

CARACTERIZACION DE ASFALTENOS Y RESINAS

Especiación del Azufre

Bava Yanina Belén, CONICET, ybava@quimica.unlp.edu.ar ; Erben Mauricio Federico, CONICET, erben@quimica.unlp.edu.ar ; Geronés Mariana, CONICET, mgerones@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves

Asfaltenos, Resinas, Azufre, No Convencional

Resumen

Las fracciones de asfaltenos y resinas fueron extraídas de tres crudos argentinos. Los asfaltenos fueron separados por precipitación empleando n-pentano y n-heptano y las resinas coprecipitadas se removieron mediante una extracción Soxhlet. Los asfaltenos se caracterizaron mediante análisis elemental, análisis termogravimétrico (TGA), laser desorption ionization mass spectrometry (LDI-MS), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN), difracción de Rayos-X de polvo (XRD) y espectroscopía Raman. Se encontró que cuando se emplea n-heptano la fracción de asfaltenos extraídas tiene más aromaticidad y contenido de heteroátomos que cuando se usa n-pentano.

Se calcularon diferentes parámetros estructurales promedio que describen tanto al grupo policíclico aromático (PAH) como a las cadenas laterales. Así, se propuso para los asfaltenos argentinos una estructura hipotética promedio. Las moléculas promedio se ajustan a único núcleo poliaromático pericondensado de 4-6 anillos, con grupos nafténicos y/o cadenas alquílicas con 5-10 átomos de carbono. Adicionalmente, se midieron los espectros de absorción de rayos X (XANES) con luz sincrotrón en el borde K del S y se realizó la especiación de azufre para las muestras de resinas y asfaltenos. Las formas de azufre reducidas tales como sulfuros, disulfuros y tiofenos dominan el espectro de asfaltenos, resinas I y crudos. En la fracción de resinas II se observó una mayor abundancia de la forma sulfóxido. En adición, se encontró que los asfaltenos son más enriquecidos en azufre aromático (tiofeno) cuando se usa n-heptano como solvente. A partir de la especiación del azufre realizada se pudo incorporar las diferentes formas de azufre en las estructuras moleculares promedio de los asfaltenos argentinos.

Abstract

Petroleum asphaltenes and resins were separated from three different Argentinian crude oils. The asphaltene fractions were extracted by precipitation employing n-pentane and n-heptane solvents and the coprecipitated resins were removed *via* Soxhlet extraction. The asphaltenes were characterized by elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA), laser desorption ionization mass spectrometry (LDI-MS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (^1H -RMN), powder X-Ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. It was found that the asphaltene fractions present both, a higher content of heteroatoms and a major degree of aromaticity, when n-heptane is employed. Average structural parameters were obtained by a comprehensive analysis of the experimental data, including those describing the central polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) core and lateral chains. Thus, a hypothetical average molecular structure is proposed for the Argentinian asphaltenes. The average model molecules have nucleus of

PAHs arranged as pericondensed systems of 4-6 fused aromatic rings, with naphthenic groups and/or alkyl chains of 5-10 carbon long attached. In addition, X ray Absorption Spectroscopy at the Sulphur K-edge was used to perform sulphur speciation for resin and asphaltene fractions. Reduce sulphur as sulphides, disulfides and thiophenes dominate the spectra of asphaltenes, resins I and crude oils samples. A higher abundance of sulfoxide forms were found in the resins II fractions. In addition, it was found that the asphaltenes are more enriched in aromatic sulphur (thiophene) when the *n*-heptane solvent is employed. From the sulphur speciation determination it was possible to incorporate different sulphur forms in the hypothetical average molecular structures for the Argentinian asphaltenes.

Introducción

Como es bien sabido, es posible clasificar los constituyentes del petróleo “muerto” (sin componentes gaseosos) en cuatro grupos o fracciones: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos (Rodgers *et al* 2007); este conjunto es conocido como análisis SARA, y su agrupamiento depende básicamente de la solubilidad y polaridad de los compuestos. El avance en el desarrollo de técnicas analíticas ha permitido determinar la naturaleza de muchas de estas sustancias.

Si bien se ha avanzado mucho en la caracterización de las fracciones más volátiles (saturados y aromáticos), es poco lo que se conoce sobre las resinas y los asfaltenos. En particular, los asfaltenos, han recibido una atención especial en las últimas décadas por ser considerados una amenaza en el campo petrolero. Esta fracción consiste en una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular soluble en tolueno e insoluble en *n*-alcanos, como *n*-pentano o *n*-heptano (Riedeman *et al* 2016). Durante la producción de petróleo variaciones en las propiedades de los fluidos, tales como cambios de presión, temperatura o composición, pueden producir la precipitación de los asfaltenos. Dichos sedimentos afectan tuberías, bombas, válvulas de seguridad o líneas de flujo, producen corrosión y en casos extremos pueden obturar estos sistemas interrumpiendo la producción. Este tipo de problemas pueden presentarse durante el transporte, mezcla, almacenamiento o procesamiento de la refinería del petróleo crudo.

Se debe considerar, por otra parte, que debido al progresivo agotamiento de los yacimientos de petróleo liviano, el petróleo pesado que antes era desechado como recurso energético por los inconvenientes y costos vinculados con su producción, ha despertado el interés de petroleras y gobiernos en todo el mundo. Los llamados petróleos pesados y extrapesados (API inferiores a 20°) tienen un alto contenido de asfaltenos y son más propensos a los problemas de la deposición de éstos. Además, estos crudos poseen valores elevados de heteroátomos y metales (Níquel, Vanadio) los cuales ocasionan la corrosión de los equipos, envenenamiento de los catalizadores, contaminación del ambiente, entre otros múltiples inconvenientes. Es conocido que el mayor porcentaje de estos metales se encuentra en la fracción más aromática y polar del petróleo: los asfaltenos, y una menor proporción se encuentra también en las resinas (Schlesinger *et al* 2017; (Decheine *et al* 2010).

Para hacer frente a dicha problemática industrial, se requiere conocer más sobre la composición de la fracción más pesada y compleja del petróleo. Es decir, es necesario conocer tanto las propiedades físicas como su estructura molecular para hallar métodos que permitan controlar estos depósitos durante la producción de petróleo y la recuperación mejorada de petróleo de los yacimientos (Mullins *et al* 2007).

A pesar de la gravedad de los problemas y de los estudios realizados en esta temática, la estructura de la fracción más pesada del crudo aún no está clara, y los mecanismos a través de los cuales se forman los depósitos, así como la correlación entre la composición química y el comportamiento fisicoquímico, no están perfectamente establecidos.

Así, la hipótesis que orienta este trabajo reconoce que el conocimiento de la composición y características estructurales de los asfaltenos y resinas presentes en petróleos pesados y extrapesados

es un requisito para entender las interacciones presentes en las asociaciones asfalto - asfalto y asfaltos con otras fracciones del crudo para así poder diseñar estrategias de mediano plazo (por ej mediante el uso de inhibidores) que optimicen su utilización, tanto en etapa de extracción como de transporte y procesamiento final. Además, es necesario lograr una mejor comprensión del entorno químico del vanadio y su distribución en el petróleo para desarrollar procesos de remoción de los contaminantes metálicos eficientes y catalizadores mejorados que no sean afectados por este metal (Schlesinger *et al* 2017; Decheine *et al* 2010). En nuestro grupo de investigación, ya hemos comenzado a realizar este estudio empleando Fluorescencia de rayos X (XRF), Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y Espectroscopía XANES (X-ray absorption near edge structure) del Vanadio en el borde K.

De este modo, en el presente trabajo se aislaron y caracterizaron por primera vez asfaltos y resinas extraídos de tres crudos autóctonos empleando n-pentano y n-heptano como solventes de extracción, con el objetivo de conocer su estructura y sus propiedades. De esta manera se analizó la composición de las mezclas complejas de asfaltos y se determinó su estructura molecular promedio mediante el uso de una batería de técnicas espectroscópicas a fin de aportar información innovadora para contribuir a la resolución de las problemáticas asociadas con la presencia de estas fracciones. Así, las muestras fueron estudiadas empleando las espectroscopía LDI-MS (Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry), espectroscopía vibracional FTIR (Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier) y Raman, espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) y Difracción de Rayos-x de polvo (XRD). También se llevaron a cabo el análisis elemental y termogravimétrico (TGA) de las muestras y se utilizó la espectroscopía XANES (X-ray absorption near edge structure) empleando como fuente de excitación radiación sincrotrón.

Antecedentes

Conviene detallar aquí los modelos actuales propuestos para las estructuras moleculares de resinas y asfaltos. Los resultados de análisis químico elemental realizados a numerosas muestras de asfaltos de distintos crudos del mundo, han demostrado que la composición típica elemental de las fracciones precipitadas por n-pentano y n-heptano poseen cantidad de carbono e hidrógeno que varían sólo en un pequeño rango: 82 ± 3 % en peso para el carbono y $8,1 \pm 0,7$ % en peso para el hidrógeno. La composición de heteroátomos ha sido mucho menos estudiada y es muy escaso el conocimiento del que se dispone respecto de la estructura, tamaño y forma química en que se encuentran heteroátomos de las moléculas de asfaltos individuales. Esto puede deberse a que las técnicas experimentales empleadas obtienen diversos aspectos de los asfaltos bajo condiciones diferentes produciendo modelos dispares y controversias entre los diferentes autores y, por otro lado, a que la composición de los asfaltos varía según la fuente de petróleo de la cual provienen. El hecho de encontrar diferencias en las estructuras da lugar a diferencias en las propiedades interfaciales y diferentes características de agregación.

Actualmente, se sabe que los asfaltos se componen de mezclas complejas de hidrocarburos con grupos policíclicos aromáticos (PAH: Polycyclic aromatic hydrocarbon), sustituidos con cadenas alquílicas y heteroátomos tales como O, S y N y que poseen también metales (V y Ni). Además, a través de numerosas investigaciones se determinó que los asfaltos tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 750 g/mol (Mullins *et al* 2007). En adición, existen dos modelos para describir la arquitectura molecular de los asfaltos: “isla” o de Yen-Mullins formada por un único núcleo poliaromático de 4 a 10 anillos fusionados y “archipiélago” en el cual varios núcleos poliaromáticos de menor tamaño se encuentran unidos por cadenas alifáticas (Mullins 2010; Murgich *et al* 1999; Sheremata *et al* 2004). Aunque existe un consenso en que el modelo de isla es el predominante, la arquitectura tipo archipiélago no puede ser descartada. Incluso, estudios recientes evidencian la presencia de ambos en los asfaltos de petróleo (Chacón-Patiño *et al* 2018). Se ha reconocido que una de las principales dificultades en el estudio de la estructura de los asfaltos se

puede atribuir a su tendencia a formar agregados. Por otra parte, son pocos los estudios tendientes a la determinación de la estructura molecular de las resinas. Desde el punto de vista de su estructura molecular, las resinas se asemejan mucho a los asfaltenos, poseen menor masa molecular presentando anillos poliaromáticos y nafténicos con una cantidad mayor de cadenas alquílicas. Se presume que las resinas son responsables de mantener separados a los asfaltenos en una suspensión coloidal y debido a alteraciones fisicoquímicas, básicamente composición y presión, las interacciones resinas-asfaltenos se debilitan, quedando de esta manera los asfaltenos libres para asociarse entre sí y formar agregados, que posteriormente tienden a precipitar. Resultados más recientes dieron a conocer en el año 2010 el modelo de Yen modificado que propone que los agregados de asfaltenos en solución se forman por apilamiento de los anillos aromáticos quedando las cadenas alquílicas expuestas hacia la solución, sin necesidad de ser estabilizados por resinas, solo las resinas de mayor peso molecular participan en la agregación constituyendo aproximadamente un 15% de la fracción en masa de los agregados. Por lo tanto, no está claro aún cuál es el papel que cumplen las resinas como estabilizantes de los agregados de asfaltenos en solución.

Por otra parte, el azufre es el heteroátomo más abundante en petróleo y en su mayoría se encuentra presente en las fracciones de resinas y asfaltenos. El contenido de azufre tiene efectos notorios sobre las propiedades físicas y químicas de diferentes fracciones del crudo, y el conocimiento de la química del azufre en el petróleo es de fundamental ayuda para enfrentar los problemas que esta puede acarrear. Sin embargo, en bibliografía se hallan escasos trabajos que aborden esta temática. La técnica de espectroscopía de absorción de rayos X conocida como XANES (X-ray absorption near edge structure) se considera la más apropiada para el estudio de especiación de especies químicas al ser una técnica no destructiva y de alta resolución mediante el uso de radiación sincrotrón, debido a que es químicamente selectiva por lo que puede ser aplicada a sistemas químicos diversos y complejos.

Métodos Experimentales

Extracción de Asfaltenos y Resinas

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

Inicialmente, las muestras de petróleo fueron separadas en dos fracciones utilizando una modificación de la norma IP-143. La primera fracción es insoluble en n-alcenos y se la denominada asfaltenos (A), mientras que la segunda fracción que permanece soluble en estos solventes se la denomina maltenos. Luego de precipitar los asfaltenos, los maltenos fueron fraccionados en saturados, aromáticos y resinas tipo II (RII) usando una modificación de la norma ASTM D-4124.

Los solventes de extracción empleados fueron n-pentano y n-heptano en una proporción de 40 ml por cada gramo de crudo. Debido a que una parte de la fracción de las resinas (resinas tipo I, RI) coprecipitan con los asfaltenos, fue necesario realizar un lavado exhaustivo del sólido con un equipo Soxhlet con n-pentano o n-heptano a ebullición para separar ambas fracciones.

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

Una vez precipitados los asfaltenos y las resinas tipo I, los maltenos fueron separados en tres fracciones: saturados, aromáticos y resinas tipo II (RII). Inicialmente, se concentraron los maltenos mediante evaporación y el posterior aislamiento de cada fracción se llevó a cabo por cromatografía en columna empleando sílica como fase estacionaria y solventes orgánicos de diferente polaridad.

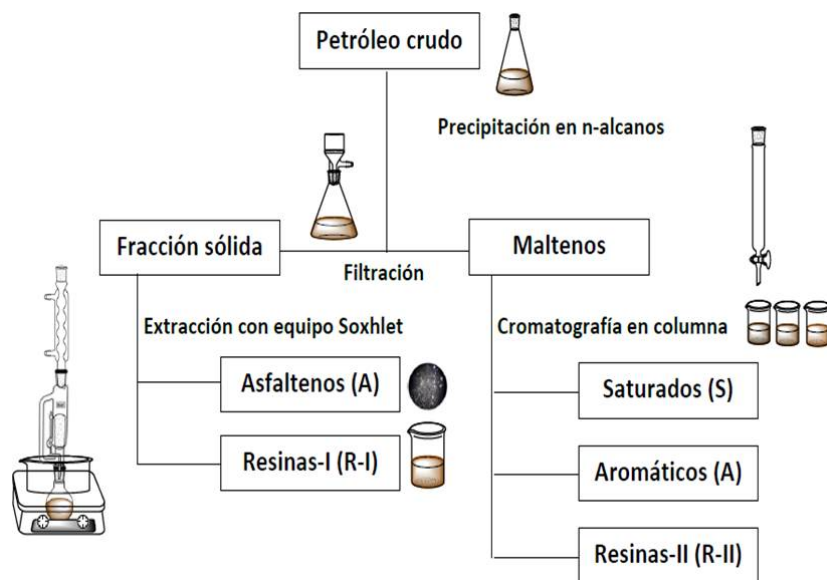


Fig. 1 – *Diagrama de flujo del análisis SARA*

Técnicas Experimentales

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

Las medidas de espectroscopia de masa LDI-MS fueron realizadas empleando un equipo Ultraflex III (Bruker) con una laser Smartbeam 200. Las muestras se prepararon por el método de la gota seca a partir de soluciones del sólido en tolueno a concentraciones suficientemente bajas para disminuir la agregación de los asfaltenos.

El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado en un equipo Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer TGA 7, que permite registrar la pérdida de masa en función del tiempo y de la temperatura de la muestra. Para realizar las medidas se empleó un programa de temperatura entre 30 y 850°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y mantenido 30 min a 850°C, en atmósfera de N₂. Se utilizó como porta muestras un crisol de platino colocando una masa de muestra de ~3 mg para cada medida.

Para la medida de los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó un espectrofotómetro marca Bruker modelo Equinox 55 el cual está equipado con un detector DLATGS. Los espectros fueron medidos en fase sólida a temperatura ambiente en pastillas de KBr en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, con una resolución máxima de 0,5 cm⁻¹.

Los espectros RMN de hidrógeno ¹H-NMR se obtuvieron con un equipo Bruker NEO 750 operando a la frecuencia de resonancia de 750 MHz. Los espectros fueron obtenidos en solución de CDCl₃.

Para la obtención de los espectros XRD de las muestras se empleó un difractómetro Philips con una radiación monocromática Cu-K_α (λ = 1.5406 Å). Los difractogramas fueron obtenidos en el intervalo 2 θ-70 θ. Las muestras sólidas se depositaron sobre un cristal de Si(511).

En adición, los espectros Raman de las muestras de asfaltenos se midieron en fase sólida en el espectrómetro de triple monocromador Horiba Jobin Yvon T64000 equipado con un detector CCD (charge coupled device) y un microscopio confocal. Los espectros fueron obtenidos usando la línea de excitación a 514,5 nm en el intervalo entre 4000 and 800 cm^{-1} .

Por último, los espectros XANES en el borde de absorción K (1s) del S para las muestras de asfaltenos y resinas fueron medidos empleando la línea de luz SXS (soft X-ray spectroscopy) disponible en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil. Los espectros XANES fueron adquiridos en los modos de Fluorescencia y TEY (Total Electron Yield) en el intervalo de energía entre 2430,0 y 2570,0 eV, empleando un monocromador de doble cristal InSb (111) con una resolución de energía ($\Delta E/E$) of 10^{-4} eV. Las muestras solidas de asfaltenos y resinas fueron disueltas en tolueno y se depositaron sobre cinta de carbono, mientras que las muestras de crudo fueron medidas en estado líquido diluido con tolueno en un tubo capilar de borosilicato.

Resultados

Las tres muestras de crudos argentinos (C1, C2 y C3) fueron procesadas empleando el método SARA. En la Tabla 1 se muestran los rendimientos en porcentaje en peso (% wt) obtenidos para cada fracción. La fracción de asfaltenos allí tabulada fue precipitada empleando n-heptano (C7) como solvente.

Tabla 1 - Porcentajes en peso obtenidos por análisis SARA para las fracciones de las muestras de crudo C1, C2 y C3.

wt %	Saturados	Aromáticos	Resinas		Asfaltenos
			Tipo I	Tipo II	
C1	57.4	36.3	1.0	4.8	0.5
C2	52.8	36.8	7.3	3.0	0.1
C3	66.8	24.2	0.5	8.3	0.3

Se investigó el rol del solvente precipitante sobre la fracción de asfaltenos para lo cual la extracción de los mismos fue realizada también empleando n-pentano (C5).

Los resultados de análisis elemental muestran que las muestras de asfaltenos extraídas con n-heptano mostraron mayor grado de aromaticidad (con valores de H/C entre 1.19-1.30) y mayor contenido de heteroátomos (O, N y S) que los asfaltenos precipitados con n-pentano (H/C entre 1.27-1.33).

Por otra parte, las resinas mostraron un grado de aromaticidad mucho menor que los asfaltenos, con valores de H/C entre 1.61 y 1.76, y menor contenido de heteroátomos (Fig.2). La menor aromaticidad es esperable en las resinas teniendo en cuenta que la estructura molecular de las mismas está compuesta por un mayor número de cadenas alifáticas y un menor número de anillos aromáticos con respecto a la estructura de los asfaltenos.

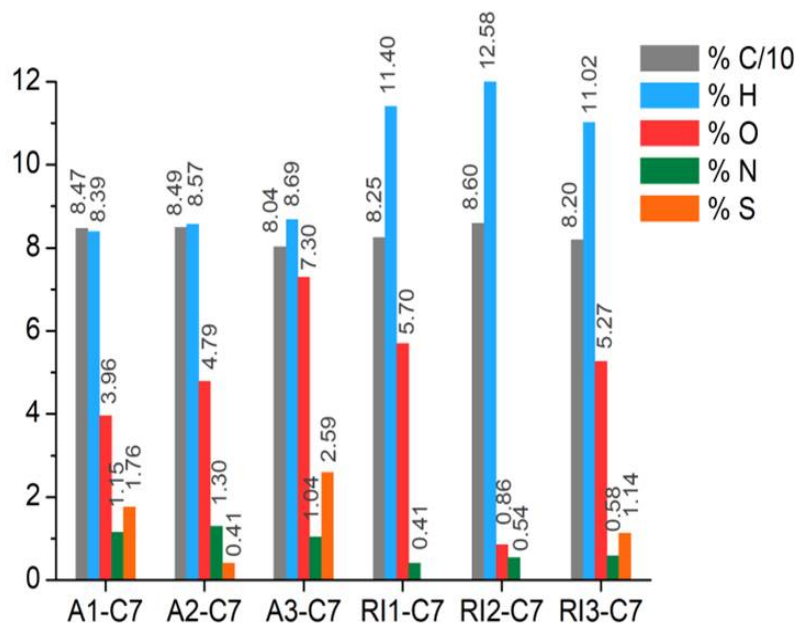


Fig. 2 – Porcentajes atómicos obtenidos del análisis elemental de asfaltenos (A) y resinas (RI) extraídos de tres muestras de crudos argentinos (C1, C2 y C3) por la adición de *n*-heptano (C7)

Los espectros de masas (LDI-MS) de las muestras sólidas de asfaltenos, mostraron valores similares de pesos moleculares promedio, M_n , entre 1300-1500 Da. Combinando los valores de pesos moleculares promedio con los datos del contenido atómico obtenidos por análisis elemental se obtuvieron las siguientes fórmulas moleculares para las muestras de asfaltenos extraídas con *n*-heptano A1-C7, A2-C7 y A3-C7 de los respectivos crudos: $C_{53}H_{63}O_2N_{0.6}S_{0.4}$, $C_{53}H_{64}O_{2.2}N_{1.0}S_{0.1}$ y $C_{51}H_{66}O_{3.4}N_{0.6}S_{0.6}$, respectivamente.

Se realizó el análisis térmico diferencial (TGA) de muestras de asfaltenos precipitadas en *n*-pentano (C5) y *n*-heptano (C7) para caracterizar sus perfiles de descomposición térmica. En la Fig. 3 se grafica la pérdida porcentual de masa de las muestras de asfaltenos (% w) en función de la temperatura, en grados Celsius (°C), bajo una atmósfera de N_2 .

En el rango entre 400-550 °C se observa una rápida descomposición de todas las muestras estudiadas, con una pérdida de masa aproximada del 45 %, que corresponde a la descomposición de la estructura general de los asfaltenos. Al finalizar las medidas a los 800 °C, la pérdida de masa registrada fue del 54-70 %, quedando entre un 30-46 % de coque residual. Es de destacar que las curvas de las muestras de asfaltenos A1, extraídas en ambos solventes, presentan una pérdida de masa adicional en el rango entre los 200 y 400 °C, que puede asignarse a la ruptura de fragmentos de menor peso molecular. Además, estas muestras presentan una pérdida de masa mayor en el rango de temperaturas de trabajo que los asfaltenos A2 y A3. Esto sugiere que hay diferencia estructural entre las muestras de asfaltenos A1 con respecto a los asfaltenos A2 y A3 (Ambalae *et al* 2006; Hauser *et al* 2008).

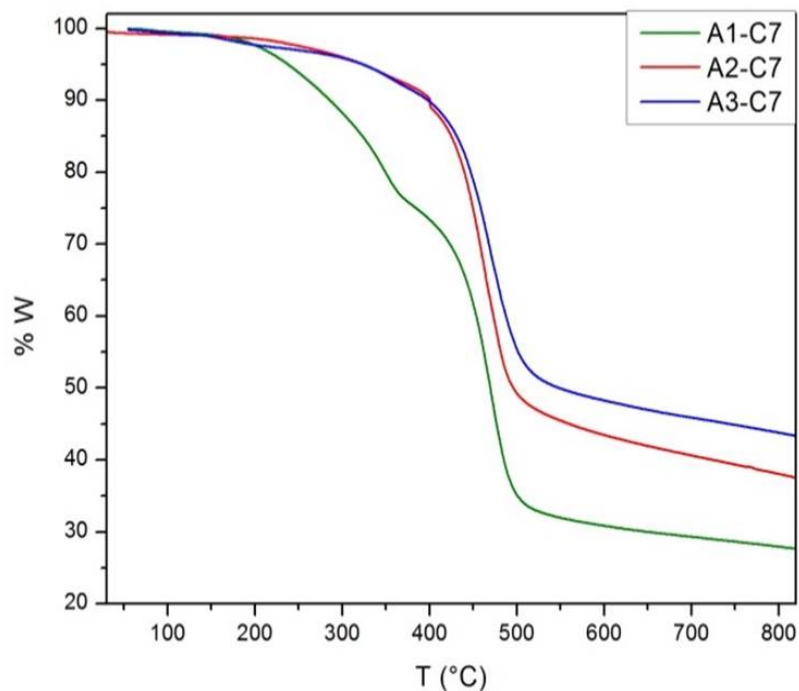


Fig. 3 – Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) realizadas para muestras de asfaltenos A1, A2, y A3 extraídas en n-heptano (C7)

Los espectros infrarrojos FTIR colectados para las muestras de asfaltenos precipitados en ambos solventes muestran características espectrales similares. A modo de ejemplo en la Fig. 4 se muestran los espectros FTIR para los asfaltenos precipitados con n-heptano (C7).

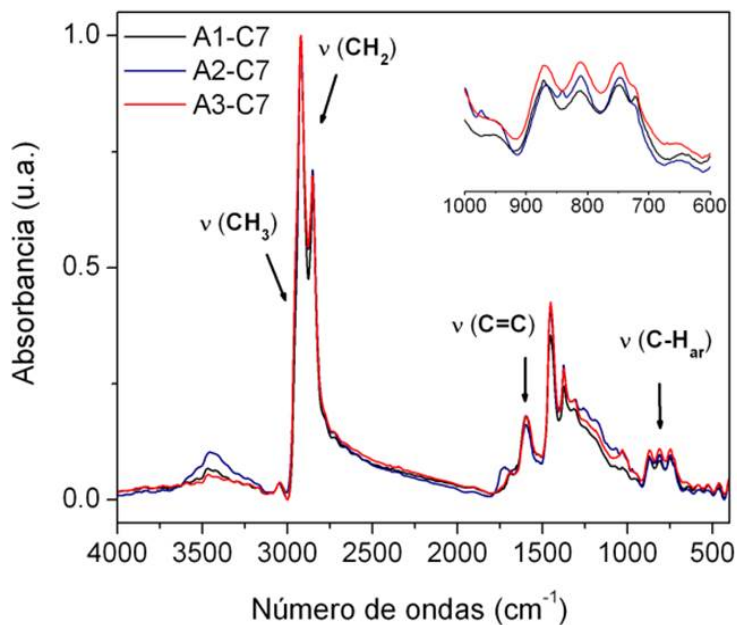


Fig. 4 – Espectros FTIR tomados para las muestras de asfaltenos A1, A2 y A3, extraídas en n-heptano (C7) para las tres muestras de crudo

Mediante el análisis de la intensidad de las bandas del espectro FTIR localizadas a 2923 y 2952 cm^{-1} asignadas a los estiramientos C—H de grupos CH_2 y CH_3 alifáticos se determinaron parámetros de longitud de las cadenas alifáticas, obteniéndose valores de entre 5 y 6 átomos de C, y a partir de las bandas presentes en la región comprendida entre 900-600 cm^{-1} , asignadas a deformaciones C—H aromáticas, se concluyó que el sistema de anillos aromáticas se ajusta a un modelo pericondensado (Fig. 4). Se estudiaron además otros parámetros estructurales promedios tales como factor de aromaticidad, grado de sustitución, grado de condensación e índice C=O, obteniendo información estructural de los asfaltenos.

Son apreciables las diferencias encontradas entre los espectros de asfaltenos y resinas, destacando la ausencia de bandas correspondientes a los estiramientos y deformaciones C-H aromáticas en los espectros de estas últimas y menor intensidad de las bandas correspondientes a los estiramientos de enlaces conjugados C=C.

Por otra parte, los espectros Raman para las muestras de asfaltenos son caracterizados por las bandas típicas G y D1, localizadas generalmente a 1350 y 1580 cm^{-1} . En la Figura 5 (Fig. 5) se muestra a modo de ejemplo el espectro Raman obtenido para la muestra de asfalto extraída del crudo 1 cuando se le adiciona n-heptano. Mediante el análisis de las bandas G y D observadas en los espectros empleando la ecuación de Tuinstra and Koenig aplicada para materiales tipo grafito (Tuinstra *et al* 1970) se obtuvo la dimensión del sistema aromático la cual corresponde a un número de anillos fusionados de entre 4 y 5.

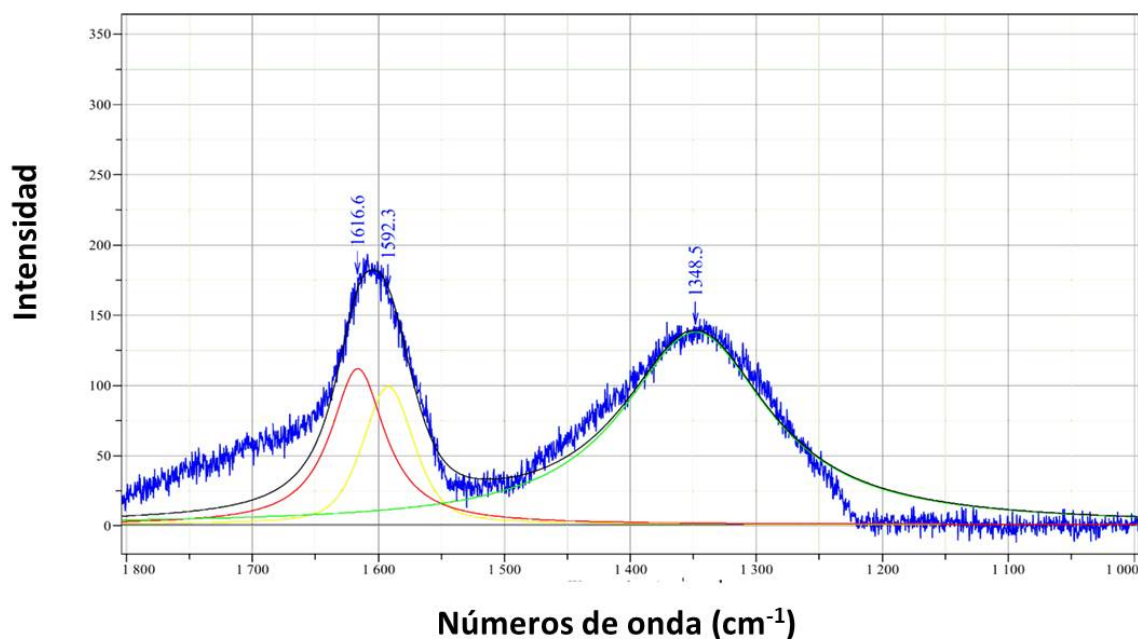


Fig. 5 – Espectro Raman del asfalto extraído del crudo 1 empleando n-heptano (A1-C7)

Resultados similares se obtuvieron por el estudio de los difractogramas XRD para las muestras de asfaltenos. Del análisis de las áreas y anchos a mitad de altura se obtuvieron diferentes parámetros de la estructura del sólido siendo el más relevante la dimensión del plano de anillos aromáticos fusionados (L_a), que mostró valores de entre 4 y 6 anillos aromáticos fusionados. Los difractogramas XRD para los asfaltenos extraídos en n-heptano son mostrados en la Figura 6 (Fig. 6).

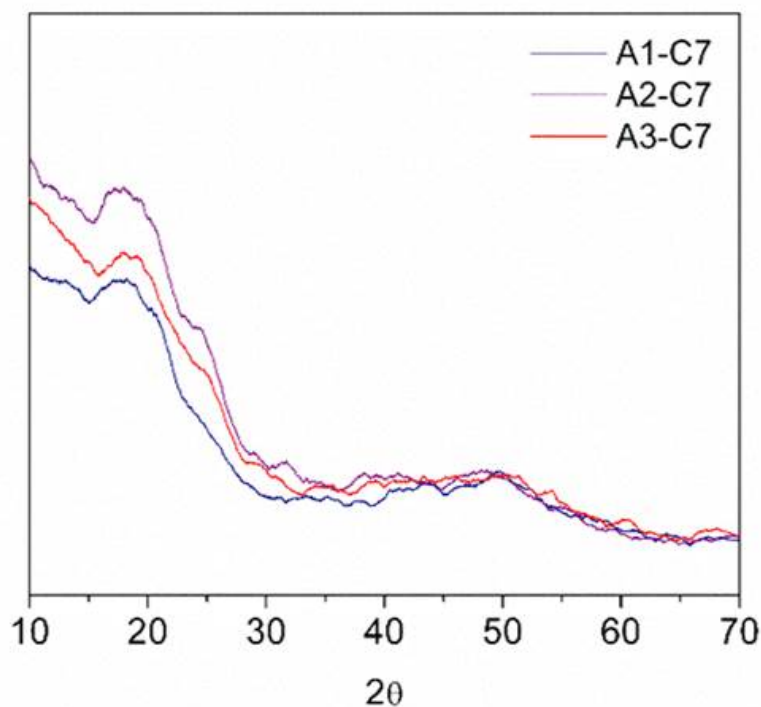


Fig. 6 – Espectros XRD para asfaltenods extraídos con *n*-heptano

En adición, se midieron los espectros ^1H -RMN de las muestras de asfaltenos y se asignaron las bandas a los hidrógenos presentes en las mismas de tipo β , γ , α e hidrógenos aromáticos. La Figura 7 (Fig. 7) muestra el espectro ^1H -RMN de la muestra de asfaltenos del crudo 1 precipitados con *n*-pentano. Es posible obtener información estructural integrando las bandas y calculando parámetros estructurales promedios. Estos son el índice de aromaticidad, el número de carbonos aromáticos sustituidos, la longitud promedio de las cadenas sustituyentes y el número de ramificaciones. Se observó que la longitud de las cadenas de los asfaltenos extraídos con *n*-heptano son ligeramente mayores que los asfaltenos precipitados con *n*-pentano, en acuerdo con los resultados obtenidos mediante FTIR.

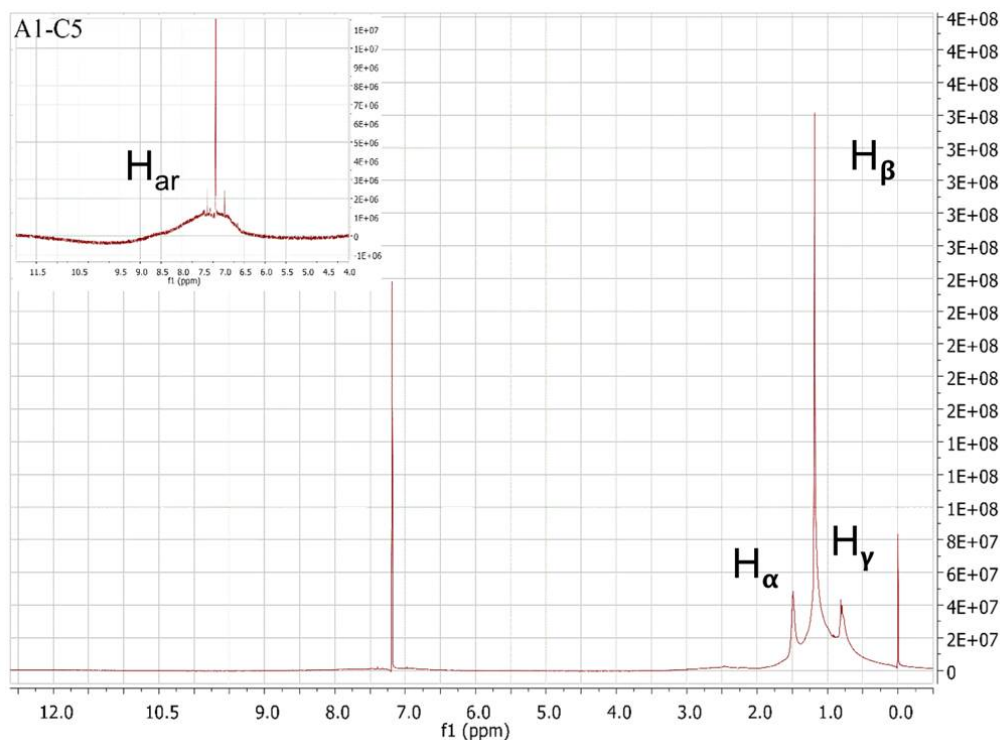


Fig. 7 – Espectro ^1H -RMN para la muestra de asfalteno proveniente del crudo 1 cuando se le adiciona *n*-pentano

Cada técnica de caracterización que se utilizó permite obtener algunos parámetros que contienen información estructural diferente, ya que se encuentran comúnmente limitadas para tener una descripción completa del sistema debido a la alta complejidad de las muestras de asfaltenos. De esta manera, resulta necesario integrar e interrelacionar estos diferentes parámetros para obtener información sobre la estructura completa promedio de estas moléculas. Así, tomando los diferentes parámetros estructurales promedio obtenidos y analizándolos en conjunto se obtuvo una estructura molecular para cada muestra de asfalteno, mostrándose por simplicidad en la Figura 8 (Fig. 8) la estructura propuesta para una de ellas (A2) (Bava *et al* 2019a).

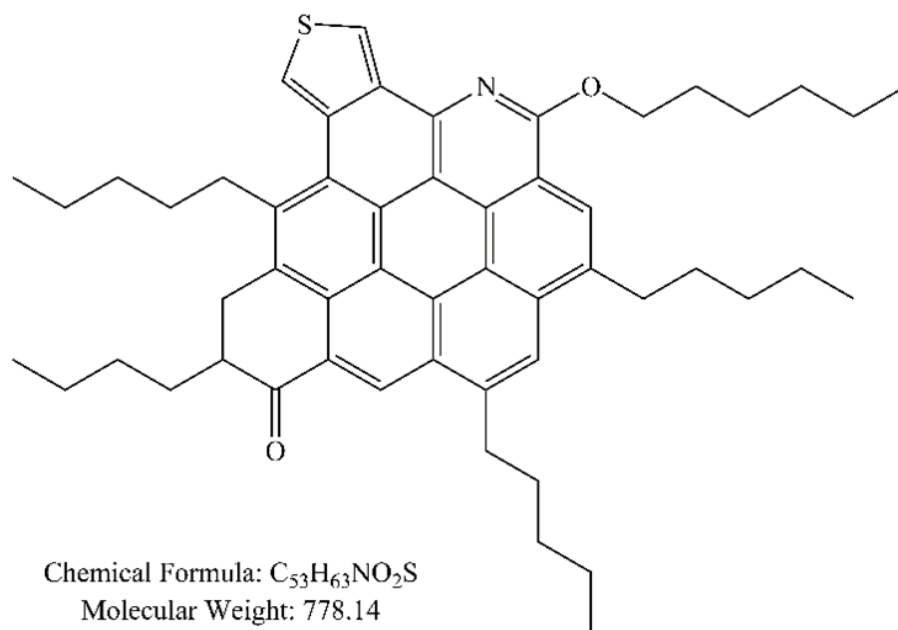


Fig. 8 – Estructura hipotética promedio propuesta para los asfaltenos extraídos del crudo C2 empleando *n*-heptano como solvente de precipitación

Esta estructura propuesta para A2 se ajusta a un modelo de isla, formada por un único núcleo poliaromático con anillo, como se dedujo de las medidas de FTIR. El número total de anillos aromáticos por molécula es ~ 7 (interrelacionando los datos de XRD, Raman y NMR). La longitud de las cadenas alquílicas es de 5 átomos de carbono, en acuerdo con los valores a partir de las técnicas FTIR y 1H -NMR. El contenido de los diferentes tipos de carbono está en concordancia con los valores obtenidos a partir de los espectros de NMR y análisis elemental. En este caso, los heteroátomos fueron introducidos en la estructura respetando la fórmula molecular experimental y los grupos funcionales que figuran en la estructura están de acuerdo con los datos espectroscópicos.

Para la muestra A3 también se obtuvo un modelo de isla, mientras que un modelo del tipo archipiélago fue propuesta para la muestra A1.

Por otra parte, recientemente se determinó la composición de grupos funcionales conteniendo azufre en muestras de crudo, resinas y asfaltenos mediante el uso de la técnica XANES en el borde de absorción K del S (Bava *et al* 2019b).

Para ello se realizó de forma paralela un estudio detallado en sistemas modelos seleccionados de acuerdo a diferentes entornos químicos y estados de oxidación del átomo en cuestión. Los espectros XANES de estos compuestos modelos están representados en la Figura 9(Fig. 9).

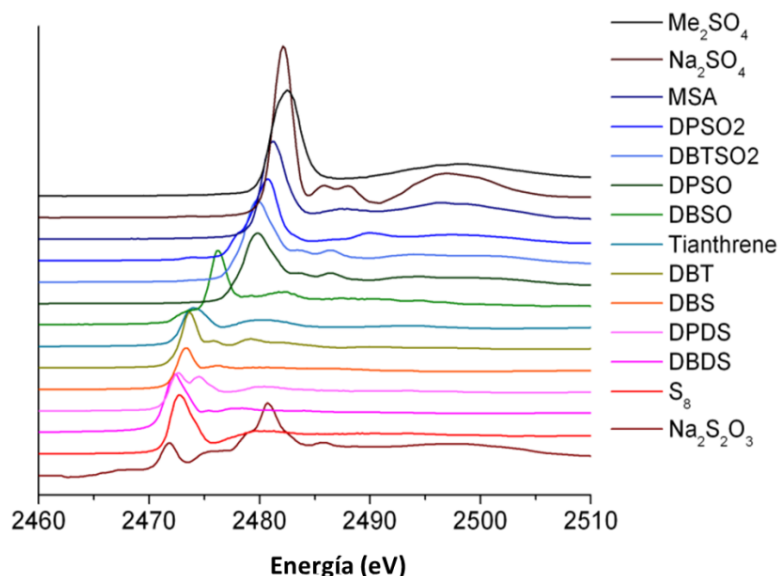


Fig. 9 – Espectros de absorción de rayos X (XANES) con luz sincrotrón en el borde K del S para los compuestos de azufre elegidos como modelos

Las muestras de crudo y sus respectivas fracciones fueron analizadas utilizando un ajuste de combinación lineal (LCF) empleando el software ATHENA para determinar que combinación y proporción de compuestos de referencia de azufre representa el mejor resultado de ajuste. Los espectros XANES en el borde K del azufre de los asfaltenos estudiados pueden ser descritos, en términos generales, por tres tipos de azufres diferentes: sulfuro (R-S-R) o disulfuro (R-S-S-R), tiofeno y sulfóxido. En adición, se encontró que los asfaltenos son más enriquecidos en tiofeno cuando se emplea como solvente de extracción el n-heptano.

Por lo tanto, empleando los resultados de la especiación de azufre es posible incorporar a la estructura de asfaltenos determinada por las técnicas mencionadas anteriormente (Fig. 8) grupos tiofenos en mayor abundancia, seguidos por grupo sulfuro y disulfuro en las cadenas laterales y en menor cantidad grupos sulfóxidos (Fig.10). En la Figura se señala los tipos de grupos funcionales de azufre y el porcentaje de abundancia de cada uno obtenidos del análisis de los espectros de absorción XANES, (considerando que la molécula de asfaltano contiene 1 átomo de azufre en su fórmula molecular).

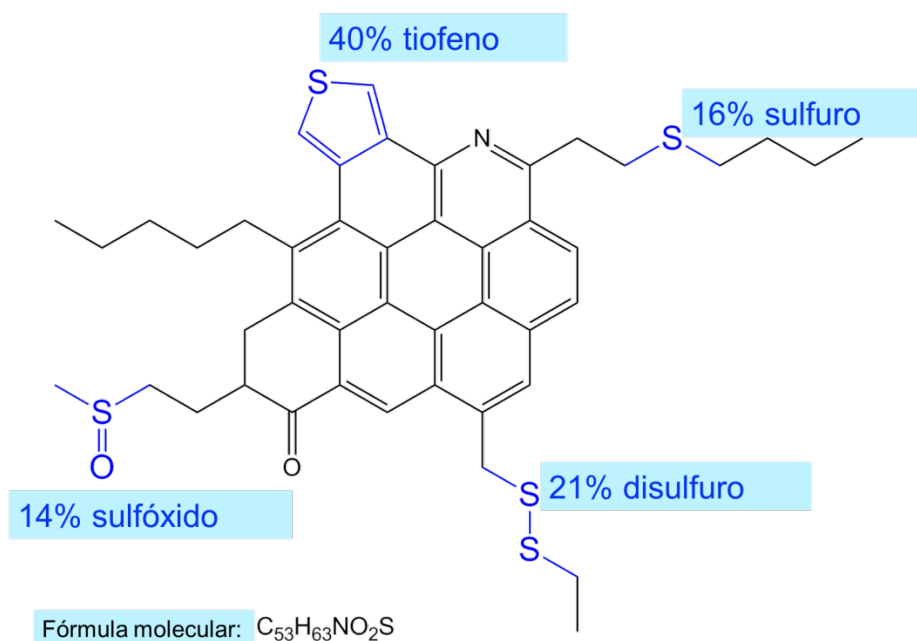


Fig. 10 – Estructura promedio de asfaltenos extraídos del crudo 2, cuando se le adiciona *n*-heptano. En esta figura se señalan los posibles ambientes en los que puede estar el azufre en la estructura de los asfaltenos determinados con la técnica XANES

Por otra parte, la especiación del azufre para la fracción de resinas mostro un aumento en la cantidad de azufre con estados de oxidación mayor. En los espectros XANES de las resinas tipo I (RI) se encontró un mayor contenido de sulfóxidos y en las resinas tipo II (RII) la presencia de sulfatos (Fig. 11 y 12).

Por último, en la Fig. 11 también se muestra los espectros XANES para los tres crudos estudiados. La especiación de azufre de estas muestras de crudo mostró que el tiofeno es la forma dominante, seguida por el sulfuro y en menor proporción el grupo sulfóxido (ver Fig. 12). Este resultado tiene un gran impacto en la industria petrolera, mostrando el alto porcentaje de azufre tiofénico que se considera el tipo de azufre más problemáticos permaneciendo en los crudos aun después de los tratamientos de desulfurización.

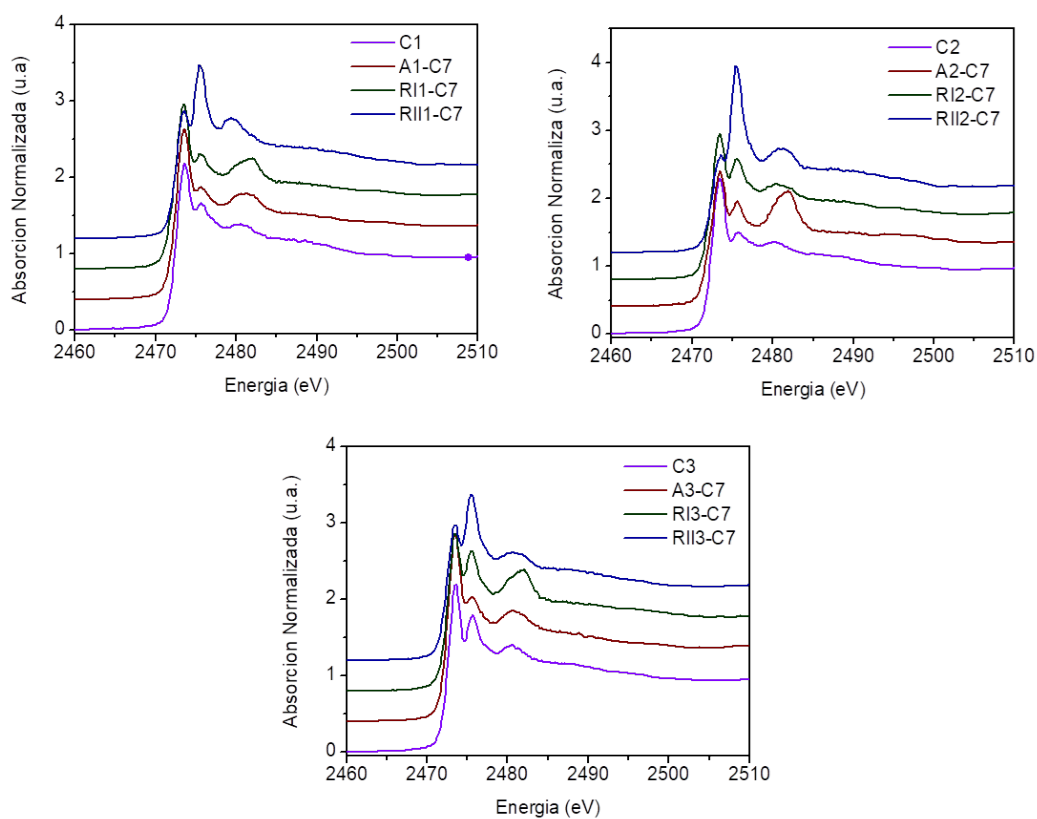


Fig. 11– Espectros de absorción de rayos X (XANES) con luz sincrotrón en el borde K del S para los crudos C1, C2 y C3 y para los asfaltenos (A) y resinas I (RI) y II (RII) extraídas de estos, empleando n-heptano (C7) como solvente de precipitación de asfaltenos.

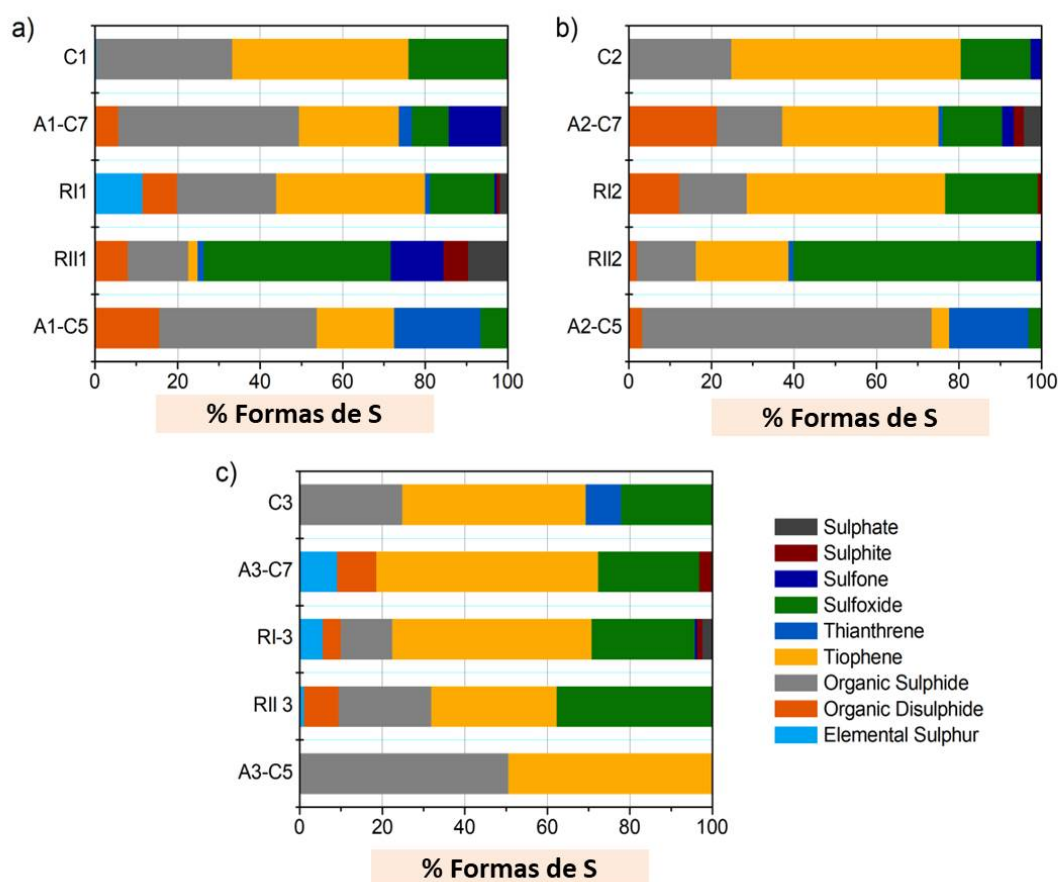


Fig. 12– Especiación de azufre obtenido de las medidas XANES de las muestras de los crudos C1, C2 y C3 y de los asfaltenos y resinas (I y II) empleando *n*-heptano. Se muestra también la especiación de los asfaltenos de los tres crudos extraídos con *n*-pentano (C5)

Conclusiones

- Por combinación de una variedad de técnicas experimentales se pudo determinar la estructura hipotética promedio para los asfaltenos extraídos de tres crudos argentinos. Una estructura tipo isla fue propuesta para la muestra A2 y A3, mientras que para la muestra A1 se propuso una estructura de tipo archipiélago.
- En la especiación de azufre para las muestras de los tres crudos analizados y sus fracciones se encontró como formas de azufre más abundantes al tiofeno, sulfuros y disulfuros y a los grupos sulfóxidos.
- Es fundamental el conocimiento de las estructuras moleculares promedio de las fracciones de resinas y asfaltenos, para luego poder estudiar la manera en que interactúan a nivel molecular las moléculas de inhibidores y resinas con la fracción de asfaltenos. Esto permitirá determinar el rol que ejercen los llamados inhibidores de asfaltenos sobre la estabilidad de los fluidos de

petróleo y así proponer estrategias para el diseño molecular y uso de inhibidores de la precipitación de asfaltenos específicos y más efectivos.

Referencias

- Ambalae, A., Mahinpey, N., Freitag, N., 2006, “ *Thermogravimetric Studies on Pyrolysis and Combustion Behavior of a Heavy Oil and Its Asphaltenes*”, *Energy & Fuels* 20, 560-565.
- Bava, Y. B., Geronés, M., Buceta, D., de la Iglesia Rodríguez, D., Lopez-Quintela, M.A., Erben, M.F., 2019a, “Elucidation of the average molecular structure of Argentinian Asphaltenes”. *Energy & Fuels*, 33, 2950-2960.
- Bava, Y. B., Geronés, M., Giovanetti, L. J., Andrini, L., Erben, M.F., 2019b, “*Speciation of Sulphur in Asphaltenes and Resins from Argentinian petroleum by using XANES spectroscopy*”. *Fuels*, en prensa.
- Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., Rodgers, R. P., 2018, “*Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motifs Is Sample Dependent*”. *Energy & Fuels* , 32 (9), 9106–9120.
- Decheine, G. P., Gray, M. R., 2010, “*Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oils and Bitumen and Implications for Their Selective Removal*”, *Energy and Fuel*, 24, 2795-2808.
- Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M., 2008, “ *Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes*”. *Energy & Fuels* 22, 449–454.
- Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G., 2007, “*Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*”, Springer.
- Mullins, O. C., 2010, “*The Modified Yen Model*”, *Energy & Fuels* 24, 2179-2207.
- Murgich, J., Abanero, J. A., Strausz, O. P., 1999, “Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand”, *Energy & Fuels* 13 (2), 278–286.
- Riedeman, J.S., Kadasala, N.R., Wei, A., Kenttämä, H.I., 2016, “*Characterization of Asphaltene Deposits by Using Mass Spectrometry and Raman Spectroscopy*”. *Energy & Fuels* 30, 805-809.
- Rodgers, R.P., Marshall, A.G., 2007, “*Petroleomics: Advanced characterization of petroleum-derived materials by Fourier-Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS)*”, In: Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. (eds) *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer, New York, NY, 63-94.
- Schlesinger, W. H., Klein, E. M., Vengosh, A., 2017 , “*Global Biochemical Cycle of Vanadium*”. *PNAS*.
- Sheremata, J. M., Gray, M. R., Dettman, H. D., McCaffrey, W. C., 2004, “*Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes*”. *Energy & Fuels*, 18 (5), 1377–1384.
- Tuinstra, F., Koenig, J.L., 1970, “*Raman Spectrum of Graphite*”. *J. Chem. Phys*, 52, 1126–1130.

Breve Cv:

Geronés, M:

Dra. de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
Posdoctorado CONICET.
Investigadora Adjunta del CONICET.
Profesora de la UNLP.

Bava, Y.B:

Dra. de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
Posdoctorado CONICET.
Analista de Laboratorio Inlab desde julio 2019.
Ayudante Diplomada de la UNLP.

Erben, M.F:

Dr. de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
Posdoctorado CONICET.
Investigador Principal del CONICET.
Actual Decano de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
Profesor de la UNLP.