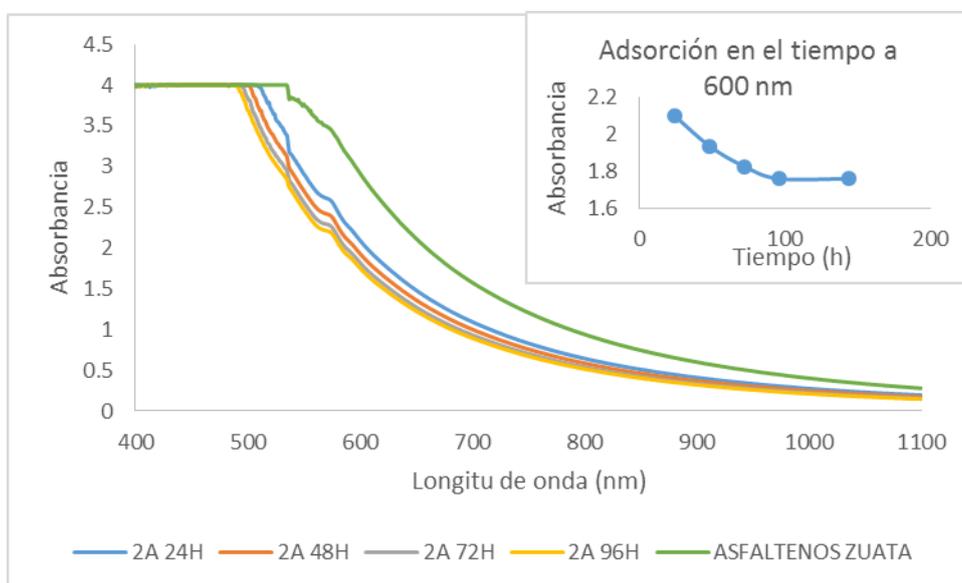


Figura 110. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>+ PEG y cinética de adsorción durante 144 horas.

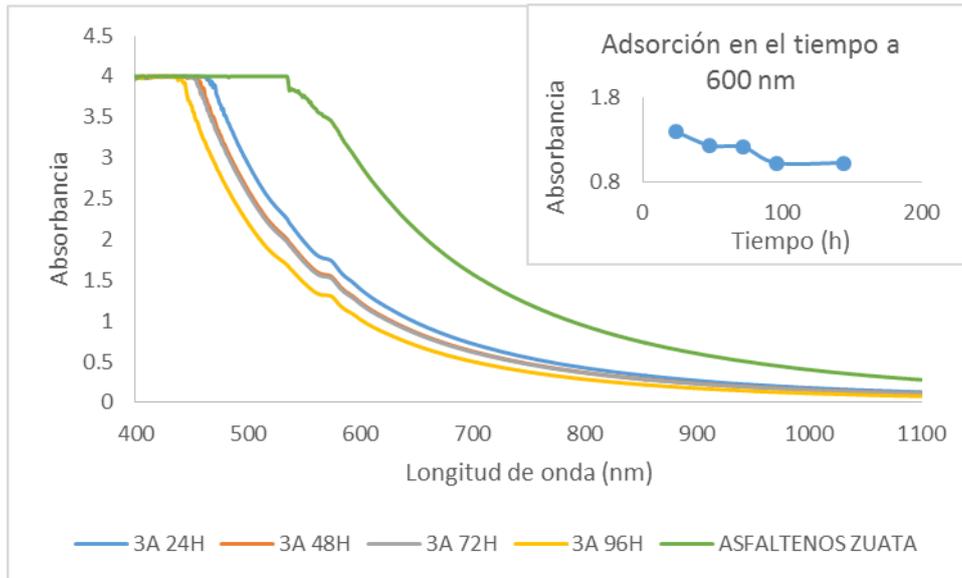


Figura 111. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>+ Q y cinética de adsorción durante 144 horas.

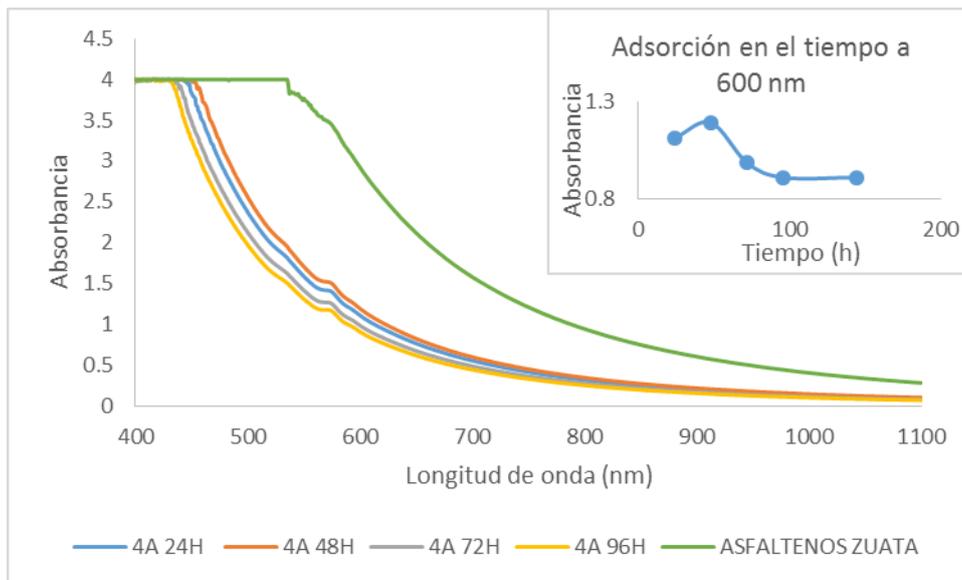


Figura 112. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>+ CMC y cinética de adsorción durante 144 horas.

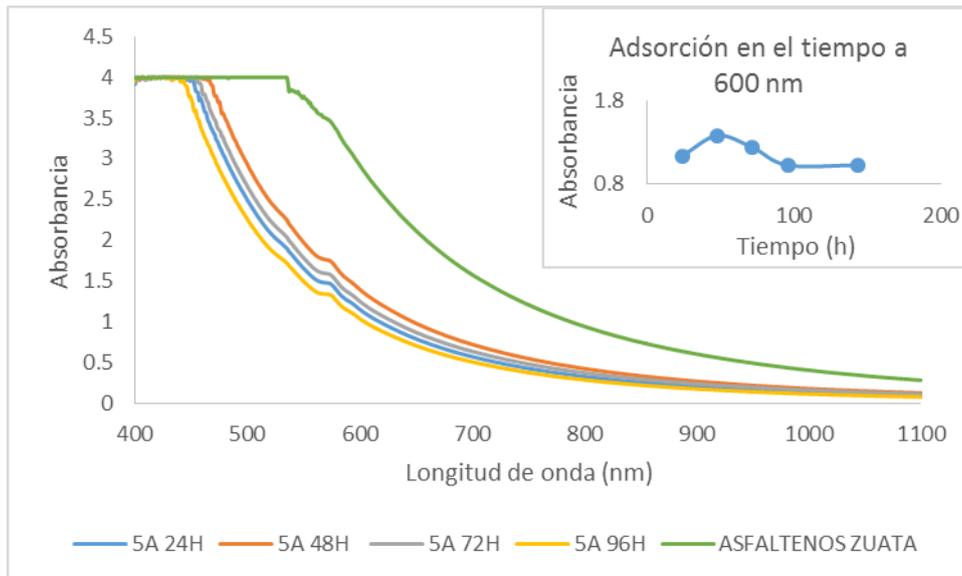


Figura 113. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe y cinética de adsorción durante 144 horas.

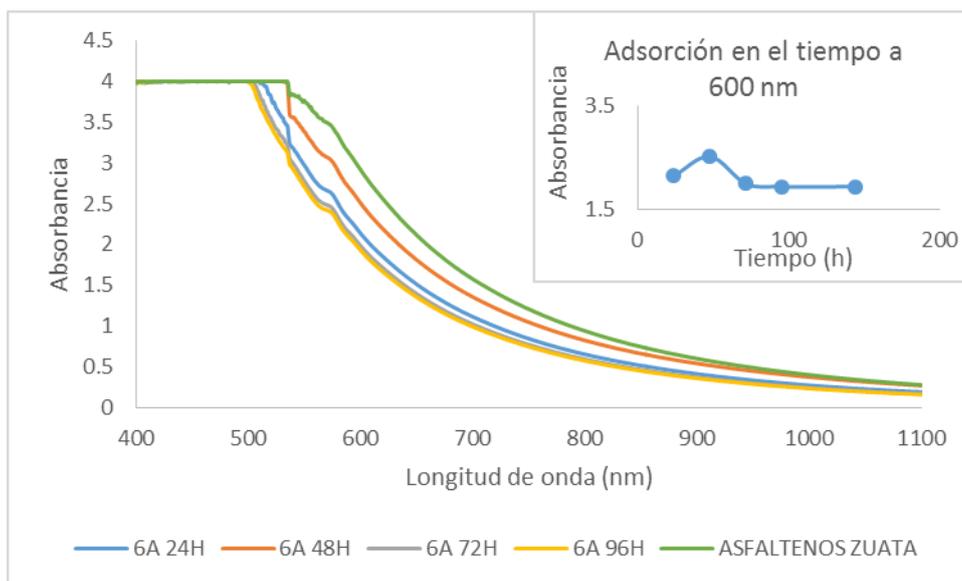


Figura 114. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe+ PEG y cinética de adsorción durante 144 horas.

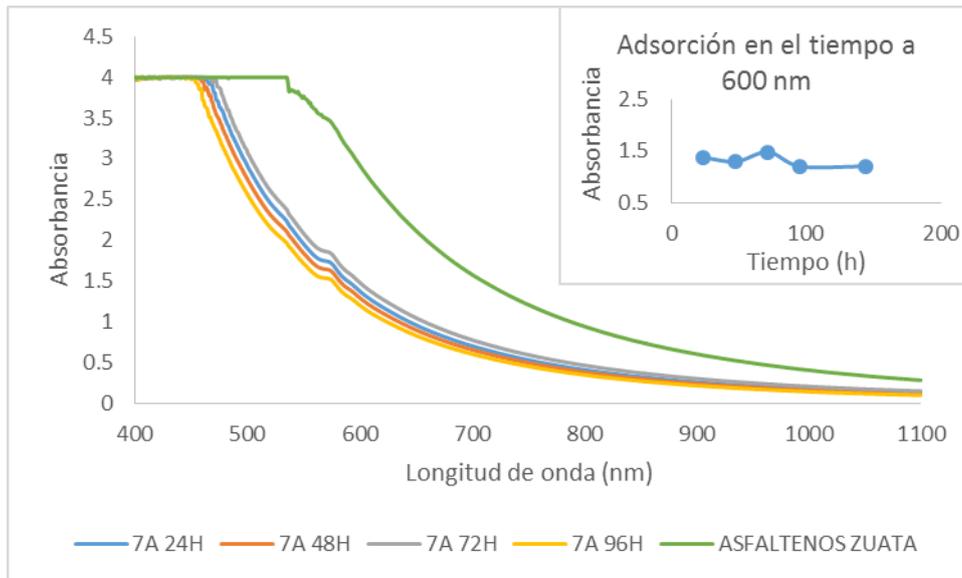


Figura 115. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe<sup>+</sup> Q y cinética de adsorción durante 144 horas.

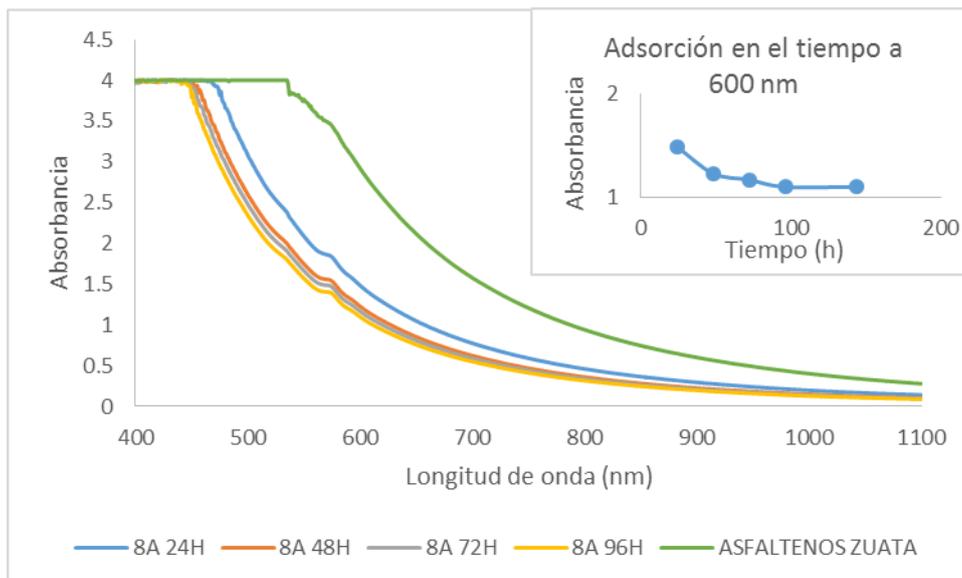


Figura 116. Espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en NPs de SiO<sub>2</sub>-Fe<sup>+</sup> CMC y cinética de adsorción durante 144 horas.

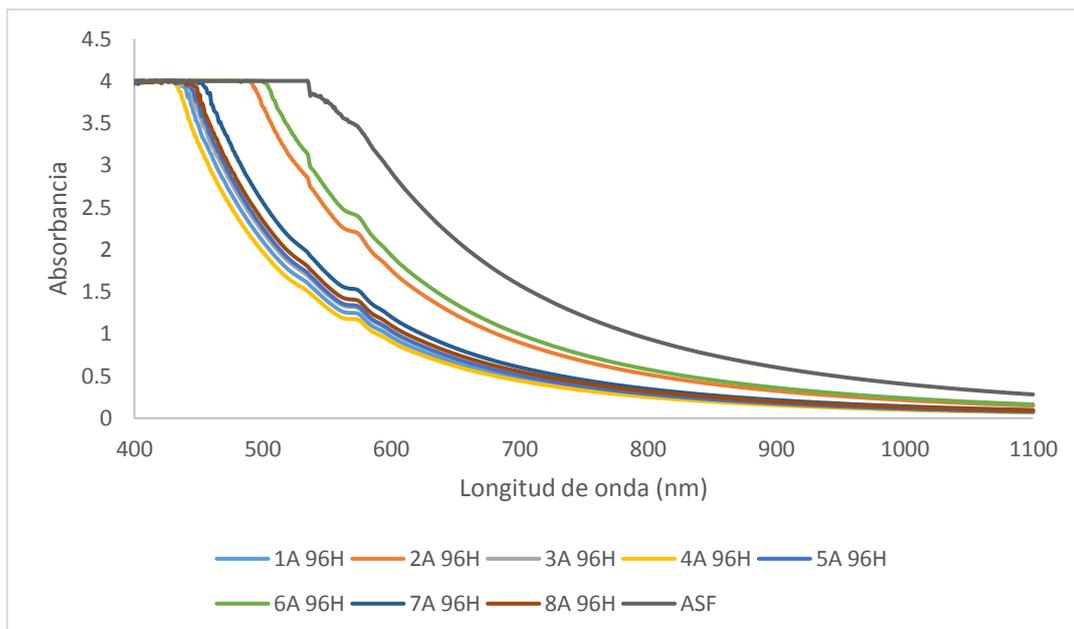


Figura 117. Comparación de los espectros de UV-Visible para asfaltenos Zuata dispersos en tolueno, adsorbidos en las diferentes NPs luego de llegar al equilibrio.

**Apéndice 13:** Perfil de GPC-ICP-MS, porcentaje de adsorción y distribución de tamaño, con detección de azufre y vanadio para solución sobrenadante de asfaltenos Zuata dispersos en tolueno con diferentes NPs 144 horas de contacto.

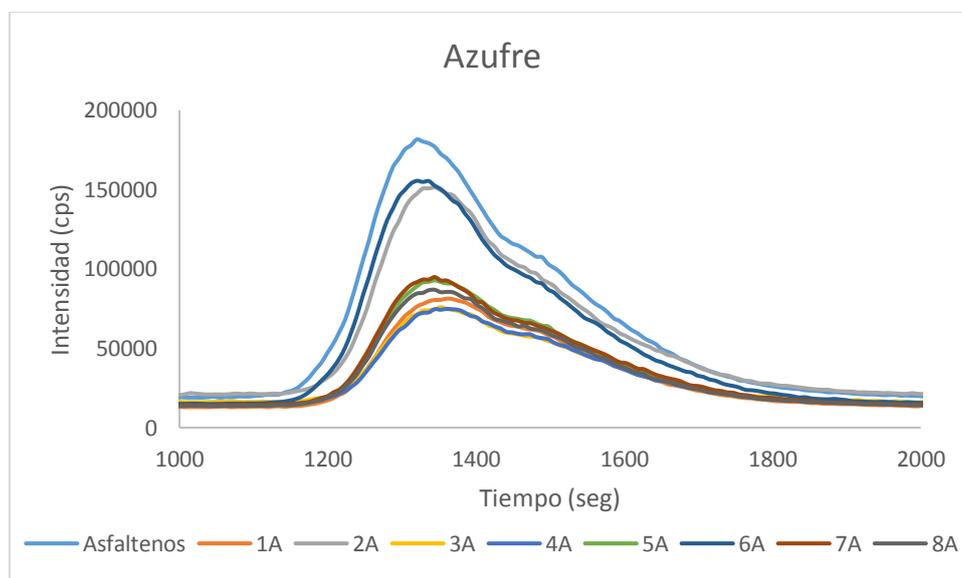


Figura 118. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Zuata dispersos en tolueno con las diferentes NPs.

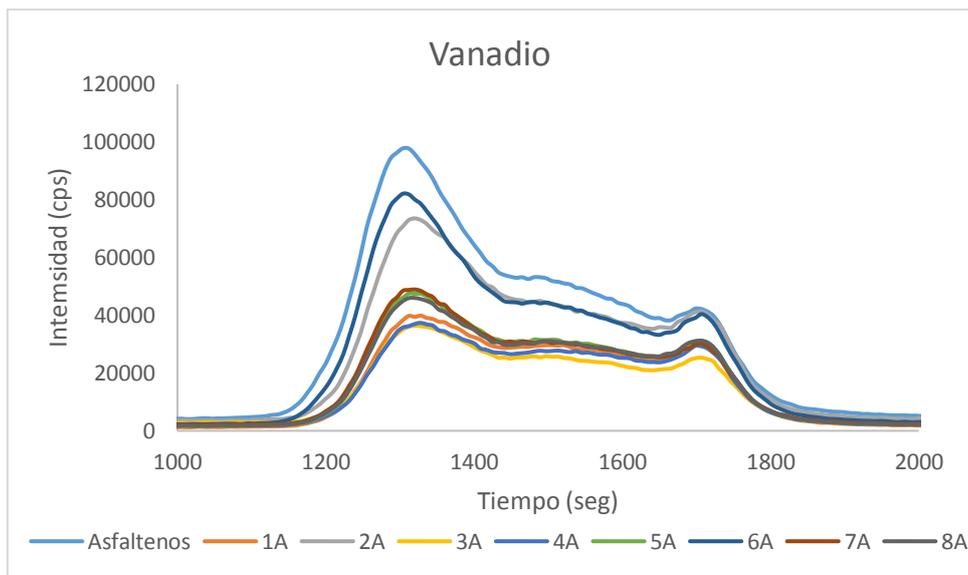


Figura 119. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de asfaltenos Zuata dispersos en tolueno con las diferentes NPs.

Tabla 62. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de asfaltenos Zuata con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área	Solución	% Adsorción	HMW	MMW	LMW	COLA
Asfalteno	685151.3	100	0	65.6%	32.3%	2.1%	0.0%
1A	274776.6	40.10	59.9	58.7%	38.8%	1.3%	1.2%
2A	569213.0	83.08	16.9	61.5%	34.7%	3.8%	0.0%
3A	257718.7	37.61	62.4	57.9%	39.4%	2.6%	0.0%
4A	253546.9	37.00	63.0	57.6%	39.8%	2.0%	0.5%
5A	294288.5	42.95	57.0	61.4%	36.0%	0.5%	2.1%
6A	554374.7	80.91	19.1	66.3%	31.7%	1.5%	0.5%
7A	308097.5	44.97	55.0	61.4%	35.7%	1.0%	1.8%
8A	281011.9	41.01	59.0	61.2%	36.1%	0.6%	2.1%

Tabla 63. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de asfaltenos Zuata con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área	Solución	% Adsorción	HMW	MMW	LMW	COLA
Asfaltenos	478303.2	100	0	54.8%	34.3%	10.9%	0.0%
1A	236318.0	49.41	50.6	42.8%	41.6%	15.6%	0.0%
2A	383546.8	80.19	19.8	49.1%	37.3%	13.7%	0.0%
3A	205497.6	42.96	57.0	44.6%	40.1%	15.3%	0.0%
4A	221407.8	46.29	53.7	42.1%	41.9%	16.0%	0.0%
5A	238227.7	49.81	50.2	46.7%	39.9%	13.4%	0.0%
6A	390695.5	81.68	18.3	53.5%	35.0%	11.6%	0.0%
7A	248692.1	51.99	48.0	47.8%	38.9%	13.3%	0.0%
8A	243896.3	50.99	49.0	45.8%	40.0%	14.2%	0.0%

**Apéndice 14:** Espectro de UV-Visible para solución de crudo Zuata de 5000 ppm adsorbido en NPs después de 96 horas de contacto.

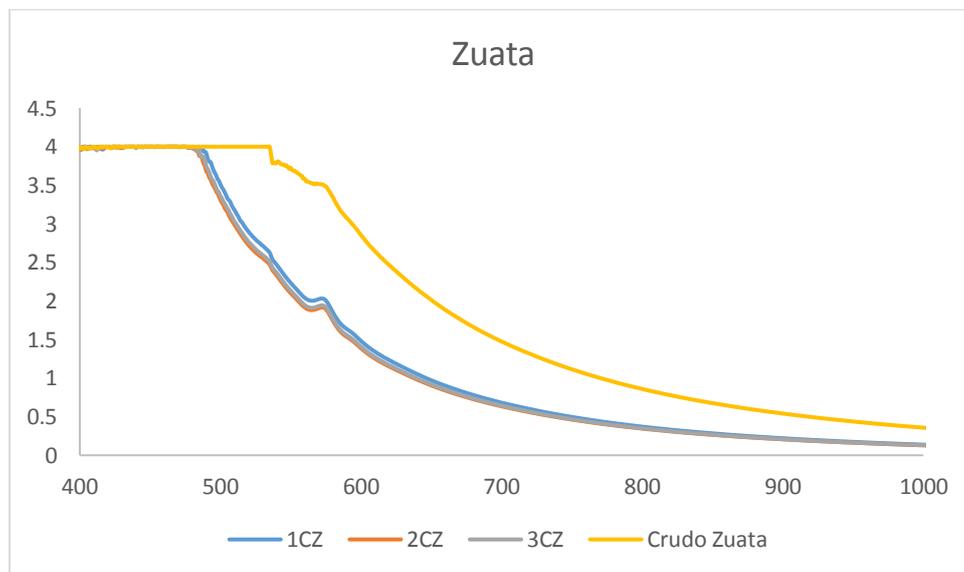


Figura 120. Espectro de UV-Visible de soluciones de 5000 ppm de crudo Zuata disperso en tolueno y adsorbido en NPs después de 96 horas de contacto.

**Apéndice 15:** Perfil de GPC-ICP-MS, porcentaje de adsorción y distribución de tamaño, con detección de azufre y vanadio para solución sobrenadante de crudo Zuata disperso en tolueno con diferentes NPs 144 horas de contacto.

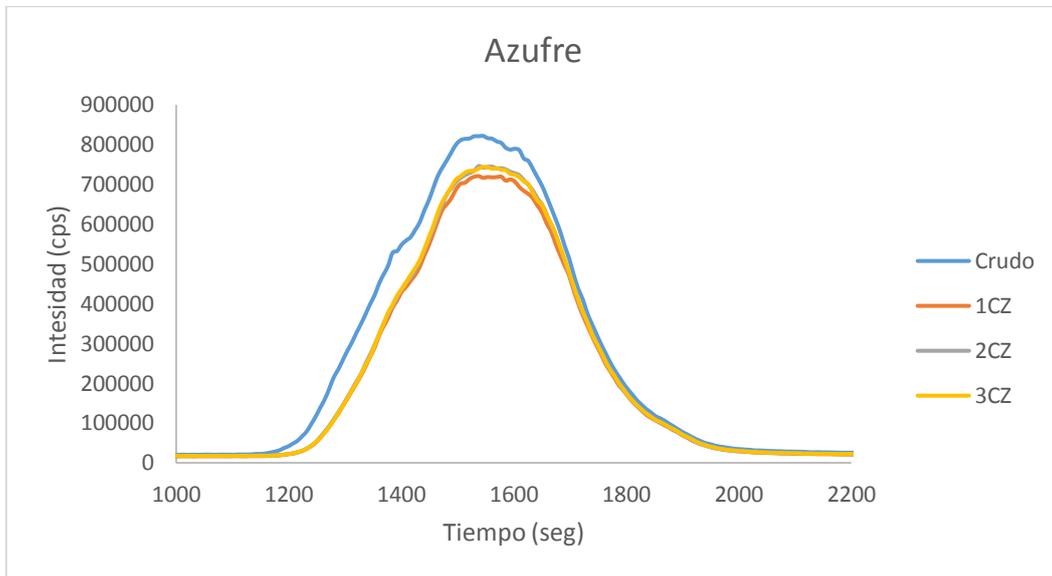


Figura 121. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de S para el sobrenadante de las soluciones de crudo Zuata disperso en tolueno con las diferentes NPs.

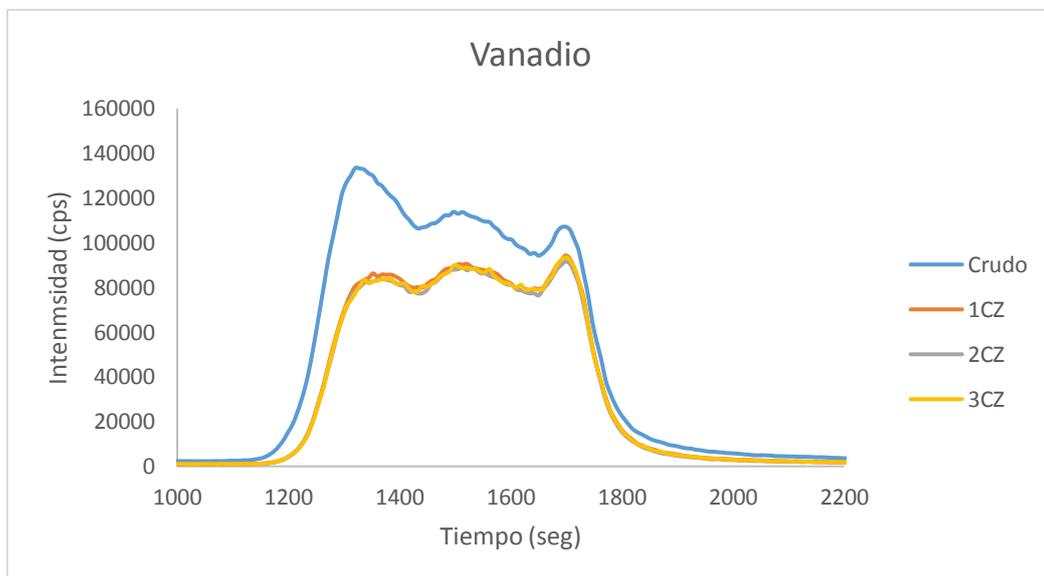


Figura 122. Cromatograma de GPC-ICP-MS con detección de V para el sobrenadante de las soluciones de crudo Zuata disperso en tolueno con las diferentes NPs.

Tabla 64. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de crudo Zuata con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de S.

Azufre	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	COLA
crudo	4375029.126	100	0	22.31%	62.53%	15.17%	0.00%
1CZ	3672926.163	83.952	16.05	17.49%	65.60%	16.91%	0.00%
2CZ	3771714.809	86.210	13.79	17.36%	65.88%	16.76%	0.00%
3CZ	3772224.992	86.222	13.78	17.31%	65.88%	16.81%	0.00%

Tabla 65. Porcentaje de adsorción y distribución de tamaño para soluciones de crudo Zuata con las diferentes NPs después 144 horas de adsorción con detección de V.

Vanadio	Área	% Solución	%Adsorbido	HMW	MMW	LMW	COLA
crudo	829810.07	100	0	40.49%	44.86%	14.65%	0.00%
1CZ	613708.97	73.96	26.04	33.12%	49.54%	17.33%	0.00%
2CZ	600516.12	72.37	27.63	33.00%	49.80%	17.20%	0.00%
3CZ	606137.77	73.05	26.95	32.68%	49.84%	17.48%	0.00%