

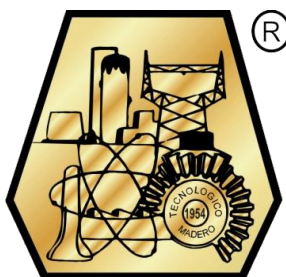


EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

ELECTRORECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE LOS ASFALTENOS
DE UN CRUDO MEXICANO

Que para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias de la Ingeniería

Presenta
Ing. Alejandra García Guevara
G14070010
No. CVU de CONACyT 1086672

Director de Tesis
Dr. Ulises Páramo García
No. CVU de CONACyT 37227

Co-director de Tesis
Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas

Cd. Madero, Tamaulipas

Octubre 2022

Ciudad Madero, Tamaulipas, **06/octubre/2022**

OFICIO No.: U.133/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. ALEJANDRA GARCÍA GUEVARA
No. DE CONTROL G14070010
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ELECTRORECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE LOS ASFALTENOS DE UN CRUDO MEXICANO"

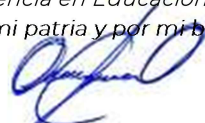
El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIA:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
VOCAL:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DR.	JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
CO-DIRECTORA:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por mi patria y por mi bien"®



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
MACG 'LFCS'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Gracias al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por brindarme un lugar en el Proyecto TecNM 14772.22-P para continuar mi formación profesional y obtener el grado de Maestra en Ciencias de la Ingeniería. Agradezco con mucho aprecio al **CONACyT** por brindarme la beca con número de identificación 1086672 y poder sustentar mis estudios.

Me gustaría agradecer al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en especial al Laboratorio de Termodinámica y Síntesis de Productos químicos por los análisis de composición y caracterizaciones fisicoquímicas realizadas y al Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales por los análisis de espectroscopía realizados. Agradezco también al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), especialmente al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido por sus atenciones en la realización de los análisis de caracterización.

Gracias a mis directores de tesis Dr. Ulises Páramo García y Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas por su confianza en aceptarme para realizar este posgrado de su mano y en general a mi tutor y comité por sus recomendaciones para la redacción de esta tesis.

Agradezco a mis padres, en especial a mi madre por brindarme su apoyo para continuar con mi formación como profesionista. También agradezco a mis compañeros de laboratorio que me brindaron su apoyo y entusiasmo para poder continuar en mis investigaciones y especialmente a mis compañeras de generación que se convirtieron en amigas, gracias por sus ánimos y por las experiencias. Por último, pero no menos importante, gracias a Martín por su paciencia y comprensión en todo este proyecto, gracias por los ánimos y creer en mí.

Finalmente, muchas gracias a todos y cada uno de los que estuvieron relacionados para el logro de este proyecto de investigación.

ELECTRORECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE LOS ASFALTENOS DE UN CRUDO MEXICANO

Alejandra García Guevara

Resumen

El petróleo está compuesto por saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los asfaltenos conforman la parte más pesada de un crudo, por lo general, en ellos se encuentran diversos metales pesados en distintas proporciones. Derivado a su gran densidad, los esfuerzos para llevar a cabo su transportación son mayores a comparación de crudos con menor cantidad de asfaltenos.

En los crudos actuales, la presencia de asfaltenos es significativa. Esto debido a la densidad que presentan, la cual se puede comparar mediante los grados API. La recuperación de los metales pesados podría generar ingresos extra al ser comerciables. Hoy en día, no es un mercado tan amplio debido a que las técnicas conocidas son a través del uso de solventes y a su vez, la implementación de esta aumentaría los costos de operación. Uno de los objetivos del proyecto, será el montaje de una celda electroquímica para la electrodeposición y caracterización de metales pesados. El efecto de las variables electroquímicas como potencial de trabajo, tiempo de reacción y material del electrodo en el proceso de electroreducción se evaluará por voltimetría cíclica y cronoamperometría.

Identificar la presencia de metales en asfaltenos, con las mejores características para la extracción, será de gran interés ya que permitirá elaborar un modelo de comportamiento matemático para evaluar futuras mezclas en crudos con características semejantes.

ELECTRORECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE LOS ASFALTENOS DE UN CRUDO MEXICANO

Alejandra García Guevara

Abstract

The petroleum is composed saturated, aromatic, resins and asphaltenes. Asphaltenes make up the heaviest part of a crude oil, in them there are found various heavy metals in different proportions. Due to its high density, the efforts to carry out its transportation are greater compared to crudes with less asphaltenes.

In current crudes, the presence of asphaltenes is significant. This is due to the density they have, which can be compared using the API grades. The recovery of heavy metals could generate extra revenue as they are tradable. Today, it is not such a large market because the known techniques use solvents and the implementation of this would increase operating costs. One of the objectives of the project will be the assembly of an electrochemical cell for the electrodeposition and characterization of heavy metals. The effect of electrochemical variables such as working potential, reaction time and electrode material on the electro-reduction process will be evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry.

Identifying the presence of metals in asphaltenes, with the best characteristics for extraction, will be of great interest since it will allow the elaboration of a mathematical behavior model to evaluate future mixtures in crude oils with similar characteristics.

Índice General

Resumen	III
Abstract.....	IV
Índice Tablas	X
Índice de Figuras.....	XI
Nomenclatura	XIII
1 Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Justificación del estudio.....	3
1.4 Organización de la tesis	3
2 Antecedentes/Marco Teórico.....	5
2.1 Generalidades del crudo.....	15
2.1.1 Tipos de crudo en México (Aragón y Palangana).....	15
2.1.2 Clasificación de los crudos.....	17
2.1.3 Componentes y estructuras del crudo	19
2.2 Asfaltenos: composición y estructura	19
2.2.1 Definición y características	19
2.2.2 Componentes orgánicos	20
2.2.3 Componentes inorgánicos	20
2.3 Efecto de la presencia de metales en los crudos	20
2.4 Recuperación de metales de crudos	20

2.4.1	Metodología de recuperación.....	20
2.4.2	Metodologías electroquímicas	21
2.5	Elementos de los sistemas electroquímicos	22
2.5.1	Celda	22
2.5.2	Voltaje de celda.....	23
2.5.3	Electrolito.....	23
2.5.4	Electrodo	23
2.6	Técnicas electroquímicas.....	23
2.6.1	Cronoamperometría.....	23
2.6.2	Cronoponciometría.....	24
2.6.3	Voltamperometría cíclica	25
2.6.4	Voltamperometría diferencial de pulsos	26
3	Metodología	27
3.1	Selección del crudo de estudio.....	27
3.2	Caracterización de los crudos de estudio.....	28
3.2.1	Extracción de los asfaltenos	28
3.2.2	Gravedad específica y °API	29
3.2.3	Cromatografía por columna abierta y empacada (S.A.R.A)	30
3.2.4	Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	30
3.2.5	Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	
	31	
3.3	Caracterización de los asfaltenos del crudo de estudio.....	31
3.3.1	Obtención de los asfaltenos por fraccionamiento con disolventes.....	31
3.3.2	Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	32

3.3.3	Microscopía óptica	32
3.3.4	Microscopía electrónica de barrido con dispersión de rayos X (SEM-EDX) 33	
3.3.5	Microscopía electrónica de transmisión con dispersión de rayos X (TEM-EDX) 33	
3.3.6	Cuantificación de metales pesados.....	34
3.4	Caracterización electroquímica.....	34
3.4.1	Voltamperometría cíclica del Vanadio (V)	35
3.4.2	Voltamperometría cíclica del Cobre (Cu)	35
3.4.3	Electrorecuperación de los metales (Cu y V).....	36
3.5	Hipótesis	38
4	Análisis y Resultados.....	39
4.1	Extracción de los asfaltenos.....	39
4.1.1	Selección del crudo de estudio	40
4.2	Análisis SARA para el crudo.....	40
4.3	Determinación de la densidad.....	41
4.4	Análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)	43
4.5	Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).44	
4.6	Caracterización de los asfaltenos del crudo de estudio.....	45
4.6.1	Obtención de los asfaltenos por fraccionamiento con disolventes.....	45
4.6.2	Análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) del fraccionamiento del crudo	45
4.6.3	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	48
4.6.4	Análisis Microscopía electrónica de transmisión con dispersión de rayos X (TEM-EDX).....	51

4.6.5	Cuantificación de metales presentes	56
4.7	Caracterización electroquímica.....	57
4.7.1	Voltamperometría cíclica del Vanadio (V).....	58
4.7.2	Voltamperometría cíclica del Cobre (Cu).....	61
4.7.3	Voltamperometría cíclica para Vanadio y Cobre.....	65
4.8	Electrorecuperación de los metales en los asfaltenos	67
5	Conclusiones y Recomendaciones.....	70
5.1	Extracción de los asfaltenos.....	70
5.2	Análisis SARA para el crudo.....	71
5.3	Determinación de la densidad.....	71
5.4	Análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)	71
5.5	Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).71	
5.6	Caracterización de los asfaltenos del crudo de estudio.....	72
5.6.1	Obtención de los asfaltenos por fraccionamiento con disolventes.....	72
5.6.2	Análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) del fraccionamiento del crudo	72
5.6.3	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	73
5.6.4	Análisis Microscopía electrónica de transmisión con dispersión de rayos X (TEM-EDX).....	73
5.6.5	Cuantificación de metales presentes	73
5.7	Caracterización electroquímica.....	74
5.7.1	Voltamperometría cíclica del Vanadio (V ₂ O ₅)	74
5.7.2	Voltamperometría cíclica del Cobre (CuCl)	74
5.7.3	Voltamperometría cíclica para Vanadio y Cobre.....	74
5.8	Electrorecuperación de los metales en los asfaltenos	75

Glosario	76
Bibliografía	77

Índice Tablas

Tabla 1. Calidad del Petróleo Mexicano	16
Tabla 2. Clasificación del crudo en grados api.	18
Tabla 3. Composición de las muestras de Vanadio y Cobre	37
Tabla 4. Composición de la muestra por análisis SARA.	40
Tabla 5. Composición elemental de la muestra de asfaltenos analizada.....	57

Índice de Figuras

Figura 1. Área contractual Pitepec	16
Figura 2. Zona geográfica “La Palangana”	17
Figura 3. Cronoamperometría.: representación de la perturbación y respuesta.	24
Figura 4. Impulso al aplicar potenciometría y respuesta.	25
Figura 5. Perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos	25
Figura 6. Descripción voltamperometría cíclica.	26
Figura 7. Representación de perturbación y respuesta voltamperometría diferencial de pulsos.	26
Figura 8. Extracción de asfaltenos de acuerdo a la norma ASTM D-3279: a) peso del crudo, b) agregación de heptano, c) mezclado de crudo y heptano, d) filtrado de la muestra, e) secado de la muestra, f) enfriado de la muestra, g) separación de asfaltenos del papel filtro, h) recolección de asfaltenos.	29
Figura 9. Extracción de asfalteno del crudo: a) Aragón y b) Palangana.	39
Figura 10. Densidad del crudo Palangana a distintas temperaturas	41
Figura 11. Espectro UV-VIS crudo Palangana.	43
Figura 12. Espectro UV-VIS asfaltenos del crudo Palangana.	44
Figura 13. Espectro FTIR de los Asfaltenos.	45
Figura 14. Análisis UV-VIS asfaltenos del crudo Palangana extracción con pentano. .	46
Figura 15. Análisis UV-VIS asfaltenos del crudo Palangana extracción con hexano. ..	47
Figura 16. Análisis UV-VIS asfaltenos del crudo Palangana extracción con n-heptano.	47
Figura 17. a) Microfotografía del crudo Palangana. b) Microfotografía del crudo Aragón.	48
Figura 18. Análisis de contenido del crudo Palangana.	49
Figura 19. Análisis de contenido del crudo Palangana	50
Figura 20. Análisis de contenido del crudo Aragón.....	50
Figura 21. Espectro obtenido por TEM-EDX de asfaltenos extraídos por pentano.	51
Figura 22. Gráfica de los elementos presentes en la muestra.	52

Figura 24. Espectro obtenido por TEM-EDX de asfaltenos extraídos por pentano.	52
Figura 24. Gráficas de los elementos presentes en la muestra.	53
Figura 25. Espectro de los asfaltenos obtenidos por extracciones con: a) n-heptano, b) hexano.	54
Figura 27. Gráficas de la composición de las muestras obtenidas por extracciones con: a) n-heptano, b) hexano.	54
Figura 27. Espectro de los asfaltenos obtenidos por extracción de pentano.	55
Figura 28. Gráfica de los elementos presentes de la extracción realizada con pentano.	55
Figura 30. Microfotografía de Asfaltenos.	56
Figura 31. Gráfica del análisis composicional de la muestra.	56
Figura 31. Voltamperograma cíclico de la señal de Vanadio Vs. Electrolito.	58
Figura 32. Voltamperograma cíclico de la señal de Electrolito Vs. Vanadio a 1000 ppm.	59
Figura 33. Voltamperograma cíclico de la señal de Vanadio de 1000 a 5000 ppm.	60
Figura 34. Voltamperograma del comportamiento del Vanadio a distintas velocidades de barrido.	61
Figura 35. Voltamperograma de 1000 ppm de CuCl.	62
Figura 36. Voltamperograma cíclico de la señal de Cu hasta 1000 ppm.	63
Figura 37. Voltamperograma de la segunda concentración de Cu.	63
Figura 38. Voltamperograma base del Cobre a distintas concentraciones.	64
Figura 39. Voltamperograma base del Vanadio a distintas concentraciones.	65
Figura 40. Voltamperograma cíclico de la celda con Vanadio y Cobre.	66
Figura 41. Voltamperograma cíclico de las señales de C, V y Cu-V.	67
Figura 42. Voltamperograma cíclico de la respuesta de los asfaltenos.	68
Figura 43. Voltamperograma cíclico de Asfaltenos en solución 0.1 mol. de electrolito.	69
Figura 44. Equipo Millipore.	70
Figura 45. Asfaltenos obtenidos con equipo Millipore.	70

Nomenclatura

UV – Vis: Espectroscopía Ultravioleta Visible

AA – F: Absorción Atómica de Flama

MEB – EDX: Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X

VC: Voltamperometría Cíclica

PDP: Polarografía Diferencial de Pulso

AA – F: Absorción Atómica de Flama

AA – F: Absorción Atómica de Flama

AA – F: Absorción Atómica de Flama

fem: Fuerza electromotriz

1 Introducción

1.1 Planteamiento del problema

El petróleo es una de las fuentes de energía más utilizadas en el mundo. De este petróleo, la mayor fracción corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, y con ello, su procesamiento tiende a ser más elevado en costo. Por lo general, los crudos pesados, llegan a contener grandes concentraciones de metales y otros elementos, dentro de esta categoría se encuentran los asfaltenos [1].

Los asfaltenos tienden a generar problemas ambientales e industriales debido a su alta viscosidad y gran contenido de sulfuro [2]. Éstos llegan a contener trazas de alrededor de 28 metales distintos tales como el plomo, vanadio, níquel, cromo, titanio, fierro y aluminio, siendo el vanadio y el níquel los presentes en mayor cantidad [3]. Representando una porción de composición dentro del crudo, suelen contribuir desde una muy pequeña hasta una muy significativa dependiendo del petróleo en cuestión. Los procesos de separación de asfaltenos comunes pueden llegar a ser costosos e imprácticos debido a las grandes cantidades de solventes parafínicos necesarios para lograr la precipitación de estos. Otra desventaja de estos procesos es que parte de las resinas del crudo suele quedar atrapado dentro de los asfaltenos y coprecipitan con ellos [4].

Durante la combustión normal de un combustóleo que posee altos contenidos de azufre, sodio, y vanadio, se forman vapores de sulfatos de metales alcalinos y de pentóxido de vanadio, los cuales reaccionan para producir compuestos de vanadio y mezclas de sodio-

vanadio que disminuyen el punto de fusión de la ceniza y dando lugar a un sistema binario que sufre una reacción eutéctica a temperatura relativamente baja (menor de 600 grados Celsius), se funde y forma una capa estable de electrolito sobre la superficie del metal. Los compuestos de vanadio formados son muy corrosivos y estables bajo condiciones normales de operación en las calderas. Este tipo de corrosión ocurre comúnmente en los sobrecalentadores de los hornos. La corrosión de estos sistemas es uno de los principales problemas en la eficiencia térmica de las plantas que queman combustibles fósiles [5].

1.2 Objetivos

Objetivo general

Analizar la recuperación de metales pesados presentes en los asfaltenos del crudo Aragón mediante procesos electroquímicos.

Objetivos específicos

- Extraer los asfaltenos del crudo a estudiar.
- Estudiar la presencia de metales en asfaltenos mediante las técnicas de Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis), Absorción Atómica de Flama (AA-F) y Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (MEB-EDX).
- Estudiar la presencia de metales en asfaltenos mediante las técnicas electroquímicas de Voltamperometría Cíclica (VC).
- Estudiar el electrodeposición de metales en sustratos conductores (electrorecuperación).
- Proponer un modelo termodinámico del proceso de desorción de las especies metálicas (mecanismo de nucleación).

1.3 Justificación del estudio

Al paso del tiempo, las reservas de petróleo han comenzado a mostrar características semejantes en el aumento de sus grados API. A través de esta investigación, se busca contribuir al proceso mediante el aprovechamiento de los metales pesados presentes en el crudo provenientes de las grandes concentraciones de asfaltenos.

La mayor parte de las reservas mexicanas se denominan crudos pesados y, para efectos de este análisis, la base de estudio se centrará en un crudo mexicano Aragón. Para el petróleo nacional, los asfaltenos representan una porción significativa, por ello, extraer estos elementos será de gran beneficio para el proceso de transportación, refinación, calidad del producto y como contribución adicional al proceso, dándole un valor agregado al momento de comercializar los metales. Las técnicas electroquímicas no son tan comunes para este tipo de extracciones, pero, haciendo uso de las características de los metales presentes se espera que sea un proceso menos costoso.

La mejora se relaciona directamente con la dificultad del tratamiento del petróleo pesado o no convencional, por consiguiente, el estudio del tema es de gran interés y de provecho tanto para la región como para quienes realizan tratamientos a este tipo de petróleo en general.

1.4 Organización de la tesis

Dentro de este documento se estará presentando el estudio realizado a un crudo mexicano para lograr la electrorecuperación de los metales presentes. En el primer capítulo se habló sobre el planteamiento del problema, los objetivos del estudio y la justificación de la importancia de este.

Dentro del segundo capítulo se encontrarán referencias de estudios previos relacionados con este proyecto, así como información complementaria dentro del marco teórico para lograr un mejor entendimiento del tema.

En el tercer se estará explicando la metodología empleada para lograr los resultados propuestos mostrando en el cuarto capítulo los resultados obtenidos.

Para el quinto capítulo se mencionará la discusión de resultados, así como algunas recomendaciones y sugerencias encontradas después de realizar la parte experimental.

Dentro de la bibliografía se encontrarán las bases que sustentan el estudio y finalmente, en el apartado de anexos, se encontrará información adicional relacionada al proyecto.

2 Antecedentes/Marco Teórico

El petróleo es un mineral derivado de fósiles que tiene un gran impacto tanto político como económico dentro del mundo. Como lo menciona M. Jaimes el crudo es fruto de las transformaciones de materias orgánicas provenientes de algas y zooplancton depositados en gran medida dentro de zonas lacustres o fondos marinos del pasado geológico. Su proceso de transformación química inicia tras encontrar esta materia enterrada debajo de pesadas y espesas capas de sedimentos, comenzando por la formación de hidrocarburos ligeros, determinados como gaseosos y líquidos, ascendiendo hasta la superficie debido a su baja densidad gracias a la característica porosa de las ropas sedimentarias. El petróleo líquido se asocia con capas de gas natural. Este se encuentra dentro de yacimientos enterrados cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre. Su composición está formada principalmente por hidrocarburos compuestos de carbono e hidrógeno, en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos, junto a cantidades variables de derivados saturados provenientes del metano y trazas de metales pesados [6].

La composición del crudo es variante en cada región, si bien los componentes suelen ser similares, los porcentajes de composición cambian dando lugar a la formación de distintos tipos de crudo. De acuerdo con el American Petroleum Institute establece que el crudo ligero se caracteriza porque su grado API es mayor a 31.1° , el crudo medio cuenta con una gravedad de entre 22.3 y 31° API, el crudo pesado se caracteriza por tener una gravedad menor de $22,3^\circ$ y el extrapesado tiene una gravedad API menor a 10° .

De acuerdo con Abarca y col, mencionan que, del total de las reservas en el mundo del crudo, el 25% corresponden a crudo extrapesado, el crudo pesado representa un 15%, el 30% corresponde al crudo medio/ligero y en el 30% restante se encuentran arenas petrolíferas y bitumen [7]. Esto indica que el crudo pesado y extrapesado representa más del 50%, como se mencionaba anteriormente, Alboudwarej y col., el transporte de crudos pesados y extrapesados representa un problema en las tuberías debido a los componentes en su fracción pesada (asfaltenos) [1].

Mediante el análisis SARA se puede determinar el porcentaje presente en la muestra de crudo correspondiente a cada fracción. Mansoori y col, indican en su estudio las características de las fracciones de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Encontrando que para los saturados, su apariencia corresponde a una sustancia viscosa y blanquecida compuesta principalmente por parafinas. En ella se encuentra la ausencia de enlaces π entre sus moléculas. La fracción aromática se caracteriza por tener un color rojo viscoso conformado de hidrocarburos aromáticos con diversos grados de condensación y contenido de heteroátomos (es decir, azufre, oxígeno, nitrógeno) [8]. La fracción que contiene las resinas se aprecia por ser un líquido viscoso espeso de color marrón oscuro a semisólido con un mayor grado de condensación y contenido de heteroátomos que los aromáticos. Esta fracción desarrolla una importante participación en la floculación de asfaltenos [9]. La resina del crudo ayuda a mantener la estabilidad de los asfaltenos puesto que actúa como un escudo protector que rodea a los asfaltenos impidiendo que estos precipiten [10].

Por último, los asfaltenos se ven como un sólido amorfo de color marrón oscuro a negro. Junto con las resinas, los asfaltenos forman la fracción más polar y pesada del petróleo crudo [11]. Estructuralmente, tanto las resinas como los asfaltenos tienen características similares, pero los asfaltenos presentan estructuras poliméricas más complejas con una gran variedad de bloques repetitivos, que tienen en común un núcleo policondensado aromático y nafténico con cadenas alifáticas unidas [12].

La fracción de asfaltenos presente en un crudo se encuentra compuesta principalmente por hidrogeno y carbón, pero también se encuentra conformada por pequeñas cantidades de sulfuro y oxígeno con pequeñas trazas de metales como el níquel y vanadio. De acuerdo con F. B. Lordeiro, los asfaltenos son solubles en solventes aromáticos como el tolueno, pero insolubles en alcanos como el n-heptano. Por lo general se pueden obtener por precipitación en presencia de un solvente apolar a presión atmosférica [13].

Los asfaltenos son caracterizados como compuestos polares puesto que poseen carga eléctrica intrínseca. La estabilidad de la micela asfaltenos-resina, se deriva de dicha carga eléctrica, esto debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas de los núcleos cargados de igual signo. “La generación de un potencial eléctrico debido al flujo de partículas cargadas o la aplicación de un potencial externo grande, puede llegar a neutralizar las cargas eléctricas, perturbar el balance de fuerzas entre las micelas y causar la floculación de asfaltenos” [14].

Los metales pesados son elementos tóxicos que poseen un peso específico mayor a 58 g/cm³, algunos ejemplos de estos metales corresponden al Fe, Zn, Cr, Cu, Pb, Hg, Co, Ni, etc [15]. Estos metales se pueden encontrar con mayor frecuencia en los procesos volcánicos, en la erosión de las rocas y en la erosión del suelo. Algunas de sus características corresponden a que no son biodegradables, son de estructura firme y tienen una gran movilidad en medios acuosos, por ello, tienden a acumularse en suelos [16]. De acuerdo con de Azevedo Mello y col. encontraron en su estudio para la determinación de Níquel, Vanadio y Azufre que los metales presentes en mayor cantidad dentro del crudo son el Vanadio y el Níquel [17]. Kim y col. establecen que los metales generalmente se concentran en las fracciones de ebullición más altas del petróleo crudo (por encima de 540 ° C o 1000 ° F) [18].

Dentro de las metaloporfirinas se encuentran asociados los metales. Las metaloporfirinas se crean a partir de complejos que se encuentran en bacterias, clorofila, plantas y pigmentos relacionados con los sedimentos de la materia orgánica a partir de la cual se generan los combustibles fósiles [19]. Su estructura química es parecida a las porfirinas, las cuales se

caracterizan por ser estructuras tetrapirrólicas sólo que en lugar de contener en su interior átomos de hidrógeno estos contienen iones metálicos dando lugar a las metaloporfirinas, también pueden contener grupos laterales como cadenas de alquilo y anillos aromáticos con heteroátomos como oxígeno, azufre o nitrógeno [20].

Mohammad y col [21]. Determinaron que existen efectos negativos al contener metales pesados en los hidrocarburos. Estudiaron sobre la desmetalización y que esta puede llevarse a cabo por procesos químicos, hidropcesos catalíticos, mediante la pasivación del metal y físicos tales como la destilación, la extracción mediante un solvente y la filtración. Concluyeron que los únicos procesos que han demostrado ser capaces de la eliminación sustancial de metales son el hidrotratamiento y la gasificación. Aunque el hidrotratamiento pudiera no ser económico o práctico para contenidos pesados y de alto metal debido a las altas presiones que se deben manejar en el proceso para lograr una buena conversión [22]. Por ello concluyeron que el proceso más utilizado y conveniente para la sustracción de metales es mediante la adición de solventes dentro de los procesos, aunque se continúa investigando una forma más efectiva para lograr esta remoción.

Drici y Vossoughi estudiaron la respuesta de partículas metálicas en un crudo más pesado (19.8 °API) [23], concluyendo que diferentes óxidos metálicos (V, Cu, Fe, Ti, Ni y Cr) en forma de polvos finos, actuaron en una manera similar a los iones metálicos al aumentar la deposición de combustible en presencia de granos de arena gruesos. La corrosión en las tuberías dentro de la industria de refinación de petróleo crudo es otro problema derivado a los metales ferrosos presentes [24].

K. Welter y col. [25] estudiaron sobre la remoción electroquímica de metales pesados dentro de muestras de crudo con alta densidad. Mediante el empleo de voltimetría cíclica, y espectroscopia. Llegaron a la conclusión de que entre mayor sea el uso de potencial eléctrico negativo, garantizará una mejor efectividad en la desmetalización y formación de porfirinas libres. Durante su estudio, lograron extraer las porfirinas de vanadio sin destruirlas, debido a

las condiciones que utilizaron. Encontraron que el porcentaje de desmetalización es directamente dependiente del medio electrolítico, el material del electrodo y las condiciones de la electrólisis.

Santos Silva y col. [26] encontraron que la presencia de metaloporfirinas en el crudo tiende a provocar cambios en las propiedades fisicoquímicas de los fluidos del petróleo, como la agregación de las fases de alto peso molecular.

Afanasjeva y col. determinaron que la presencia de metales en los asfaltenos representa una desventaja en las refinerías ya que no solo contaminan los productos, sino que envenenan los catalizadores durante el proceso de craqueo catalítico [3]. Estos autores basaron su estudio en níquel y vanadio, comentando que estos metales pudieran traer beneficios económicos al proceso. Realizaron el estudio mediante el montaje de una celda electroquímica utilizando una barra de grafito como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgNO₃ como electrodo de referencia. Llegaron a la conclusión de que la reacción de electrodeposición es lenta y se ve afectada por factores electroquímicos como el tiempo de reacción y el rendimiento del proceso.

Se encontró también que la baja deposición de los metales (vanadio y níquel) por esta técnica electroquímica probablemente se deba a la cantidad de otros metales presentes (tales como el cobalto, cromo, entre otros) en el petróleo crudo que interfieren, ya que forman diferentes estructuras de compuestos orgánicos y no orgánicos como las sales de Cl y S que se sabe que son en petróleo crudo. Las porfirinas que contienen V, Ni y Fe (III) o Fe (II) son muy estables debido a las altas propiedades quelantes y difíciles de pasar por un proceso de reducción. [3].

Roa y col. Estudiaron la electrodeposición de los asfaltenos en un crudo considerando de manera simultánea la presencia externa de campos magnéticos y nanopartículas ferromagnéticas como por ejemplo las nanopartículas carbon-nano magnetita. Para este

estudio utilizaron un crudo Colombiano extrapesado. Indicaron que, con las técnicas de electrodeposición convencionales, es posible separar hasta el 46% de los asfaltenos presentes en la muestra original. En contraste, posterior a los procesos de electrodeposición, los resultados muestran que la remoción de los asfaltenos puede ser entre un 45% y 55%.

Concluyeron que adicionando nanopartículas ferromagnéticas los resultados muestran un gran potencial en el estudio piloto a escala. Con esta técnica es posible obtener hasta un 48% de los asfaltenos. Al igual que adicionando nanopartículas con propiedades magnéticas al sistema inicial, produce un depósito de hasta 45%. En consecuencia, al aplicar estas técnicas de forma simultánea, es posible remover hasta un 55%. Estos niveles de extracción fueron reflejados en las gráficas de las viscosidades presentadas. Aunque no fueron separadas por completo, piensan que se debió a que los elementos fueron optimizados. Finalmente establecieron que, aunque existe una gran diseminación en el conocimiento sobre la técnica de electrodeposición de los asfaltenos, se requiere de mucha investigación para consolidar esta técnica como eficiente e implementarla a escala industrial [27].

Isah Mohammed y col. Analizaron los estudios experimentales y los modelos de comportamiento sobre la precipitación y la deposición de los asfaltenos. Mostraron que los conocimientos sobre estos temas han aumentado durante la última década y con ello una evolución más prometedora sobre las formulaciones que se están desarrollando para capturar de manera eficiente la física de los fenómenos. El advenimiento de tecnologías avanzadas, mejora en la caracterización de fluidos y la descripción de la molécula de asfalteno, pudiera decirse que ha tenido un gran impacto en el desarrollo del modelo hasta el momento en la estructura y el peso molecular que había pausado el desarrollo de un modelo representativo durante tanto tiempo. Sin embargo, gran parte del área permanece inexplorada hasta la fecha y los lineamientos necesarios para el modelo aún no se encuentran disponibles para predecir de manera confiable la precipitación y la deposición [28].

De acuerdo con S. Xia y K. Kostarelos, mencionan que, “al aplicar un campo eléctrico, los asfaltenos se mueven electrocinéticamente y se depositan en los electrodos, por lo que

pueden eliminarse del petróleo crudo en un lugar determinado antes del transporte, evitando la deposición no deseada durante el transporte. Los asfaltenos reciclados se pueden vender como materia prima o combustible para la generación eléctrica, lo que reduce el costo total del tratamiento”. Encontraron que en general, la determinación de la carga de los asfaltenos es complicada ya que los asfaltenos de diferentes fuentes requieren de varias fuerzas de campo para activar la carga inducida, que se cree que es relacionados con sus sitios tensioactivos. Así como, también mostraron que la existencia de resinas es otro factor crítico para determinar la carga de asfaltenos durante la deposición eléctrica [29].

G. Chauhan y A. De Klerk indican que el proceso de deposición de asfaltenos comienza por la adsorción de asfaltenos en la superficie del metal por mecanismo de potencial de flujo. En otros estudios (Hashmi y Ghosh, 2015) y (Taghavi y col., 2018) han demostrado que la deposición de asfaltenos aparentemente podría suprimirse aplicando una diferencia de potencial opuesta al potencial de flujo.

En el 2015 se examinaron las posibilidades de controlar la tasa de deposición de asfaltenos en las líneas de flujo mediante la aplicación de un campo eléctrico inducido. Se utilizaron pruebas de jarra estática y un circuito de flujo dinámico equipado con campo eléctrico de Corriente Directa y se obtuvieron resultados positivos a pesar de aplicar un potencial eléctrico muy bajo (20–200 V).

El efecto del campo eléctrico sobre la deposición de asfaltenos también fue investigado por (Taghavi y col., 2018). En los experimentos realizados, la deposición de asfaltenos se observó solo en el electrodo negativo (cátodo). Como resultado, la carga superficial de las partículas de asfaltenos depositadas es positiva y podría estar relacionada con la estructura del asfaltenos. Si bien se pudo determinar el tipo de carga superficial, la magnitud de la carga superficial de los asfaltenos no se puede determinar mediante este método. Mencionando que agregar más heptano a la solución solo provocó que más partículas de asfalto se movieran hacia los electrodos negativos (aumentando la cantidad de deposición). Como resultado, la

adición de heptano a la mezcla de asfaltenos / tolueno no tiene ningún efecto sobre el tipo de carga de los asfaltenos. Los resultados de este experimento sugieren que la presencia de agregados de asfaltenos es necesaria para completar el proceso de electrodeposición, y el campo eléctrico en sí no causa inestabilidad de los asfaltenos disueltos.

La electrodeposición de asfaltenos inestables y, posteriormente, su deposición sobre la superficie de los metales se puede utilizar para comprender mejor el proceso de deposición de asfaltenos y, en última instancia, para prevenir o controlar sus consecuencias. Encontrando finalmente que la cantidad de depósito de asfaltenos es directamente proporcional a la concentración de heptano en la mezcla de heptano-tolueno. A medida que aumenta el voltaje, aumenta la cantidad de depósito de asfaltenos. Los voltajes umbral para iniciar la deposición y el voltaje adecuado para maximizar la cantidad de deposición son 0,5 y 2,0 kV / cm, respectivamente [30].

Continuando con los estudios de electrodeposición T. Jiang y col. mencionan que el proceso de electrolisis del aluminio ocurre a muy altas temperaturas, entre los 950 y 1000 °C. En literatura se han reportado varios líquidos iónicos como electrolitos para la electrodeposición de Aluminio. El electrolito más prometedor es el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIm] Cl). Las propiedades del electrolito en mención (baja presión de vapor y alta conductividad eléctrica) hacen favorables la formación del electrodepósito. Después de realizar pruebas electroquímicas a la celda concluyeron que los líquidos pueden ser posiblemente utilizados como electrolitos potenciales para la extracción electrolítica y reciclaje de aluminio [31].

En un estudio reciente, Yunlong Zhang y col. mencionan la importancia de conocer la estructura molecular de las petroporfirinas a fin de comprender su participación en los procesos de refinamiento puesto que en ellas se encuentran asociados los metales pesados que provocan afecciones al proceso. Emplearon una combinación de extracción Soxhlet, extrografía y cromatografía y obtuvieron una serie de fracciones altamente enriquecidas con petroporfirinas mediante el monitoreo con espectroscopía UV-vis etiquetando de acuerdo a

su absorción máxima en las bandas de Soret (407, 410, y 416 nm). La desmetalización la llevaron a cabo mediante estándares comerciales con adición de solventes. Las porfirinas resultantes de ultra pureza fueron enriquecidas en Vanadio puesto que el proceso de aislamiento no era selectivo en petroporfirinas de Níquel y por ende fueron removidos [32].

Arman Ahoee y col. [33] muestran los estudios para la remoción selectiva del Vanadio en el crudo pesado. Argumentan que se han realizado muchos intentos en el pasado para utilizar espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica para determinar la estructura de enlace de las especies de vanadio presentes en muestras de aceite pesado y asfaltenos. Indica que Yen y col. combinaron EPR y espectroscopía UV-visible y concluyeron que parte del vanadio estaba presente como no porfirinas. Se realizaron estudios analizando mediante espectrometría de masas indicando que las muestras son extractos químicos del petróleo en lugar de la muestra completa o incluso una muestra de asfaltenos. Por lo tanto, estos métodos no pueden ayudar a dilucidar la forma de las porfirinas de vanadio contenidas en la fracción de asfaltenos.

Mencionando que los incentivos para el desarrollo de procesos de remoción selectiva justifican una investigación adicional hacia este objetivo. En particular, la investigación futura debe estar dirigida a comprender la forma física de los componentes de vanadio (agregados versus libres, adsorbidos versus ligados químicamente en los agregados) y también a comprender bajo qué condiciones los compuestos de vanadio son susceptibles de ser eliminados. Esta información es esencial para seleccionar las condiciones para una separación exitosa de estos componentes.

Concluyendo que cualquier esquema de separación de vanadio exitoso deberá abordar el comportamiento asociativo de los asfaltenos con los que se agrega la mayor parte del vanadio. Dirigiendo los estudios a comprender y eventualmente interrumpir esta asociación para separar con éxito el vanadio.

La introducción de líquidos iónicos a la celda electroquímica se presenta por Dechaine y col. [34]. En su trabajo utilizan propiedades de los líquidos iónicos para realizar una extracción del vanadio en estado líquido-líquido. Nuevamente hace referencia a la importancia de la eliminación selectiva de los metales presentes en el crudo y las consecuencias de estos dentro de un proceso de refinación que puede originar que los metales se depositen como materiales sólidos. Con las disposiciones adecuadas para acomodar los metales, se pueden procesar materias primas con bajo contenido metálico y solo un número limitado de procesos son capaces de convertir materias primas con alto contenido metálico.

Dentro del artículo se justifica que a menos que se pueda encontrar un líquido iónico que pueda eliminar los iones metálicos de la fase que contiene betún al afectar el equilibrio de disociación, la justificación principal para considerar los líquidos iónicos específicamente, a diferencia de los líquidos inmiscibles con betún en general, es nula.

Se investigó el uso de líquidos iónicos como posibles disolventes para la extracción selectiva de vanadio y níquel de mezclas de petróleo. Uno de los principales hallazgos fue que la separación de fases entre la fase que contiene betún y la fase líquida iónica fue incompleta. De igual forma se estudió la aplicación de la extracción líquido-líquido de múltiples etapas. Se encontró que de esta manera se podría lograr una mayor extracción de metal, pero la velocidad de separación de fases y la capa de trapo considerable pueden hacer que tal operación no sea práctica.

Se encontró también que los líquidos iónicos probados no afectaron de manera mensurable el equilibrio de disociación de las especies que contienen metales en el betún. La extracción de vanadio y níquel se determinó por la solubilidad relativa de las especies que contienen metales en las dos fases líquidas, es decir, el equilibrio de fases.

2.1 Generalidades del crudo

Se le llama crudo al petróleo antes de su refinación, es decir, tal cual se obtiene de su extracción. El petróleo es una mezcla de hidrocarburos cuya composición varía dependiendo de donde se formó. La composición del crudo se deriva de la descomposición de materia orgánica al paso de los años.

El crudo se conforma por cuatro fracciones principales: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos [35]. Los asfaltenos son la parte más compleja del petróleo debido a los componentes que lo conforman. Estos se encuentran presentes en forma de depósitos entre los poros de la roca donde se encuentra la reserva de crudo ocasionando que se altere la porosidad y la permeabilidad. Así mismo, la precipitación de asfaltenos causa un incremento en la viscosidad del crudo por formación de emulsiones entre el agua y petróleo [36]. Al igual que estas afectaciones son ocasionadas en el yacimiento, lo mismo ocurre al momento de su procesamiento dentro de las bombas, tubería de producción, cabezales de pozos, válvulas, líneas de flujo, facilidades de superficie y líneas de transporte afectando de esta manera todo el proceso de producción de hidrocarburos [37]. Concluyendo que es de importancia tener en cuenta el porcentaje de deposición de los asfaltenos a fin de realizar el diseño y operación con certeza de las tuberías [38].

2.1.1 Tipos de crudo en México (Aragón y Palangana)

El crudo mexicano se caracteriza por pertenecer al grupo de alta densidad. La Tabla 1. muestra que los porcentajes más altos de producción corresponden a un tipo de crudo pesado y ácido [39]. Esto indica que los grados API son muy bajos y por ende su densidad es mayor. Entre mayor peso contenga un crudo, mayores serán las proporciones encontradas de moléculas grandes. Este tipo de petróleo podrá ser utilizado en combustibles industriales pesados, asfalto y otros productos pesados que no son tan comerciables [39].

Tabla 1. Calidad del Petróleo Mexicano

Ciudad (Miles de barriles/día)	Año							Totales	
	2000	2005	2010	2015	2016	2017	2018	2000	2018
México	3012	3333	2576	2267	2154	1948	1834		
Ligero y Mediano Ácido	504	144	320	277	266	210	208	16.7%	11.3%
Mediano y Ácido	733	802	834	838	785	689	553	24.3%	30.1%
Pesado y Ácido	1775	2387	1422	1152	1103	1049	1073	58.9%	58.5%

2.1.1.1 Hidrocarburo de estudio

Para efectos de este estudio, se estará utilizando el crudo Aragón. “El crudo es de tipo ligero, con densidad que va desde 32 a 40° API; la presión de fondo más reciente registrada en el pozo Aragón-191 (junio 2012), es de 73.8 Kg/cm² a una profundidad de 1,040 m” [40]. En la figura 1 se aprecia la procedencia de este.



Figura 1. Área contractual Pitepec

De igual forma se estará utilizando el crudo Palangana proveniente de la región de Chicontepec de la zona centro de Veracruz. En la figura 2. Se observa la ubicación geográfica de La Palangana en Veracruz Ignacio de la Llave. Este es un crudo de tipo pesado de acuerdo a su densidad ya que va de los 10 a los 15° API.

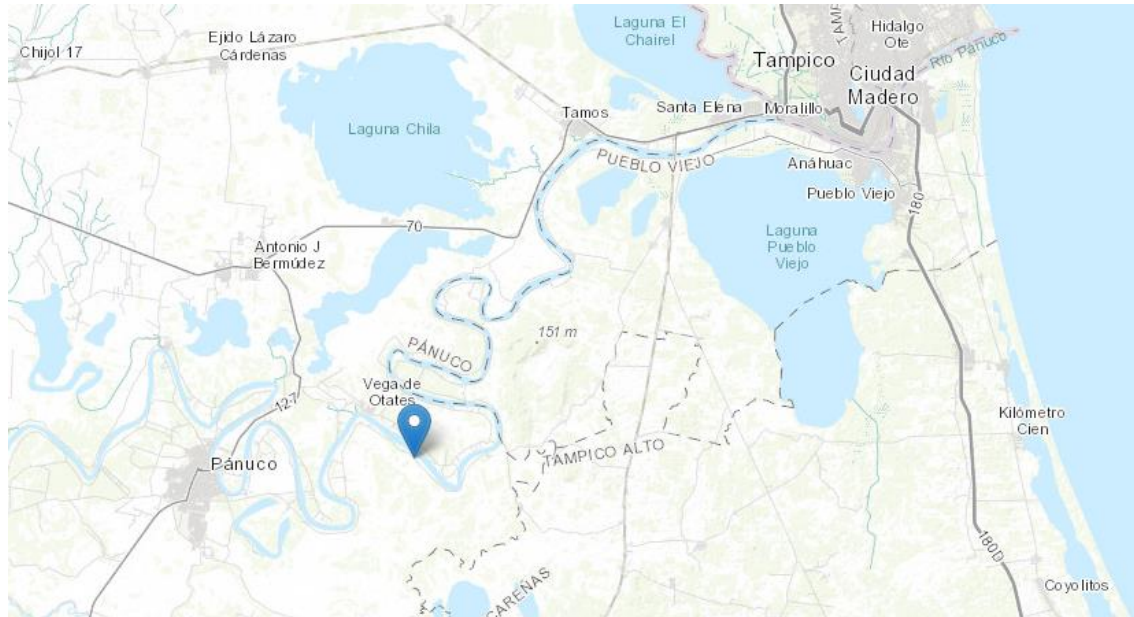


Figura 2. Zona geográfica “La Palangana”.

2.1.2 Clasificación de los crudos

Una forma de clasificar el crudo es mediante la gravedad API, esta es una medida de densidad adoptada por el Instituto Americano del Petróleo (API) [41]. Acorde con dicha escala API, cuanto mayor sea el número, menor será la densidad del crudo.

2.1.2.1 Tipos de crudo de acuerdo con su peso (viscosidad)

La clasificación acorde a sus grados API se deriva en 4 categorías que se muestran en la Tabla 2. Cada una de ellas contiene características particulares que son de ayuda para comprender su comportamiento al momento de su transportación.

El **crudo ligero** se encuentra por encima de los 33 grados API, este crudo es fácil de transportar debido a las grandes concentraciones presentes de hidrocarburos de bajo peso molecular. En general el crudo con esta viscosidad es el más buscado para la obtención de gasolinas y diesel.

El **crudo medio** es localizado entre los 22.3 y 33 grados API. Los crudos con esta densidad aún son fáciles de transportar y son más apropiados para la obtención de combustibles y materias primas para parafinas y polímeros.

El **crudo pesado** ubicado entre los 10 y 22.3 grados API es un tipo de crudo con hidrocarburos de mediano peso molecular. El transporte de este tipo de crudos se vuelve más complejo y su uso es destinado para la mayor obtención de polímeros, aceites, parafinas y combustibles.

El **crudo extrapesado** cuenta con menos de 10 grados API, los hidrocarburos presentes son de mayor peso molecular y por ende su transporte es más difícil. De este crudo se busca obtener aceites, parafinas y polímeros.

Tabla 2. Clasificación del crudo en grados api.

Clasificación	Gravedad API
Crudo ligero	entre 33 y 39.9
Crudo medio	entre 22.3 y 33
Crudo pesado	entre 10 y 22.3
Crudo extrapesado	menor a 10

2.1.3 Componentes y estructuras del crudo

Por lo general el crudo se encuentra conformado por parafinas (15-60%), naftenos (30-60%), aromáticos (3-30%), asfaltenos (residuo) y algunas impurezas como lo son el agua y sales. Esta composición es directamente proporcional al lugar de extracción. Entre los elementos presentes de esta mezcla se encuentran: carbono (83-87%), hidrogeno (10-14%), nitrógeno (0.01-0.20%), oxígeno (0.05-1.50%), azufre (0.05-6.0%) y metales (menor al 0.1%). Dentro de los metales se identifican como hierro, níquel, cobre y vanadio [42].

A mayores concentraciones de carbón en relación con la del hidrogeno mayor es la cantidad de productos pesados que contiene el crudo.

Otra forma de caracterizar los componentes del crudo es mediante el análisis S.A.R.A. En este se encuentran definidos como saturados-aromáticos-resinas-asfaltenos. El estudio se lleva a cabo mediante cromatografía la cuál, permite evaluar la concentración de cada uno de los componentes presentes [43].

2.2 Asfaltenos: composición y estructura

2.2.1 Definición y características

Los asfaltenos son compuestos nafténicos y aromáticos de elevado peso molecular que se encuentran en dispersión coloidal en algunos crudos. Se definen como el componente más pesado del petróleo líquido, soluble en solventes aromáticos como el benceno, tolueno y xileno, pero insoluble en n-alcanos de cadena corta (bajo peso molecular) como por ejemplo el n-pentano o n-heptano; por tanto, los asfaltenos son un componente sólido del crudo con un gran peso molecular [43] .

Los asfaltenos son partículas sólidas semicristalinas de color café o negro que contienen anillos condensados de hidrocarburos aromáticos [44]. “Los asfaltenos comúnmente tienen un peso molecular aparente alto [...] y un punto de ebullición por arriba de 540°C” [45]

2.2.2 Componentes orgánicos

Su composición química es muy compleja, principalmente está formada por cadenas de moléculas compuestas fundamentalmente por carbono enlazadas a átomos de hidrógeno y oxígeno [46].

2.2.3 Componentes inorgánicos

Otros componentes presentes dentro de los asfaltenos son trazas de metales tales como cobre, níquel, vanadio y aluminio, además de otros elementos como nitrógeno, calcio y magnesio [47].

2.3 Efecto de la presencia de metales en los crudos

Dentro de los procesos de refinación la efectividad de los catalizadores se ve reducida debido a los metales presentes dentro del crudo, de igual manera, los requerimientos de hidrógeno se incrementan para lograr la conversión de los crudos pesados incrementando significativamente los riesgos de corrosión [48].

Los metales tienden a formar partículas muy diminutas que provocan no solo la contaminación de los productos obtenidos por los procesos, sino que también, dañan el equipo de trabajo al quedar incrustaciones en las líneas de producción [21] y causan efectos negativos al catalizador provocando no solo que se vea reducida la eficacia si no que se desactive y evite que se acelere la reacción deseada.

2.4 Recuperación de metales de crudos

2.4.1 Metodología de recuperación

Los procesos de recuperación de metales en crudos más comunes son mediante el uso de catalizadores, los cuales se desactivan por los depósitos de carbón y metales existentes sobre

la superficie. Debido a la acumulación de coque, los catalizadores experimentan una rápida desactivación inicial, al paso del tiempo, este cumulo de coque disminuye, sin embargo, el catalizador continúa desactivándose [49].

Por otro lado, se continúa investigando sobre otras técnicas que propicien la recuperación de los metales, tal es el caso del uso de impactos físicos sobre las muestras de estudio. Se ha estudiado que el ultrasonido intensifica el proceso de extracción [50].

2.4.2 Metodologías electroquímicas

La técnica electroquímica por utilizar consiste en la electrocoagulación, la cual ocurre en un circuito eléctrico por donde la corriente circula. En el medio se encuentran presentes los electrodos de trabajo (electrodo de carbón vítreo), auxiliar (lámina de acero inoxidable) y de referencia (electrodo de Ag/AgCl), todos ellos sumergidos en una disolución que permitirá el paso de la corriente eléctrica (electrolito).

Los electrodos serán los elementos conductores de corriente al medio, de los cuáles uno de ellos (electrodo de trabajo) recibirá las especies de interés originando una reducción que caracterizará a este electrodo como el cátodo. El otro electrodo auxiliará a formar la reducción, esto mientras la corriente es transportada por el electrolito, sus electrones serán cedidos al electrodo de trabajo ocurriendo una oxidación y caracterizando a este electrodo como el ánodo. Por último, el electrodo de referencia servirá de guía para conocer las condiciones del medio que se estará estudiando [51].

Las características de los electrones son ordinarias y con alta diferencia a comparación de los otros metales. El potencial redox se puede controlar sin que cambie su identidad. Estos electrones se pueden usar como oxidantes o reductores. Cuando se compara un proceso químico convencional y otro electroquímico, se pueden observar las ventajas del segundo en la gestión de los residuos. Algunas de las ventajas de los métodos electroquímicos sobre los métodos tradicionales son solventes, son los siguientes:

- El control del potencial puede permitir un tratamiento selectivo de especies.

- Equipo sencillo a base de un reactor electroquímico.
- Se suelen desarrollar a presión atmosférica y a temperaturas ambiente.
- No se utilizan reactivos químicos, dado que el electrón es el único “reactivo” intercambiado.
- Evita la contaminación que sí provocan otros reactivos [52].

Por otro lado, las desventajas en estos procesos radican en el hecho de la reposición de los electrodos utilizados, mientras que en los métodos convencionales la reposición usual es de los catalizadores en este método se requeriría reponer los electrodos gastados. Esto debido a la formación de impurezas en los electrodos que implicarían una pérdida en la eficiencia de los procesos. Otra desventaja atribuible es el uso de energía eléctrica dependiendo de las condiciones que se requieran para llevar a cabo el electrodeposito.

2.5 Elementos de los sistemas electroquímicos

La electrolisis es la acción de separar un metal de sus minerales por medio de electrodeposición. El mineral es tratado previamente en tal forma que se obtenga un electrólito soluble, enseguida es cargado en una celda electrolítica donde el metal se deposita en un electrodo por reducción [53].

La fuente de alimentación contiene un flujo de corriente continuo en el cual se encuentran los dos electrodos, esta corriente suministrada da lugar al transporte de electrones desde uno hasta otro. “Los productos reducidos resultantes pueden pasar a formar parte del cátodo (electrodeposición) o pueden continuar en disolución (electro reducción)” [54].

2.5.1 Celda

“Está constituida por dos electrodos (conductores metálicos), unidos externamente por un hilo conductor y sumergidos en distintas soluciones electrolíticas. Las soluciones están separadas físicamente, pero pueden intercambiar iones a través del puente salino. El llamado

punte salino suele ser un tubo relleno con un gel empapado con una disolución saturada de cloruro de potasio” [55]. Se pueden clasificar celdas electrolíticas (las cuales consumen energía eléctrica) o galvánicas (producen energía eléctrica neta).

2.5.2 Voltaje de celda

También denominada *fem (E)* y *potencial de celda*, es la lectura tomada (de forma experimental) del voltímetro que marca la diferencia del potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo [54]. Este voltaje depende de la naturaleza de los electrodos, iones y de la temperatura y concentración de la celda.

2.5.3 Electrolito

El medio acuoso en el cual es llevado a cabo el proceso se compone por una sustancia que al ser disuelta en agua conforma una disolución capaz de conducir electricidad [54].

2.5.4 Electrodo

Siendo esto los terminales de las baterías, el electrodo negativo se denomina cátodo, mientras el extremo positivo recibe el nombre de ánodo. Los iones positivos se llaman cationes y los negativos aniones; la dirección del flujo de corriente de electrones siempre es del ánodo al cátodo [56].

2.6 Técnicas electroquímicas

2.6.1 Cronoamperometría

Es la técnica en la que se varía rápidamente el potencial de un electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar son es sumergidos en una disolución en reposo,

mientras se mide la corriente. Un ejemplo sería un analito que se puede reducir y que el potencial del electrodo de trabajo se va haciendo más negativo. Inicialmente no existirían cambios, después de aplicar un cierto potencial empezará a reducirse el analito y aumentará la corriente. A medida que el potencial se hace más negativo, aumenta la corriente, hasta que no queda prácticamente analito en la superficie del electrodo. entonces la corriente disminuye, aun cuando el potencial se haga más negativo. El máximo de corriente es proporcional a la concentración del analito en el seno de la disolución [57]. En la figura 3. se aprecia la perturbación de esta técnica, así como su respuesta típica derivada de esta perturbación originada por un impulso.

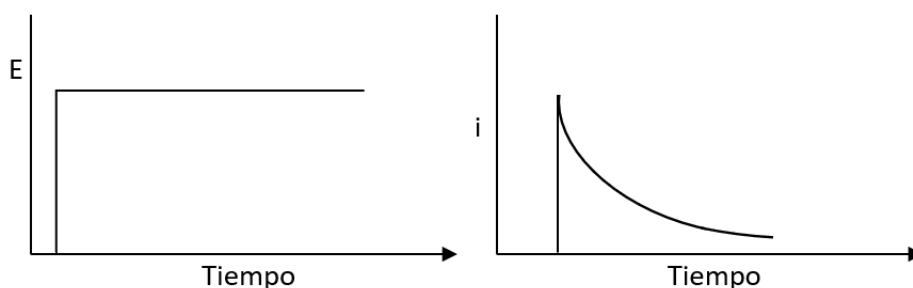


Figura 3. Cronoamperometría.: representación de la perturbación y respuesta.

2.6.2 Cronoponciometría

Esta técnica está basada en la imposición de una corriente constante entre dos electrodos. El voltaje cambia rápidamente tan pronto aparece una nueva reacción redox que sustenta la corriente impuesta. El voltaje permanece prácticamente constante hasta que la concentración de la especie electroactiva desaparece. El tiempo transcurrido para que se produzca el cambio repentino de voltaje es proporcional a la concentración de la especie electroactiva que había en la disolución [57]. La figura 4 muestra un diagrama común de este tipo de señales de acuerdo a la técnica.

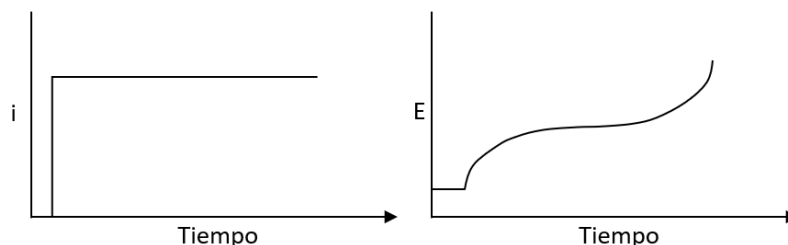


Figura 4. Impulso al aplicar potenciometría y respuesta.

2.6.3 Voltamperometría cíclica

Esta técnica aporta rápidamente información sobre el comportamiento de oxidación y reducción de las especies de interés, determina los parámetros termodinámicos y detalla las reacciones químicas en que participan. “En la figura 5. se muestra que la señal es de tipo triangular, es decir, a un número n de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar)” [58].

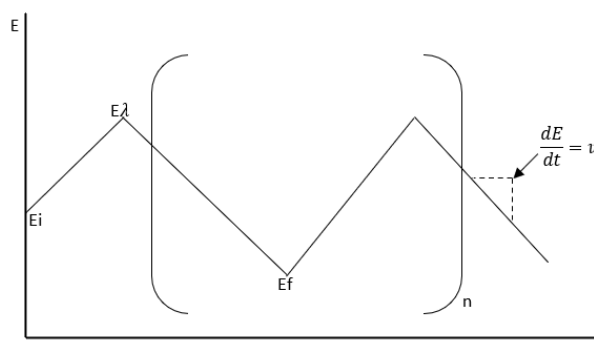


Figura 5. Perturbacion para voltamperometria de barrido triangular a n ciclos

El cambio de la dirección de barrido recibe el nombre de potenciales de inversión ($E\lambda$). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo $E=f(i)$ [58]. En la figura 6, se observa la representación al aplicar la perturbación eléctrica.

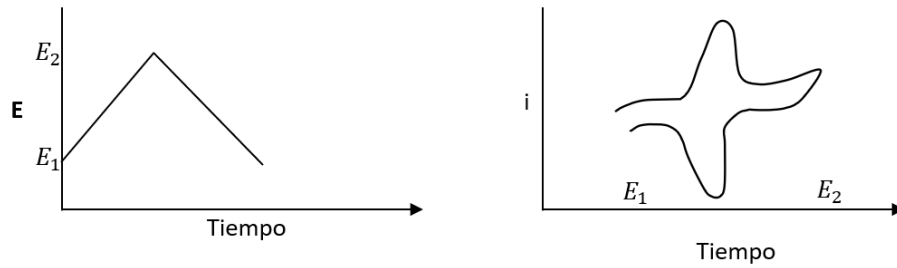


Figura 6. Descripción voltamperometría cíclica.

2.6.4 Voltamperometría diferencial de pulsos

“En esta técnica se registra la corriente antes y después de aplicar un pulso de potencial, y el resultado procesado es la pendiente de una curva similar a la que se obtiene por voltametría de barrido lineal y se puede observar en el lado derecho de la figura 7. El área bajo la curva es proporcional a la concentración de la especie” [59].

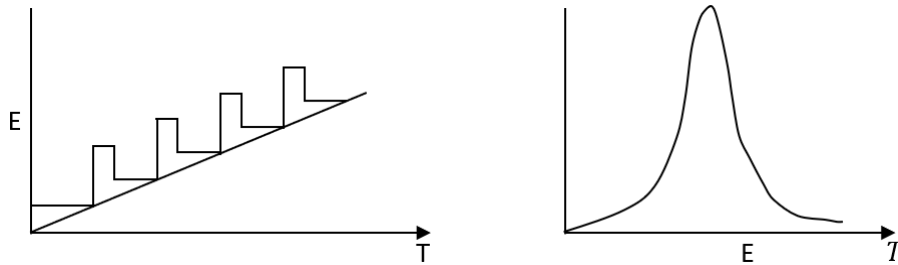


Figura 7. Representación de perturbación y respuesta voltamperometría diferencial de pulsos.

3 Metodología

3.1 Selección del crudo de estudio

A los crudos mencionados provenientes de la región centro de Veracruz (Aragón y Palangana) se les realizaron estudios de caracterización para conocer con cuál de ellos era más viable trabajar en la electrorecuperación de metales pesados. Estos metales se encuentran a nivel traza, por ello la cantidad a encontrar dentro de los asfaltenos será muy mínima. La gravedad $^{\circ}$ API del crudo influye en el porcentaje de asfaltenos presentes en el mismo. Con ella se determina que un crudo con bajo índice de gravedad API es más pesado (su estructura interna es más compleja) y por ende los problemas que puede ocasionar en su transportación son mayores a los que produciría un crudo bajo en concentraciones de asfaltenos.

Por otro lado, mediante el análisis S.A.R.A. en específico con la extracción de asfaltenos, se determina la cantidad a recuperar de cada uno de los crudos. Conocer la cantidad de asfaltenos presentes en un crudo es de importancia debido a la asociación de los metales en ellos, al existir un incremento en esta fracción, la formación de coque aumenta y con ello un aumento en la demanda de hidrógeno, así como en la desactivación del catalizador, derivado a los constituyentes de los asfaltenos que fácilmente forman coque [60] [61].

3.2 Caracterización de los crudos de estudio

3.2.1 Extracción de los asfaltenos

Se realizó la extracción del crudo Aragón y Palangana de acuerdo con la norma ASTM D-3279 [62]. En ella se estipulan los materiales y solventes necesarios para lograr el objetivo. Describiendo a continuación los pasos empleados.

1. En un vaso de precipitado se pesan los gramos de crudo que se desean analizar tal como se muestra en la figura 8a.
2. Se agregan 100 ml. de heptano por cada gramo de crudo en el vaso (figura 8b).
3. Se lleva a agitación constante por un periodo de 9 horas sin calentamiento (figura 8c).
4. En un equipo de filtración al vacío, como se muestra en la figura 8d, se filtra la mezcla. El papel filtro utilizado es de la marca Whatman Cat No 1001 150.
5. El papel filtro se lleva al horno a una temperatura de 90 °C y se deja ahí por 15 minutos (figura 8e). La estufa utilizada es del tipo VWR Oven Gr Con 2.3CF.
6. Pasado el tiempo, el papel se lleva al desecador, como lo representa la figura 8f, y se deja reposar la misma cantidad de tiempo que estuvo en la estufa.
7. La muestra se encontrará seca y será posible separarla del papel filtro quedando el papel sin asfaltenos como en la figura 8g.
8. Finalmente, la muestra se va recolectando con las futuras extracciones como se representa en la figura 8h.

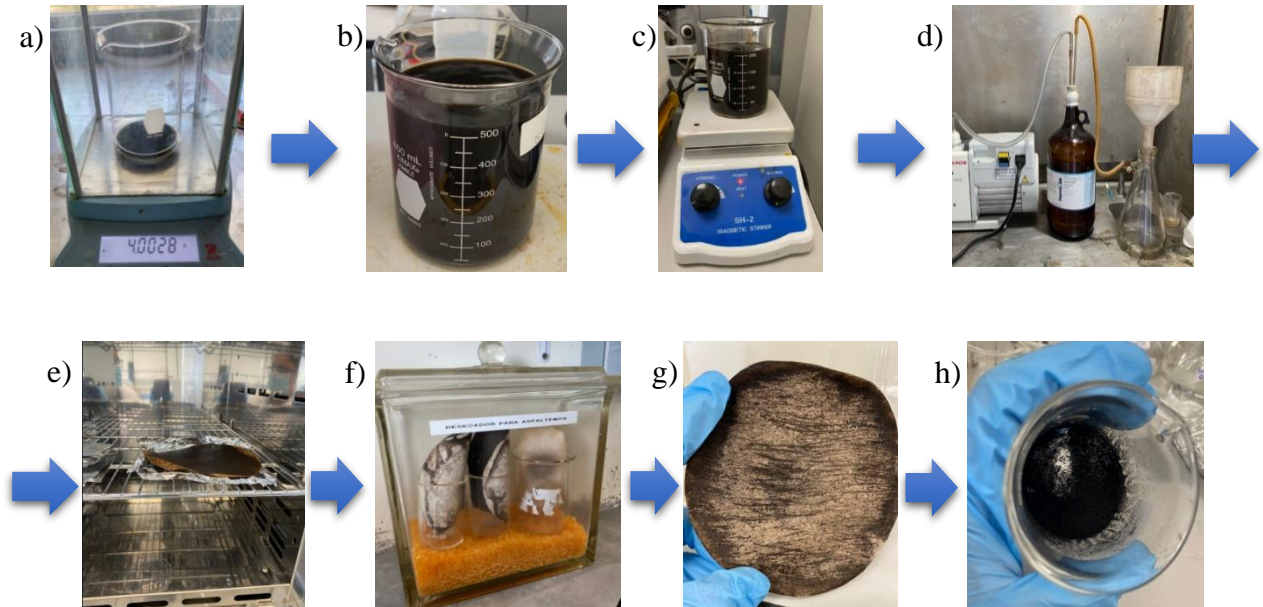


Figura 8. Extracción de asfaltenos de acuerdo a la norma ASTM D-3279: a) peso del crudo, b) agregación de heptano, c) mezclado de crudo y heptano, d) filtrado de la muestra, e) secado de la muestra, f) enfriado de la muestra, g) separación de asfaltenos del papel filtro, h) recolección de asfaltenos.

3.2.2 Gravedad específica y °API

La densidad del crudo se determinó mediante el densímetro de la marca Anton Paar modelo DMA_{TM} 4200 M Plus de acuerdo a la norma ASTM D5002-16 [63] y se realizó una comparativa con el equipo de la marca Anton Paar Modelo DMA 4100 M calibrado y ubicado en el Instituto Mexicano del Petróleo localizado en la Ciudad de México.

A partir de los datos obtenidos de la densidad se aplica la fórmula correspondiente para obtener los °API del crudo a la temperatura de referencia que es de 15 °C.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad Ec. (1)$$

3.2.3 Cromatografía por columna abierta y empacada (S.A.R.A)

Como parte de los estudios para conocer la estructura interna del crudo, se implementó el análisis SARA mediante la técnica de la columna abierta. El fundamento de esta técnica se basa en la cromatografía característica de las fracciones, las cuáles son visibles mediante luz ultravioleta. Dependiendo de su efecto visible bajo la luz UV se determina la fracción que está siendo recuperada. Para su obtención se hace pasar una muestra de crudo a través de una columna empacada con Sílica y Alúmina, además de disolventes que son añadidos dependiendo de la fracción presente. Las fracciones son obtenidas en tres distintos recipientes correspondientes a las fracciones de saturados, aromáticos y resinas. Finalmente son vaciados en matraces previamente tarados para evaporar el solvente y proceder al pesaje de la fracción obtenida.

3.2.4 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

En un segundo análisis se realizó una espectroscopía ultravioleta-visible con el objetivo de identificar los grupos cromóforos presentes dentro de la molécula y confirmar la presencia de petroporfirinas identificando la curva característica a la longitud de onda correspondiente. Esto mediante la absorción de energía de las moléculas siendo cuantificada.

Para este análisis, se optó por estudiar por separado el crudo en general y los asfaltenos. Esto con el objetivo de conocer los grupos cromóforos generales y confirmar la presencia de petroporfirinas en los asfaltenos específicamente. A continuación, se describen los pasos para la preparación de la solución patrón a 1000ppm.

1. En un vaso de precipitado se pesa 0.05 gramos de crudo que se desean analizar siendo la muestra 1.
2. Se agregan 20 ml. de ciclohexano para mezclarlo con el crudo.
3. Se vierte la mezcla en un matraz aforado de 50 ml.
4. Se afora con ciclohexano.
5. Se repite nuevamente el procedimiento cambiando el crudo por asfaltenos (muestra 2).

Para el análisis se utilizó un espectrómetro de la marca GBC modelo CINTRA303 con celdas de vidrio y cuarzo. Los análisis se realizaron de 20 a 100 ppm en aumentos de 10 en 10 para las muestras de crudo y asfaltenos respectivamente.

3.2.5 Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Para este análisis se tomó una muestra de asfaltenos para ser estudiada mediante una espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Esta técnica fue empleada mediante un espectrofotómetro de la marca PERKIN ELMER modelo FT-IR.

En este estudio la muestra se sometió a una excitación de sus grupos moleculares presentes bajo un haz de luz infrarroja para encontrar las longitudes de onda correspondientes y poder interpretar la presencia de estas. Los espectros FTIR de los asfaltenos obtenidos son representativos de los grupos funcionales que contribuyen a la formación de la estructura de estos compuestos [64].

3.3 Caracterización de los asfaltenos del crudo de estudio

3.3.1 Obtención de los asfaltenos por fraccionamiento con disolventes

Para llevar a cabo estos análisis, primeramente, se realizaron extracciones con base a la norma ASTM D 3279 [62] aplicando una modificación en el procedimiento. Como propuesta al estudio de fraccionamiento del asfalteno, se toma el residuo obtenido de la primera filtración y se evapora el solvente utilizando como referencia su temperatura de ebullición. Una vez evaporado se adicionan 100 ml del siguiente solvente y se realiza el mismo procedimiento, repitiendo este último paso una vez más. La decisión de realizar esta propuesta fue en orden ascendente de átomos de carbono. Por tanto, se hizo pasar la muestra

de crudo por pentano<hexano<n-heptano. Los asfaltenos obtenidos en cada una de las filtraciones fueron resguardados para estudios posteriores.

3.3.2 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Las fracciones de asfaltenos provenientes del crudo fueron estudiadas mediante espectroscopía ultravioleta-visible con el mismo objetivo previo. El identificar los grupos cromóforos presentes es de interés pues con ellos se podría confirmar la presencia de petroporfirinas dentro de cada fracción de asfaltenos extraída mediante distintos solventes.

Para la realización de este estudio pretende realizar soluciones patrón a 1000 ppm de cada fracción de asfaltenos obtenida. El solvente por utilizar será ciclohexano puesto que no es visible a las longitudes de onda que se estudiarán los asfaltenos. Las soluciones de elaborarán siguiendo el procedimiento visto anteriormente en el apartado **3.2.3 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)**.

Para el análisis se utilizó un espectrómetro de la marca GBC modelo CINTRA303 con celdas de vidrio y cuarzo.

3.3.3 Microscopía óptica

Mediante el uso esta herramienta será posible observar elementos que no pueden observarse o son invisibles a simple vista. La microscopía utiliza lentes, visores y rayos de luz, que acercarán o agrandarán la imagen en escalas convenientes para la examinación y análisis de las muestras de interés.

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido con dispersión de rayos X (SEM-EDX)

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) es un método analítico útil para caracterizar química ó analíticamente los materiales. Los sistemas EDX generalmente están conectados a un instrumento de microscopía electrónica, como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) o la microscopía electrónica de barrido (SEM). EDX se basa en la emisión de rayos X característicos de una muestra. Un haz de partículas cargadas de alta energía (electrones o protones) se enfoca en la muestra investigada. Un electrón de un nivel de electrones de mayor energía de enlace cae en el orificio del núcleo y se emite un rayo X con la energía de la diferencia de las energías de enlace del nivel de electrones. El análisis EDX proporciona un espectro que muestra los picos correlacionados con la composición elemental de la muestra investigada [65].

Con el objetivo de estudiar la superficie y composición de los asfaltenos se obtuvieron imágenes a través de un haz de electrones que fueron aplicados a las muestras creando imágenes al detectar electrones reflejados o eliminados. El equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI.

3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión con dispersión de rayos X (TEM-EDX)

Al implementar esta técnica de análisis se obtuvo información sobre la estructura interna de la muestra de asfaltenos. Cuando los electrones colisionan con la muestra da origen a una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Esto con el objetivo de formar una imagen final sobre un circuito integrado que contiene un número determinado de condensadores enlazados o acoplados (CCD) que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

A diferencia del SEM-EDX, los análisis realizados con TEM-EDX TEM ofrecen información valiosa sobre la estructura interna de la muestra, como información sobre la estructura cristalina, la morfología y el estado de tensión, mientras que SEM proporciona información sobre la superficie de la muestra y su composición.

3.3.6 Cuantificación de metales pesados

La cuantificación de los metales pesados presentes en las muestras de asfaltenos fue posible gracias al acoplamiento de Energía Dispersa de rayos X (EDX).

Una vez cargadas las partículas colisionan con la muestra, esto permite conocer los elementos químicos superficiales debido a que en cada uno de los elementos la energía de rayos X aplicada es específica y característica en sí. La energía de los fotones emitidos, ocasionada por la radiación producida entre los saltos de orbitales de los electrones, se encuentra relacionada directamente con el peso atómico del elemento emisor.

Teniendo como resultado la asociación de este peso con los elementos químicos y logrando conocer los metales pesados presentes en la muestra de asfaltenos.

3.4 Caracterización electroquímica

A fin de conocer las reacciones químicas que producen los metales de interés se analizarán distintas celdas por separado para conocer el comportamiento individual de los mismos en la interfaz de electrodo-electrolito. Esta caracterización electroquímica se llevará a cabo por Voltamperometría Cíclica. Donde para la VC intervendrán las variables de velocidad de barrido, electrodo o sustrato conductor, ventana de potencial y área del electrodo.

Se analizarán los metales predominantes encontrados en las muestras de asfaltenos correspondientes a trazas de Cobre y Vanadio.

3.4.1 Voltamperometría cíclica del Vanadio (V)

El vanadio cuenta con al menos tres estados de oxidación, 2+, 3+ y 5+. A su vez forma derivados de radicales más o menos bien definidos, tales como VO_2^+ y VO_3^+ .

Para realizar este estudio se utilizó una solución 1 molar del líquido iónico Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIm]Cl) como electrolito. Para el electrodo de trabajo se seleccionó un electrodo de carbón vitro, como electrodo de auxiliar se utilizó metal de acero inoxidable y como electrodo de referencia se optó por un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). La celda electroquímica se analizó con un galvanostato de la marca Épsilon.

La preparación de la celda se realizó en un pequeño vaso de vidrio a la cual se le adicionaron 20 ml. de la solución 1 mol. del electrolito. Se realizaron pruebas con el electrolito únicamente para comprobar la presencia del paso de corriente en la celda. Una vez establecida la ventana de trabajo a los voltajes encontrados, se adicionaron muestras de V_2O_5 .

Al estar trabajando con cantidades pequeñas de electrolito, se comenzó por estudiar la presencia de vanadio adicionando una cantidad aleatoria para reconocer la presencia en el cambio de señales de la celda. Una vez reconocida esta presencia se comenzó por adicionar de manera cuantificada el Vanadio. En una primera instancia se preparó la celda con 1000 ppm de Vanadio y de ahí se fue incrementando la concentración, en cambios de 1000 en 1000 ppm, hasta llegar a los 5000 ppm de Vanadio presente en la muestra. En un inicio todos los análisis fueron realizados a una misma velocidad de barrido. Posteriormente con la concentración de 5000 ppm se fueron modificando las velocidades de barrido para lograr observar el comportamiento de oxidación-reducción de la muestra derivado de la interacción con la corriente.

3.4.2 Voltamperometría cíclica del Cobre (Cu)

El Cobre cuenta con un bajo potencial de ionización del electrón $4s^1$ dando por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre(I), o ion cuproso, Cu^+ , y el cobre(II), o ion

cúprico, Cu^{2+} . La valencia más común es la de 2+ (cúprico), pero 1+ (cuproso) es también frecuente; la valencia 3+ ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables.

Utilizando nuevamente la solución 1 molar del líquido iónico Cloruro de 1-etil-3-metilimidazoleo ([EMIm]Cl) como electrolito y los mismos electrodos que fueron utilizados para el estudio del Vanadio (electrodo de carbón vitro como electrodo de trabajo, metal de acero inoxidable como electrodo auxiliar y electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia) se procedió con la experimentación para el Cobre en el galvanostato de la marca Épsilon.

Debido a que la efectividad del electrolito en la celda ya había sido probada de manera exitosa, se continuó por adicionar, de manera aleatoria, una cantidad de CuCl para detectar el cambio en la celda y poder estudiar el comportamiento redox de este. Derivado a la respuesta del Cobre tras aplicar una intensidad de corriente, las cantidades a estudiar partieron de las 200 ppm a las 1000 ppm con incrementos de 200 ppm. En esta ocasión se utilizó sólo una velocidad de barrido.

3.4.3 Electrorecuperación de los metales (Cu y V)

En base a las 5 muestras de Vanadio de 1000 a 5000 ppm y las 5 muestras de Cobre de 200 a 1000 ppm se procedió a juntarlas de menor a mayor concentración en la celda electroquímica.

Teniendo en la celda de estudio como electrolito la solución 1 molar del líquido iónico Cloruro de 1-etil-3-metilimidazoleo ([EMIm]Cl) y los electrodos de carbón vitro, metal de acero inoxidable de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), se corrió la primera lectura base del medio para determinar las condiciones iniciales del sistema y proceder a presenciar las señales de los metales en la celda una vez añadiendo Vanadio y Cobre al mismo.

En la Tabla 3 se muestran el contenido de las 5 muestras de estudio de Vanadio y Cobre. Se puede observar que las cantidades de Cobre son menores a las utilizadas para el Vanadio, esto debido a la valencia y al bajo potencial de ionización con el que cuenta. Todas las lecturas fueron tomadas por el galvanostato de la marca Épsilon.

Tabla 3. Composición de las muestras de Vanadio y Cobre

Número de Muestra	Vanadio	Cobre
1	1000 ppm	200 ppm
2	2000 ppm	400 ppm
3	3000 ppm	600 ppm
4	4000 ppm	800 ppm
5	5000 ppm	1000 ppm

Para el primer análisis se añadió a la celda electroquímica con el electrolito seleccionado las cantidades Vanadio y Cobre descritas en la muestra número 1, posteriormente, se aplicó el potencial y las velocidades de barrido deseadas. Una vez obtenida la información buscada, se procedió a adicionar nuevamente los metales de interés en cantidades similares a la muestra número 1, esto con el fin de ir saturando la celda original y lograr las condiciones de Vanadio y Cobre marcadas en la muestra número 2 para poder aplicar tanto el potencial como las velocidades de barrido para esta nueva saturación. Por tanto, la celda electroquímica, se continuó saturando en metales para lograr obtener las condiciones descritas en los números de muestra siguiente. Cómo ya se mencionó, para todas las muestras, las lecturas obtenidas fueron realizadas a dos velocidades de barrido distintas, una a 40 mV/s para lograr un mayor tiempo de contacto en el medio y otro a 100 mV/s que fue tomado como referencia.

Las señales encontradas serán utilizadas como referencia característica de la respuesta de los metales a un potencial aplicado. Es decir, serán la guía de interpretación a las respuestas de los asfaltenos bajo el potencial aplicado.

Por último, a la solución 1 molar del líquido iónico Cloruro de 1-etil-3-metilimidazoleo ([EMIm]Cl) (utilizada como electrolito), se añadió una cantidad aleatoria de asfaltenos y en la celda se integraron los electrodos de carbón vitro, metal de acero inoxidable de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) para proceder a la aplicación del potencial.

Se trabajó con dos velocidades de barrido distintas. La saturación en la celda se aumentó con el fin de observar un cambio en las señales de respuesta al estar más concentrada la muestra.

Una vez teniendo todas las señales de respuesta de los asfaltenos, se buscará por encontrar similitudes que identifiquen las señales presentes en los procesos de reducción y oxidación de los metales de interés (Vanadio y Cobre).

3.5 Hipótesis

Se caracterizarán y recuperarán los diversos metales presentes en un asfalteno extraído del crudo mexicano utilizando técnicas electroquímicas de manera eficiente.

4 Análisis y Resultados

4.1 Extracción de los asfaltenos

En esta primera etapa se comenzó trabajando con el crudo Aragón sin embargo los resultados obtenidos no fueron favorables debido a que no fue posible recuperar una cantidad significativa de asfaltenos del papel filtro. En la figura 9a se observa el papel filtro resultante del proceso de extracción. En ese se muestra que no es posible recuperar láminas de los asfaltenos puesto que sólo se aprecia el papel filtro con una ligera mancha del asfaleno.

Al trabajar con el crudo Palangana proveniente de la misma región. Los resultados fueron favorables ya que, finalizado el proceso de extracción, fue más sencillo desprender los asfaltenos resultantes y recolectarlos para los estudios posteriores. En la figura 9b se muestra el papel filtro resultante del proceso con el crudo Palanga. Es posible observar las pequeñas láminas de asfaltenos que serán desprendidas para realizar los estudios correspondientes.

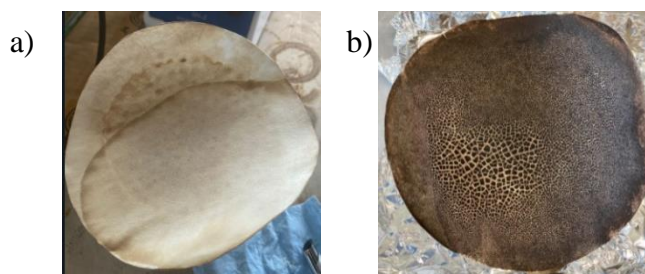


Figura 9. Extracción de asfaleno del crudo: a) Aragón y b) Palangana.

Se han recuperado 23.79 gramos de asfaltenos de crudo Palangana. Se espera que pronto se inicien con los procesos de caracterización cualitativo de metales presentes comenzando con la técnica de Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis).

4.1.1 Selección del crudo de estudio

Cómo se observó en el proceso de extracción, el crudo Aragón no presenta una cantidad significativa de asfaltenos mientras que el crudo Palangana si la presenta. A partir de este punto se decide trabajar con el crudo Palangana. Esta decisión fue tomada tras observar la cantidad de recuperación de asfaltenos obtenida, esto debido a la presencia de las metaloporfirinas presentes donde, por lo general, la concentración de metales incrementa con el contenido de asfaltenos [66]. Análisis realizados en crudos de todo el mundo con diferentes viscosidades y concentraciones de asfaltenos mostraron que cuanto más residual contiene el petróleo, mayor es el contenido de metales [67].

Para efectos de este estudio, se busca analizar un asfalteno con más contenido metálico para lograr obtener un resultado de la electrodeposición a nivel laboratorio.

4.2 Análisis SARA para el crudo

Del análisis SARA se determinaron las fracciones presentes en el crudo en la Tabla 4. De los resultados, es posible observar que la cantidad de resinas representa la mayor de las fracciones presentes. Así mismo, indica que este crudo se encuentra constituido por moléculas pesadas.

Tabla 4. Composición de la muestra por análisis SARA.

Fracción	Porcentaje
Saturados	11.4975 %
Aromáticos	23.2864 %
Resinas	53.7730 %
Asfaltenos	11.4431 %

Con este estudio se confirma la presencia de asfaltenos dentro de la muestra de crudo, indicando el porcentaje correspondiente que con el que se estará trabajando en este proyecto. De igual forma, el estudio evidencia el porcentaje de resinas que abarca más de un 50% y a

su vez, este resultado, hace posible comprender el comportamiento del crudo al momento de hacerlo fluir de un lado a otro dónde es posible observar que gracias al contenido de resinas permite que los asfaltenos tengan una mejor fluidez logrando un mejor transporte. La resina contiene constituyentes polares [68]. De acuerdo con Zendehboudi y col. indican que, desde el punto de vista coloidal, se considera que las moléculas de asfalto asociadas forman una masa, un conjunto, que está rodeada y dispersada en el aceite por el componente de resina [69].

4.3 Determinación de la densidad

Del análisis realizado en el densímetro de la marca Anton Paar modelo DMA 4200 M Plus se obtuvo como resultado que la densidad del crudo es de 12.2° API. En la figura 10 se observa la curva de densidades obtenidas mediante el densímetro de la marca Anton Para Modelo DMA 4100 M.

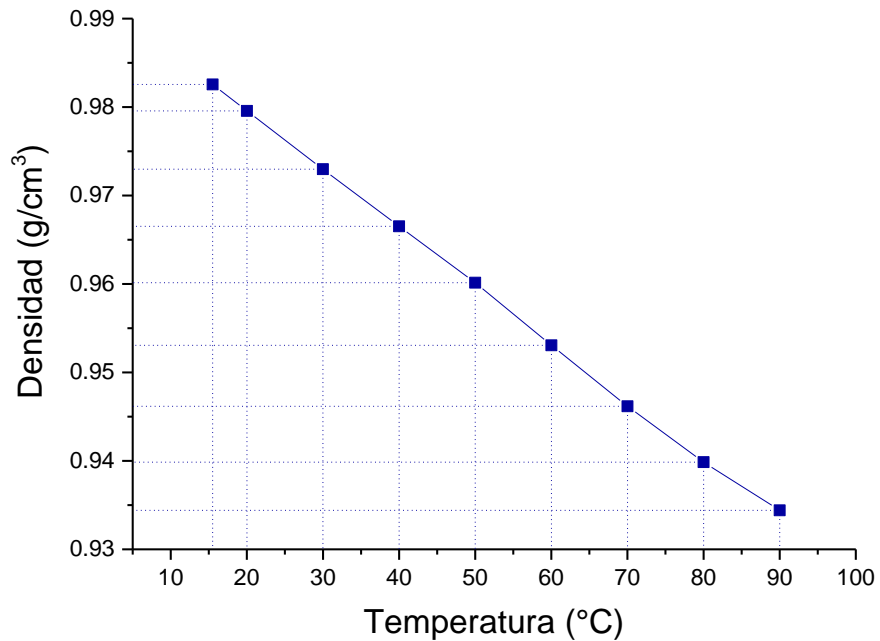


Figura 10. Densidad del crudo Palangana a distintas temperaturas

De las densidades se tomó como referencia la densidad a los 15 °C para determinar los grados API de este.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad Ec.(1)$$

Densidad del crudo a 15 °C $\rightarrow 0.9826 \text{ g/cm}^3$

Densidad del agua $\rightarrow 1 \text{ g/cm}^3$

$$^{\circ}API = \frac{\frac{141.5}{0.9826 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}}{1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} - 131.5 \quad Ec.(2)$$

$$^{\circ}API = 12.50 \quad Ec.(3)$$

Conociendo que el densímetro del Instituto Mexicano del Petróleo se encuentra calibrado, se toma como referencia este valor para el cálculo del error en comparación con el equipo ubicado en el Tecnológico de Ciudad Madero, encontrando los siguientes datos.

$$\% \text{ error} = \frac{|Valor \text{ real} - Valor \text{ teórico}|}{Valor \text{ teórico}} \times 100 \quad Ec.(4)$$

$$\% \text{ error} = \frac{|12.2 - 12.5|}{12.5} \times 100 \quad Ec.(5)$$

$$\% \text{ error} = 2.4 \quad Ec.(6)$$

Concluyendo que el crudo con el cuál se está trabajando corresponde a un crudo pesado en el cuál es posible encontrar cantidades apreciables de asfaltenos dónde se encuentran asociadas las metaloporfirinas.

4.4 Análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)

La espectroscopía UV-VIS, fue realizada primeramente con crudo en general para comprobar la presencia de la banda Soret dentro de la muestra. Al implementar este análisis se originan principalmente movimientos dipolares electrónicos que permite transiciones $\pi - \pi^*$ siendo los más comunes en las porfirinas que se encuentran relacionadas con los compuestos metálicos de interés. Este pico se puede apreciar alrededor de los 425 nm [70]. En la figura 11, se evidencia la presencia de porfirinas con una ligera curvatura entre los 400 y 440 nm.

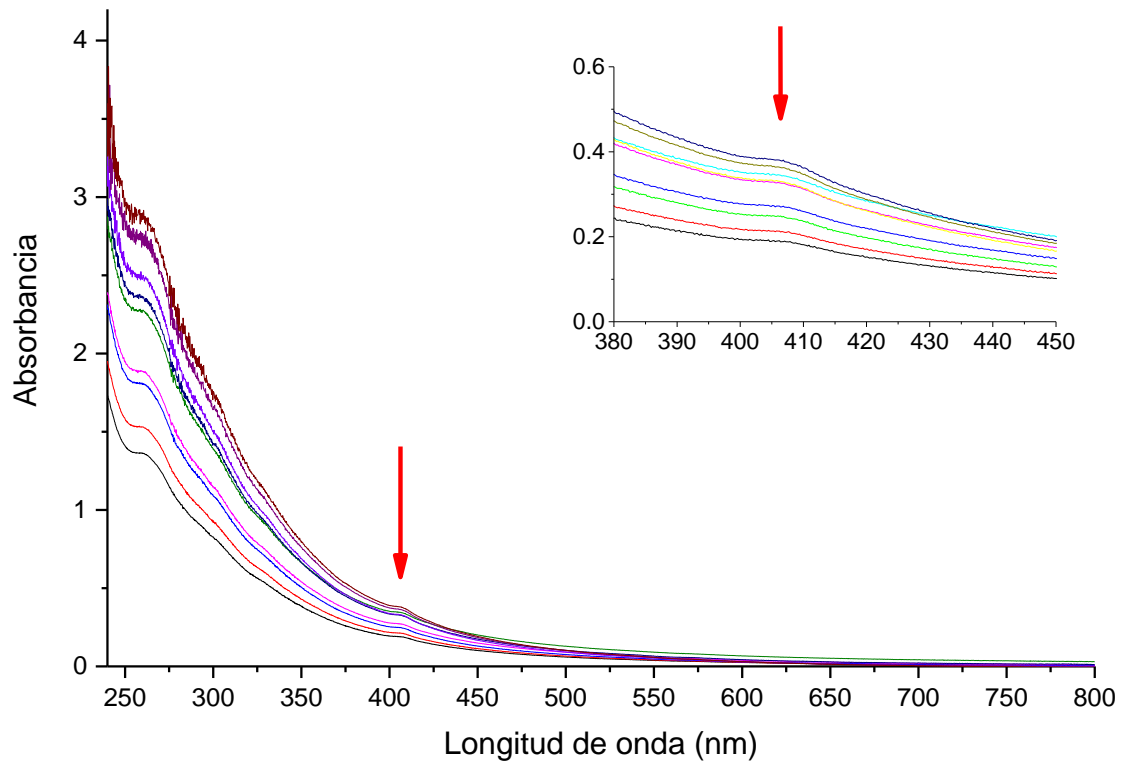


Figura 11. Espectro UV-VIS crudo Palangana.

Posteriormente, se analizó una muestra de asfaltenos del crudo para confirmar si en ella se indicaba de igual forma la presencia de petroporfirinas. El resultado fue favorable ya que en la figura 12 se aprecia de igual manera una ligera curvatura entre los 400 y 440 nm.

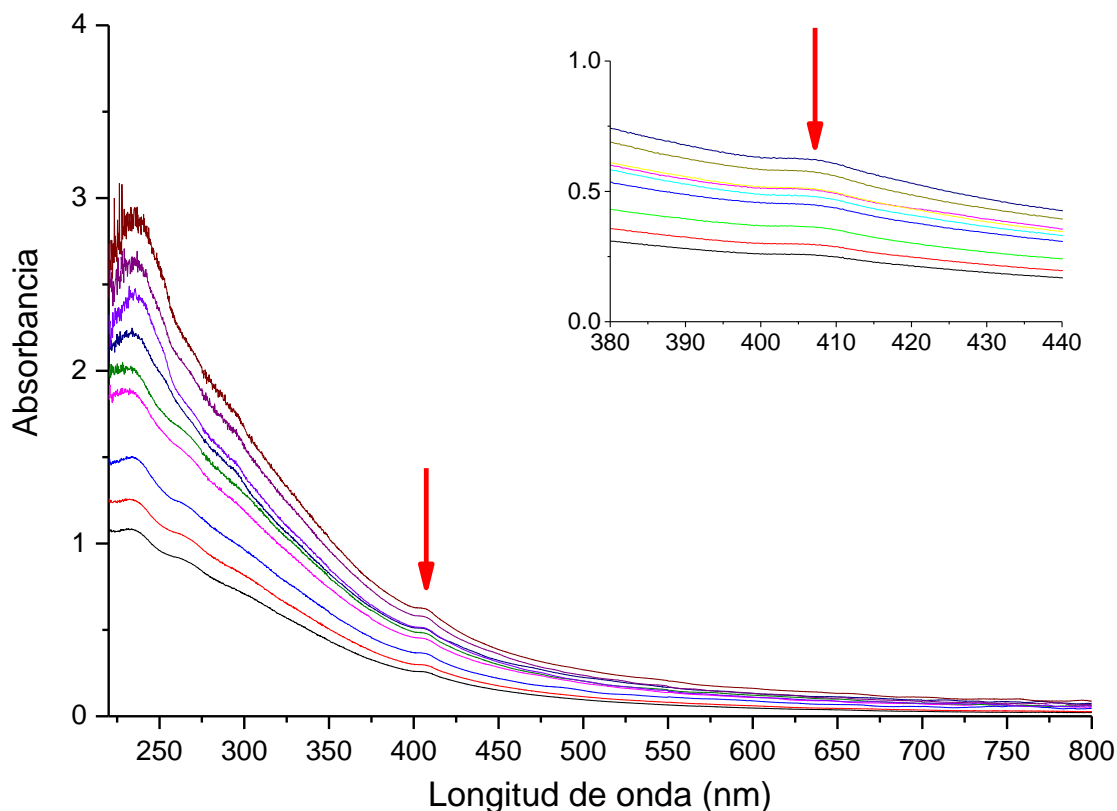


Figura 12. Espectro UV-VIS asfaltenos del crudo Palangana.

4.5 Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Como resultado de la espectroscopía infrarroja se obtuvo el espectro de la figura 13. La señal con un número de onda más alto (2922 cm^{-1}) pertenece a un estiramiento de enlace asimétrico, esta requiere una cantidad de energía significativamente alta en comparación con los enlaces simétricos que se muestran contiguos (2852 cm^{-1}) [71]. En estas regiones es probable encontrar ácidos carboxílicos y alcanos. A los 1603 cm^{-1} es posible encontrar dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ que indican la presencia de aromáticos e insaturación en los asfaltenos. En el rango menor a los 1452 cm^{-1} , se encuentran las vibraciones de los grupos funcionales sulfonilos y carbonilos. Por último, alrededor de los 1037 cm^{-1} , se atribuye la presencia de éteres, grupos $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ en los fenoles y probablemente alcoholes .

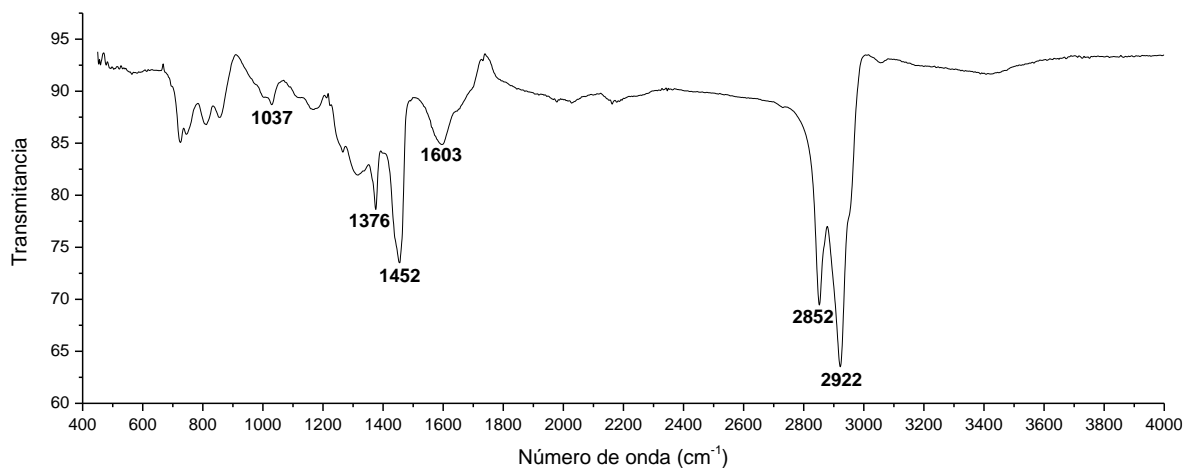


Figura 13. Espectro FTIR de los Asfaltenos.

Las porfirinas que se encuentran conformadas por heterociclos de N-H son posibles de identificar a los 3300 cm^{-1} [72] debido a que no se identifica esta presencia en el espectro de la figura 13 se puede concluir que han sido reemplazadas por metales dando origen a las metaloporfirinas que sustentan la presencia de metales pesados en la muestra de asfaltenos.

4.6 Caracterización de los asfaltenos del crudo de estudio

4.6.1 Obtención de los asfaltenos por fraccionamiento con disolventes

Tras realizar la propuesta de fraccionamiento del asfalteno se obtuvo como resultado que, en la primera extracción, utilizando pentano, se recuperó la mayor cantidad existente de asfalteno encontrando para las extracciones con hexano y n-heptano únicamente el cambio de coloración del papel filtro.

4.6.2 Análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) del fraccionamiento del crudo

Con los asfaltenos obtenidos se procedió a realizar un análisis por medio de espectroscopía ultravioleta visible. De la recuperación con pentano se logró realizar una

solución patrón a 1000 ppm y diluciones de 20 a 100 ppm en intervalos de 10 en 10. En la figura 14 se confirma la presencia de la banda Soret entre 400 y 410 nm.

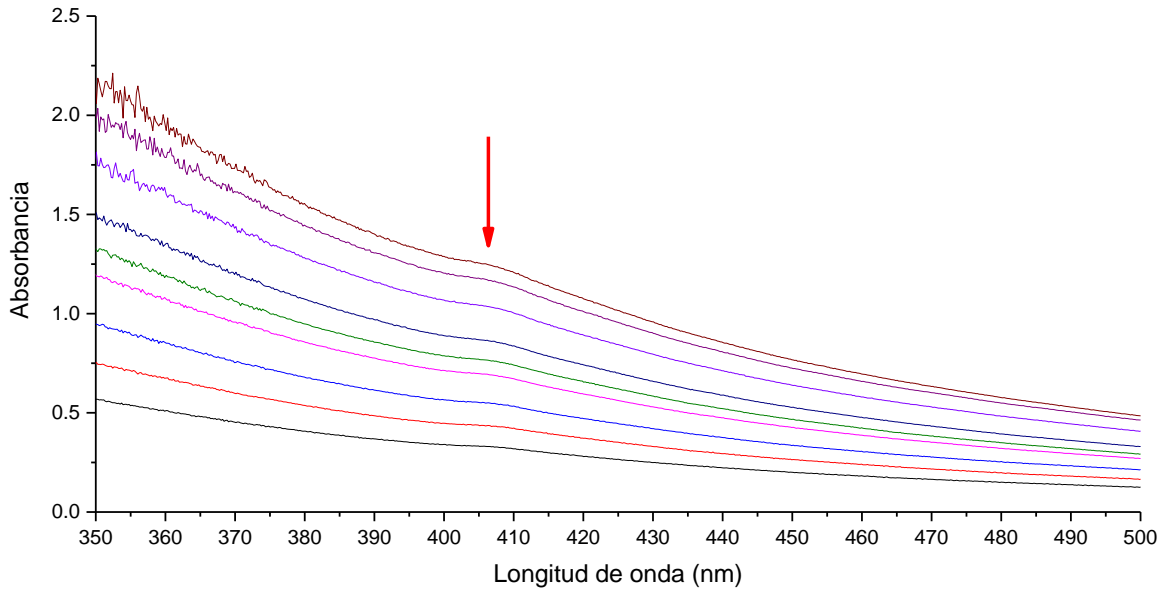


Figura 14. Análisis UV-VIS asfaltenos del crudo Palangana extracción con pentano.

Para la recuperación con hexano y n-heptano, únicamente se logró desprender un poco de muestra del papel filtro con ayuda de ciclohexano y se obtuvieron los resultados en las figuras siguientes mostrando dos señales, una en mayor concentración que la otra y confirmando la presencia de la banda Soret alrededor de los 410 nm aproximadamente. En la figura 15 se aprecia el resultado para la extracción con hexano y en la figura 16 se muestra el resultado para la extracción con n-heptano.

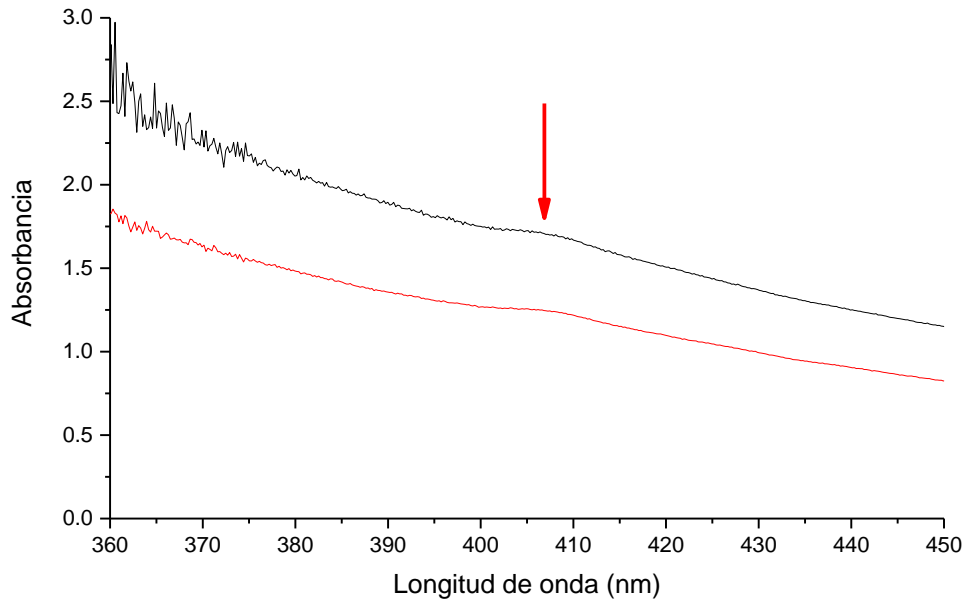


Figura 15. Análisis UV-VIS asfaltenos del crudo Palangana extracción con hexano.

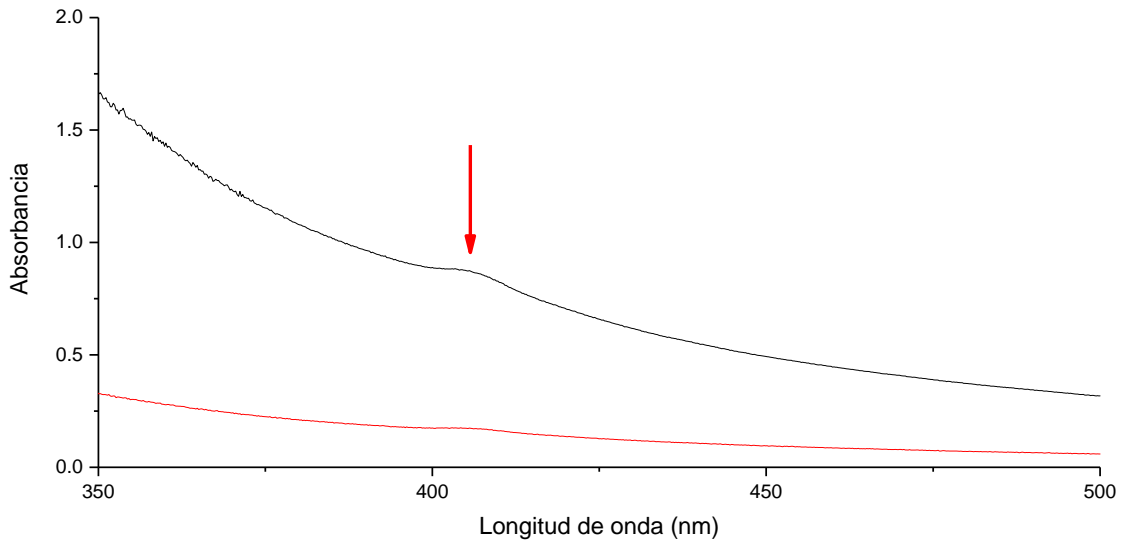


Figura 16. Análisis UV-VIS asfaltenos del crudo Palangana extracción con n-heptano.

Tras revisar estos resultados, se propuso realizar la extracción en orden descendente, es decir, hacer pasar la muestra de crudo por n-heptano>hexano>pentano. La respuesta en las

extracciones mostró una mayor cantidad en la recuperación de asfaltenos obtenida por cada uno de los 3 solventes. Los resultados fueron similares a los ya obtenidos debido a que se continuaba confirmando la presencia de la banda Soret alrededor de los 400-420nm.

Las muestras fraccionadas fueron de provecho para ser estudiadas por SEM-EDX y TEM a fin de conocer la presencia exacta de los metales presentes y poder continuar con la parte final que consiste en estudiar el electrodepósito.

4.6.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para este análisis se utilizaron los asfaltenos recolectados con ayuda de n-heptano, tanto los asfaltenos obtenidos del crudo Palangana cómo una pequeña muestra de asfaltenos del crudo Aragón que se encontraba impregnada en papel filtro. En la figura 17 se muestran las microfotografías obtenidas respectivamente.

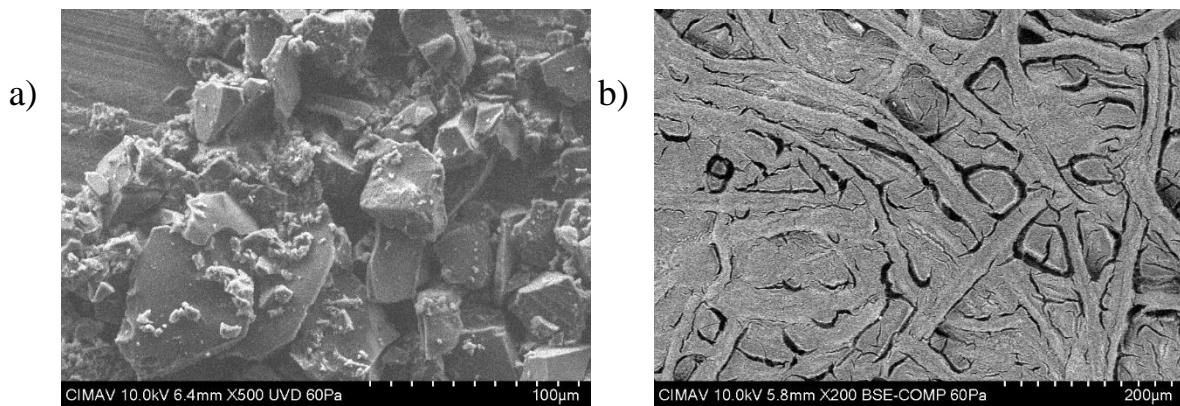


Figura 17. a) Microfotografía del crudo Palangana. b) Microfotografía del crudo Aragón.

En estas imágenes es posible observar la estructura física que presentan las láminas de asfaltenos. La estructura del crudo Palangana es más sólida a comparación de la que se muestra para el crudo Aragón debido a que en esa muestra que se analizó, el crudo Palangana se encontraba en estado sólido, es decir, en forma de polvo.

El crudo Palangana, al contener mayor cantidad de asfaltenos que el crudo Aragón, su extracción se vio favorecida al momento de desprender los asfaltenos del papel filtro, es por ello que se pudo analizar en su estado puro. Por otro lado, con el crudo Aragón, no fue posible dicho desprendimiento debido a que los asfaltenos permanecieron impregnados en el papel filtro. Es por ello por lo que en la figura 17b la muestra de crudo Aragón se aprecia más plana mostrando el reflejo del papel filtro con los asfaltenos en él.

Se realizó también un análisis elemental semicuantitativo de los elementos que conforman los asfaltenos con el objetivo de identificar los metales presentes dentro de la muestra. Primeramente, se analizaron las muestras de asfaltenos obtenidas del crudo Palangana y Aragón. Los resultados de estas muestras se presentan en la figura 18 y en la figura 19 donde se observa el análisis elemental obtenido para el crudo Palangana.

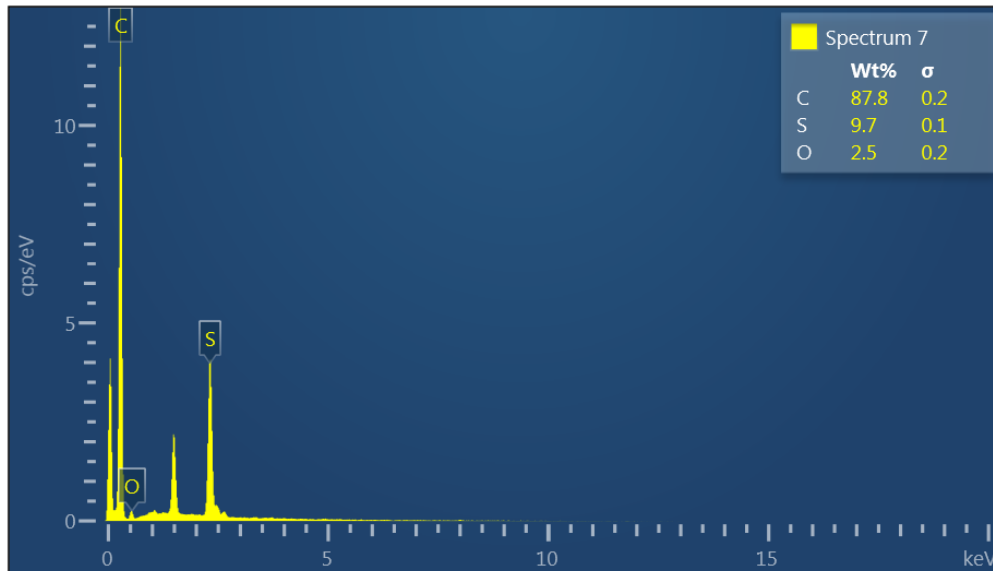


Figura 18. Análisis de contenido del crudo Palangana.

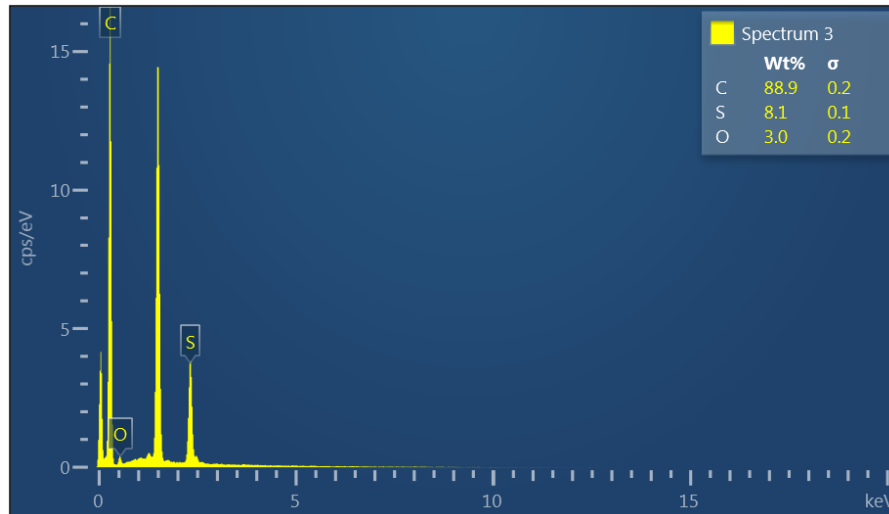


Figura 19. Análisis de contenido del crudo Palangana

De estos resultados, no es posible identificar la presencia de metales dentro de la muestra, sin embargo, se aprecian dos picos sin identificar. Se espera que en los resultados posteriores se logre evidenciar la presencia de metales dentro de los asfaltenos del crudo Palangana.

Por otro lado, en la figura 20 se observan los elementos que presentan los asfaltenos del crudo Aragón. En este resultado si es posible identificar presencia de metales como el Silicio, Aluminio y Sodio.

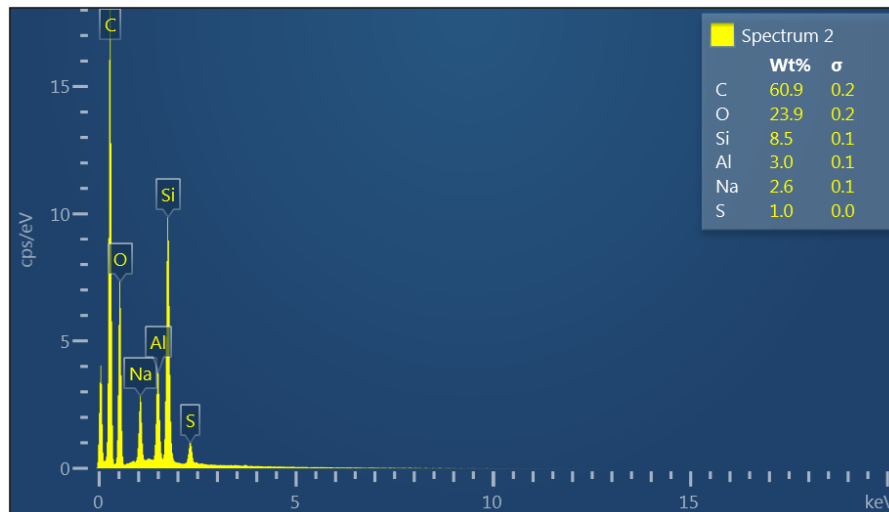


Figura 20. Análisis de contenido del crudo Aragón.

Si bien con el crudo Aragón se obtuvieron reportes de metales presentes, en el crudo Palangana se muestran señales que potencialmente pueden corresponder a metales. Como parte complementaria a la caracterización, se realizará a los asfaltenos una Microscopía electrónica de transmisión con dispersión de rayos X conocida como TEM-EDX.

4.6.4 Análisis Microscopía electrónica de transmisión con dispersión de rayos X (TEM-EDX)

Las muestras analizadas mediante esta técnica corresponden a los asfaltenos que fueron extraídos mediante el paso de los tres diferentes solventes (pentano, hexano y n-heptano).

Como primera muestra, se presentan los asfaltenos extraídos con pentano únicamente. En la figura 21 se aprecia la estructura correspondiente a esta muestra de asfaltenos que por TEM-EDX dará a conocer la estructura interna presentando los elementos presentes.

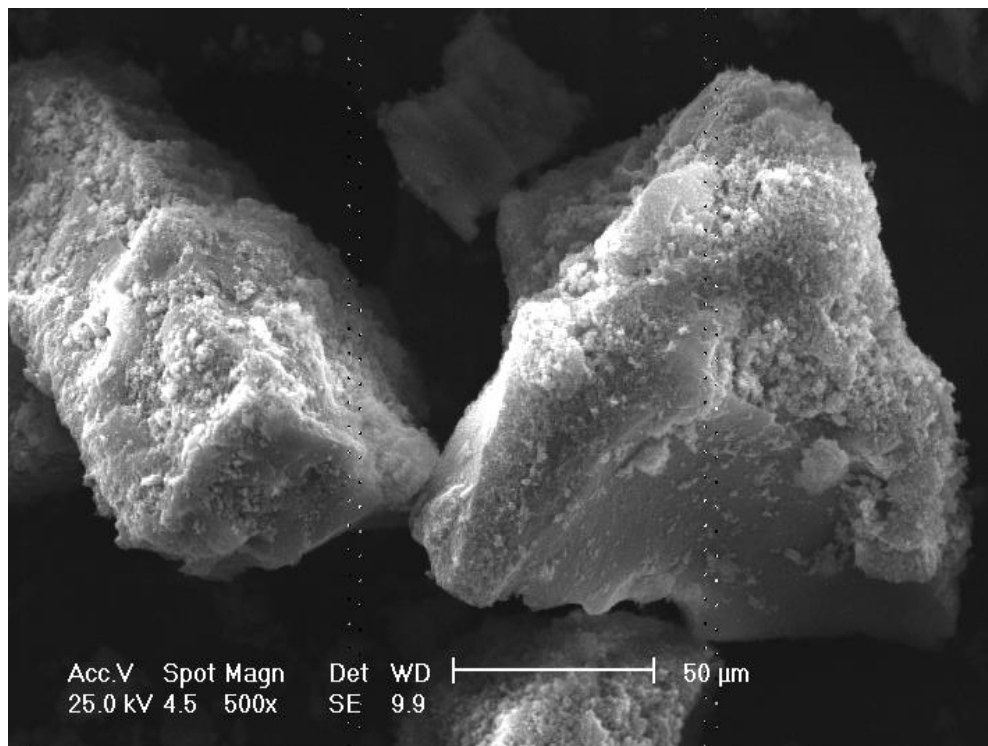


Figura 21. Espectro obtenido por TEM-EDX de asfaltenos extraídos por pentano.

Los resultados de la composición interna obtenidos para esta muestra se presentan en la figura 22. En ella se aprecia la gráfica que indica los elementos presentes. La finalidad de este estudio radicaba en conocer los elementos metálicos, cómo se puede apreciar, en la figura 22, el Vanadio es el más representativo de ellos, seguido por el Cobre.

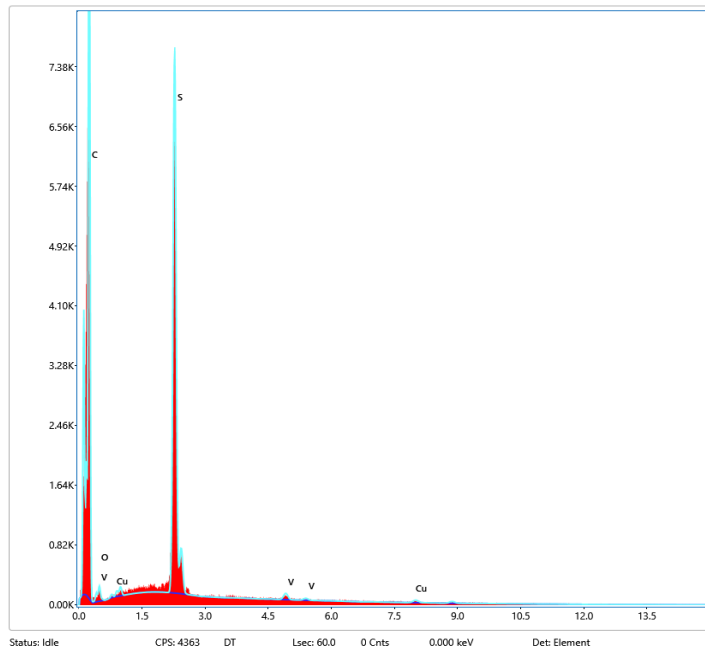


Figura 22. Gráfica de los elementos presentes en la muestra.

Además de estas evidencias obtenidas para esta muestra, se recopilieron datos desde otros ángulos confirmando los resultados previos. En la figura 23 se plasman otros dos espectros obtenidos por el TEM-EDX.

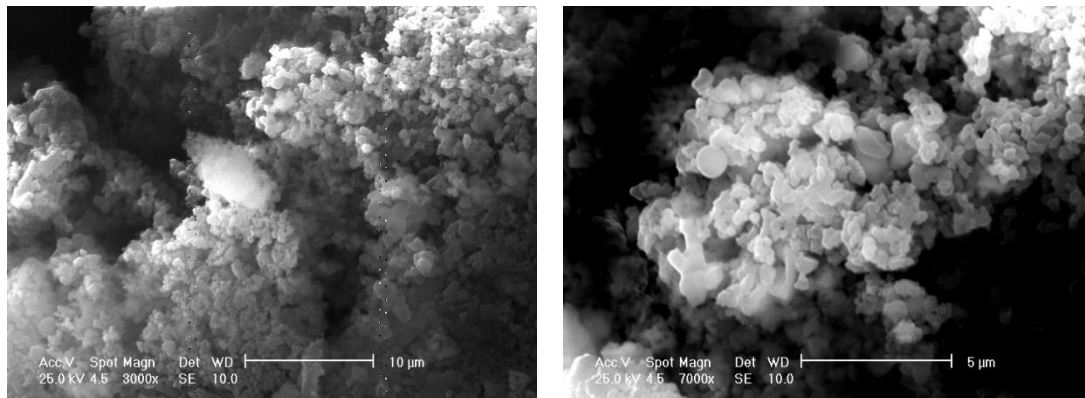


Figura 23. Espectro obtenido por TEM-EDX de asfaltenos extraídos por pentano.

De igual forma, en la figura 24, es posible observar las gráficas correspondientes a estos espectros dónde se confirma la presencia de Vanadio y Cobre como elementos metálicos predominantes.

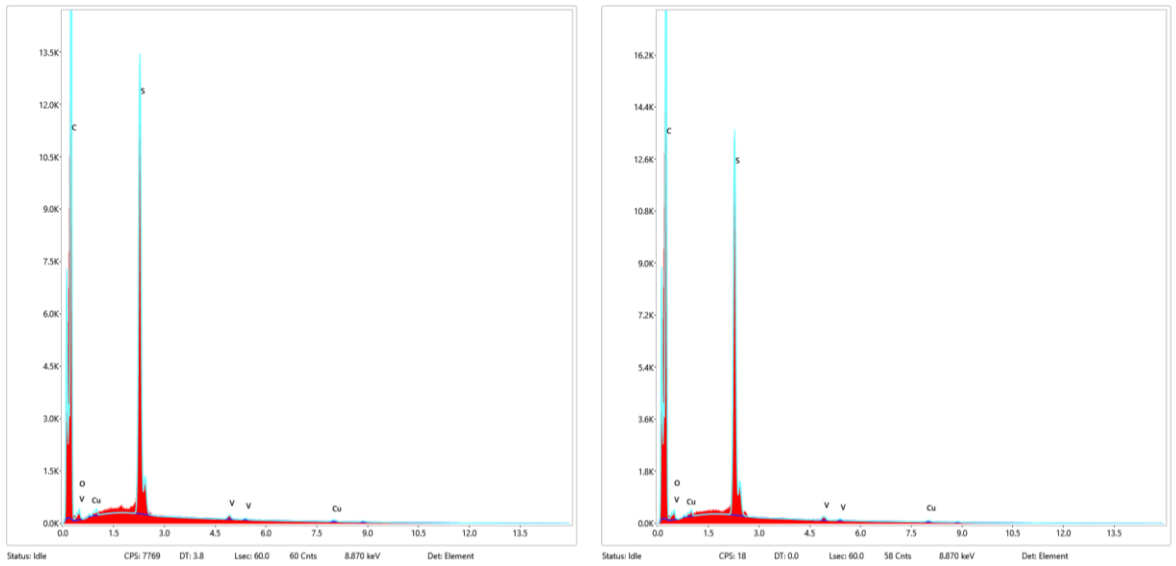


Figura 24. Gráficas de los elementos presentes en la muestra.

Posteriormente se procedieron a analizar las muestras de asfaltenos obtenidas mediante el contacto de tres solventes distintos cómo se mencionó anteriormente. Las muestras corresponden a la filtración del crudo diluido en n-heptano, hexano y pentano. Para los asfaltenos obtenidos con el paso de n-heptano y hexano, los resultados fueron similares. Las estructuras de las partículas obtenidas por la filtración de n-heptano y hexano se encuentran representadas en la figura 25.

En el inciso a se aprecia el espectro correspondiente a la partícula extraída por n-heptano, siendo una estructura más rígida y dispersa a comparación de la partícula obtenida por la extracción con solvente hexano mostrada en el inciso b. Para esta última, su estructura se muestra más asociada entre si a diferencia del inciso a.

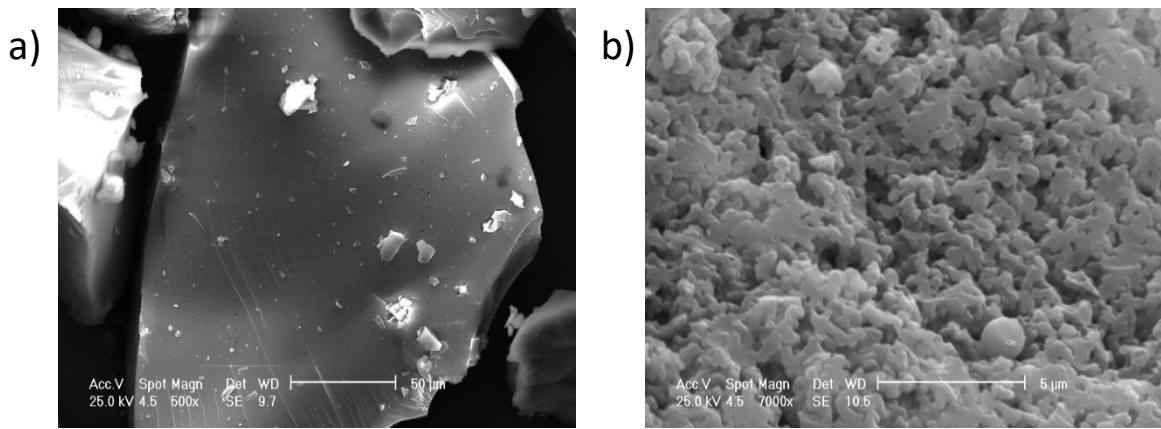


Figura 25. Espectro de los asfaltenos obtenidos por extracciones con: a) n-heptano, b) hexano.

A pesar de que las estructuras mostradas difieren entre sí, la composición química de ambas es muy similar. A diferencia de las figuras 22 y 24 de los asfaltenos que fueron extraídos con pentano únicamente, los resultados de estas dos muestras (extraídas con n-heptano y posteriormente con hexano) no muestran Cobre en su interior, solamente se aprecia la presencia de Vanadio. En la figura 26 se presentan las composiciones respectivas de cada muestra.

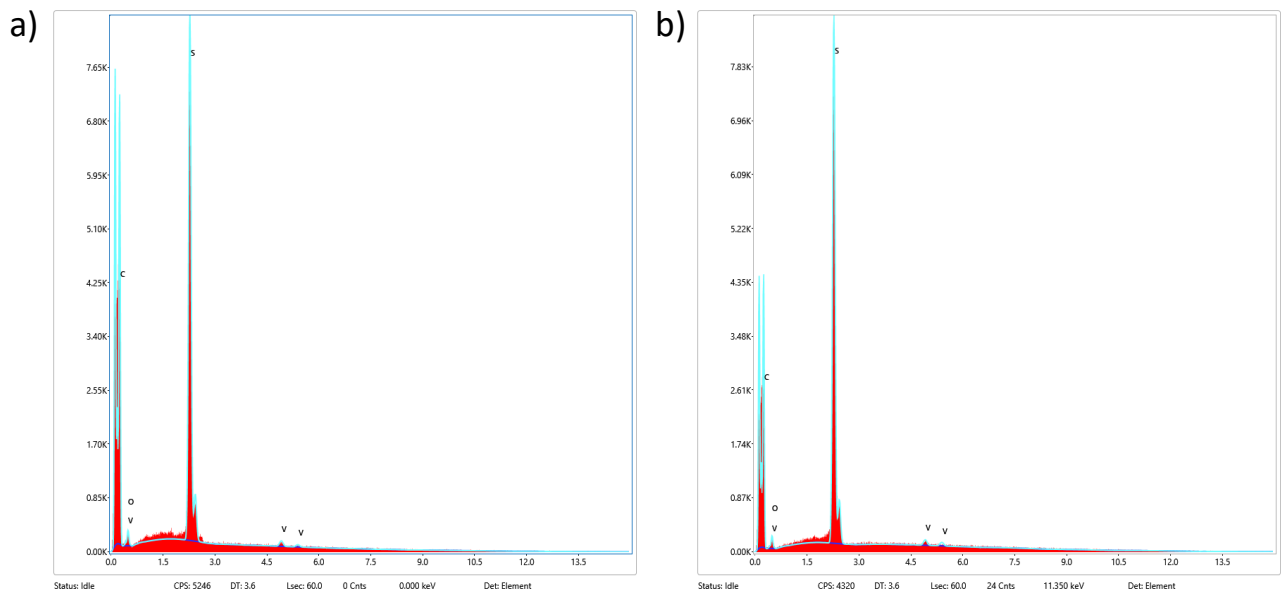


Figura 26. Gráficas de la composición de las muestras obtenidas por extracciones con: a) n-heptano, b) hexano.

Por último, para los resultados de los asfaltenos extraídos con pentano, después de haber realizado las filtraciones con n-heptano y hexano, se obtuvieron los siguientes resultados mostrando en la figura 27 el espectro obtenido de su estructura física. La estructura presentada se aprecia como una combinación de las mencionadas previamente, mostrando una asociación varias partículas más pequeñas y a su vez encontrándose de forma dispersa con otras aglomeraciones de ella.

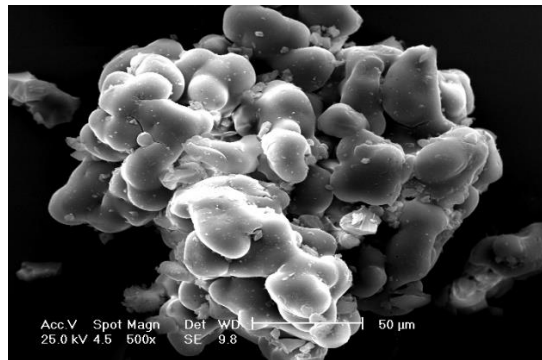


Figura 27. Espectro de los asfaltenos obtenidos por extracción de pentano.

En cuanto a los metales presentes en esta muestra, son similares a los encontrados previamente para la primera muestra de asfaltenos extraída únicamente con pentano. En la figura 28 se observa su composición dónde se encuentra predominante el Vanadio y ligeras cantidades de Cobre. Cabe mencionar que para las extracciones con n-heptano y hexano, no fue posible determinar la presencia de Cobre.

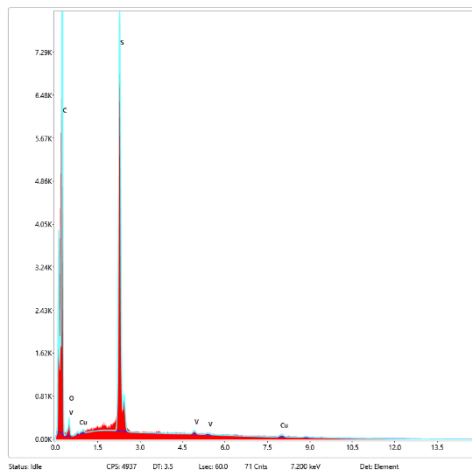


Figura 28. Gráfica de los elementos presentes de la extracción realizada con pentano.

4.6.5 Cuantificación de metales presentes

Al analizar las muestras de asfaltenos se encontraron, de forma detallada, los elementos químicos presentes en ellas. Partiendo de la microfotografía obtenida en la figura 29 se lograron reconocer los elementos que se muestran en la gráfica de la figura 30. De ella se puede observar que los elementos metálicos presentes como lo son el Sodio, Potasio, Calcio, Vanadio, Cromo, Hierro, Níquel y Cadmio.

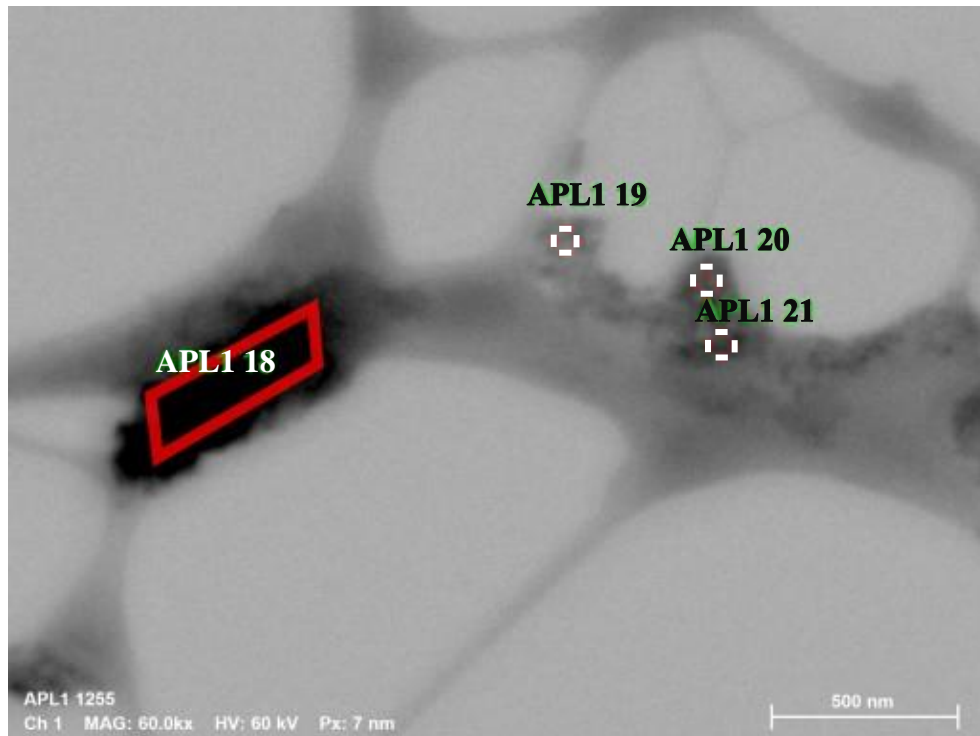


Figura 29. Microfotografía de Asfaltenos

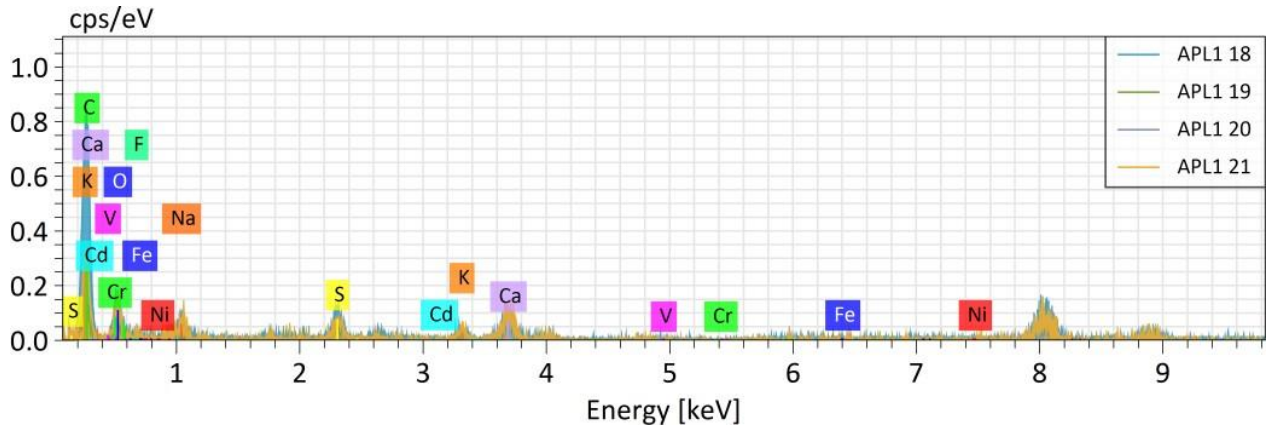


Figura 30. Gráfica del análisis composicional de la muestra.

Los resultados obtenidos muestran la presencia de 6 metales distintos. Estos metales forman parte de los elementos más encontrados a nivel traza dentro de las muestras de crudo [73] [74]. En la tabla 5 se observa el porcentaje de concentración atómica de cada elemento presente.

Tabla 5. Composición elemental de la muestra de asfaltenos analizada.

Espectro	C	O	F	Na	S	K	Ca	V	Cr	Fe	Ni	Cd	Total
APL1 18	70.45	29.14			0.13	0.05	0.17	0.05	0	0	0	0	99.99
APL1 19	55.86	43.18			0.29	0.09	0.57	0	0	0.01	0	0	100
APL1 20	49.82	44.12	2.54	0.74	1.1	0.41	1.27						100
APL1 21	58.12	38.44		1.11	0.69	0.33	1.31						100
Promedio	58.563	38.72	2.54	0.925	0.5525	0.22	0.83	0.025	0	0.005	0	0	

Comparando los porcentajes de los elementos metálicos con los porcentajes del contenido de Carbón y Oxígeno son mínimos sin embargo se obtiene la evidencia de la presencia de Vanadio, elemento al cuál se le atribuyen los problemas de deposición dentro de las tuberías en los procesos de transportación y refinación [75].

4.7 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó tomando en cuenta la presencia de los dos metales que conllevan una mayor afectación a los procesos de refinación encontrados en los estudios de TEM-EDX correspondientes a Vanadio y Cobre. Se tomó Pentaóxido de divanadio (V_2O_5) y Cloruro de Cobre ($CuCl$) para realizar el mapeo de estos elementos bajo un potencial aplicado y conocer las curvas características de ambos por separado en un inicio y posteriormente juntos. Esto a fin de poder conocer su comportamiento para que al aplicar estas condiciones encontradas a una celda con muestra de asfaltenos, comparar entre si los resultados y obtener la respuesta a la deposición de los metales presentes en el asfalteno.

4.7.1 Voltamperometría cíclica del Vanadio (V)

De acuerdo a la metodología, se añadió una cantidad aleatoria de V_2O_5 a la celda electroquímica que incluía cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIm] Cl) como electrolito y los electrodos mencionados previamente. En la figura 31 se observa la gráfica obtenida por el galvanostato, la curva negra corresponde a la respuesta del electrolito mientras que la roja corresponde a la señal emitida con Vanadio.

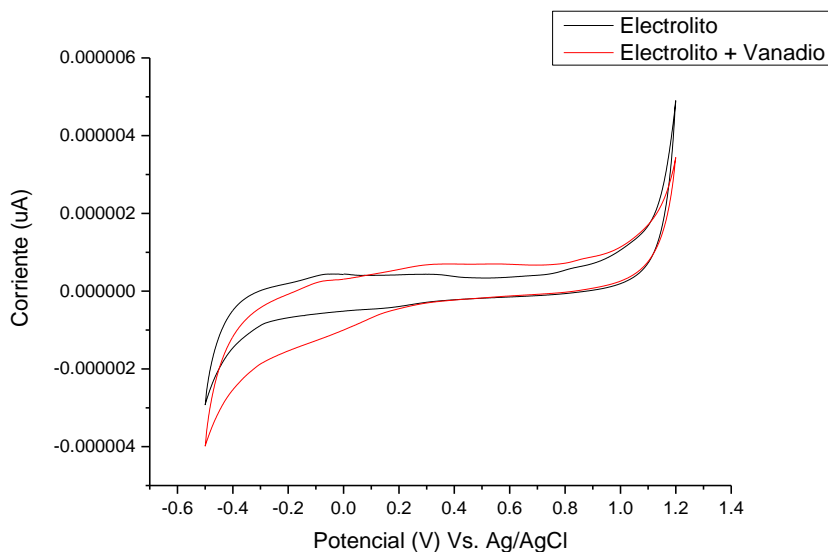


Figura 31. Voltamperograma cíclico de la señal de Vanadio Vs. Electrolito.

En la gráfica se observa una reducción del Vanadio a los $-0.2V$ aproximadamente y una oxidación alrededor de los $0.5V$. Confirmando con los autores Li y col. el potencial de reducción [76] y observando una semejanza en el potencial de oxidación encontrado con los autores Ding y col. [77]. Para este estudio se realizaron 5 ciclos con una corriente de $10 \mu A$ a una velocidad de barrido de 50 mV/s . Se observa que la respuesta del Vanadio bajo un potencial constante produce un cambio a la celda de estudio, encontrando que las condiciones seleccionadas (electrolito y electrodo) dan origen esta respuesta. Tras obtener estos resultados, se procedió por analizar nuevamente el Vanadio cuantificando las cantidades de este metal presente en la celda.

Se propuso iniciar con concentraciones de 100 ppm sin embargo no se apreciaba ningún cambio tras aplicar la corriente, fue entonces cuando se decidió por comenzar a saturar la

celda hasta llegar a las 1000 ppm de Vanadio dónde se logró observar el primer cambio que se refleja en la figura 32.

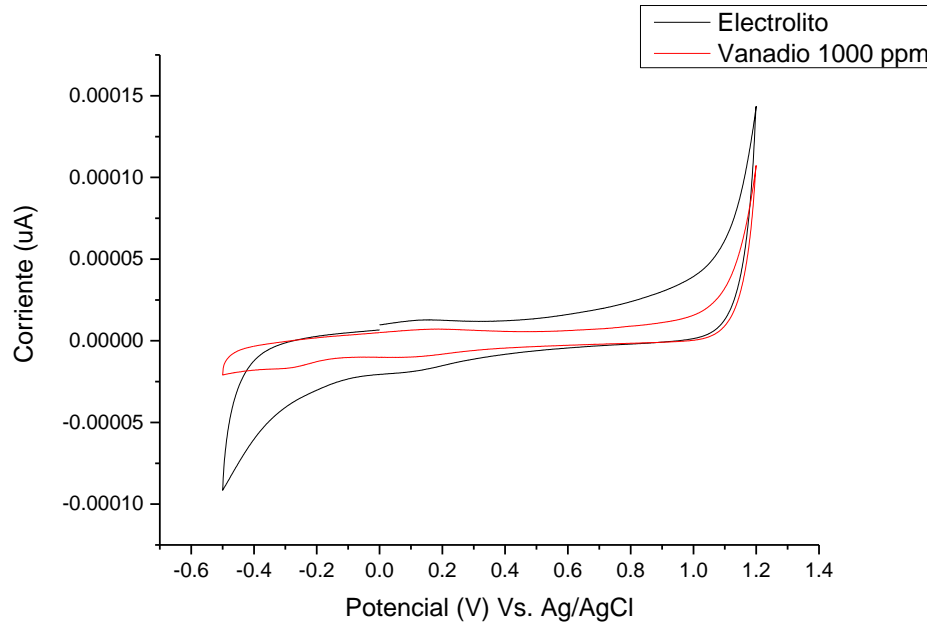


Figura 32. Voltamperograma cíclico de la señal de Electrolyte Vs. Vanadio a 1000 ppm.

Una vez encontrada esta señal, la celda se continuó saturando en incrementos de 1000 ppm para lograr observar el cambio de respuesta a distintas concentraciones con las condiciones de trabajo ya establecidas.

En la figura 33 se muestran las gráficas obtenidas por el Vanadio de 1000 a 5000 ppm. En el voltamperograma se pueden distinguir los cambios de las señales a distintas concentraciones y mismo potencial aplicado encontrando que las señales por encima de los 0.8 V pueden ser despreciadas debido a que los fenómenos de oxidación y reducción ocurren por debajo de los 0.6V.

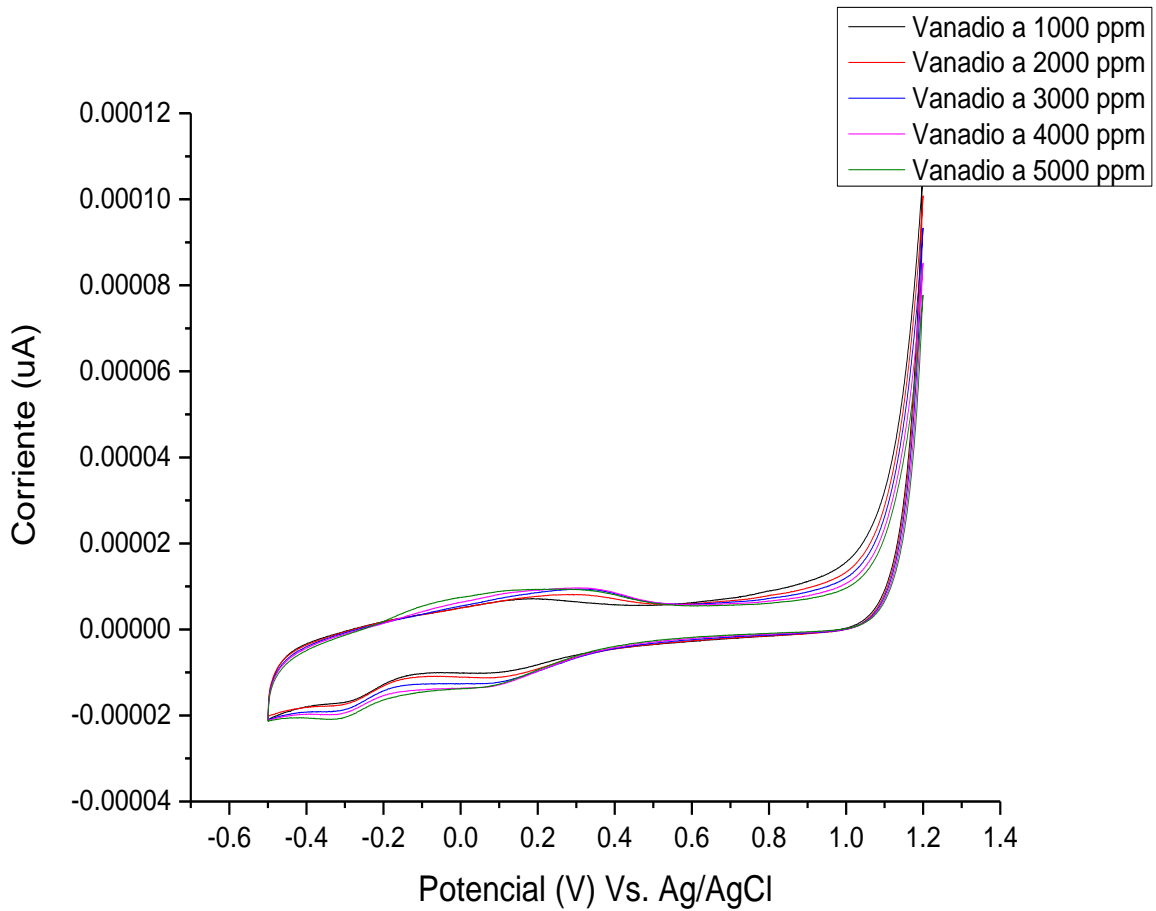


Figura 33. Voltamperograma cíclico de la señal de Vanadio de 1000 a 5000 ppm.

Otro de los factores que se estudió en la celda con Vanadio fue la velocidad de barrido con el fin de analizar si el efecto de la velocidad produciría un cambio en el comportamiento Redox del elemento presente en la celda. Se analizaron las velocidades de 20, 30, 40, 50, 100 y 150 mV/s.

Los resultados obtenidos mostraron que las señales seguían el mismo comportamiento entre sí, sin embargo, las señales reportadas con 50 y 100 mV/s fueron las seleccionadas como referencia para los estudios posteriores en donde intervenga el Vanadio debido que se presentaban como señales más definidas a comparación de las otras encontradas. En la figura 34 se muestran las señales encontradas con 40, 50 y 100 mV/s. La señal de 150 mV/s no fue

tomada en cuenta para futuros análisis ya que entre más rápida sea la velocidad de barrido, menor será el contacto entre el metal y el electrodo.

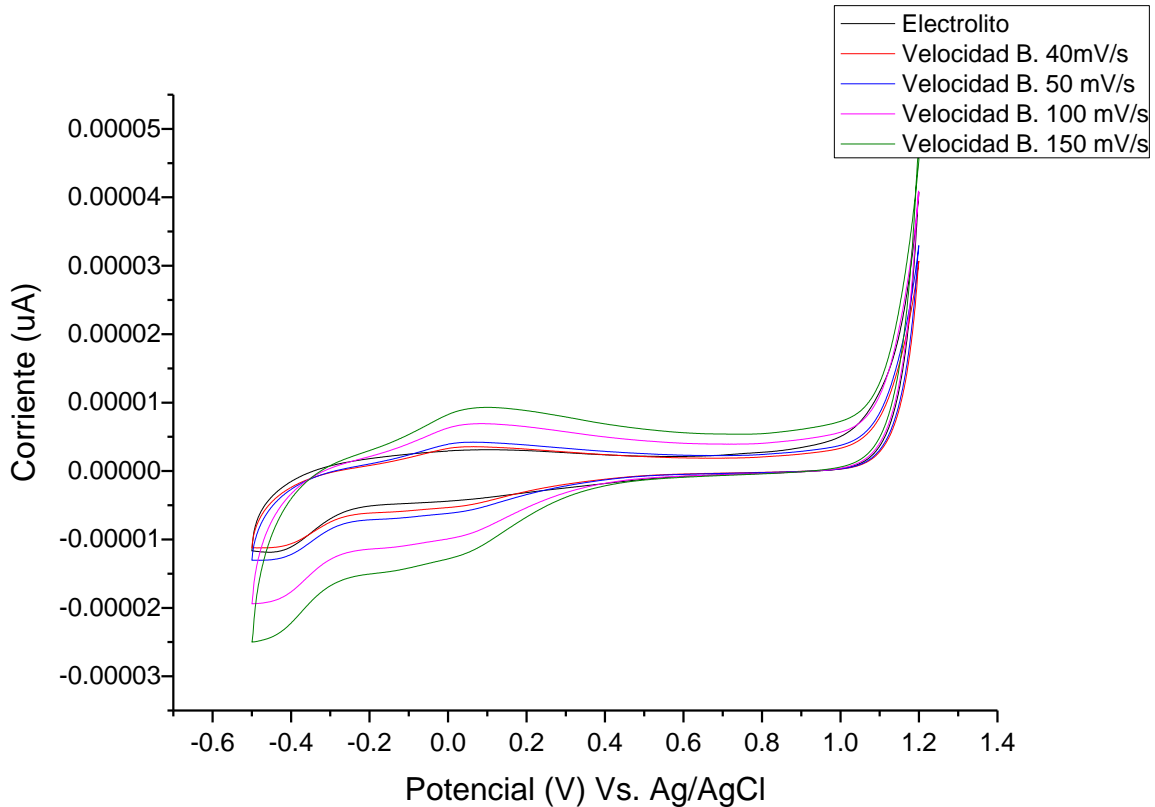


Figura 34. Voltamperograma del comportamiento del Vanadio a distintas velocidades de barrido.

Tras establecer las primeras características del comportamiento del Vanadio a los procesos de oxidación y reducción, se procedió por continuar con el estudio del Cobre.

4.7.2 Voltamperometría cíclica del Cobre (Cu)

Para iniciar con el Cobre, se tomó como referencia la cantidad de Vanadio utilizada y se optó por preparar la celda con una cantidad de 1000 ppm de Cloruro de Cobre (CuCl) a fin de reconocer la señal que éste emitiría. Se basó en esto, debido a la experiencia previa con el Vanadio en el cual se requirió de concentrar la celda con 1000 ppm para lograr observar el cambio en las señales. Utilizando una velocidad de barrido de 100 mV/s, una corriente de

100 μA y estudiando 5 ciclos, se obtuvo en la figura 35 la respuesta a este estímulo de la celda con Cu a 1000 ppm.

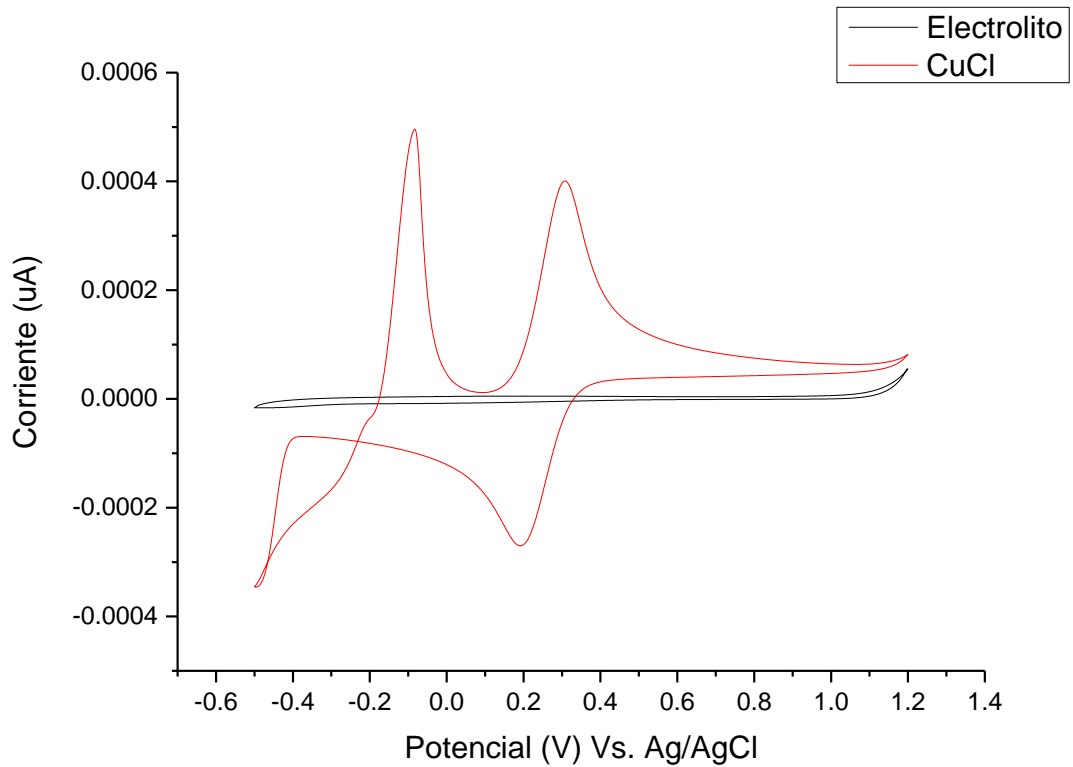


Figura 35. Voltamperograma de 1000 ppm de CuCl.

Con esta respuesta fue posible determinar la afinidad del Cu, deduciendo que no se requiere de una solución tan concentrada para lograr un proceso Redox bajo estas condiciones. Para realizar la confirmación de esta deducción, se procedió por preparar una celda con cantidades aleatorias de CuCl (de menor a mayor) en dónde el máximo permitido de concentración sería de 1000 ppm. Realizando el estudio en las mismas condiciones previas, se obtuvo como respuesta el voltamperograma de la figura 36 en dónde es posible observar a simple vista que las concentraciones menores a las 1000 ppm ya muestran cambios en contraste con la señal de electrolito pura.

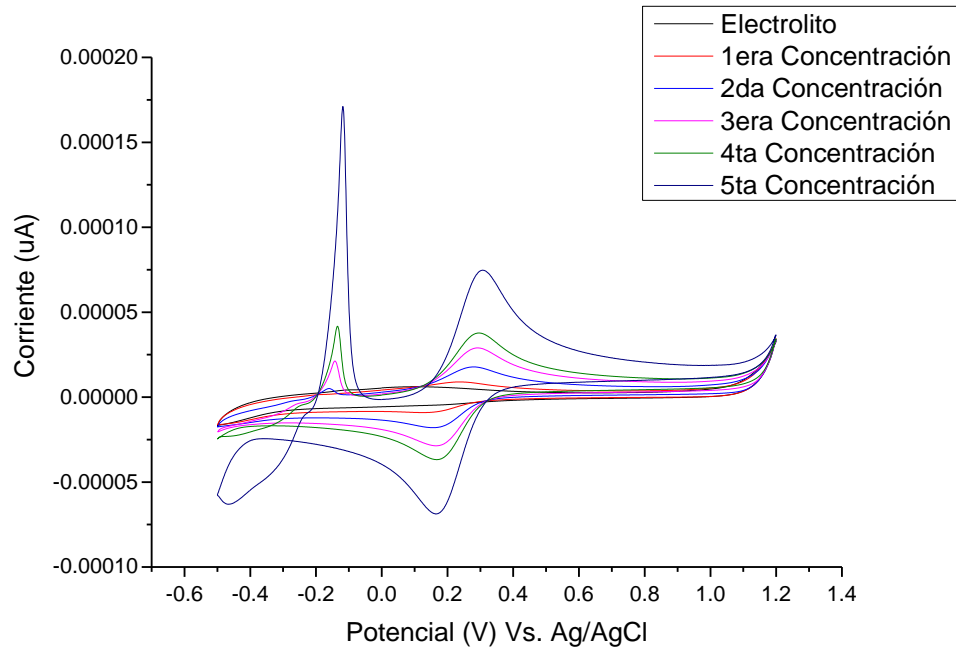


Figura 36. Voltamperograma cíclico de la señal de Cu hasta 1000 ppm.

Derivado a esta respuesta obtenida, se aprovecharon los datos recopilados y se graficó solamente la segunda concentración a fin de observar a mayor detalle el comportamiento del Cobre. Mostrando en la figura 37 la respuesta del voltamperograma.

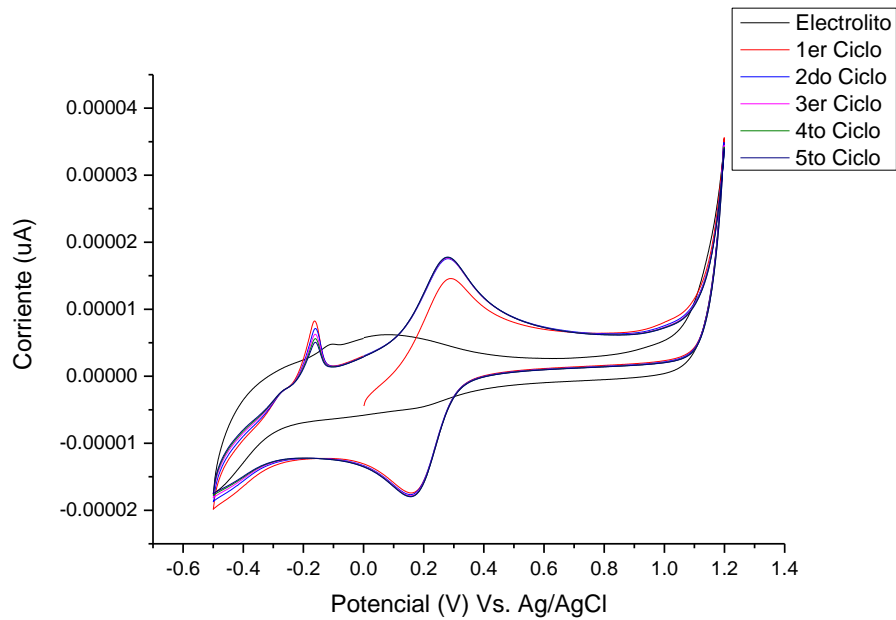


Figura 37. Voltamperograma de la segunda concentración de Cu.

De esta señal se determinó que al igual que el Vanadio, los procesos de oxidación y reducción ocurren por debajo de los 0.8 V y por arriba de los -0.3 V.

Como paso siguiente, se procedió a cuantificar el Cobre en 5 charolas con 200 ppm cada una de ellas. La celda fue preparada con electrolito y se fue saturando de 200 en 200 ppm de CuCl hasta llegar a 1000 ppm. Se utilizó una velocidad de barrido de 100 mV/s y una corriente de 100 uA. Para este punto, se delimitó el intervalo de estudio tomando como base todas las respuestas previas (tanto las de Vanadio como las de Cobre) determinando los voltajes de -0.3 a 0.8. En la figura 38 se observa la respuesta del comportamiento del CuCl bajo estas condiciones.

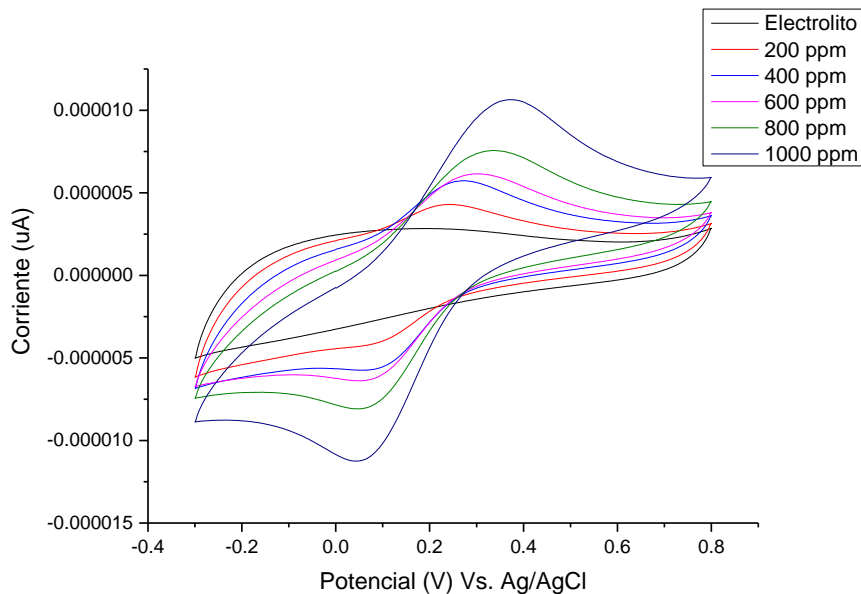


Figura 38. Voltamperograma base del Cobre a distintas concentraciones.

Siendo este último el voltamperograma de referencia para las señales de Cobre por encontrar. Teniendo como pico catódico alrededor de los 0.1 V de acuerdo con Wu y col. [78] y el pico anódico alrededor de los 0.4V obteniendo resultados similares con Shakeela y col. [79] en cuanto al proceso cuasi reversible con la diferencia de que estos últimos autores utilizaron otro líquido iónico y aplicaron una temperatura mayor al proceso mientras que para este estudio se trabajó a temperatura ambiente.

Utilizando este intervalo de voltajes se optó por aplicarlos a la señal de Vanadio previamente encontrada a fin de establecer de igual forma una guía base a las señales de este elemento mostrando los resultados en la figura 39.

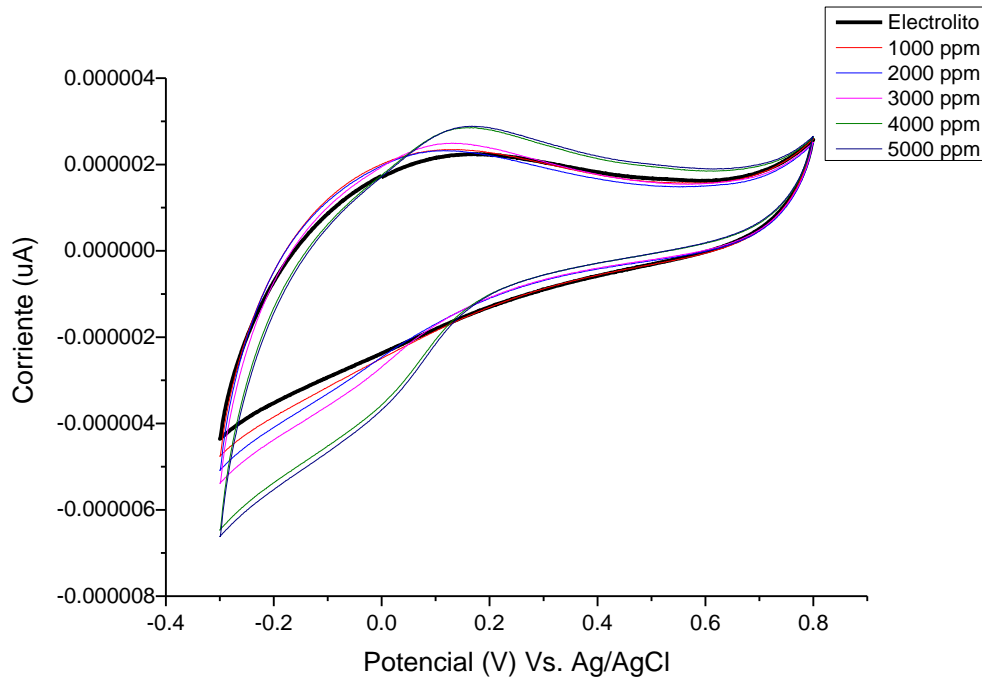


Figura 39. Voltamperograma base del Vanadio a distintas concentraciones.

4.7.3 Voltamperometría cíclica para Vanadio y Cobre

Como siguiente punto, en base a la tabla 3 del capítulo 3, se unieron los elementos de Vanadio y Cobre para ser estudiados. De esta manera se obtendrá una base del comportamiento de ambos elementos para finalmente compararla con el comportamiento de los asfaltenos. El análisis se realizó en el rango de -0.3 a 0.8 V con 100 mV/s como velocidad de barrido y 100 uA de intensidad de corriente. La figura 40 muestra la respuesta de las 5 muestras de la mezcla de Vanadio y Cobre.

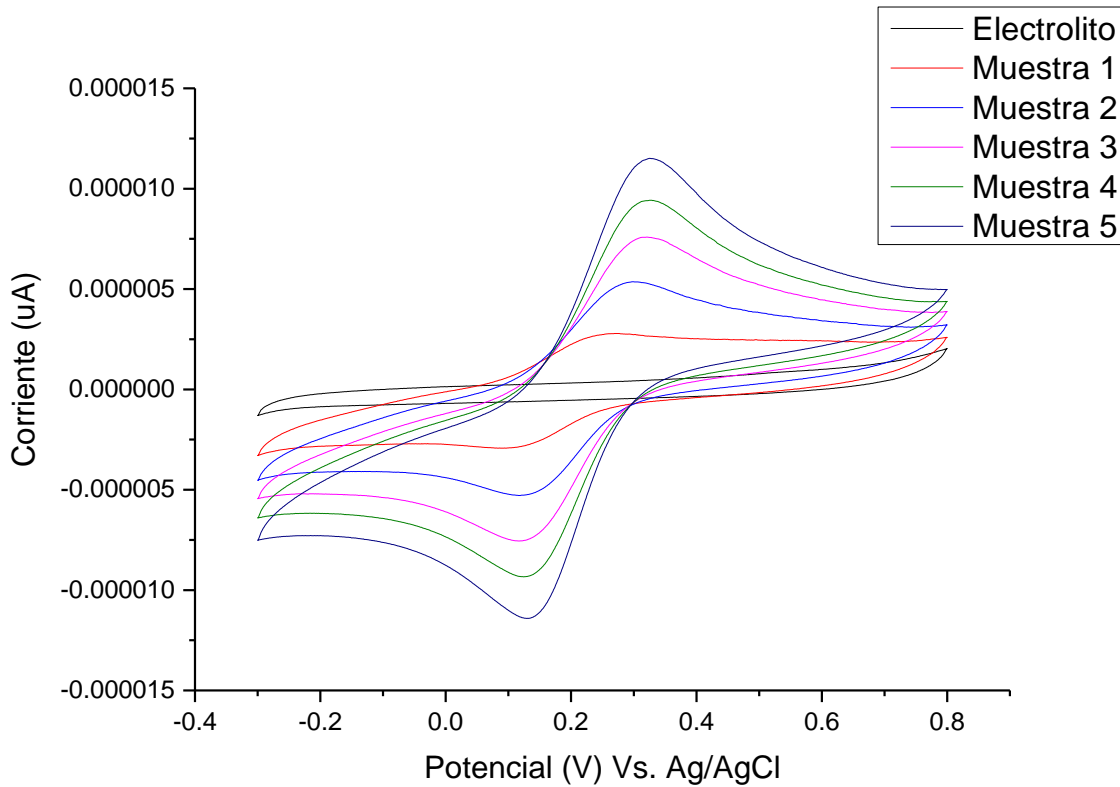


Figura 40. Voltamperograma cíclico de la celda con Vanadio y Cobre.

De estas señales se puede observar que la respuesta predominante es la correspondiente al Cobre. Comparando la figura 40 con la figura 38 muestra un alargamiento en las señales, esto debido a la presencia del Vanadio, sin embargo, como se estuvo revisando previamente, para que el Vanadio muestre alguna señal de comportamiento, se requiere que esté muy saturado. Por ello se deduce que la respuesta mostrada en la figura 40 se encuentra muy influenciada por la presencia del Cobre.

Esto que se menciona se puede observar en el siguiente voltamperograma mostrado en la figura 41, en donde se evidencian todas las señales anteriormente estudiadas. Se aprecia la señal base que corresponde al electrolito, las señales que contienen los elementos (Vanadio y Cobre) por separado y la señal que se origina de la mezcla de estos elementos.

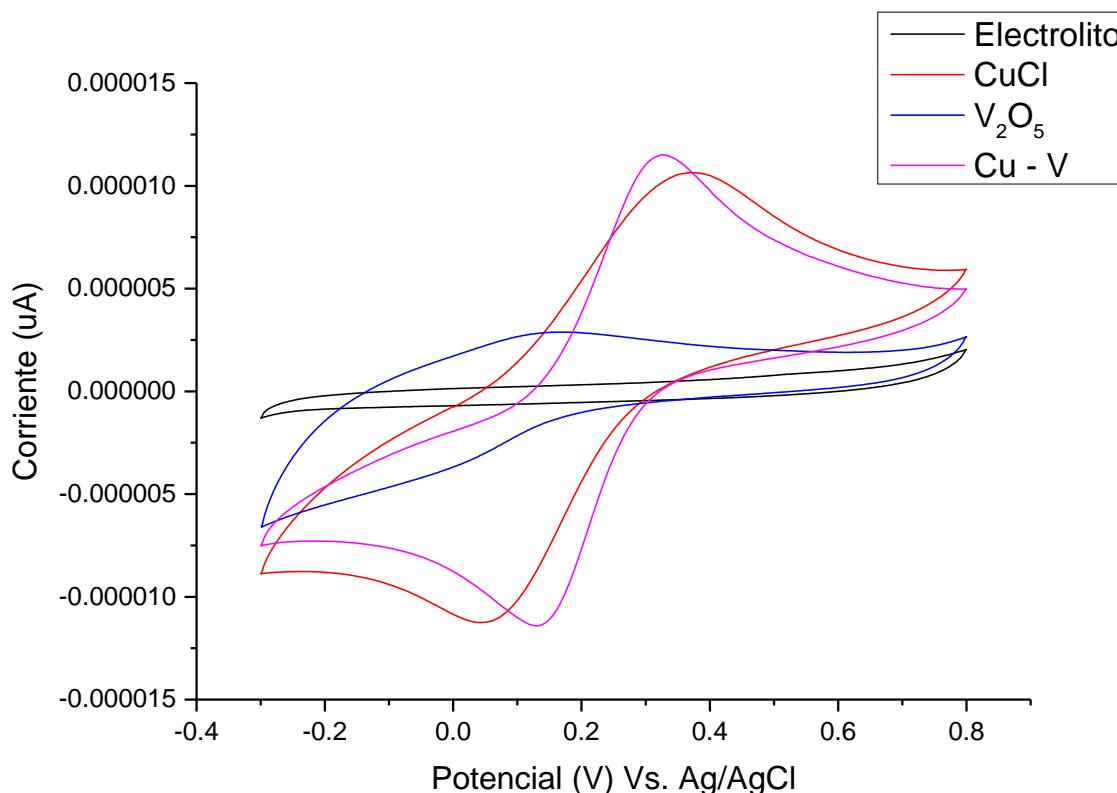


Figura 41. Voltamperograma cíclico de las señales de C, V y Cu-V.

Con ayuda del voltamperograma se aprecia que el pico catódico de la mezcla Cu-V se desplaza hacia el extremo derecho y su señal se visualiza más definida en comparación con la señal del CuCl debido a la presencia del V_2O_5 . Se espera que para los estudios con asfaltenos sea posible identificar por lo menos una ligera curvatura que fundamente su reducción u oxidación.

4.8 Electrorecuperación de los metales en los asfaltenos

Para iniciar se tomaron muestras aleatorias de asfaltenos las cuáles fueron añadidas a la celda con solución 1 molar del líquido iónico Cloruro de 1-etil-3-metilimidazoleo ([EMIm]Cl) como electrolito. Se establecieron las condiciones de trabajo con 100 mV/s como velocidad de barrido, 10 uA de corriente y un rango de -0.3 a 0.8 V. En la figura 42 se

muestran las señales obtenidas tras agregar dos concentraciones aleatorias, la segunda más alta que la primera.

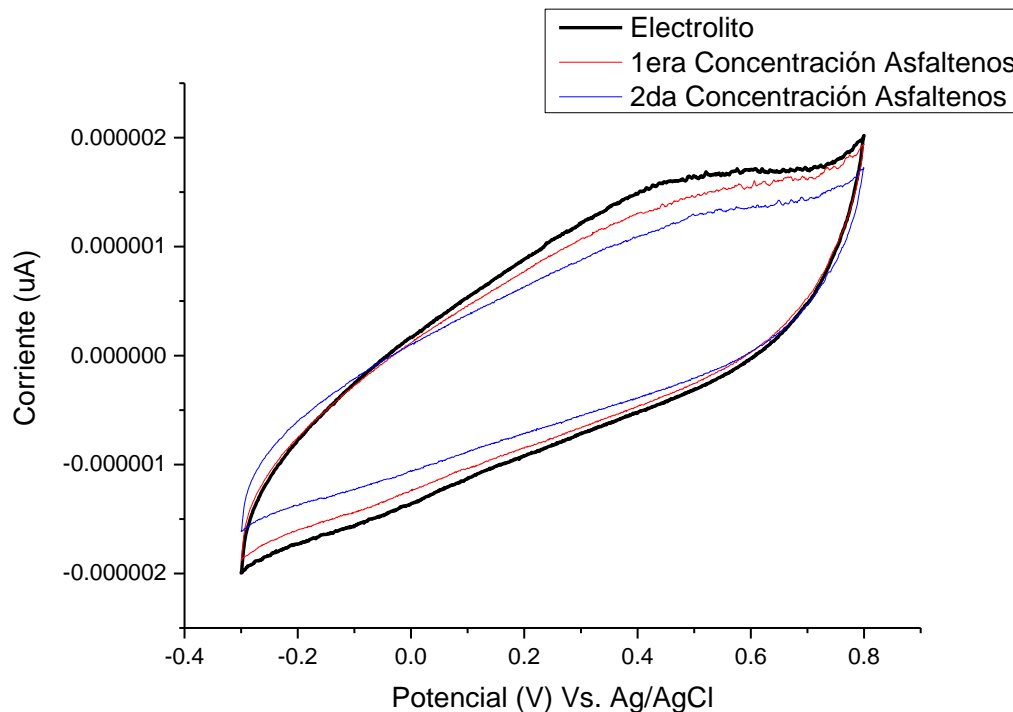


Figura 42. Voltamperograma cíclico de la respuesta de los asfaltenos.

En este estudio se aumentó la intensidad de corriente debido a que con 100 μA , como se estuvo trabajando, no mostraba buena respuesta ya que la señal que arrojaba el equipo era muy débil. Por ello se consideró aplicar una menor intensidad y con ello se obtuvo ese resultado. Por consiguiente, no se logra apreciar la señal que esperaba obtenerse como en la figura 38. De igual forma lo que se puede apreciar es un ligero ruido en la señal entre los 0.5 y 0.8 V.

Continuando con el estudio de los asfaltenos, se probó cómo electrolito la solución 0.1 molar del líquido iónico Cloruro de 1-etil-3-metilimidazoleo ([EMIm]Cl) que en un inicio se pretendía usar para todos los análisis. Esta solución se había tomado como referencia de literatura, sin embargo, al probarla inicialmente, no se veía reflejada como un buen conductor y por ello se utilizó la solución 1 molar. Se realizaron pruebas con el V_2O_5 para lograr

observar si estaba cumpliendo con las mismas características ya definidas y el resultado fue similar.

Prosiguiendo con la adición de los asfaltenos a este nuevo electrolito se encontró una respuesta más limpia mostrada en el voltamperograma cíclico de la figura 43 semejándose al comportamiento presentado en la figura 42.

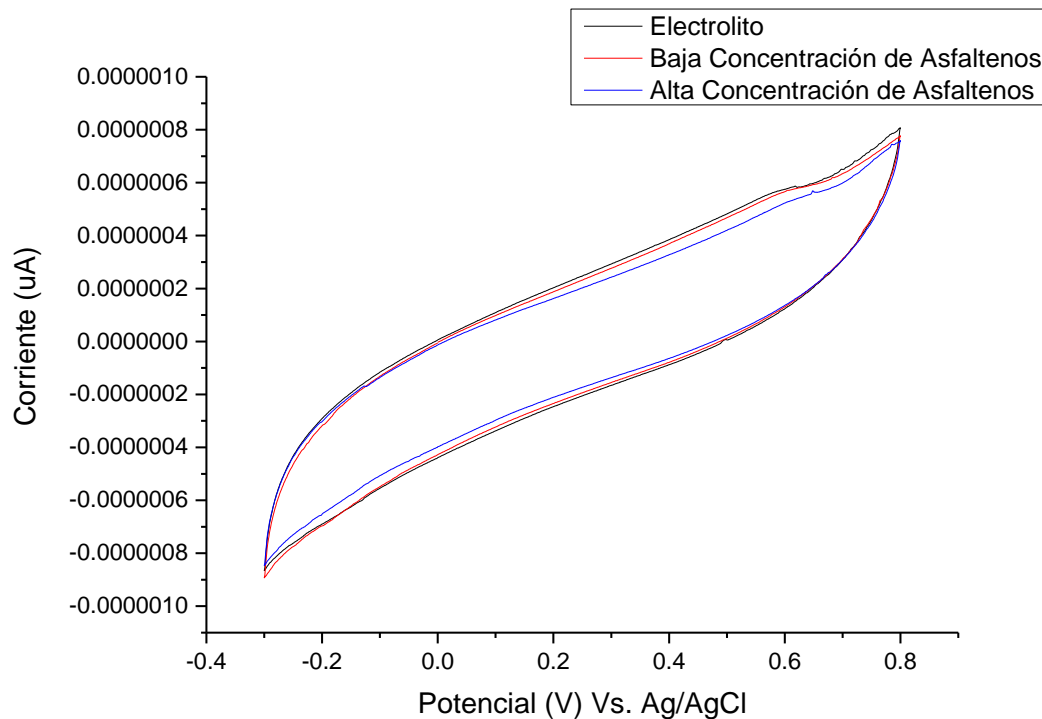


Figura 43. Voltamperograma cíclico de Asfaltenos en solución 0.1 mol. de electrolito.

De lo anterior se puede deducir que, tal como se estuvo observando previamente, la cantidad de Vanadio tendría que ser muy significativa para lograr observar el comportamiento de su señal y aunque para el Cobre no se requiere de gran cantidad, según los análisis previos, el efecto de oxidación y reducción se aprecia de forma muy mínima. En otras palabras, aunque los asfaltenos del crudo Palangana contienen trazas de Vanadio y Cobre, la cantidad presente en la muestra limita las respuestas de oxidación y reducción resultando una señal muy débil tras aplicar una corriente.

5 Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Extracción de los asfaltenos

Después de varias repeticiones trabajando con el crudo Palangana se observó que entre más crudo se pesaba en un inicio, mayor era la cantidad de recuperación de asfaltenos, sin embargo, en ocasiones, la acción de desprender del papel filtro resultaba un poco difícil para ciertas áreas de la región total del papel. También es importante resaltar que de vez en cuando, al momento de tratar de desprender con ayuda de una espátula, se separaron trazas del papel junto con la muestra de asfaltenos.

Dentro de las últimas replicas elaboradas, se optó por usar el equipo de filtración Millipore, encontrando que es más recomendable realizarlas de esta forma. En la figura 44 se muestra el equipo utilizado. Si bien el proceso de filtración es más tardado por este medio, debido a que el poro es más pequeño y los asfaltenos dificultan el paso del flujo, los resultados son mejores ya que la capa recuperada es más gruesa y al momento de desprenderla del papel filtro resulta más sencillo. Se pueden observar los resultados obtenidos de esta filtración en la figura 45.



Figura 44. Equipo Millipore.



Figura 45. Asfaltenos obtenidos con equipo Millipore.

5.2 Análisis SARA para el crudo

La técnica de la columna abierta a nivel laboratorio fue realizada con éxito pues de ella se obtuvieron las características cuantitativas de cada fracción del crudo. Este análisis se llevó a cabo en la temporada de verano. Se recomienda realizar un nuevo análisis para una confirmación de la composición encontrada en distintas condiciones de temperatura.

5.3 Determinación de la densidad

De la densidad obtenida inicialmente se concluye que el porcentaje de error que presenta es muy mínimo y confirma que se está trabajando con un crudo pesado.

5.4 Análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)

Los espectros encontrados, tanto del crudo como de los asfaltenos, son favorables puesto que confirman la presencia de petroporfirinas. En ellas se asocian los metales que se pretenden extraer.

5.5 Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis FTIR ratifica la presencia de grupos funcionales característicos. Como siguiente paso, se realizará un análisis SEM-EDX y se espera que estos resultados por obtener complementen el análisis FTIR obtenido. Así como, evidenciar la posible presencia de metales.

5.6 Caracterización de los asfaltenos del crudo de estudio

5.6.1 Obtención de los asfaltenos por fraccionamiento con disolventes

En estudios iniciales, solamente se había analizado el asfalteno recuperado de la primera extracción utilizando n-heptano como marca la norma y se despreciaba el residuo dado que al momento de reservar el residuo en un vaso de precipitado y llevarlo nuevamente por el equipo de filtración solamente lograba pintar el papel filtro muy ligeramente.

Para lograr este fraccionamiento del asfalteno se implicó la utilización de 3 diferentes solventes que, gracias a la estructura molecular de cada uno de ellos, se logró la precipitación de los componentes presentes en los residuos tras el paso de mezclar la muestra de crudo con el primer solvente basándose en un orden descendente de los átomos de carbono presentes en ellos (n-heptano>hexano>pentano).

En conclusión, realizar las extracciones de los asfaltenos con el paso de 3 distintos solventes permitieron el arrastre máximo de los componentes presentes en una sola muestra de crudo. Por ello, reutilizar los residuos se considera una mejor aportación en lugar de realizar una sola extracción y desechar el residuo debido que, al implementarlo, se obtuvieron muestras de asfaltenos que se aprovecharon para realizar los estudios correspondientes y conocer si existían diferencias entre cada una de ellas derivado a su metodología de extracción.

5.6.2 Análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) del fraccionamiento del crudo

Mediante el estudio por UV-Vis de los asfaltenos obtenidos por 3 distintos solventes se confirma la presencia de las petroporfirinas donde se asocian los metales buscados logrando observar la presencia de la banda Soret alrededor de los 400 nm.

5.6.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los análisis obtenidos confirman la presencia de Aluminio para las muestras de asfaltenos del crudo Aragón y se espera confirmar la presencia de este elemento en las muestras de provenientes del crudo Palangana. Con estos resultados se sustenta la interpretación propuesta mediante la espectroscopía ultravioleta visible donde se esperaba la obtención de este metal debido a la presencia de la banda Soret ubicando su señal alrededor de los 400 nm.

5.6.4 Análisis Microscopía electrónica de transmisión con dispersión de rayos X (TEM-EDX)

Gracias a este estudio fue posible encontrar los metales presentes en nuestra muestra de asfaltenos y de esta manera trabajar con mayor precisión. Para estudios posteriores, se recomienda mandar a analizar varias muestras de asfaltenos a fin de tener mas información característica de otros crudos y poder aplicar la metodología con el objetivo de poder lograr una electrodeposición de otro tipo de metales en caso de que existieran en las muestras.

5.6.5 Cuantificación de metales presentes

El mapeo químico presentado presentó de forma mas clara las especies metálicas, encontrando una gran variedad, entre ellas Sodio, Potasio, Calcio, Vanadio, Cromo, Hierro, Níquel y Cadmio. Con estos resultados, al encontrar la presencia de Vanadio en la muestra, se tomó la decisión de ponerle más interés debido a que es uno de los metales que generan más problemas en los procesos de transporte y refinación. De estudios previos, se optó por incluir al Cobre en el estudio. Para estudios posteriores se podrían incluir como elementos metálicos de interés al Sodio, Potasio, Calcio y Hierro puesto que mostraron un aporte en esta muestra de asfaltenos.

5.7 Caracterización electroquímica

Para llegar a este punto de la investigación, fue necesario conocer mediante varios análisis ya mencionados, la estructura a la que se estaría enfrentando. Realizar una caracterización a ciegas, proponiendo que metales se pudiesen encontrar, sería mucho más difícil debido a la cantidad de posibilidades en los voltajes que podrían ser aplicados. En conclusión, la manera en que se abordó esta investigación fue satisfactoria ya que se conocieron a fondo las características de sus componentes.

5.7.1 Voltamperometría cíclica del Vanadio (V_2O_5)

El comenzar con analizar una muestra aleatoria de Pentóxido de divanadio fue de gran ayuda ya que permitió reconocer la conductividad del medio y tener una idea de que concentración partir para los estudios posteriores. Las muestras menores a 1000 ppm no mostraban cambios en las señales del voltamperograma. Su estudio permitió conocer que se requieren grandes concentraciones para lograr un proceso de oxidación-reducción.

5.7.2 Voltamperometría cíclica del Cobre (CuCl)

Trabajar con el CuCl fue más sencillo debido a su afinidad bajo los potenciales aplicados. Desafortunadamente, las muestras de asfaltenos seleccionadas, no contaban con grandes cantidades de estos. Sería interesante analizar una muestra de asfaltenos rica en Cobre para lograr desprender el metal del asfalteno.

5.7.3 Voltamperometría cíclica para Vanadio y Cobre

Las cantidades seleccionadas de cada elemento para este estudio fueron determinadas en base a las utilizadas para la generación de la guía base. Conociendo que, en los asfaltenos, los metales se encuentran a nivel traza, se podría trabajar con la caracterización de ambos elementos tanto separados como juntos en concentraciones muy mínimas. Aun que se

desconoce la efectividad de ello puesto que el vanadio a concentraciones muy mínimas no emite señal alguna a simple vista, pero se podría mejorar de alguna manera.

5.8 Electrorecuperación de los metales en los asfaltenos

A pesar de que la electrorecuperación no se desarrolló en grandes cantidades como se pretendía, se lograron identificar los posibles aspectos que pudieron haber originado estos resultados. Si bien los estudios de caracterización indicaban la presencia de metales pesados asociados y en específico se encontraron en mayor cantidad los metales de Vanadio y Cobre, estos se encontraban a nivel traza, es decir, en una cantidad muy mínima además de mencionar en la estructura que los rodea.

Factores como la estructura que rodea o almacena los metales, metaloporfirinas, pudiese indicar que la energía que se requiere para romperlas debe ser muy alta, sin embargo, la cantidad de metales presentes para estas muestras de asfaltenos si fue muy mínima.

En conclusión, se requiere de mayor cantidad de metales presentes en las muestras para lograr obtener de manera más representativa la respuesta que se espera de la reducción de los metales de interés.

Glosario

Compuesto polar se determina cuando los electrones no son compartidos por igual en los enlaces químicos.

Crudo Aragón Petróleo sin refinar proveniente de del campo Pitepec en Poza Rica, Veracruz.

Crudo Palangana Petróleo sin refinar proveniente de Poza Rica, Veracruz.

Grados API Medida de densidad establecida por el Instituto Americano del Petróleo

Bibliografía

- [1] H. Alboudwarej, J. Felix, S. Taylor, R. Badry, C. Bremner y B. Brough, “La importancia del petróleo pesado,” *Oilfield Review*, pp. 38-59, 2006.
- [2] S. I. Andersen y J. G. Speight, “Petroleum Resins: Separation, Character, and Role in Petroleum,” *Petroleum Science and Technology*, vol. 19, n° 1-2, pp. 1-34, 2001.
- [3] N. Afanasjeva, W. H. Lizcano-Valbuena, N. Aristizabal y I. Mañozca, “Electrodeposición de vanadio y níquel de los asfaltenos de crudos pesados,” *Ingeniería y Competitividad*, vol. 17, n° 2, pp. 9-17, 2015.
- [4] J. J. Adams, “Asphaltene Adsorption, a Literature Review,” *Energy & fuels*, n° 28, pp. 2831-2856, 2014.
- [5] D. Y. Peña B., H. A. Anaya P. y J. L. Trisancho R., “Evaluación de la corrosión en caliente por métodos electroquímicos de un acero AISI 304H en presencia del Óxido de Níquel como inhibidor.,” *Scientia et Technica*, n° 36, pp. 129-134, 2007.
- [6] M. A. Jaimes N., “Petróleo: Historia y perspectivas geopolíticas,” *Aldea Mundo Revista sobre Fronteras e Integración*, vol. 17, n° 33, pp. 65-70, 2012.
- [7] A. Abarca, L. Guzmán-Beckmann y J. Castillo, “Estudio del Efecto de Reductores de Viscosidad en Crudo Pesado,” *Revista Tecnológica Espol –RTE*, vol. 32, n° 1, pp. 13-21, 2020.
- [8] G. A. Mansoori, D. Vazquez y M. Shariaty-Niassar, “Polydispersity of Heavy Organics in Crude Oils and their Role in Oil Well Fouling,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 58, n° 1, pp. 375-390, 2007.
- [9] S. Kawanaka, . K. J. Leontaritis, . S. J. Park y G. A. Mansoori, “Thermodynamic and Colloidal Models of Asphaltene Flocculation,” de *Oil-Field Chemistry*, Washington, DC, American Chemical Society, 1989, pp. 443-458.

- [10] S. F. Al-Kafeef, F. Al-Medhadi y A. D. Al-Shammari, "A Simplified Method to Predict and Prevent Asphaltene Deposition in Oilwell Tubings: Field Case," *SPE Production & Operations*, vol. 20, n° 02, pp. 126-132, 2005.
- [11] T. J. Kaminski, H. S. Fogler, N. Wolf, P. Wattana y A. Mairal, "Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics," *Energy Fuels*, vol. 14, n° 1, pp. 25-30, 2000.
- [12] D. M. Jewell, E. W. Albaugh, B. E. Davis y R. G. Ruberto, "Integration of Chromatographic and Spectroscopic Techniques for the Characterization of Residual Oils," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 13, n° 3, p. 278-282, 1974.
- [13] F. Lordeiro, R. Altoé, D. Hartmann, E. Filipe, G. González y E. Lucas, "The Stabilization of Asphaltenes in Different Crude Fractions: A Molecular Approach," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 32, n° 4, pp. 741-756, 2021.
- [14] M. Alayon, "Asfaltenos ocurrencia y floculación.," de *Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Lab. formulación, interfaces, reología y procesos.*, Merida, Venezuela, 2004, pp. 9-16.
- [15] N. K. Srivastava y C. B. Majumder, "Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, n° 1, pp. 1-8, 2008.
- [16] A. Hussain, S. Madan y R. Madan, "Removal of Heavy Metals from Wastewater by Adsorption," de *Heavy Metals*, Londres, IntechOpen, 2021.
- [17] P. d. A. Mello, F. P. Juliana Severo, D. P. Moraes, V. L. Dressler, E. M. d. M. Flores y G. Knapp, "Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion.," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 24, n° 1, pp. 911-916, 2009.

- [18] D. Kim, S. P. Tu y T. F. Yen, "Evaluation of Versatile Ultrasonic Effects on Degradation of Organometallics from Petroleum," *Environmental Engineering Research*, vol. 8, n° 2, pp. 59-71, 2003.
- [19] M. Gafurov, M. Volodin, A. Rodionov, A. Sorokina, M. Dolomatov, A. Petrov, A. Vakhin, G. Mamin y S. Orlinskii, "EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes' aggregation," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 166, n° 18, pp. 363-368, 2018.
- [20] D. Giraldo-Dávila, M. L. Chacón-Patiño, J. S. Ramirez-Pradilla, C. Blanco-Tirado y M. Y. Combariza, "Selective ionization by electron-transfer MALDI-MS of vanadyl porphyrins from crude oils," *Fuel*, vol. 226, pp. 103-111, 2018.
- [21] M. Farhat Ali, "A review of methods for the demetallization of residual fuel oils," *Fuel Processing Technology*, vol. 87, n° 7, p. 573-584, 2006.
- [22] J. Ancheyta Juárez, G. Betancourt Rivera, G. J. Marroquín Sánchez, G. Centeno Nolasco, J. A. D. Muñoz Moya y F. Alonso Martínez, "Proceso para el hidrotreatmento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo." México Patente WO2005005581A1, 20 Enero 2005.
- [23] O. Drici y S. Vossoughi, "Study of the Surface Area Effect on Crude Oil Combustion by Thermal Analysis Techniques," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 37, n° 4, p. 731-735, 1985.
- [24] O. P. Khanna, *Material Science and Metallurgy*, Nueva Delhi: Dhanpat Rai Publications, 2008, pp. 33-1-33-7.
- [25] K. Welter, E. Salazar, Y. Balladores, O. P. Márquez, J. Márquez y Y. Martínez, "Electrochemical removal of metals from crude oil samples," *Fuel Processing Technology*, vol. 90, n° 2, pp. 212-221, 2008.
- [26] H. Santos Silva, A. C. Sodero, J.-P. Korb, A. Alfara, P. Giusti, G. Vallverdu, D. Bégué, I. Baraille y B. Bouyssiere, "The role of metalloporphyrins on the

- physical-chemical properties of petroleum fluids,” *Fuel*, vol. 188, n° 1, pp. 374-381, 2017.
- [27] M. Roa, J. M. Cruz-Duarte y R. Correa, “Study of an asphaltene electrodeposition strategy for Colombian extra-heavy crude oils boosted by the simultaneous effects of an external magnetic field and ferromagnetic composites,” *Fuel*, vol. 287, n° 119440, 2020.
- [28] I. Mohammed, M. Mahmoud y D. Al Sheri, “Asphaltene precipitation and deposition: A critical review,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p. 107956, 2020.
- [29] S. Xia y K. Kostarelos, ““The charge alteration of asphaltenes during electro-deposition”,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 598, n° 124808, 2020.
- [30] G. Chauhan y A. De Klerk, “Extraction of Vanadium and Nickel from Diluted Bitumen and Partially Deasphalted Oil Using Ionic Liquids,” *Energy and Fuels*, vol. 34, pp. 10849-10857, 2020.
- [31] T. Jiang, M. Chollier Brym, G. Dubé, A. Lasia y G. Brisard, “Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I—electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl₃)–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids,” *Elsevier*, vol. 201, n° 1-2, pp. 1-9, 2006.
- [32] Y. Zhang, F. Schulz, B. M. Rytting, C. C. Walters, K. Kaiser, J. N. Metz, M. R. Harper, S. S. Merchant, A. S. Mennito, K. Qian, J. D. Kushnerick, P. K. Kilpatrick y L. Gross, “Elucidating the Geometric Substitution of Petroporphyrins by Spectroscopic Analysis and Atomic Force Microscopy Molecular Imaging.,” *Energy and Fuels*, vol. 33, n° 7, p. 6088–6097, 2019.
- [33] A. Ahoee, S. Norouzi-Apourvari, A. Hemmati-Sarapardeh y M. Schaffie, “Experimental study and modeling of asphaltene deposition on metal surfaces via electrodeposition process: The role of ultrasonic radiation, asphaltene concentration

- and structure,” *Journal of Petroleum Science and Engineering* , vol. 195, pp. 1-11, 2020.
- [34] G. P. Dechaine y M. R. Gray, “Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal,” *Energy and Fuels*, vol. 24, p. 2795–2808, 2010.
- [35] S. Ashoori, M. Sharifi , M. Masoumi y M. M. Salehi, “The relationship between SARA fractions and crude oil stability,” *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, n° 1, pp. 209-213, 2017.
- [36] J. A. Sepúlveda Gaona, J. P. Bonilla Manrique y Y. Medina Majé, “Predicción de la Estabilidad de los Asfaltenos Mediante la Utilización del Análisis SARA para Petróleos Puros.,” *Revista Ingeniería y Región*, n° 7, pp. 103-110, 2010.
- [37] K. J. Leontaritis, “Asphaltene Deposition: A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches,” *Society of Petroleum Engineers*, pp. 88-92, 1989.
- [38] O. C. Mullins, “The Asphaltenes,” *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 4, n° 1, pp. 393-418, 2011.
- [39] Economía de la Ingeniería Optimización Aplicada, “Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre.,” Bethesda, 2011.
- [40] PEMEX, “Contratos Integrales EP: Pitepec,” 2013. [En línea]. Available: <https://www.yumpu.com/es/document/read/14247637/contratos-integrales-ep-pitepec>. [Último acceso: 16 Diciembre 2020].
- [41] Estadísticas de petróleo y gas, “Instituto Argentino del Petróleo y Gas,” 2010. [En línea]. Available: https://www.iapg.org.ar/EPG/Glosario_EPG.pdf. [Último acceso: 09 11 2020].

- [42] A. M. Helmenstine, "Chemical Composition of Petroleum," ThoughtCo, 27 Agosto 2020. [En línea]. Available: <https://www.thoughtco.com/chemical-composition-of-petroleum-607575>. [Último acceso: 08 Noviembre 2020].
- [43] S. Fakher, M. Ahdaya, M. Elturki y A. Imqam, "Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, vol. 10, n° 3, p. 1183–1200, 2019.
- [44] O. Borges, "Los asfaltenos y sus efectos en la producción de petróleo," Portal del Petróleo, 06 Abril 2013. [En línea]. Available: <https://www.portaldelpetroleo.com/2013/04/los-asfaltenos-y-sus-efectos-en-la.html>. [Último acceso: 25 Noviembre 2020].
- [45] G. Centeno, F. Trejo y J. Ancheyta, "Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión," *Rev. Soc. Quím*, vol. 48, n° 3, pp. 179-188, 2004.
- [46] J. Iñesta Burgos y P. A. García Fernández, "Qué es y de dónde proviene el petróleo," de *El petróleo - El recorrido de la energía*, Madrid, E.i.S.E. Domènech, S.A, 2002, pp. 4-6.
- [47] F. Adebisi y V. Thoss, "Organic and elemental elucidation of asphaltene fraction of Nigerian crude oils," *Fuel*, vol. 118, pp. 426-431, 2014.
- [48] R. A. González Duran, D. Y. Peña Ballesteros y J. A. Serna Gil, "Determinación de la corrosividad de crudos pesados a alta temperatura sobre un acero ferrítico bajo condiciones de agitación," *Scientia et Technica*, vol. 4, n° 36, pp. 707-712, 2007.
- [49] F. Alonso, S. Ramírez, J. Ancheyta y M. Mavil, "Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio," *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 24, n° 2, pp. 55-69, 2008.
- [50] T. Aleksandrova, A. Aleksandrov y N. Nikolaeva, "An Investigation of the Possibility of Extraction of Metals from Heavy Oil," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, pp. 1-5, 2016.

- [51] C. A. Jaramillo Páez, A. Jaramillo Giraldo y G. Taborda Ocampo, “Construcción de un reactor electroquímico para electrocoagulación como método alternativo en la descontaminación de aguas residuales,” *Revista Universidad de Caldas*, vol. 25, n° 2, pp. 145-158, 2005.
- [52] G. Vázquez Mejía, “Aplicaciones de procesos electroquímicos,” México, 2017.
- [53] J. J. Navarro, *Introducción y conceptos básicos de Electroquímica*, Guadalajara, 2019.
- [54] R. Chang, *Química*, México: McGraw Hill, 2002.
- [55] S. Gómez-Biedma, E. Soria y M. Vivó, “Análisis electroquímico,” *Rev Diagn Biol*, vol. 51, n° 1, pp. 18-27, 2002.
- [56] M. D. de la Llata Loyola, *Química Inorgánica*, México: Progreso S.A. de C.V., 2005.
- [57] D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Nueva York: W. H. Freeman and Company, 2003.
- [58] A. Baeza Reyes y A. d. J. García Mendoza, “Principios de electroquímica analítica,” México, 2011.
- [59] P. Atkins y J. de Paula, *Atkins Química Física*, Madrid: Médica Panamericana, S.A., 2006.
- [60] J. G. Speight, “Asphaltene Constituents,” de *The Chemistry and Technology of Petroleum*, California, Heinz Heinemann, 2006, pp. 350-379.
- [61] J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Centeno y G. Mar, “Catalyst Deactivation during Hydroprocessing of Maya Heavy Crude Oil. (II) Effect of Temperature during Time-on-Stream,” *Energy Fuels*, vol. 17, n° 2, p. 462–467, 2003.
- [62] American Society for Testing and Materials, *Método ASTM D-3279, Standard test method for n-heptane insolubles*, 1997.

- [63] American Society for Testing and Materials, *Método ASTM D5002-16, Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer*, 2016.
- [64] M. Asemani y A. R. Rabbani, “Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 185, n° 1, 2020.
- [65] C. O. Colpan, Y. Nalbant y M. Ercelik, “4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies,” de *Comprehensive Energy Systems*, San Diego, Elsevier, 2018, pp. 1107-1130.
- [66] T. Yen, “Chemical Aspects of Metals in Native Petroleum,” de *The Role of Trace Metals in Petroleum*, Ann Arbor Science Publishers Inc, 1975, pp. 1-30.
- [67] S. R. Taher , “Copper Content in Crude Oil at Kurdistan Region – Iraq,” *Journal of Applicable Chemistry*, vol. 5, n° 6, pp. 1256-1260, 2016.
- [68] A. Miadonye y L. Evans, “The Solubility of Asphaltenes in Different Hydrocarbon Liquids,” *Petroleum Science and Technology* , vol. 28, n° 14, pp. 1407-1414, 2010.
- [69] S. Zendehboudi, A. Shafiei, A. Bahadori, L. A. James, A. Elkamel y A. Lohi, “Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs – Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, p. 857–875, 2014.
- [70] E. Banda, N. V. Gallardo Rivas, U. Paramo Garcia, A. M. Mendoza y J. A. Melo Banda, “Chapter 6. Characterization of Crude Oils and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy, Dynamic Light Scattering and Microscopy.,” de *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*, Intechopen, 2018, p. 442.
- [71] X. e. a. Qiyong, “Analysis of Xinjiang asphaltenes using high precision spectroscopy.,” *Royal Society of Chemistry*, p. 39425–39433, 2020.

- [72] D. Kowalczyk y M. Pitucha, "Application of FTIR Method for the Assessment of Immobilization of Active Substances in the Matrix of Biomedical Materials," *Materials*, vol. 12, n° 2972, 2019.
- [73] S. Matar y L. F. Hatch, *Chemistry of Petrochemical Processes*, Segunda ed., Texas: Gulf Professional, 2001.
- [74] I. Sugiyama y A. Williams-Jones, "An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil," *Analytica Chimica Acta*, vol. 1002, n° 9, pp. 18-25, 2018.
- [75] F. A. Amorim, B. Welz, . A. C. Costa, F. G. Lepr, M. G. R. Vale y S. L. Ferreira, "Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques.," *Talanta*, vol. 72, n° 1, pp. 349-359, 2007.
- [76] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang y I. Vankelecom, "Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, p. 1147–1160, 2011.
- [77] M. Ding, T. Liu, Y. Zhang, Z. Cai, Y. Yang y Y. Yuan, "Effect of Fe(III) on the positive electrolyte for vanadium redox flow battery," *The Royal Society Publishing*, vol. 6, n° 1, pp. 1-13, 2019.
- [78] Z. Wu, Z. Zhang y L. Liu, "Electrochemical studies of a Cu(II)-Cu(III) couple: Cyclic voltammetry and chronoamperometry in a strong alkaline medium and in the presence of periodate anions," *Electrochimica Acta*, vol. 42, n° 17, pp. 2719-2723, 1997.
- [79] K. Shakeela, A. S. Dithya, C. J. Rao y G. R. Rao, "Electrochemical behaviour of Cu(II)/Cu(I) redox couple in 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid," *J. Chem. Sci*, vol. 127, n° 1, pp. 133-140, 2015.
- [80] Lenntech B.V., "Lenntech," 1998. [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/v.htm>. [Último acceso: 11 Junio 2022].