

Evaluación de la interacción fisicoquímica entre complejos de Asfaltenos-Resinas y NPS
Magnéticas en matrices sintéticas de Tolueno

Paula Andrea Junieles Galán

Diego Alexander Peña Villamizar

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniera Química

Director

Arlex Chaves Guerrero

Doctor en Ingeniería Química

Codirectora

María Daniela Contreras Mateus

Doctora en Ingeniería Química

Diana Marcela Cañas Martínez

Doctora en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Contenido

	Pág.
Introducción	9
1. Objetivos	18
1.1 Objetivo General	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. Materiales y métodos	20
2.1 Materiales.....	20
2.2 Métodos.....	20
2.2.1 Extracción de asfaltenos y resinas pesadas	20
2.2.2 Caracterización	21
2.2.2.1 Crudo.....	21
2.2.2.2 Caracterización de asfaltenos, resinas pesadas y NPS.....	21
2.2.3 Determinación de la concentración máxima de asfaltenos que permite suspensiones estables	22
2.2.4 Determinación de dosis de NPS con la máxima concentración de asfaltenos	22
2.2.5 Preparación de soluciones modelo.....	23
2.2.6 Isotermas de adsorción.....	23
2.2.6.1 Espectrofotometría UV – VIS.....	23
2.2.6.2 Termogravimetría.	25
2.2.7 Modelos matemáticos	25

3. Resultados y discusión.....	25
3.1 Cinética de adsorción.....	25
3.2 Isotermas de adsorción.....	28
3.2.1 Adsorción de asfaltenos sobre NPS.....	31
3.2.2 Influencia de las resinas en la adsorción de asfaltenos sobre NPS.....	34
3.3 Caracterización de asfaltenos por FTIR.....	37
3.4 Caracterización morfológica de las NPs y NPs Con Asfaltenos.....	38
4. Conclusiones.....	41
5. Recomendaciones.....	42
Referencias.....	43
Apéndices.....	48

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Orden jerárquico de los asfaltenos</i>	10
Figura 2. <i>Modelo coloidal de un crudo</i>	12
Figura 3. <i>Cantidad de asfaltenos adsorbidos en NPs de magnetita con cambio en el tiempo a la concentración máxima de asfaltenos 1 mg ml⁻¹.</i>	27
Figura 4. <i>Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre NPs de magnetita.</i>	31
Figura 5. <i>Termograma de pérdida de peso de asfaltenos y asfaltenos sobre NPs de magnetita.</i> ..	33
Figura 6. <i>Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre NPs con 15 % de resinas</i>	35
Figura 7. <i>Isotermas de adsorción de complejos asfaltenos – NPs y asfaltenos – resinas (15 y 30 %) – NPs</i>	36
Figura 8. <i>Isotermas de adsorción de resinas sobre NPs</i>	36
Figura 9. <i>Espectro de asfaltenos analizados en FTIR</i>	37
Figura 10. <i>Espectros FTIR de asfaltenos, asfaltenos – NPs y asfaltenos – resinas (15 % y 30 %) – NPs</i>	38
Figura 11. <i>Micrografías y análisis elemental en SEM-EDS</i>	40

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Estudios sobre las interacciones entre asfaltenos y/o resinas sobre NPs.</i>	17
Tabla 2. <i>Parámetros estimados para los modelos de Langmuir y Langmuir Modificado.</i>	30

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Determinación de insolubilidad de las NPs en tolueno y su completa precipitación	48
Apéndice B. Determinación la cantidad óptima de NPs.....	50
Apéndice C. Grupos funcionales encontrados en el análisis FTIR a los asfaltenos	53

Resumen

Título: Evaluación de la interacción fisicoquímica entre complejos de Asfaltenos-Resinas y NPS Magnéticas en matrices sintéticas de Tolueno*

Autoras: Paula Andrea Junieles Galán, Diego Alexander Peña Villamizar**

Palabras claves: Asfaltenos, Resinas, Nanopartículas, Isotermas de Adsorción, Interacciones Fisicoquímicas.

Descripción

Los asfaltenos (fracción más pesada y polar del crudo) y las resinas pesadas (fracción insoluble en *n*-pentano, pero soluble en *n*-heptano) se extrajeron de una muestra de crudo pesado. Se propuso como medio de precipitación de asfaltenos, nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) debido a sus propiedades superparamagnéticas que facilitan la separación de los asfaltenos adsorbidos sobre las NPs dispersas en tolueno, al someter la solución a un campo magnético externo. Se estudió la adsorción de los asfaltenos sobre la superficie de estas NPs y se tuvo en cuenta la influencia de las resinas. Para esto se construyeron isotermas de adsorción de asfaltenos, resinas y complejos de asfaltenos y resinas en nanopartículas de magnetita suspendidos en tolueno, empleando Espectrofotometría UV-vis y termogravimetría (TGA).

La adsorción de asfaltenos y asfaltenos - resinas sobre NPs mostró que sigue el modelo de Langmuir tipo I o adsorción monocapa. Se caracterizaron los asfaltenos, resinas y NPs empleando FTIR y SEM-EDS y se evidenció procesos de adsorción de carácter físico. También se encontró una influencia catalítica de las NPs sobre los asfaltenos en los resultados de TGA. Se comprobó que la adsorción está influenciada por el tipo, y superficie disponible de las NPs, así como por su origen y/o naturaleza fisicoquímica. Se evidenció que la presencia de resinas en el sistema asfaltenos – NPs puede alterar la cantidad adsorbida, ya sea por la competencia de las resinas por los sitios activos de los asfaltenos, o por una penetración de las resinas en la estructura de los asfaltenos o una autoasociación de las mismas. Así mismo, se evidenció la baja afinidad de las resinas por adsorberse sobre la superficie de las NPs.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Arlex Chaves Guerrero, Doctor en Ingeniería Química. Codirectoras: María Daniela Contreras Mateus, Doctora en Ingeniería Química; Diana Marcela Cañas Martínez, Doctora en Ingeniería Química

Abstract

Title: Evaluation of the physicochemical interaction between Asphaltene-Resin complexes and Magnetic NPS in synthetic Toluene matrices*

Authors: Paula Andrea Junieles Galán, Diego Alexander Peña Villamizar**

Keywords: Asphaltenes, Resins, Nanoparticles, Adsorption Isotherms, Physicochemical Interactions.

Description

Asphaltenes (heavier and polar fraction of crude oil) and heavy resins (insoluble fraction in *n*-pentane, but soluble in *n*-heptane) were extracted from a heavy crude sample. It was proposed as a means of precipitation of asphaltenes, magnetite nanoparticles (NPs) (Fe_3O_4) due to their superparamagnetic properties that facilitate the separation of asphaltenes adsorbed on the NPs dispersed in toluene, by subjecting the solution to a field external magnetic. The adsorption of asphaltenes on the surface of these NPs was studied and the influence of resins. For this, asphaltene adsorption isotherms were built, resins and complexes of asphaltenes and resins in magnetite nanoparticles suspended in toluene, using UV-vis spectrophotometry and thermogravimetry (TGA).

The adsorption of asphaltenes and asphaltenes - resins on NPs showed that it follows the model of Langmuir type I or monolayer adsorption. Asphaltenes, resins and NPs were characterized using FTIR and SEM-EDS and physical adsorption processes were evidenced. A catalytic influence of NPs was also found on asphaltenes in TGA results. It was found that adsorption is influenced by the type and available surface of the NPs, as well as by their origin and / or physicochemical nature. It was evidenced that the presence of resins in the asphaltene system - NPs can alter the amount adsorbed, or by a penetration of the resins in the structure of the asphaltenes or a self-association thereof. Likewise, the low affinity of the resins to adsorb on the surface of the NPs was evidenced.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Arlex Chaves Guerrero, Doctor in Chemical Engineering. Co-directors: María Daniela Contreras Mateus, Doctor in Chemical Engineering; Diana Marcela Cañas Martínez, Doctor in Chemical Engineering

Introducción

Un estudio realizado para la revista VirtualPro afirma que, de las reservas mundiales de crudo, 25% corresponden a crudos pesados y 45% a crudos extrapesados, de los cuales, América Latina concentra las mayores reservas en el mundo, hablando de aproximadamente un 48 % de las reservas totales en crudos no convencionales (pesados y extrapesados). Se ha evidenciado que la economía colombiana depende fuertemente de la explotación del crudo, como lo indica el Plan de Desarrollo Nacional 2014 – 2018, que muestra que el 50 % de las exportaciones corresponde a petróleo; y a su vez, que el 60 % de la producción de hidrocarburos del país es destinada a la venta en mercados internacionales.

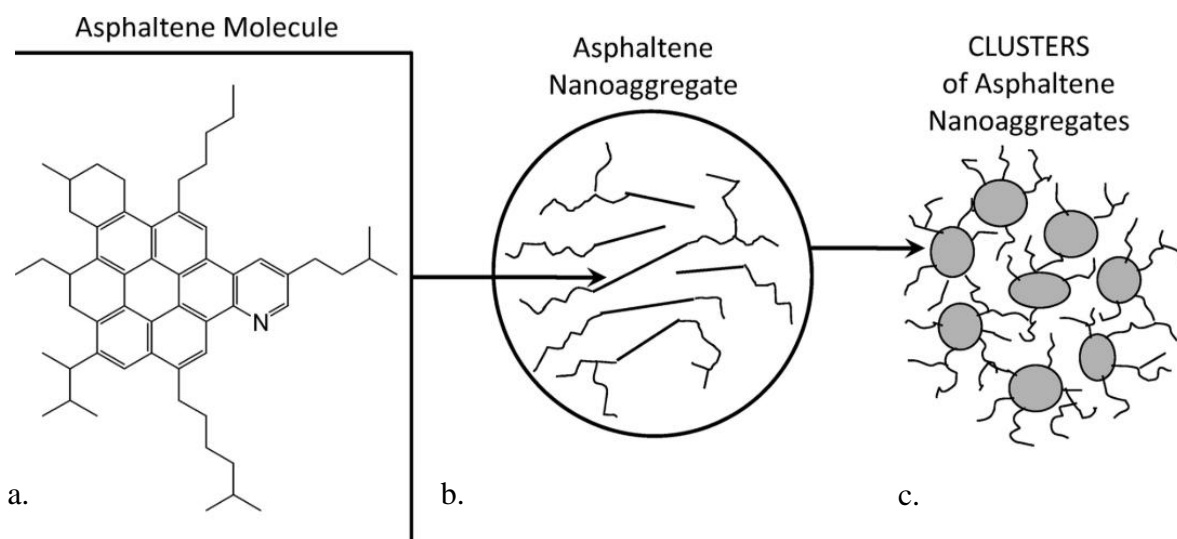
El petróleo crudo puede clasificarse como convencional, refiriéndose a aquellos cuya producción, transporte y refinación es relativamente fácil, debido a su baja viscosidad y alta gravedad API (> 22.3); y crudos no convencionales (pesados y extrapesados) que se caracterizan por tener viscosidades en el rango de los 10000 *cP* y gravedad API menor a 22.3 (Garza, 2013). Estas propiedades fisicoquímicas implican retos tecnológicos y estrategias operativas más avanzadas para llevar a cabo un óptimo proceso de producción, transporte y refinación.

Estudios experimentales han demostrado que la viscosidad del crudo depende en mayor medida de la fracción volumétrica de asfaltenos, su composición química y estado de agregación. Por ejemplo, se ha probado que los grupos polares y los complejos metálicos que los componen contribuyen en gran medida a su actividad de superficie y adhesión sobre minerales, lo que genera una disminución en la producción de crudos y taponamiento de tuberías (Trejo, Centeno, & Ancheyta, 2004) (Ancheyta, y otros, 2002). En consecuencia, los asfaltenos han sido el foco de

muchos estudios durante las últimas décadas, sin embargo, su definición sigue siendo un tema discutible. Se pueden definir según su solubilidad como los compuestos del aceite crudo que son solubles en solventes aromáticos ligeros como el tolueno o benceno, pero insolubles en hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular como el n-heptano o el n-pentano (Liu, y otros, 2018).

Figura 1.

Orden jerárquico de los asfaltenos



Nota: (Mullins, 2010). a) Hidrocarburo aromático policíclico (HAP) rodeado por sustituyentes periféricos de alcanos. b) Nano-agregados de tamaño de 3 a 10 nm. c) “Clusters” de menos de 30 nm

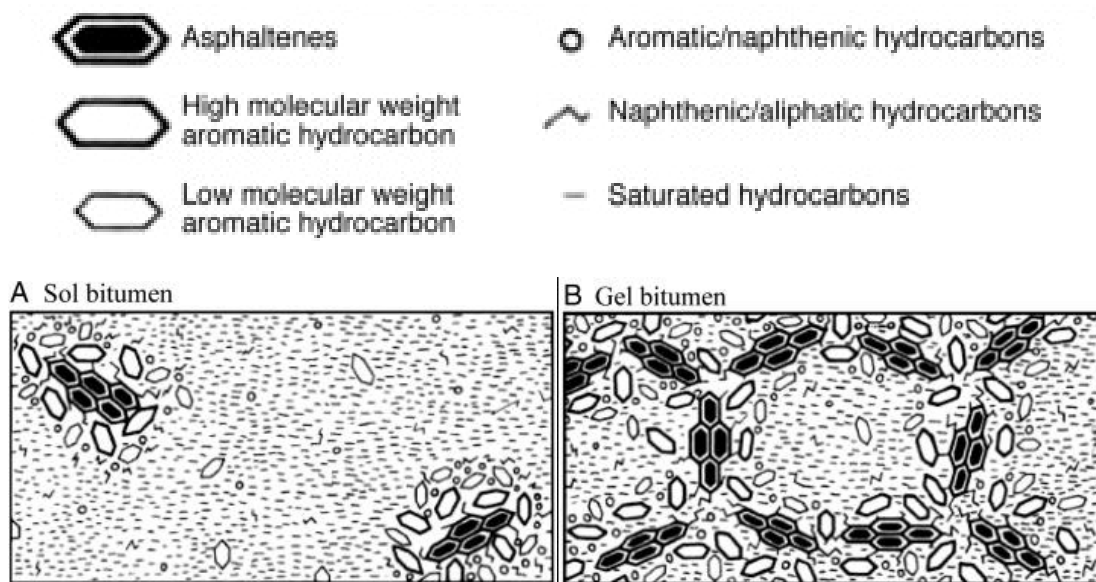
A nivel molecular, estos compuestos son químicamente no identificables en su totalidad y su composición varía respecto a su origen, método de extracción y solventes utilizados (Nashaat N., 2010). En 1961 Yen (1961) formuló un modelo molecular jerárquico de isla de los asfaltenos. Sin embargo, este modelo generó incertidumbres debido a que no era completamente exacto a

escala macroscópica. En el año 2010 Oliver Mullins, formuló el modelo de Yen Modificado o modelo de Yen – Mullins (2010), en el que propone un único sistema de anillo de hidrocarburo aromático policíclico (HAP) central rodeado por sustituyentes periféricos de alcanos Figura 1a. Estas moléculas de asfaltenos (~6 moléculas) pueden formar nano-agregados de tamaño entre 3 y 10 nm Figura 1b; y a la vez, conjuntos de máximo 8 nano-agregados que forman “clusters” de menos de 30 nm Figura 1c. Particularmente, el diámetro promedio de del asfaleno fue estimado en el rango de 1,2 a 2,4 nm usando varias técnicas de caracterización que incluyen Despolarización de Fluorescencia resuelta en el tiempo y Resonancia Magnética Nuclear, (Fluorescence Correlation Spectroscopy y NMR). Tanto en sus HAPs como en sus ramificaciones alcanas, se ha logrado identificar heteroátomos (N, O y S) y trazas de metales de transición (Ni, V y Fe) (Nashaat N., 2010) (Franco , Patiño, Benjumea, Ruiz, & Cortés, 2013). Debido a que los asfaltenos contienen la mayor cantidad de anillos aromáticos y grupos polares en el crudo, forman moléculas casi planas que pueden asociarse a través de enlaces π - π para formar pilas similares al grafito (Yarranton, Alboudwarej, & Jakher, 2000). También se han identificado otros tipos de interacciones moleculares como ácido-base Brønsted, puentes de hidrógeno, interacciones polares, coordinación de metales, entre grupos ciclo alquilo y alquilo formando bolsas hidrofóbicas, y con resinas (Gray, Tykwinski, Stryker, & Tan, 2011). Estas interacciones les confieren propiedades tensoactivas, lo que da lugar a mecanismos de autoagregación y adsorción en diferentes superficies (particularmente por la presencia de ácidos carboxílicos y fenolcarboxílicos débiles) que paralelamente comprometen los procesos de producción, transporte y refinado (Nashaat N., 2010). Debido a las transiciones de fase de los asfaltenos en estos procesos, se generan problemas de estabilidad coloidal del crudo.

Por otro lado, la mayor parte de la evidencia experimental en el campo se inclina por el modelo coloidal como el más acertado para definir la organización estructural de los crudos. Este modelo consiste en micelas de asfaltenos interconectadas denominadas “modelo gel”, (Figura 2) con un radio de unos pocos nanómetros dispersos en una matriz líquida oleosa (maltenos) denominada “modelo sol”, que coexisten como una estructura mixta “sol – gel” en los crudos (Lesueur, 2009).

Figura 2.

Modelo coloidal de un crudo



Nota: a) modelo sol: partículas sólidas dispersas en maltenos y b) modelo gel: micelas de asfaltenos interconectadas dispersas en maltenos (Lesueur, 2009).

Desde hace varias décadas, los investigadores se han dado a la tarea de analizar la influencia de las resinas sobre los asfaltenos en la estabilidad coloidal del crudo. Swanson demostró que los asfaltenos se pueden dispersar en benceno formando un sol debido a la presencia

de las resinas (Swanson, 1942). Lian et al., (1994) encontró que la precipitación de asfaltenos dispersos en tolueno inducida por la adición gradual de hidrocarburos parafínicos, se ve afectada por la presencia de resinas que actúan como peptizantes, debido a sus fracciones polares que intervienen como tensoactivos. Posteriormente se ha probado que los asfaltenos precipitan en ausencia de resinas y que necesitan por lo menos un 75 % del contenido original de resinas para no precipitar (Koots & Speight, 1975). Más recientemente se han realizado cuantificaciones de la adsorción de las resinas sobre asfaltenos y se han caracterizado algunas de estas interacciones (León, y otros, 2002) (Liu, y otros, 2018) (Marques, y otros, 2012) (Anisimov, y otros, 2014) (Goual & Firoozabadi, 2004). Sin embargo, el papel de las resinas en la estabilización coloidal de asfaltenos en un crudo no está del todo claro.

Por otra parte, en la producción del crudo, los cambios en la temperatura, presión, composición y la alta afinidad de los asfaltenos por diversas superficies, pueden alterar significativamente su estado coloidal, llevando a la precipitación de los asfaltenos y generando daños operacionales (León, y otros, 2002). Con el propósito de mitigar estos efectos negativos, los investigadores han propuesto estrategias de remoción de asfaltenos empleando adsorción selectiva en todas las etapas de producción. Una de estas estrategias corresponde a la inclusión de nanomateriales a la matriz oleosa para que sirvan de sitios activos en la adsorción de los asfaltenos sobre sus superficies. Particularmente, la nanotecnología se posiciona como una de las áreas de investigación con mayor impacto en la industria petrolera debido a que las nanopartículas (NPs) presentan gran área superficial, capacidad superior de transporte en medios porosos, dispersabilidad en fluidos, estabilidad a largo plazo y sitios activos que les confieren propiedades de selectividad excepcionales para competir por los sitios de adsorción de preferencia de los asfaltenos, capturarlos y evitar su precipitación (Amrollahi Biy, Hosseinpour, Bahramian, &

Vatani, 2017) (Hosseinpour, Khodadadi, Bahramian, & Mortazavi, 2013). Además, se ha comprobado que existe gran actividad superficial electrostática y de Van der Waals entre NPs y asfaltenos, que son propiciados por los grupos funcionales polares de la estructura asfáltica (Nashaat N., 2010).

Esto ha motivado a los investigadores a estudiar la adsorción de asfaltenos en superficies metálicas, óxidos, rocas de depósito, vidrio, entre otros. Estos estudios se han enfocado en analizar y cuantificar la adsorción de los asfaltenos sobre las superficies por medio de isothermas de adsorción que, en su mayoría, han mostrado un comportamiento Langmuir tipo I. Las isothermas son ampliamente utilizadas en sistemas sólido – líquido. En los procesos de adsorción sobre una superficie sólida, las isothermas se construyen a partir de un balance de materia entre la fase fluida y el sólido en contacto (Sandoval, López, & Gracia, 2015). Los postulados de Langmuir indican: (a) la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas; (b) todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados; (c) no hay interacción entre moléculas adsorbidas (Langmuir, 1917).

Como ya lo hemos mencionado, la inclusión de las resinas en el sistema de análisis es crucial debido a la interacción de esta fracción con los asfaltenos. Olga León et al., (2002) analizaron la interacción entre asfaltenos y resinas, hallando una adsorción multicapa que podría estar asociada a la penetración de las resinas en la estructura micro-porosa de los asfaltenos. Franco et al., (2015) en una de sus investigaciones construyeron un sistema resina–nanopartícula de sílice y otra resina- nanopartícula de hematita. Para el primer caso la tendencia de los resultados se atribuye a una adsorción multicapa que podría deberse a una baja afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Para el segundo caso, a pesar de que los autores no hacen mención alguna de este resultado, es evidente una tendencia Langmuir tipo I.

Por otro lado, Alboudwarej et al., (2005) estudiaron la adsorción de dos tipos de asfaltenos obtenidos de bitúmenes canadienses sobre partículas de acero inoxidable, aluminio y hierro de tamaño micrométrico. Se encontró que, se logró la mayor adsorción con el acero inoxidable y la menor con el aluminio en ambos tipos de asfaltenos. Sin embargo, la cantidad de asfaltenos adsorbidos difirió entre los dos tipos de asfaltenos. Sus resultados los atribuyeron a una adsorción de Langmuir tipo I. Asimismo, observaron una evidente y significativa reducción de la adsorción en presencia de resinas. De acuerdo con estos autores, esta reducción pudo estar asociado al rol de las resinas en la disminución del grado de asociación de asfaltenos o porque las resinas de menos masa molar posiblemente desplazaron a los asfaltenos de la superficie.

Liu et al., (2018) evaluaron la adsorción de resinas sobre asfaltenos y clasificaron las resinas de acuerdo con su método de extracción. En efecto, separaron las resinas en resinas livianas, que son solubles en n- pentano y resinas pesadas como la fracción insoluble en n- pentano, pero soluble en n- heptano. Encontraron que las resinas pesadas inhibían la agregación de asfaltenos de manera más eficiente que la fracción de resina liviana. Sus resultados apuntan a que las resinas pesadas, consideradas las más aromáticas y polares, podrían servir como un agente peptizante y altamente eficiente para la estabilización de los asfaltenos.

Nassar (2010) realizó un estudio más detallado acerca de la interacción entre asfaltenos y NPs de alúmina. La relevancia de su investigación se atribuye a la detallada revisión bibliográfica y el análisis de variables que afectan la adsorción como el tiempo de contacto, concentraciones óptimas, temperatura, razón heptano/tolueno (H/T), moléculas coexistentes y contenido de agua. Estas variables deberían ser tenidas en cuenta en estudios posteriores, debido a que reflejan una visión más cercana a la realidad.

Hasta el momento, la mayoría de los investigadores han empleado espectrofotometría UV – visible como técnica para la construcción de las isothermas de adsorción. Franco et al., (2015) y Ezeonyeka et al., (2018) utilizaron Termogravimetría (TGA) con Punto de reblandecimiento (SP) y Espectrofotometría UV – visible con TGA; respectivamente. El objetivo de ambos estudios se enfocó en obtener una técnica adicional que respaldara los resultados con espectrofotometría. De acuerdo con estos investigadores, TGA produce valores más confiables, ya que se garantiza la cuenta completa de la pérdida de masa debido a las NPs y la oxidación completa del material adsorbido. Por otro lado, la espectrofotometría podría verse afectada por el estado de asociación de los asfaltenos y la adsorción selectiva de las sub – fracciones de asfaltenos, por lo que es necesario una técnica de respaldo como TGA.

Se debe resaltar que es limitada la información reportada sobre la interacción entre asfaltenos, resinas y NPs. En la Tabla 1, se resumen los principales artículos que han hecho esfuerzos por determinar cuál es la influencia de las resinas y NPs en la adsorción de los asfaltenos. Es importante resaltar que estos estudios sirvieron como guía para la elaboración de este trabajo de grado. Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este trabajo es evaluar la interacción fisicoquímica que tienen las resinas-asfaltenos-NPs de magnetita (Fe_3O_4) sobre la estabilidad coloidal del crudo, analizando la cinética de adsorción y cuantificando su efecto en la formación de agregados como posible estrategia técnica de mitigación del fenómeno de precipitación.

Tabla 1.

Estudios sobre las interacciones entre asfaltos y/o resinas sobre NPs.

Autor	Extracción De Asfaltos	Interacciones Analizadas	Técnicas	Tipo De Isoterma	Aporte Principal Al Trabajo De Grado
León et al. (León, y otros, 2002)	Asf.: n-heptano. Res.: ASTM D2007 modificado.	Asfaltos → resinas	Espectrofotom etría UV (400 nm)	Multicapa	Importancia de la inclusión de las resinas.
Alboudwarej et al. (Alboudwarej, Pole, Svrcek, & Yarranton, 2005)	Asf.: n-heptano. Res.: ASTM D2007 modificado	Asfaltos y resinas → acero inoxidable	Espectrofotom etría UV (290 - 800 nm)	Langmuir tipo I	Primeras apariciones de la interacción entre asfaltos – resinas – NPs. Revisión bibliográfica y parámetros a considerar como tiempo de contacto, concentraciones óptimas, temperatura, relación heptano/tolueno, moléculas coexistentes y contenido de agua.
Nassar (Nashaat N., 2010)	n- heptano	Asfaltos → nanop. alúmina	Espectrofotom etría UV (400 nm)	Langmuir tipo I	

Tabla 1. *Continuación*

Autor	Extracción De Asfaltenos	Interacciones Analizadas	Técnicas	Tipo De Isotherma	Aporte Principal Al Trabajo De Grado
Franco et al. (Franco, Lozano, Acevedo, Nassar, & Cortés, 2015)	n- heptano	Asfaltenos – resinas → nanop. Sílice – hematita	TGA - SP	Asf.: Langmuir tipo I. Res.: Multicapa	Uso de TGA
Ezeonyeka et al. (Ezeonyeka, Hemmati-Sarapardeh, & Husein, 2018)	n- heptano	Asfaltenos → nanop. de óxidos metálicos	Espectrofotometría UV (410-550-700 nm) - TGA	Langmuir tipo I	Inclusión de dos métodos para construir las isothermas (Espectrofotometría y TGA). Propuesta metodológica para la extracción con n-pentano y n-heptano para los asfaltenos. Resinas ligeras: solubles en n-pentano. Resinas pesadas: insolubles en n-pentano, solubles en heptano.
Liu et al. (Liu, y otros, 2018)	n- pentano → n- heptano	Asfaltenos → resinas	Espectrofotometría UV (400 nm)	multicapa	

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Explicar la interacción fisicoquímica entre complejos de asfaltenos-resinas y nps magnéticas en matrices sintéticas de tolueno.

1.2 Objetivos Específicos

Caracterizar fisicoquímicamente asfaltenos y resinas de un crudo pesado.

Describir los mecanismos de interacción fisicoquímicos de los complejos entre asfaltenos – nanopartículas, resinas – nanopartículas y la sinergia entre asfaltenos – resinas – nanopartículas.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

Se utilizó n- pentano, n- heptano y tolueno, grado analítico de marca Merck Company para la extracción de asfaltenos y resinas. Las NPs magnéticas corresponden a magnetita (Fe_3O_4) de marca Sigma Aldrich, las cuales fueron empleadas sin procesamientos adicionales. Se seleccionó una muestra de crudo colombiano pesado ($11,416^\circ\text{API}$), previamente deshidratado, del cual se extrajeron los asfaltenos y resinas.

2.2 Métodos

2.2.1 Extracción de asfaltenos y resinas pesadas

La extracción de asfaltenos y resinas se realizó por diferencias de solubilidad como lo propone Liu et al. (2018). Por cada gramo de muestra de crudo se adicionó n- pentano y tolueno en una relación volumétrica [ml] 40:1, respectivamente. La mezcla se calentó a 80°C durante 4 h en reflujo. Posteriormente se dejó en reposo durante 24 h en la oscuridad y luego se filtró por gravedad con un papel filtro Whatman 42, separando maltenos (fase líquida que contienen las resinas ligeras, parafinas y aromáticos) de los asfaltenos y resinas pesadas. La torta seca de filtrado se lavó en un extractor Soxhlet con n- pentano para separar remanentes de material soluble (maltenos). La fracción insoluble en n- pentano (asfaltenos y resinas pesadas), se sometió a un lavado posterior con n- heptano para recuperar las resinas pesadas. Por último, la fracción insoluble en n- heptano (asfaltenos), se sometió a un lavado con tolueno para obtener la fracción de

asfaltenos purificado. El procedimiento tomó entre 24 a 72 h para cada solvente. Las muestras de asfaltenos y resinas se secaron a temperatura ambiente durante aproximadamente 12 horas sin exposición a la luz para evitar la foto oxidación y termo-oxidación. Debido a que se utilizó la fracción de resinas pesadas únicamente, por practicidad, cuando se mencionen “resinas” se estará haciendo referencia a la fracción de resinas pesadas.

2.2.2 Caracterización

2.2.2.1 Crudo. Se determinó la gravedad API del crudo mediante el método de prueba estándar para la densidad de materiales bituminosos semisólidos (Método del picnómetro- ASTM D70-18a).

2.2.2.2 Caracterización de asfaltenos, resinas pesadas y NPS. Se empleó Espectroscopía Infrarroja (FTIR) para identificar los principales grupos funcionales presentes en los asfaltenos, resinas (Liu, y otros, 2018) (Ezeonyeka, Hemmati-Sarapardeh, & Husein, 2018) y para determinar los picos característicos de las NPs. Los espectros FTIR fueron tomados en un espectrofotómetro de infrarrojo FTIR – TRACER Shimadzu con sistema de ATR, celda de diamante y seleniuro de zinc. Finalmente, la morfología de los complejos fue analizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) empleando un detector EDAX APOLO X., para analizar la morfología de las fracciones y realizar un análisis elemental puntual.

Las micrografías fueron obtenidas en un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650 operando en alto vacío a 15 kV. Las muestras fueron soportadas sobre cinta de carbono y recubiertas con oro.

2.2.3 Determinación de la concentración máxima de asfaltenos que permite suspensiones estables

El objetivo del siguiente procedimiento fue determinar la concentración máxima de asfaltenos en tolueno que permitiera mantener los asfaltenos disueltos y en suspensión, evitando la formación de dispersiones groseras que pudieran promover la sedimentación espontánea de la fase dispersa; fenómeno que podría tener una incidencia directa en las isothermas de adsorción. Para lograrlo, se preparó una solución madre a 2 mg ml⁻¹ de asfaltenos en tolueno y se disolvió hasta una concentración de 0,05 mg ml⁻¹ en intervalos de 0,05 mg ml⁻¹. Para obtener la completa suspensión de los asfaltenos en el tolueno, la solución madre se sometió a calentamiento por 5 h a 80 °C con agitación magnética. Posteriormente, cada una de las soluciones obtenidas fue centrifugadas por 30 minutos a 4000 rpm, observándose que en las soluciones con concentraciones superiores a 1 mg ml⁻¹ ocurría precipitación.

Por lo anterior, se emplearon dispersiones con concentraciones ≤ 1 mg ml⁻¹ y un procedimiento de calentamiento con agitación magnética a 80 °C por períodos de 5 h.

2.2.4 Determinación de dosis de NPS con la máxima concentración de asfaltenos

Una vez determinada la concentración máxima de asfaltenos en tolueno, se procedió a establecer la dosis de NPs con la máxima capacidad de adsorción. Para este experimento se fijó la concentración máxima de asfaltenos a 1 mg ml⁻¹ y se varió la dosis de NPs entre 5 a 15 mg ml⁻¹

(Shayan & Mirzayi, 2015). Fue posible determinar que ocurre una máxima adsorción a concentraciones de 7,5 mg ml⁻¹ de NPs (Apéndice B), por lo que se estableció como dosis óptima. Como se comprobó que las NPs se precipitan completamente al ser expuestas a un campo magnético, se optó por utilizar como medio de precipitación la exposición de las muestras que contienen NPs a imanes de neodimio.

2.2.5 Preparación de soluciones modelo

Se preparó una solución madre de 1 mg ml⁻¹ de asfaltenos en tolueno y para las soluciones modelo se disolvió hasta 0,05 mg ml⁻¹ en intervalos de 0,05 mg ml⁻¹. El montaje se realizó en un balón acoplado a un condensador. El balón que contiene la solución se sumergió en un baño de aceite y se controló la temperatura de la plancha con el fin de que la solución alcanzara 80 °C. La agitación magnética se fijó en 800 rpm. Para los experimentos con resinas, la adición se realizó a las soluciones modelo a 15 % y 30 % de resinas respecto a la masa de los asfaltenos.

2.2.6 Isotermas de adsorción

2.2.6.1 Espectrofotometría UV – VIS. Para la construcción de las isotermas de adsorción se dosificaron 7,5 mg ml⁻¹ de NPs en cada solución modelo descrita anteriormente.

Cada muestra fue sellada para evitar evaporación y sometida a un baño ultrasónico por 30 minutos para asegurar una dispersión de las NPs sobre la solución modelo y garantizar la interacción asfaltenos – NPs / asfaltenos – resinas – NPs / resinas – NPs. Luego del baño ultrasónico en cada muestra, se sometieron a un campo magnético externo cada una, con un par de imanes de neodimio en forma de disco.

Para determinar la concentración de asfaltenos en cada solución modelo después de la interacción con las NPs, se utilizó un espectrofotómetro UV-vis GENESYS 10S UV-Vis Spectrophotometer, Thermo SCIENTIFIC. Se seleccionó una longitud de onda de 405 nm para determinar la absorbancia de las soluciones. El criterio para escoger este valor de longitud de onda (λ), es que corresponde a la denominada banda de Soret, la cual es característica del espectro de los asfaltenos, particularmente, de las porfirinas presentes en su estructura (León, y otros, 2002) (Liu, y otros, 2018) (Ezeonyeka, Hemmati-Sarapardeh, & Husein, 2018). Para la curva de calibración y las demás mediciones, se controló que $\lambda = 405$ nm, mostrara valores de absorbancia menores a 2, siguiendo la ley de linealidad de Lambert-Beer (Nashaat N., 2010).

Se realizó una medida de cada muestra modelo en el espectrofotómetro a las mismas concentraciones que se prepararon las muestras dosificadas con NPs, para construir la curva de calibración. La adsorción de asfaltenos sobre NPs se determinó a partir del cambio de la concentración en el sobrenadante después de la interacción y su posterior precipitación con el campo magnético. La cantidad de asfaltenos adsorbida por gramo de NPs q_e (mg g⁻¹) luego de alcanzar el equilibrio se puede determinar mediante el balance de masa en la Ecn. 1:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial de asfaltenos en la solución antes de la interacción con las NPs (mg ml⁻¹), C_e es la concentración de asfaltenos en el equilibrio (mg ml⁻¹), relacionado como el tiempo en el que ya ha ocurrido la máxima adsorción, m es la masa de NPs (g) y V es el volumen de muestra (ml) (Nashaat N., 2010).

2.2.6.2 Termogravimetría. Esta técnica puede respaldar los resultados de las isotermas de adsorción por espectrofotometría e incluso algunos autores la consideran más confiable (Ezeonyeka, Hemmati-Sarapardeh, & Husein, 2018).

Se realizó en un TGA 5500, TA INSTRUMENTS. Se analizó la fase precipitada de las mismas muestras utilizadas en espectrofotometría UV – Visible. Los viales que contenían la solución con la fase sólida precipitada se decantaron y se secaron a temperatura ambiente. El precipitado (NPs con asfaltenos adsorbidos) se evaluó en el analizador termogravimétrico en una atmósfera de aire con flujo de 25 ml min⁻¹, en un intervalo de temperatura de 25 °C a 800 °C con rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹. La cantidad de asfaltenos adsorbidos q_e se calculó de la misma forma que en los experimentos anteriores mediante un balance de masa en la muestra analizada.

2.2.7 Modelos matemáticos

Se evaluó la adsorción empleando el modelo de Langmuir y Langmuir Modificado. Para la cinética de adsorción se empleó el modelo de pseudo – segundo orden de Lagergren.

3. Resultados y discusión

3.1 Cinética de adsorción

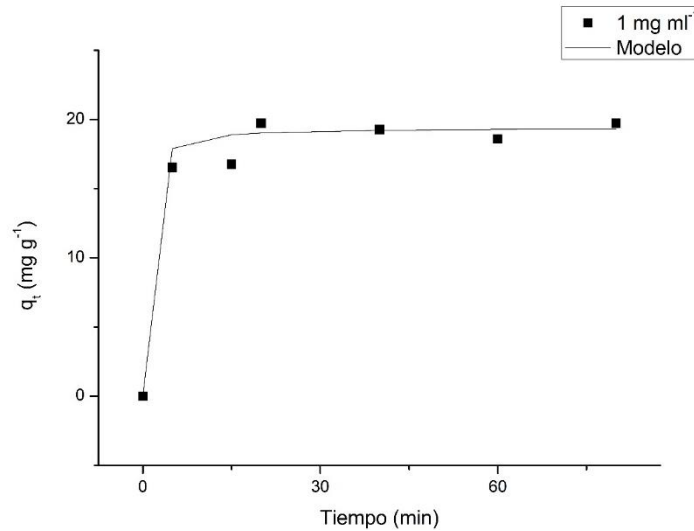
La adsorción de asfaltenos en NPs se inspeccionó por 120 minutos a una concentración de 1 mg ml⁻¹ de asfaltenos en tolueno a temperatura ambiente (25 °C). La Figura 3 muestra la

cantidad de asfaltenos adsorbidos en NPs en el transcurso del tiempo. Se observó que en menos de 30 minutos los asfaltenos alcanzaron el punto de saturación sobre las NPs, por lo que se estableció un tiempo de 30 minutos de contacto para los siguientes experimentos de adsorción en el equilibrio. Nassar (2010) logró determinar que el equilibrio ocurría en menos de 2 horas en asfaltenos sobre NPs de alúmina. En un estudio posterior Nassar et al., (2011) observaron que la concentración de equilibrio de la adsorción de asfaltenos en NPs de óxido de níquel se lograba en tiempos menores de 2 h. Por otro lado, Lopez et al., (2009) observaron que la cinética de adsorción en minerales cuya microestructura es más porosa, requiere más tiempo para alcanzar el equilibrio; por ejemplo, la adsorción de asfaltenos en minerales de arcilla de esmectita y limolita requiere más 300 minutos para alcanzar una estabilización. En este sistema, durante los primeros 30 minutos sucede la mayor adsorción, luego por periodos de 60 minutos ocurren mesetas de estabilización y nuevamente la adsorción comienza a aumentar.

En este caso, la rápida adsorción puede atribuirse al tamaño nanométrico de la magnetita que otorga mayor superficie de contacto y la ayuda del baño ultrasónico, que posibilitó la fácil dispersión de las NPs en la solución, logrando una interacción casi instantánea. Según lo reportado en la literatura (Nashaat N., 2010) (Nassar, Hassan, & Pereira-Almao, 2011) (López Linares, Carbognani, Sosa Stull, Pereira Almao, & Spencer, 2009) , a los sistemas adsorbato – adsorbente que tardan más tiempo en llegar al punto de saturación, se les atribuye a la porosidad presente en las NPs que ralentiza la difusión debido a la estructura porosa, por lo que se puede concluir que las NPs utilizadas poseen superficies mayoritariamente libres de porosidad.

Figura 3.

Cantidad de asfaltenos adsorbidos en NPs de magnetita con cambio en el tiempo a la concentración máxima de asfaltenos 1 mg ml⁻¹.



Nota: Dosis de NPs 7,5 mg ml⁻¹. Modelo de pseudo – segundo orden de Lagergren.

Debido a que la adsorción es un proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer el equilibrio sorción – desorción en el trayecto del adsorbato desde la película límite hasta la superficie exterior del adsorbente. Esto nos permite conocer concentración de equilibrio C_e , en la que ya existe un punto de saturación de adsorbato sobre los sitios activos del adsorbente. Para predecir este comportamiento se utilizó el modelo de pseudo – segundo orden de Lagergren (Ho & McKay, 1999) que sirve para probar la cinética de adsorción. El modelo de Lagergren toma en consideración la difusión de la película límite, la adsorción y la difusión de partículas internas, y establece la capacidad de sorción de la fase sólida expresada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Donde q_e es la cantidad de asfaltenos adsorbidos en NPs (mg g⁻¹) en el equilibrio y q_t la cantidad de asfaltenos adsorbidos en NPs (mg g⁻¹) en un tiempo t (min), k_{ad} es la constante de velocidad de equilibrio de adsorción. Al integrar la ecuación con las condiciones de contorno desde $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_e$ se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ad}q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Graficando t/q_t contra t de la Ecn. (3) se determinan los valores de q_e y k_{ad} a partir de la pendiente y la intersección, respectivamente. Con una concentración de asfaltenos a 1 mg ml⁻¹ y una concentración de NPs de 7,5 mg ml⁻¹ se obtuvo un $q_e = 19,569$ mg g⁻¹ (teórico) y una constante de velocidad de equilibrio $K_{ad} = 19,569$ con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,998$; comprobando que el modelo de pseudo – segundo orden predice correctamente el comportamiento de la cinética de adsorción.

3.2 Isotermas de adsorción

Para el ajuste de datos en las isotermas de adsorción se utilizaron los modelos de Langmuir y Langmuir Modificado (Shayan & Mirzayi, 2015) para predecir el comportamiento de los datos experimentales. Los modelos se representan en las Ecns. (4) y (5), respectivamente:

$$q_e = q_m \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (4)$$

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e^n}{1 + K_L C_e^n} \quad (5)$$

Donde q_m es la cantidad máxima o de saturación de asfaltenos adsorbidos sobre las NPs (mg g⁻¹), K y K_L son las constantes de Langmuir (ml mg⁻¹) para cada modelo y n es el exponente que indica el nivel de dependencia de la concentración.

La forma lineal de las Ecns. (6) y (7), son:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

$$\frac{C_e^n}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e^n}{q_m} \quad (7)$$

Para el modelo de Langmuir, al graficar C_e/q_e contra C_e se proyecta una línea recta con la que es posible calcular q_m con la pendiente y K con el intercepto. Los parámetros del modelo de Langmuir Modificado, q_m , K_L y n , se obtuvieron realizando una minimización de las desviaciones cuadradas promedio entre las cantidades adsorbidas experimentales y las teóricas. En la Tabla 2 se muestran los parámetros para ambos modelos.

Tabla 2.

Parámetros estimados para los modelos de Langmuir y Langmuir Modificado.

Técnica	Isoterma de adsorción	Langmuir			Langmuir Modificado			
		q_m (mg g ⁻¹)	K (ml mg ⁻¹)	R^2	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (ml mg ⁻¹)	n	R^2
	A – N	28,59	2,58	0,966	20,37	8,25	1,22	0,940
	A – 15% R – N	16,42	7,11	0,982	16,35	7,51	1,01	0,941
UV - Vis	A – 30% R – N	25,26	2,52	0,964	24,44	2,48	0,99	0,979
	R – N	8,78	1,74	0,927	8,46	1,98	1,06	0,958
	A – N	10,17	3,84	0,889	16,50	1,01	0,59	0,723
TGA	A – 15% R – N	6,65	9,65	0,993	5,94	323,58	2,89	0,990
	A – 30% R – N	8,67	7,32	0,998	9,22	5,01	0,85	0,996

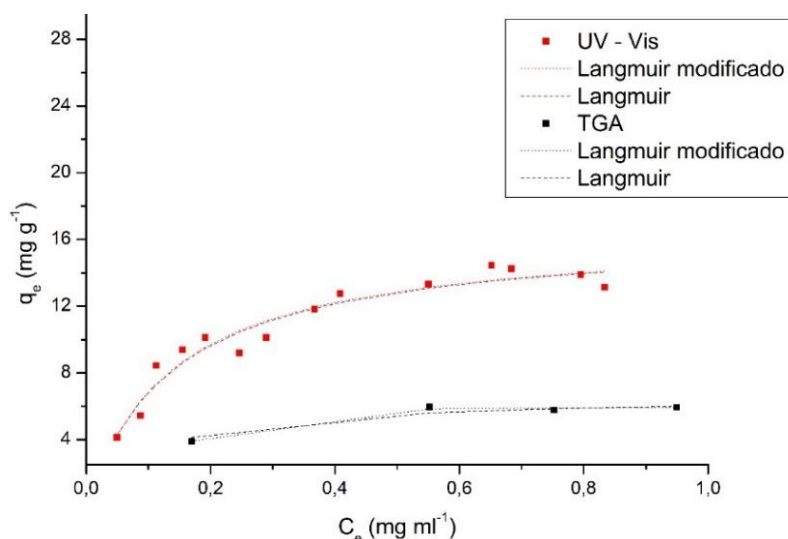
Nota: A: asfaltenos, N: NPs, R: resinas. Para todos los casos con asfaltenos, la concentración estuvo entre 0,05 y 1 mg ml⁻¹. La dosis de NPs se fijó para todos los experimentos en 7,5 mg ml⁻¹. El porcentaje de resina se establece en función de la masa de asfaltenos agregados.

Todas las isotermas mostraron tendencia Langmuir Tipo I o monocapa, como lo estipula la IUPAC (Sing, y otros, 1985), indicando que las moléculas adsorbidas de asfaltenos están en contacto con la capa superficial del adsorbente (NPs).

3.2.1 Adsorción de asfaltenos sobre NPS

Figura 4.

Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre NPs de magnetita.



Nota: Datos experimentales se construyeron a partir de espectrofotometría (UV – Vis) y termogravimetría (TGA). Ajuste de datos por los modelos de Langmuir y Langmuir Modificado. Concentración de asfaltenos de 0,05 a 1 mg ml⁻¹. Dosis de NPs fija en 7,5 mg ml⁻¹.

El coeficiente de determinación ($R^2 = 0,966$) del modelo de Langmuir se ajustó mejor que el modelo de Langmuir Modificado ($R^2 = 0,940$) como se muestra en la Tabla 2 para isotermas construidas a partir de espectrofotometría. Como se evidencia en la Figura 4, la masa adsorbida de asfaltenos tiene un incremento significativo cuando los asfaltenos están en bajas concentraciones, pero cuando se aproxima a 1 mg ml⁻¹ la cantidad adsorbida comienza a estabilizarse. Este comportamiento es característico de adsorción monocapa y concuerda con los estudios mencionados para adsorción monocapa en óxidos metálicos (Hosseinpour, Khodadadi,

Bahramian, & Mortazavi, 2013). En este estudio se encontró que la máxima adsorción fue de 17,49 mg g⁻¹ mientras que otros investigadores obtuvieron adsorciones de 88,5 mg g⁻¹ con NPs de alúmina (Nashaat N., 2010), 108,1 y 45,8 mg g⁻¹ con maghemita y hematita respectivamente (Shayan & Mirzayi, 2015), lo que sugiere que la capacidad de adsorción de asfaltenos está influenciada por el tipo y superficie disponible de las NPs; así como por el origen y/o naturaleza fisicoquímica. Otro factor importante que se observa en el estudio de Shayan et al., (Shayan & Mirzayi, 2015) es la alcalinidad o acidez de las NPs, por ejemplo, la maghemita tiene superficies ácidas y mostró los valores más altos de adsorción en comparación con la hematita que demostró tener superficies básicas.

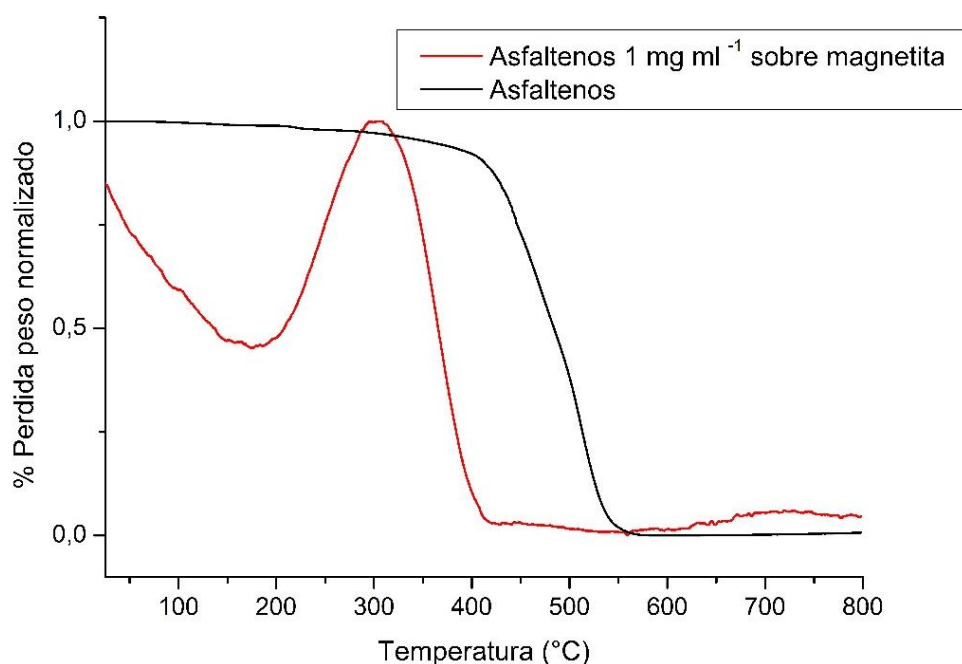
También se realizaron isotermas de adsorción por termogravimetría para validar los resultados obtenidos por espectrofotometría. Nuevamente los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir con un $R^2 = 0,889$ como se muestra en la Tabla 2. Se observa en la Figura 4 que la cantidad adsorbida de asfaltenos sobre NPs determinada por TGA son inferiores a los resultados de UV -Vis. Esto puede estar asociado a que los grupos funcionales de los asfaltenos a determinadas longitudes de onda puedan presentar mayor absorbancia y mostrar valores poco confiables en la cantidad real adsorbida. La termogravimetría se basa en la cuenta completa de pérdida de masa por lo que se puede asumir que sus resultados son más confiables, así como lo reportan algunos investigadores (Ezeonyeka, Hemmati-Sarapardeh, & Husein, 2018).

Por otro lado, la adsorción depende del tipo y fuerza de interacción entre la superficie sólida y los asfaltenos. Los grupos funcionalizados de los asfaltenos como los carboxílicos, pirrólicos, piridínicos, tiofénicos y sulfitos (Mullins, 2010), son los responsables de la interacción polar con las superficies (Dudasová, Simon, Hemmingsen, & Sjöblom, 2008). Nassar et al., (2011) afirman que estas interacciones pueden ser reacciones ácido – base entre adsorbato y adsorbente, para

asfaltenos y magnetita, en el que pueden ocurrir procesos de quimisorción; también atribuyen a las NPs un efecto catalítico. Particularmente, en este estudio se encontró que ocurren únicamente procesos de fisisorción, dado que el espectro de FTIR para asfaltenos sobre nanopartículas comparado con el espectro de las NPs (Figura 10) no mostró ninguna alteración en la forma de los picos, limitándose a cambios en la magnitud de la transmitancia. En cuanto al efecto catalítico, se confirma que las NPs actúan como catalizadores, como indica el termograma de la Figura 5, en el que, por efecto de la presencia de nanopartículas, el proceso de oxidación ocurre hasta 100 °C antes, comparado con la ausencia de las mismas.

Figura 5.

Termograma de pérdida de peso de asfaltenos y asfaltenos sobre NPs de magnetita

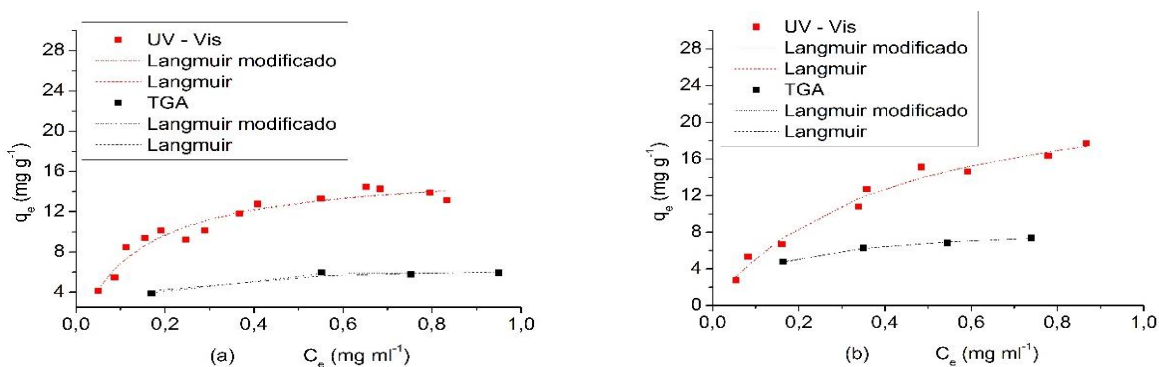


Nota: Realizado con flujo de aire a 25 ml min⁻¹, rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ y rango de temperatura entre 25 a 800 °C.

3.2.2 Influencia de las resinas en la adsorción de asfaltenos sobre NPS

Para las isothermas construidas por espectrofotometría que incluyen un 15 % de resinas (Figura 6a) el modelo que mejor se ajustó fue el de Langmuir con un $R^2 = 0,982$. Las isothermas con 30 % de resinas (Figura 6b) mostraron una mejoría leve en el ajuste con el modelo de Langmuir Modificado con un $R^2 = 0,979$ en comparación con el de Langmuir, con un $R^2 = 0,964$. Nuevamente se corrobora que ambos modelos son acertados para predecir el comportamiento de los datos. Las isothermas con 15 % de resinas mostraron una menor adsorción con 14,45 mg g⁻¹ con respecto a las isothermas sin presencia de resinas (17,49 mg g⁻¹). La disminución en la adsorción se puede atribuir a una penetración de las resinas en la estructura de los asfaltenos, como lo indica León et al. (2002), y a la competencia de las resinas por los sitios activos de preferencia de los asfaltenos, por lo que no son precipitadas algunas fracciones de asfaltenos por efecto de las NPs. La adición de resinas puede reducir el grado de adsorción de los asfaltenos en la superficie de las NPs y también pueden ocupar los sitios de adsorción del adsorbente al ser moléculas más pequeñas que los asfaltenos (Alboudwarej, Pole, Svrcek, & Yarranton, 2005). También se puede atribuir este comportamiento al carácter polar de las resinas, que puede producir una asociación de las resinas sobre los sitios activos de las NPs (Franco, Lozano, Acevedo, Nassar, & Cortés, 2015). Los resultados por termogravimetría muestran valores de adsorción inferiores en comparación a los de espectrofotometría, como era de esperarse. Sin embargo, existe equivalencia en los resultados, por lo que los análisis realizados concuerdan para ambos experimentos.

Figura 6.

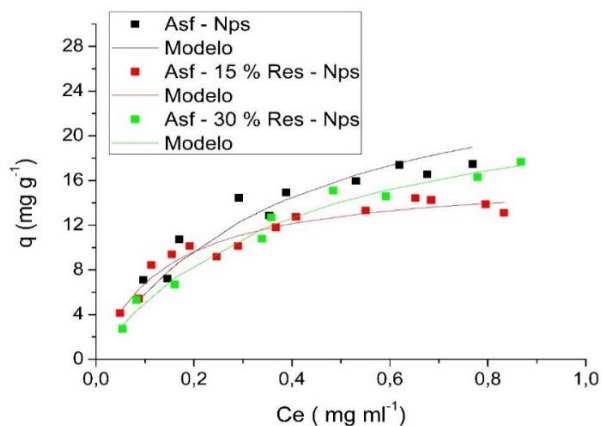
Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre NPs con 15 % de resinas

Nota: (a) y 30 % de resinas (b) respecto a la masa total de asfaltenos agregados. Datos experimentales construidos a partir de espectrofotometría y termogravimetría (TGA). Ajuste de datos por lo modelos de Langmuir y Langmuir Modificado. Concentración de asfaltenos de 0,05 a 1 mg ml⁻¹. Dosis de NPs fija en 7,5 mg ml⁻¹.

Cuando se aumentó la proporción de resinas al 30 % se obtuvo un valor máximo de 17,67 mg g⁻¹. Sin embargo, la tendencia general de los puntos para las isotermas con 30 % de resinas es menor en comparación a las isotermas en ausencia de estas, como se muestra en la Figura 7. No obstante, la concentración de resinas del 15 % al 30 % mostró un incremento en la fracción adsorbida, lo que posiblemente indica que las resinas se están auto asociando, y, en consecuencia, se incrementa la cantidad de sitios activos sobre las NPs. Este fenómeno de auto asociación de las resinas ya ha sido observado por León et al., (2002) y Franco et al. (2015). Adicionalmente, se evidenció una baja afinidad de adsorción de las resinas sobre las NPs, como se observa en la Figura 8. Los puntos de máxima adsorción alcanzaron un valor cercano a 5,25 mg g⁻¹. En efecto, este punto de máxima adsorción se puede considerar como el punto de saturación de las resinas en concentraciones de hasta 1 mg ml⁻¹.

Figura 7.

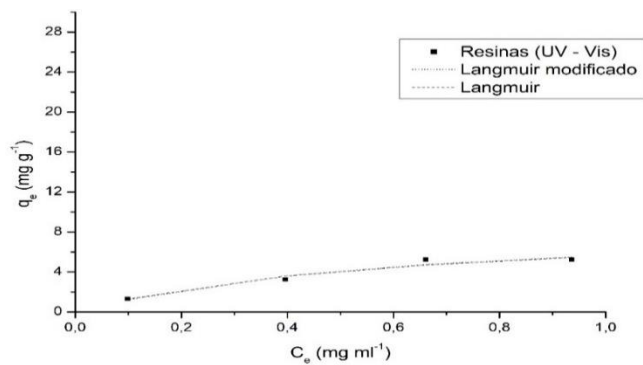
Isotermas de adsorción de complejos asfaltenos – NPs y asfaltenos – resinas (15 y 30 %) – NPs



Nota: Datos experimentales construidos a partir de espectrofotometría. Ajuste de datos por lo modelos de Langmuir. Concentración de asfaltenos de 0,05 a 1 mg ml⁻¹. Dosis de NPs fija en 7,5 mg ml⁻¹.

Figura 8.

Isotermas de adsorción de resinas sobre NPs



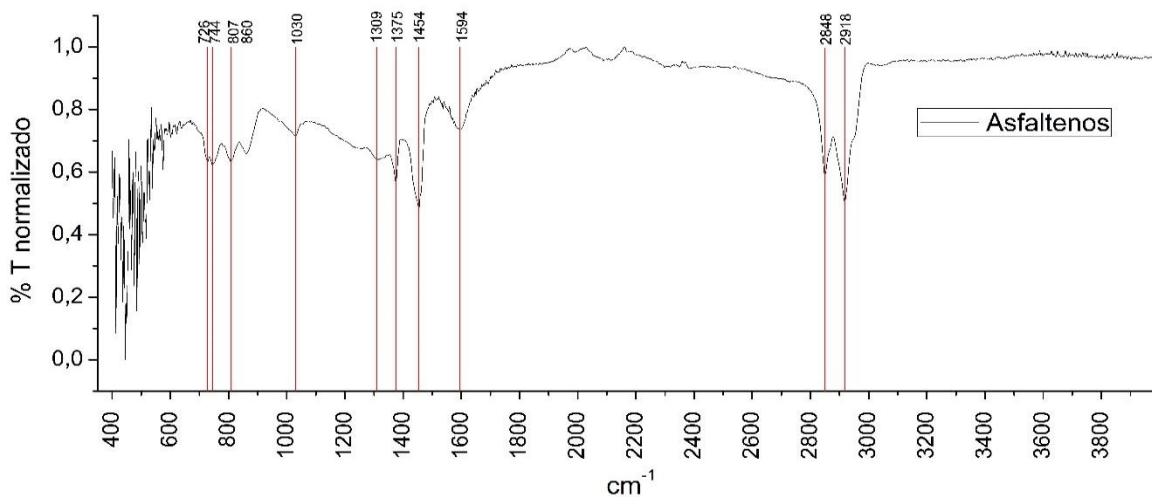
Nota: Datos experimentales se construyeron a partir de espectrofotometría (UV – Vis). Ajuste de datos por los modelos de Langmuir y Langmuir Modificado. Concentración de resinas de 0,05 a 1 mg ml⁻¹. Dosis de NPs fija en 7,5 mg ml⁻¹.

3.3 Caracterización de asfaltenos por FTIR

Los asfaltenos fueron caracterizados empleando Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) como se muestra en la Figura 9. Se observan picos característicos de esta fracción que concuerdan con los datos reportados en la literatura (Shayan & Mirzayi, 2015) (Asemani & Reza Rabbani, 2020). En este análisis se determinó la presencia de estiramientos C – H de metileno, dobles enlaces de carbono en aromáticos, presencia de aminas secundarias, sulfóxidos sustituidos con alcanos, y se destaca la presencia de anillos aromáticos en los rangos de 727 a 865 cm^{-1} . En el Apéndice C se detalla la especificación de cada pico característico de los asfaltenos.

Figura 9.

Espectro de asfaltenos analizados en FTIR

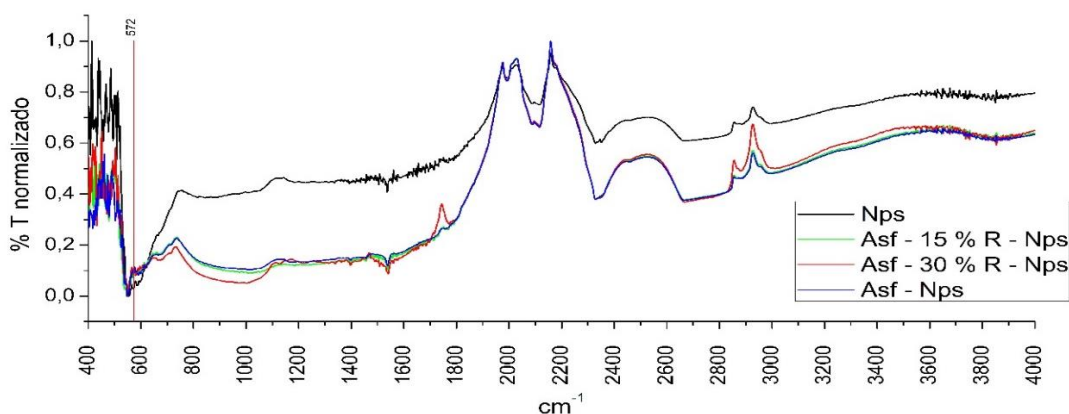


De igual manera, se tomaron los espectros FTIR de las NPs de magnetita, las interacciones asfaltenos – NPs y asfaltenos – resinas – NPs. En la Figura 10 se observa el punto característico de la magnetita en el número de onda de 572 (Kashif Shahid & Choi, 2020), que hace referencia

al enlace Fe – O. Cabe recalcar que los espectros de la magnetita (NPs) no se vieron alterados con la presencia de resinas ni asfaltenos, con excepción de la magnitud en la transmitancia, sugiriendo que la adsorción entre asfaltenos–resinas–NPs fue netamente física.

Figura 10.

Espectros FTIR de asfaltenos, asfaltenos – NPs y asfaltenos – resinas (15 % y 30 %) – NPs



3.4 Caracterización morfológica de las NPs y NPs Con Asfaltenos

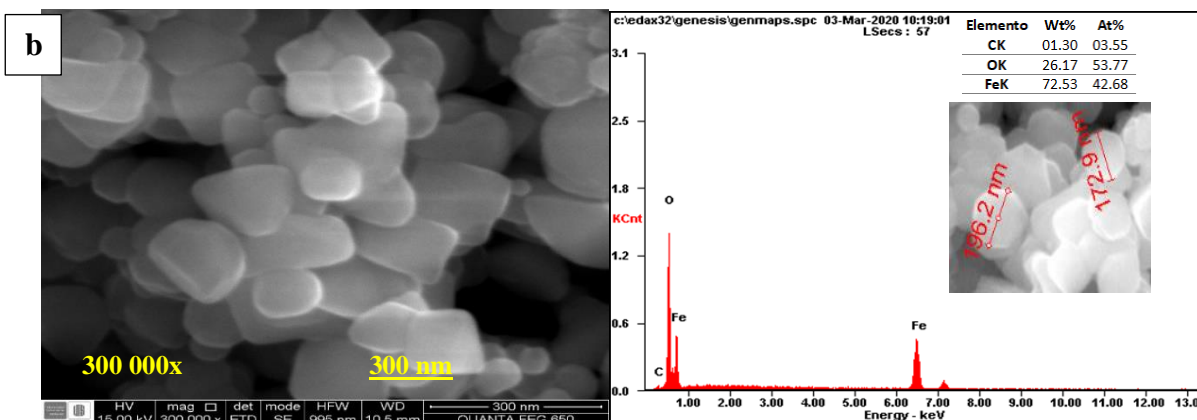
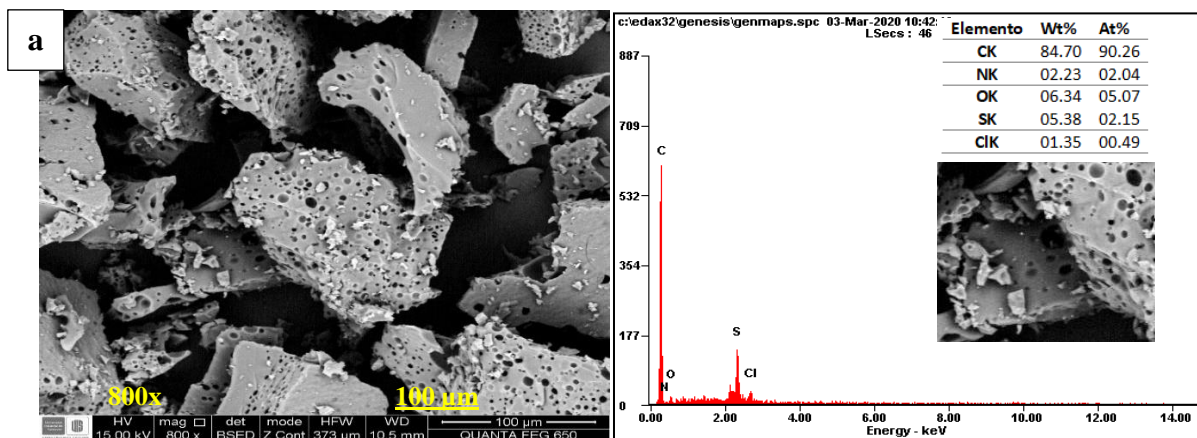
La morfología y composición elemental de los asfaltenos, NPs de magnetita y los complejos asfaltenos – NPs se evaluaron empleando Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDS). En la Figura 11a., se muestra la micrografía de los asfaltenos, donde se aprecian superficies porosas con partículas de forma irregular. Trejo et al., (2009) explican que el lavado adicional con tolueno para obtener asfaltenos puros, permite la eliminación de resinas en la superficie de los asfaltenos dejando cavidades en algunos casos. Pérez et al., (2003) observaron dos tipos de estructuras de asfaltenos: a) superficies porosas y b) superficies lisas. Este cambio de morfología se debe a la velocidad en la que los asfaltenos precipitan y a la solubilidad / insolubilidad de los asfaltenos en diferentes solventes. En

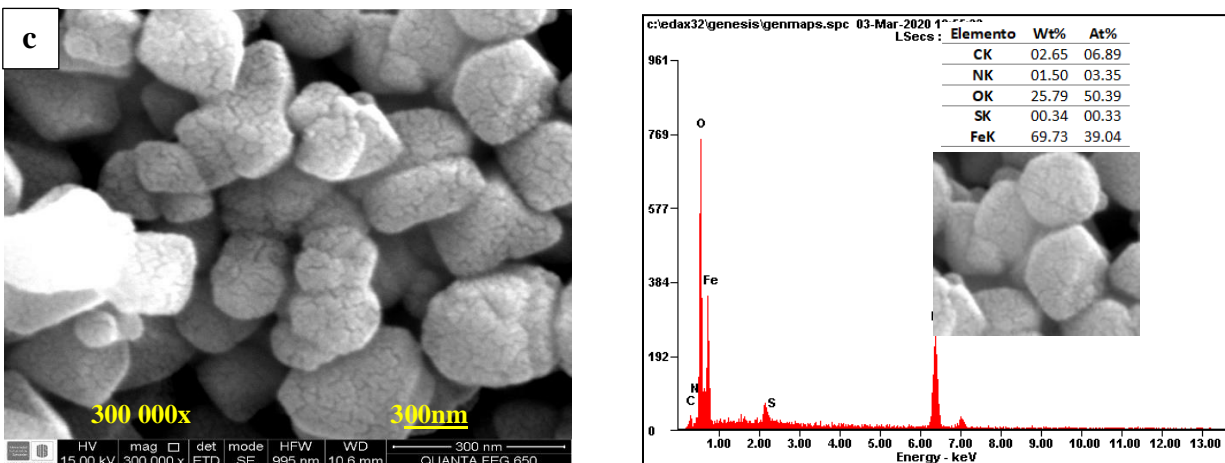
el análisis elemental se observa que el carbono (84,70% en peso) es el componente principal de la muestra de asfaltenos, mientras que los elementos restantes se identifican en una baja concentración (< 6,34% en peso). En un estudio realizado por Camacho et al., (2002) encontraron que cuando las resinas están completamente separadas de los asfaltenos, estos se componen de estructuras de carbono que llevan azufre, vanadio y silicio, relacionadas con el carbono (C) fulleréno. La mayor parte de la muestra es amorfa, sin ninguna estructura definida. Por otro lado, encontraron azufre (S) y oxígeno (O) (4,17% y 7,96% en peso), otros autores no encontraron elementos como nitrógeno (N), S y O (Trejo, Ancheyta, & Rana, 2009) (Pérez Hernández, y otros, 2003). En nuestro caso, se identifica un contenido de N, O y S, los cuales son heteroátomos característicos de las fracciones pesadas del crudo (Franco, Patiño, Benjumea, Ruiz, & Cortés, 2013) (Nassar, Betancur, Franco, & Acevedo, 2015). El O y N contribuyen a la acidez y basicidad de los asfaltenos, respectivamente (Peng, Tang, & Kovsky, 2009). Las bases orgánicas en los asfaltenos son aromáticas piridínicas heterolíticas con un átomo de N y uno o más anillos de benceno condensados (Groenzin & Mullins, 2000). Sin embargo, los grupos de ácido carboxílico se identifican como los principales grupos funcionales que contribuyen a la acidez de los asfaltenos (Parra Barraza, y otros, 2003). Es importante destacar que la concentración y análisis elemental dependen del área seleccionada donde se analizaron los asfaltenos. En la Figura 11b., se muestra la micrografía de las NPs de magnetita, en la cual se observan partículas de forma aproximadamente esféricas, el tamaño de las partículas tiene un diámetro promedio aproximado entre 199,67 y 205,87 nm. En el análisis elemental se observa que las NPs contienen los elementos base de la magnetita (Fe_3O_4): oxígeno (O) y hierro (Fe), el elemento carbono (C) está asociado a la cinta en el que se adhiere la muestra en estado sólido y a la contaminación atmosférica. Finalmente, la Figura 11c., muestra la micrografía de las NPs que contienen los asfaltenos

adsorbidos a 25 °C. Para analizar la muestra, el precipitado se dejó secar 24 horas a temperatura ambiente y luego fue caracterizado mediante SEM. La micrografía muestra un cambio en la textura de la nanopartícula, lo que indica que los asfaltenos se adsorbieron sobre su superficie. En el análisis elemental se identificaron elementos de C, N, O, S y Fe. El O y Fe son los elementos más abundantes, la concentración de C es de 2,65 % en peso, se identifica un incremento de 1,35 % en peso en comparación con las NPs en ausencia de asfaltenos, mientras que los elementos restantes están presentes en baja concentración.

Figura 11.

Micrografías y análisis elemental en SEM-EDS





Nota: Para: (a) asfaltenos purificados, (b) NPs de magnetita (Fe_3O_4), (c) asfaltenos adsorbidos a 25°C y a una concentración de asfaltenos de 1 mg ml^{-1} . Las barras de escala son de $100\ \mu\text{m}$ y $300\ \text{nm}$.

4. Conclusiones

En este trabajo de grado, se evaluó la interacción fisicoquímica entre asfaltenos, resinas y NPs, identificando qué efecto tiene la inclusión de las resinas pesadas y NPs de magnetita en la estabilidad coloidal de los asfaltenos. Se logró demostrar experimentalmente que se debe trabajar con concentraciones $\leq 1\text{ mg ml}^{-1}$ y que se requiere de calentamiento por 5 horas a 80°C para alcanzar la total dispersión de los asfaltenos en tolueno.

Al trabajar con nanopartículas magnéticas, fue posible plantear un método de separación de NPs de la matriz por medio de la acción de un campo magnético externo y experimentalmente se comprobó la efectividad de esta separación. Posteriormente se determinó que las nanopartículas

trabajadas son mayoritariamente libres de porosidad debido a que su cinética de adsorción mostró tiempos de saturación cercanos a los 30 minutos.

Por otra parte, Se evidenció que la presencia de resinas en el sistema asfaltenos – nanopartículas puede alterar la cantidad adsorbida, ya sea por la competencia de las resinas por los sitios activos de los asfaltenos, o por una penetración de las resinas en la estructura de los asfaltenos o una autoasociación de las mismas. Así mismo, se evidenció la baja afinidad de las resinas por adsorberse sobre la superficie de las nanopartículas.

Por último, mediante FTIR se demostró que la adsorción asfaltenos sobre NPs no mostró ninguna alteración en la forma de los picos, limitándose a cambios en la magnitud de la transmitancia. Estos resultados fueron soportados empleando Microscopía electrónica de Barrido que, sinérgicamente, validaron la presencia de fenómenos de fisisorción.

5. Recomendaciones

Se recomienda en trabajos posterior analizar los sistemas asfaltenos – resinas – NPs en dispersiones de heptano y tolueno, y en matrices de maltenos con el fin de someter a los asfaltenos y resinas a condiciones más cercanas a la realidad.

También resulta preciso analizar caracterizaciones reológicas con el fin de tratar entender internamente qué sucede en la interacción asfaltenos – resinas – NPs.

Referencias

- Alboudwarej, H., Pole, D., Svrcek, W., & Yarranton, H. (2005). Adsorption of asphaltenes on metals. *I&EC Research*, *44*, 5585-5592.
- Amrollahi Biy, A., Hosseinpour, N., Bahramian, A., & Vatani, A. (2017). In-situ upgrading of reservoir oils by in-situ preparation of NiO nanoparticles in thermal enhanced oil recovery processes. *ELSEVIER*, *520*, 289-300.
- Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J., Tenorio, E., & Torres, A. (2002). Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. *energy&fuels*, *16*(5), 1121-1127.
- Anisimov, M., Ganeeva, Y., Gorodetskii, E., Deshabo, V., Kosov, V., Kuryakov, V., . . . Yudin, I. (2014). Effects of Resins on Aggregation and Stability of Asphaltenes. *energy&fuels*, *28*(10), 6200-6209.
- Asemani, M., & Reza Rabbani, A. (2020). Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *185*.
- Camacho Bragado, G., Santiago, P., Marin Almazo, M., Espinosa, M., Romero, E., Murgich, J., . . . Jose Yaccaman, M. (2002). Fullerenic structures derived from oil asphaltenes. *Carbon*, *40*(15), 2761-2766.
- Dudasová, D., Simon, S., Hemmingsen, P., & Sjöblom, J. (2008). Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays: Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection. *ELSEVIER*, *1*(3), 1-9.

- Ezeonyeka, N., Hemmati-Sarapardeh, A., & Husein, M. (2018). Asphaltenes Adsorption onto Metal Oxide Nanoparticles: A Critical Evaluation of Measurement Techniques. *energy&fuels*, 32(2), 2213-2223.
- Franco, C., Patiño, E., Benjumea, P., Ruiz, M., & Cortés, F. (2013). Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. *ELSEVIER*, 105, 408-414.
- Franco, C. A., Lozano, M. M., Acevedo, S., Nassar, N. N., & Cortés, F. B. (2015). Effects of Resin I on Asphaltene Adsorption onto Nanoparticles: A Novel Method for Obtaining Asphaltenes/Resin Isotherms. *energy&fuels*, 264-272.
- Garza, F. R. (2013). *Proyectos de Recuperación Mejorada de PEMEX EyP: Retos y oportunidades*. Acapulco: Pemex.
- Goual, L., & Firoozabadi, A. (2004). Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE Journal*, 50(2).
- Gray, M., Tykwinski, R., Stryker, J., & Tan, X. (2011). Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *energy&fuels*, 25(7), 3125-3134.
- Groenzin, H., & Mullins, O. (2000). Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *energy&fuels*, 14(3), 677-684.
- Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *ScienceDirect*, 34(5), 451-465.
- Hosseinpour, N., Khodadadi, A., Bahramian, A., & Mortazavi, Y. (2013). Asphaltene Adsorption onto Acidic/Basic Metal Oxide Nanoparticles toward in Situ Upgrading of Reservoir Oils by Nanotechnology. *LANGMUIR*, 29(46), 14135-14146.

- Kashif Shahid, M., & Choi, Y. (2020). Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 495.
- Koots, J. A., & Speight, J. G. (1975). Relation of petroleum resins to asphaltenes. *Fuel*, 54(3), 179-184.
- Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 39(8), 1848-1906.
- León, O., Contreras, E., Rogel, E., Dambakli, G., Acevedo, S., Carbognani, L., & Espidel, J. (2002). Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles: A Correlation between Adsorption and Activity. *Langmuir*(18), 5106-5112.
- Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *ELSEVIER*, 145(2), 42-82.
- Lian, H., Lin, J. R., & Yen, T. F. (1994). Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. *Fuel*, 73(3), 423-428.
- Liu, H., Liu, Z., Guo, A., Chen, K., Sun, S., & Wang, Z. (2018). Peptizing Effect of the Native Heavy Resin Fraction on Asphaltenes. *energy&fuels*, 32, 3380-3390.
- López Linares, F., Carbognani, L., Sosa Stull, C., Pereira Almao, P., & Spencer, R. (2009). Adsorption of virgin and visbroken residue asphaltenes over solid surfaces. 1. Kaolin, smectite clay minerals, and Athabasca siltstone. *energy&fuels*, 23(4), 1901-1908.
- Luo, P., & Gu, Y. (2007). Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *ScienceDirect*, 86(8), 1069-1078.
- Marques, L., Pereira, J., Bueno, A., Marques, V., Lucas, E., Mansur, C., . . . Gonzáles, G. (2012). A study of asphaltene-resin interactions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(10).

- Mullins, O. (2010). The Modified Yen Model. *energy&fuels*, 24(4), 2179-2207.
- Nashaat N., N. (2010). Asphaltene Adsorption onto Alumina Nanoparticles: Kinetics and Thermodynamic Studies. *energy & fuels*, 24(8), 4116-4122.
- Nassar, N., Betancur, S., Franco, F., & Acevedo, S. (2015). Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(33), 8201-8211.
- Nassar, N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2011). Metal Oxide Nanoparticles for Asphaltene Adsorption and Oxidation. *energy&fuels*, 25(3), 1017-1023.
- Parra Barraza, H., Hernández Montiel, D., Lizardi, J., Hernández , J., Herrera Urbina, R., & Valdez, M. (2003). The zeta potential and surface properties of asphaltenes obtained with different crude oil/ n-heptane proportions. *Fuel*, 82(8), 869-874.
- Peng, J., Tang, G., & Kovscek, A. (2009). Oil chemistry and its impact on heavy oil solution gas drive. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 66(1), 47-59.
- Peñuela, J. (2017). Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia. *Virtualpro*(184).
- Pérez Hernández, R., Mendoza Anaya, D., Mondragón Galicia, G., Espinosa , M., Rodríguez Lugo, V., Lozada , M., & Arenas Alatorre, J. (2003). Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane. *Fuel*, 82(8), 977-982.
- Sandoval, F., López, J., & Gracia, J. (2015). Langmuir's Equation for simple liquids and surfactants. *ScienceDirect*, 26(4), 307-313.
- Shayan, N., & Mirzayi, B. (2015). Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *energy&fuels*, 29, 1397-1406.

- Sheu, E., & Mullins, O. (1995). *Asphaltenes: fundamentals and applications*. Springer.
- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure & Appl. Chem.*, 57(4), 603-619.
- Swanson, J. (1942). A contribution to the physical chemistry of the asphalts. *Journal of Physical Chemistry*, 46(1), 141-150.
- Trejo, F., Ancheyta, J., & Rana, M. (2009). Structural characterization of asphaltenes obtained from hydroprocessed crude oils by SEM and TEM. *energy&fuels*, 23(1), 429-439.
- Trejo, F., Centeno, G., & Ancheyta, J. (2004). Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. *ELSEVIER*, 83, 2169-2175.
- Yarranton, H., Alboudwarej, H., & Jakher, R. (2000). Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements. *I&EC research*, 39(8), 2916-2924.
- Yen, T., & Chilingarian, G. (1994). *Asphaltenes and asphalts*. ELSEVIER.
- Yen, T., Erdman, G., & Pollack, S. (1961). Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 33(11), 1587-1594

Apéndices

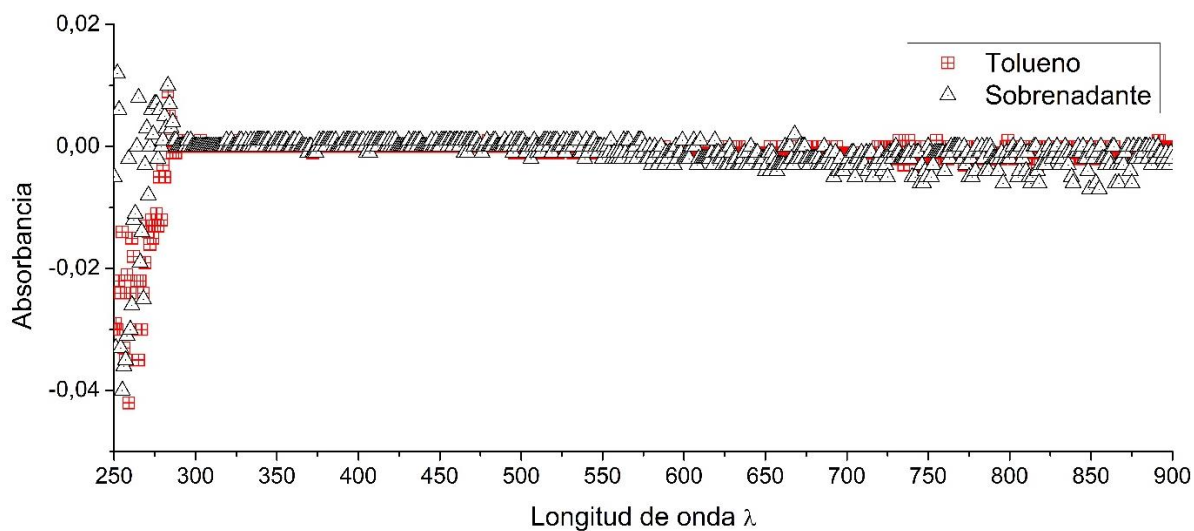
Apéndice A. Determinación de insolubilidad de las NPs en tolueno y su completa precipitación

precipitación

Para determinar la insolubilidad de las NPs en tolueno y su completa precipitación, se preparó una mezcla de NPs a 7,5 mg ml⁻¹ en tolueno y se sumergieron en un baño ultrasónico por 30 minutos. Luego se sometieron a un campo magnético con imanes de neodimio (Figura) y se analizó el sobrenadante y el solvente puro por espectrofotometría UV – visible.

Figura 12.

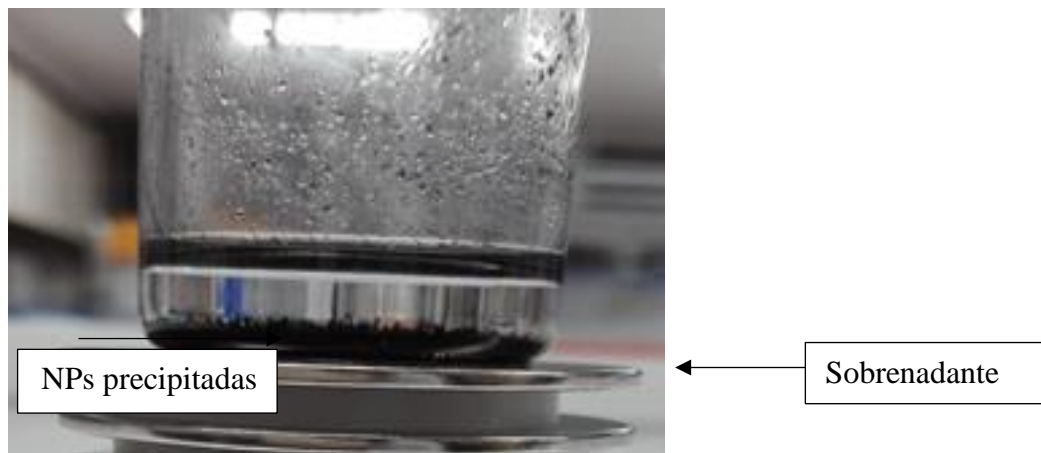
Absorbancia del tolueno y el sobrenadante resultante de la precipitación de NPs en tolueno por un campo magnético



En la Figura 12 se evidencia que el espectro del tolueno y del sobrenadante son casi indiferenciables, por lo que se comprueba que la exposición a un campo magnético es capaz de precipitar en su totalidad a las NPs evidenciando su insolubilidad.

Figura 13.

Fotografía de las NPs precipitadas en tolueno por la acción de un campo magnético.



Apéndice B. Determinación la cantidad óptima de NPs

Para determinar la cantidad óptima de NPs se construyeron gráficas de eficiencia de adsorción y capacidad de adsorción en función de la dosis de NPs (Shayan & Mirzayi, 2015) y se representan en las ecuaciones 8 y 9, respectivamente:

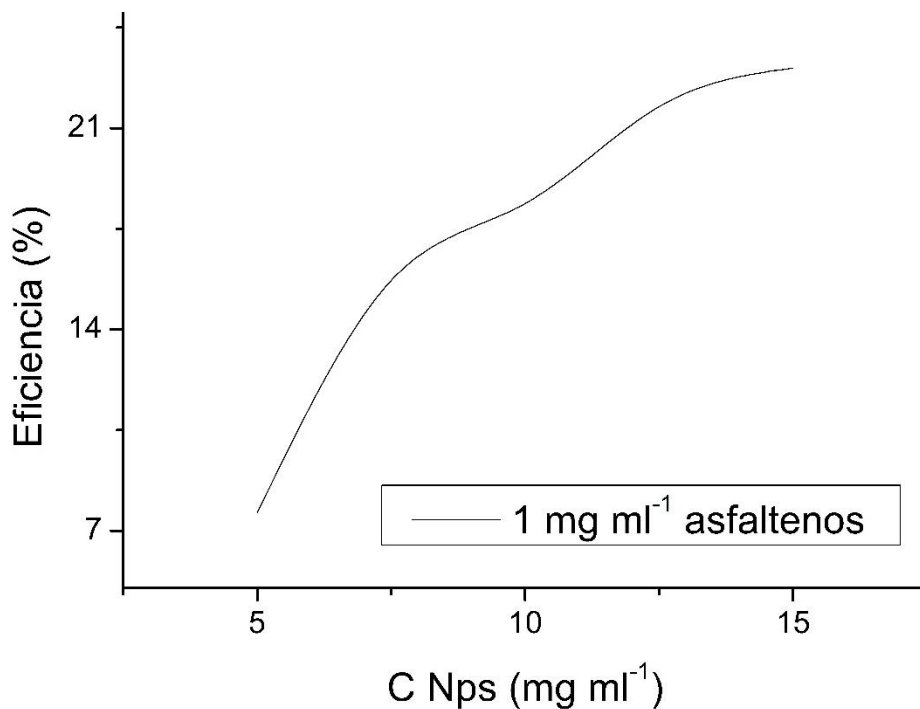
$$E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m} V \quad (9)$$

Donde C_i es la concentración antes de la interacción con las NPs (mg ml⁻¹) y C_f la concentración del sobrenadante después de la interacción con las NPs (mg ml⁻¹), m es la masa de NPs agregadas (g) y V el volumen de la solución de asfaltenos (ml). Para concentraciones de 1 mg ml⁻¹ de asfaltenos en tolueno se dosificaron NPs en un rango entre 5 a 15 mg ml⁻¹. En la Figura 14 se puede observar que en el rango estudiado la eficiencia siempre tuvo una pendiente positiva, lo que representa que cualquier punto que se seleccione de este rango es favorable. Se esperaba obtener un punto en un intervalo en el que la eficiencia alcance una estabilidad en la que se forme una tendencia horizontal, pero no se utilizaron valores de dosis mayores debido a que el rango de 5 a 15 mg ml⁻¹ de NPs concuerda con lo reportado en la literatura.

Figura 14.

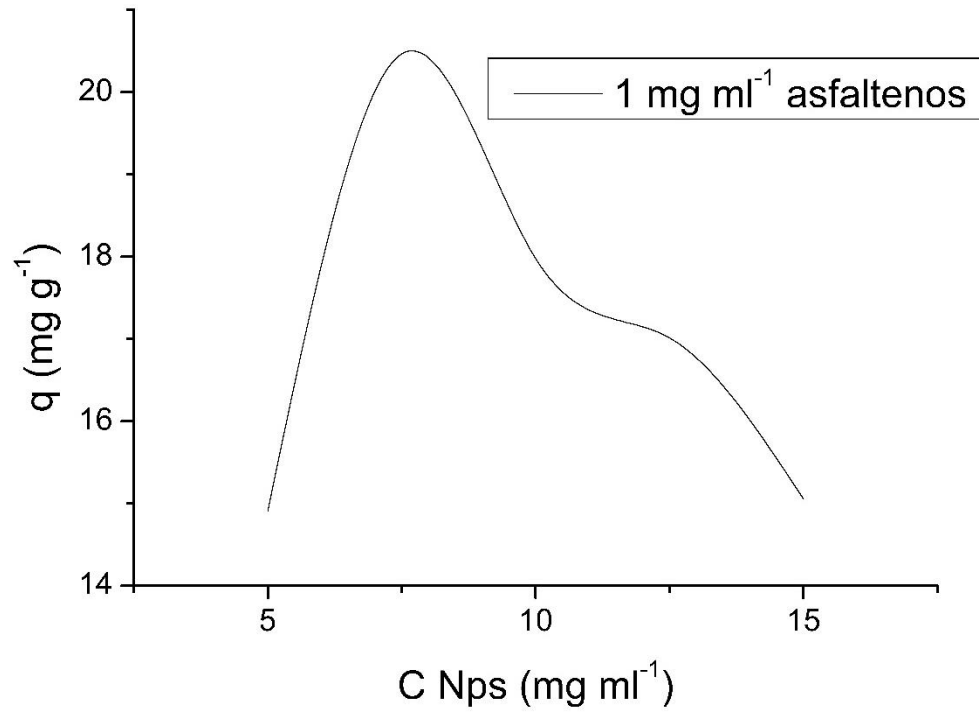
Eficiencia de adsorción en un rango de dosis de NPs de 5 a 15 mg ml⁻¹. C NPs corresponde a la concentración de NPs.



En cuanto a la capacidad adsorbida, en la Figura 15 se observa que la máxima capacidad de adsorción se alcanza a una concentración de NPs de 7,5 mg ml⁻¹, por lo que se determina esta como la cantidad óptima de dosis de NPs para todos los experimentos de adsorción. Se trabajó con la máxima concentración de asfaltenos (1 mg ml⁻¹) para garantizar que todas las soluciones de asfaltenos preparadas sean menores o igual a esta, de forma que los asfaltenos ocupen los sitios activos de las NPs. Al aumentar la dosis de NPs se observa una disminución en la capacidad adsorbida que se puede asociar a la formación de agregados entre las NPs, que a su vez limita los sitios activos para la adsorción.

Figura 15.

Capacidad adsorbida de asfaltenos sobre NPs en un rango de dosis de NPs de 5 a 15 mg ml⁻¹.



Apéndice C. Grupos funcionales encontrados en el análisis FTIR a los asfaltenos

Tabla 3.

Grupos funcionales encontrados en el análisis FTIR a los asfaltenos

Grupos Funcionales	Número De Onda (CM-1)
Flexión fuera de plano C – H en cuatro anillos aromáticos de hidrógeno adyacentes (sustituciones orto y para) y flexión C – CH ₂ oscilante en cadenas laterales de alquilo con más de 4 carbonos	726
Flexión fuera de plano C – H en cuatro anillos aromáticos de hidrógeno adyacentes	744
Flexión fuera de plano C – H en dos anillos aromáticos de hidrógeno adyacentes	807
Flexión fuera de plano C – H en anillos aromáticos de hidrógeno adyacentes aislados	860
Estiramiento S = O en sulfóxidos sustituidos con alcanos	1030
Estiramiento C – N en amidas secundarias	1309
Vibraciones de flexión metilo	1375
Modos de flexión CH ₂ o CH ₃	1454
Estiramiento C = C en aromáticos (modo anillo)	1594
Estiramiento C – H de metileno	2848
Estiramiento C – H de metileno	2918

Nota: (Shayan & Mirzayi, 2015) (Asemani & Reza Rabbani, 2020).