



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ASFALTENOS Y DE SUS SUBFRACCIONES A1 Y A2 SOBRE NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 MEDIANTE TÉCNICAS METALOPETROLÓMICAS

Genesis Gonzalez Contreras

► To cite this version:

Genesis Gonzalez Contreras. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ASFALTENOS Y DE SUS SUBFRACCIONES A1 Y A2 SOBRE NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 MEDIANTE TÉCNICAS METALOPETROLÓMICAS. Chemical engineering. Université de Pau et des Pays de l'Adour; Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias, 2021. Español. NNT : 2021PAUU3023 . tel-03450908

HAL Id: tel-03450908

<https://theses.hal.science/tel-03450908>

Submitted on 26 Nov 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée en cotutelle internationale à

L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Et

L'UNIVERSITE CENTRALE DU VENEZUELA

Ecole doctorale de sciences exactes et leurs applications

Soutenue le 8 novembre 2021

Par Genesis GONZALEZ

Pour obtenir le grade de docteur

Spécialité : Chimie

ETUDE DE L'ADSORPTION DES ASPHALTENES ET DE SES SOUS-FRACTIONS A1 ET A2 SUR DES NANOPARTICLES DE SiO₂ PAR DES TECHNIQUES MÉTALOPÉTROLÉOMIQUES

RAPPORTEURS

- Mariella MOLDOVAN
- Juan Carlos PEREIRA

Professeur / Université d'Oviedo (ESP)
Professeur / Université de Carabobo (VZLA)

EXAMINATEURS

- Anne GALARNEAU
- John Richard ORDOÑEZ
- Charles-Philippe LIENEMANN
- María Antonieta RANAUDO
- Isabelle BARAILLE
- Isabelle BETREMIEUX

Chercheur / Institut Charles Gerhardt (FR)
Ingénieur / TOTAL (FR)
HDR / IFP (FR)
Professeur / Université Centrale du Venezuela (VZLA)
Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour (VZLA)
Chercheur / TOTAL (FR)

DIRECTEURS

- Jimmy CASTILLO
- Brice BOUYSSIERE

Professeur / Université Centrale du Venezuela (VZLA)
Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour (FR)



Gracias a numerosas investigaciones en torno a la industria del petróleo, han sido identificadas las fracciones que tienen mayor valor agregado (saturados, aromáticos y resinas), y la fracción responsable de los problemas durante la producción, transporte y refinación. Esta última corresponde a los asfaltenos, los cuales muestran tendencia a adsorberse sobre superficies y a agregarse, lo que conduce a la floculación y a la precipitación. Para minimizar los efectos adversos, diferentes estrategias han sido desarrolladas donde algunas de ellas implican cuantiosas inversiones. Razón por la cual continúan investigaciones donde es necesario conocer la estructura o la fracción de los asfaltenos responsable de esta inestabilidad. Para su estudio y debido a su complejidad se proponen técnicas de separación de asfaltenos, entre ellas el fraccionamiento mediante formación de complejo con *p*-nitrofenol, la cual genera dos subfracciones denominadas A1 (insoluble en tolueno) y A2 (soluble en tolueno).

En una primera etapa, el presente trabajo de tesis doctoral tiene como finalidad estudiar el comportamiento de agregación de los asfaltenos y compararlo con el de sus subfracciones A1 y A2, mediante el análisis de las distribuciones de pesos moleculares en solución empleando cromatografía de permeación en gel acoplado a un sistema de detección por espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP HR MS). Para esto, se obtuvieron los asfaltenos de tres muestras de crudos venezolanos: Hamaca, Cerro Negro y Furrial y, seguidamente, se obtuvieron sus subfracciones A1 y A2 mediante formación de complejo con *p*-nitrofenol. Los perfiles de distribución de pesos moleculares GPC-ICP HR MS de vanadio, azufre y níquel, mostraron la presencia de cuatro regiones en función del volumen hidrodinámico de los componentes: región de conglomerados de agregados o SHMW, de alto peso molecular o HMW, de mediano peso molecular o MMW, de bajo peso molecular o LMW. Los resultados en soluciones de THF mostraron que la subfracción A2 presentaba mayor intensidad para los tres isótopos estudiados en la zona de conglomerados comparado con el asfalteno y la subfracción A1. Mientras que en CHCl₃, se evidenció un marcado desplazamiento hacia la región de SHMW, lo que se

atribuye a que en CHCl_3 persiste la formación de agregados, comparado con el THF, el cual es un mejor solvente para las fracciones más polares.

Haciendo uso de la capacidad de los asfaltenos para adsorberse sobre diferentes superficies, ha sido estudiada su adsorción sobre nanopartículas de SiO_2 por su interés como una estrategia para mitigar los efectos adversos en la industria petrolera. Razón por la cual, en una segunda etapa, el presente trabajo se propuso estudiar la adsorción de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 sobre nanopartículas de SiO_2 como una estrategia para evaluar la influencia de este adsorbente sobre el proceso de agregación. Las nanopartículas de SiO_2 fueron obtenidas a partir de cáscaras de arroz, la cual se presenta como una estrategia para la obtención de este material a partir de un desecho del cultivo del arroz. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo poniendo en contacto soluciones de asfaltenos y de sus subfracciones A1 y A2, con las nanopartículas de SiO_2 , en tolueno (como ensayos preliminares del comportamiento de los asfaltenos), en THF y CHCl_3 , de manera de establecer comparaciones entre el comportamiento de los asfaltenos y sus subfracciones. Las soluciones antes de la adsorción (original), después de la adsorción (remanente) y un extracto realizado con THF (extracto), fueron analizadas mediante GPC-ICP HR MS. El análisis de los cromatogramas de las soluciones remanentes luego de la adsorción sobre nanopartículas de SiO_2 , mostró el efecto del solvente sobre el proceso de adsorción, mientras mejor sea su capacidad para estabilizar los componentes en solución, menor será la interacción que puedan tener con la superficie adsorbente. Así, en THF no hay tendencia la adsorción sobre la superficie, mientras que en CHCl_3 las nanopartículas retienen los componentes de SHMW y HMMW quienes son los principales contribuyentes al proceso de agregación.

Grâce à de nombreuses recherches dans l'industrie pétrolière, les fractions à plus forte valeur ajoutée (saturés, aromatiques et résines) et la fraction responsable des problèmes lors de la production, du transport et du raffinage ont été identifiées. Ce dernier correspond aux asphaltènes, qui ont tendance à s'adsorber sur les surfaces et à s'agréger, ce qui entraîne une floculation et une précipitation. Pour minimiser les effets négatifs, différentes stratégies ont été élaborées, dont certaines impliquent des investissements importants. C'est la raison pour laquelle se poursuivent les recherches où il est nécessaire de connaître la structure ou la fraction des asphaltènes responsables de cette instabilité. Pour son étude et en raison de sa complexité, des techniques de séparation des asphaltènes sont proposées, notamment le fractionnement par formation de complexes avec le p-nitrophénol, qui génère deux sous-fractions appelées A1 (insoluble dans le toluène) et A2 (soluble dans le toluène).

Dans un premier temps, le présent travail de thèse vise à étudier le comportement d'agréation des asphaltènes et à le comparer à celui de leurs sous-fractions A1 et A2, en analysant les distributions de poids moléculaire en solution en utilisant la chromatographie par perméation de gel couplée à un système de détection par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (GPC-ICP HR MS). À cette fin, des asphaltènes ont été obtenus à partir de trois échantillons de pétrole brut vénézuélien : Hamaca, Cerro Negro et Furrial, puis leurs sous-fractions A1 et A2 ont été obtenues par formation de complexes avec du p-nitrophénol. Les profils de distribution de la masse moléculaire par GPC-ICP HR MS du vanadium, du soufre et du nickel ont montré la présence de quatre régions en fonction du volume hydrodynamique des composants : région des agrégats ou SHMW, masse moléculaire élevée ou HMW, masse moléculaire moyenne ou MMW, faible masse moléculaire ou LMW. Les résultats dans les solutions THF ont montré que la sous-fraction A2 présentait une intensité plus élevée pour les trois isotopes étudiés dans la région de l'amas d'agrégats par rapport à l'asphaltène et à la sous-fraction A1. Alors que dans CHCl_3 , un déplacement marqué vers la région SHMW était évident, ce qui est attribué au fait que la

formation d'agrégats persiste dans CHCl_3 , par rapport au THF, qui est un meilleur solvant pour les fractions plus polaires.

Tirant parti de la capacité des asphaltènes à s'adsorber sur différentes surfaces, leur adsorption sur des nanoparticules de SiO_2 a été étudiée pour son intérêt en tant que stratégie d'atténuation des effets indésirables dans l'industrie pétrolière. Pour cette raison, dans un deuxième temps, le présent travail a proposé d'étudier l'adsorption des asphaltènes et de leurs sous-fractions A1 et A2 sur des nanoparticules de SiO_2 comme stratégie pour évaluer l'influence de cet adsorbant sur le processus d'agrégation. Les nanoparticules de SiO_2 ont été obtenues à partir de balles de riz, ce qui est présenté comme une stratégie pour obtenir ce matériau à partir d'un déchet de la culture du riz. Des expériences d'adsorption ont été réalisées en mettant en contact des solutions d'asphaltènes et de leurs sous-fractions A1 et A2, avec les nanoparticules de SiO_2 , dans le toluène (comme tests préliminaires du comportement des asphaltènes), dans le THF et le CHCl_3 , afin d'établir des comparaisons entre le comportement des asphaltènes et de leurs sous-fractions. Les solutions avant adsorption (originale), après adsorption (rémanente) et un extrait fait avec du THF (extrait) ont été analysés par GPC-ICP HR MS. L'analyse des chromatogrammes des solutions restantes après adsorption sur les nanoparticules de SiO_2 a montré l'effet du solvant sur le processus d'adsorption, plus sa capacité à stabiliser les composants en solution est grande, moins ils peuvent avoir d'interaction avec la surface de l'adsorbant. Ainsi, dans le THF, il n'y a pas de tendance à l'adsorption sur la surface, tandis que dans le CHCl_3 , les nanoparticules conservent les composants SHMW et HMMW qui sont les principaux contributeurs au processus d'agrégation.

ABSTRACT

Thanks to numerous investigations in the oil industry, the fractions with the highest added value (saturates, aromatics and resins) and the fraction responsible for the problems during production, transport and refining have been identified. The latter corresponds to asphaltenes, which show a tendency to adsorb on surfaces and aggregate, leading to flocculation and precipitation. To minimize the adverse effects, different strategies have been developed, some of them involving large investments. For this reason, research continues to be carried out where it is necessary to know the structure or fraction of the asphaltenes responsible for this instability. For its study and due to its complexity, asphaltene separation techniques are proposed, among them the fractionation by complex formation with p-nitrophenol, which generates two subfractions called A1 (insoluble in toluene) and A2 (soluble in toluene).

In a first stage, the present doctoral thesis work aims to study the aggregation behavior of the asphaltenes and compare it with that of their A1 and A2 subfractions, by analyzing the molecular weight distributions in solution using gel permeation chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection system (GPC-ICP HR MS). For this purpose, asphaltenes were obtained from three samples of Venezuelan crude oils: Hamaca, Cerro Negro and Furrial, and then their A1 and A2 subfractions were obtained by complex formation with p-nitrophenol. The GPC-ICP HR MS molecular weight distribution profiles of vanadium, sulfur and nickel showed the presence of four regions depending on the hydrodynamic volume of the components: aggregate cluster region or SHMW, high molecular weight or HMW, medium molecular weight or MMW, low molecular weight or LMW. The results in THF solutions showed that subfraction A2 presented higher intensity for the three isotopes studied in the conglomerate region compared to asphaltene and subfraction A1. While in CHCl_3 , a marked shift towards the SHMW region was evident, which is attributed to the fact that aggregate formation persists in CHCl_3 compared to THF, which is a better solvent for the more polar fractions.

Making use of the ability of asphaltenes to adsorb on different surfaces, their adsorption on SiO₂ nanoparticles has been studied for its interest as a strategy to mitigate the adverse effects in the oil industry. For this reason, in a second stage, the present work proposed to study the adsorption of asphaltenes and their subfractions A1 and A2 on SiO₂ nanoparticles as a strategy to evaluate the influence of this adsorbent on the aggregation process. The SiO₂ nanoparticles were obtained from rice husks, which is presented as a strategy to obtain this material from a rice crop waste. The adsorption experiments were carried out by contacting solutions of asphaltenes and their subfractions A1 and A2, with the SiO₂ nanoparticles, in toluene (as preliminary tests of the behavior of the asphaltenes), in THF and CHCl₃, in order to establish comparisons between the behavior of the asphaltenes and their subfractions. The solutions before adsorption (original), after adsorption (remnant) and an extract made with THF (extract) were analyzed by GPC-ICP HR MS. The analysis of the chromatograms of the remaining solutions after adsorption on SiO₂ nanoparticles showed the effect of the solvent on the adsorption process, the better its ability to stabilize the components in solution, the less interaction they may have with the adsorbent surface. Thus, in THF there is no tendency for adsorption on the surface, while in CHCl₃ the nanoparticles retain the SHMW and HMMW components which are the main contributors to the aggregation process.

TABLE DES MATIERES

RESUMEN.....	I
RESUME.....	III
Abstract	V
Índice de Figuras	IX
Índice de Tablas	XI
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
Introducción.....	1
Objetivos	4
CAPÍTULO II: AGREGACIÓN DE ASFALTENOS	5
Estructuras moleculares y características fisicoquímicas de los asfaltenos.....	5
Agregación de asfaltenos	8
Técnicas de separación de asfaltenos.....	11
Fraccionamiento de asfaltenos en subfracciones A1 y A2.....	13
Fraccionamiento de asfaltenos por extrografía	14
Fraccionamiento de asfaltenos por extracción líquido – sólido.....	14
Adsorción de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2	15
Adsorción sobre nanopartículas de SiO ₂	16
Cromatografía de permeación en gel con detección mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (GPC-ICP HR MS).....	19
Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, en modo de una “sola partícula” (sp-ICP MS)	22
CAPÍTULO III: MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	27
Muestras de crudos.....	28
Separación de asfaltenos.....	29
Fraccionamiento de asfaltenos.....	30
Obtención de Nps de SiO ₂	33
Comportamiento de agregación.....	35

Experimentos de adsorción	36
Técnicas empleadas.....	39
Espectrometría De UV-Visible y de fluorescencia.....	39
GPC-ICP HR MS.....	40
spICP MS	42
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
Comportamiento de agregación de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2.....	44
Compuestos de super alto peso molecular (SHMW) para asfaltenos y subfracciones A1 y A2 a una concentración fija en THF y CHCl ₃	46
Compuestos de super alto peso molecular (SHMW) para asfaltenos y subfracciones A1 y A2 variando la concentración en THF y CHCl ₃	51
Adsorción de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2	52
Preparación y caracterización de las nanoparticulas de SiO ₂	53
Adsorción de asfaltenos sobre NPs de SiO ₂ en tolueno.....	59
Adsorción de asfaltenos sobre NPs de SiO ₂ en THF.....	64
Adsorción de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 sobre NPs de SiO ₂ en CHCl ₃	66
COMENTARIOS FINALES	70
COMPORTAMIENTO DE AGREGACIÓN	70
Adsorción de Asfaltenos en Nanopartículas de SiO ₂ en tolueno	71
Adsorción de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 sobre NPs de SiO ₂ en diferentes solventes	72
CONCLUSIONES.....	73
RECOMENDACIONES.....	75
REFERENCIAS	76
ANEXOS	83
Artículos publicados	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Región de precipitación de asfaltenos (APE) en función de la presión y la temperatura. (Al-Hosani et al., 2020)	2
Figura 2. Comportamiento de la agregación de asfaltenos con el incremento de la concentración. (Akbarzadeh et al., 2007)	9
Figura 3. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de AlNi ₅ , gel de silicio amorfo y comercial, PdNi/Al. Se observa la correlación de los datos experimentales (símbolos) con el modelo de Langmuir (línea sólida). (Franco et al., 2013).....	16
Figura 4. Representación esquemática del ICP HR MS Thermo Scientific Element 2, donde A: introducción de la muestra, B: generación de iones, C: interfaz del plasma, D: óptica de transferencia de iones, E: aberturas fijas, F: sector magnético, G: sector eléctrico.	20
Figura 5. Diagrama del transporte de una partícula desde la muestra hasta el ICP-MS y la señal de resolución en el tiempo generada en el espectrometro de masas. (Wilbur et al., 2017).....	23
Figura 6. Señal de dos eventos de nanopartículas de plata. La línea base entre partículas, originada de la plata disuelta, debe ser restada antes del cálculo de la masa de la nanopartícula. (Wilbur et al., 2017).....	24
Figura 7. A. Datos sin procesar TRA. B. Datos TRA clasificados por respuesta del tiempo de residencia (después de la resta del fondo). C. Distribución de tamaño para una población de partículas.(Wilbur et al., 2017)	25
Figura 8. A. Señal para el hierro (56) en función del tiempo. B. Distribución de tamaño para el hierro como Nps de Fe ₂ O ₃ . (Nelson et al., 2017)	26
Figura 9. Esquema resumen de la metodología empleada para la separación de los asfaltenos a partir de la muestra de crudo.....	29
Figura 10. Esquema resumen de la metodología empleada para el fraccionamiento de asfaltenos en las subfracciones A1, A2 y compuestos atrapados, mediante formación de complejos de transferencia de carga con PNF.	32
Figura 11. Esquema resumen de las metodologías empleadas para la obtención de las nanopartículas de SiO ₂ a partir de las cáscaras de arroz y para la modificación con CMC y PEG.	34
Figura 12. Representación esquemática de la preparación de una solución de 1000 mg L ⁻¹ en THF de asfaltenos y subfracciones A1 y A2, para ser analizadas mediante GPC-ICP HR MS.	35
Figura 13. Representación esquemática de la preparación de las soluciones en THF en el rango de concentraciones comprendido entre 2000 – 50 mg L ⁻¹ para asfaltenos y subfracciones A1 y A2, para ser analizadas mediante GPC-ICP HR MS.....	36
Figura 14. Representación esquemática del procedimiento de preparación de la adsorción de asfaltenos Hamaca en TOLUENO sobre nanopartículas de SiO ₂ y su análisis mediante diferentes técnicas: GPC-ICP HR MS, spICP MS y espectroscopia de UV-Visible y de fluorescencia.....	37
Figura 15. Representación esquemática de las soluciones analizadas mediante GPC-ICP HR MS luego de los experimentos de adsorción en CHCl ₃ : la solución antes de la adsorción (original), el remanente después de la adsorción (remanente) y el extracto con THF de las NPs adsorbidas.....	38
Figura 16. Representación esquemática del montaje experimental empleado para las medidas de absorbancia UV-Visible y de fluorescencia.....	39

Figura 17. Representación esquemática del montaje experimental del sistema de cromatografía de exclusión por tamaño unido a un plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas.....	40
Figura 18. Representación esquemática de la preparación y del sistema de introducción de muestra hacia el plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas operando en modo de una sola partícula.....	43
Figura 19. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos, subfracciones A1 y A2, y compuestos atrapados para el crudo Cerro Negro (Carabobo) en THF a 1000 mg L ⁻¹ . En cada región se indica el rango aproximado de pesos moleculares correspondientes, basados en estándares de poliestireno.....	45
Figura 20. Perfiles GPC-ICP MS de vanadio, azufre y níquel para asfaltenos y subfracciones A1 y A2 en THF a 1000 mgL ⁻¹ para los crudos Hamaca, Cerro Negro (Carabobo) y Furrial.	47
Figura 21. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio, azufre y níquel para asfaltenos, subfracciones A1 y A2, para los crudos Hamaca y Cerro Negro (Carabobo) en CHCl ₃ a 1000 y 2000 mg L ⁻¹ respectivamente, las muestras fueron redisueltas en THF para ser medidas.	49
Figura 22. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 para el crudo Cerro Negro (Carabobo) variando la concentración en el intervalo comprendido entre 10 - 2000 mg L ⁻¹ en THF y CHCl ₃ (redisueltas en THF para ser medidas).....	52
Figura 23. Imágenes empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) de A: cáscaras de arroz después del tratamiento ácido y la calcinación, B: un área ampliada de la imagen A, estructura de las cáscaras de arroz antes del proceso de molienda, C: nanopartículas de SiO ₂ provenientes de las cáscaras de arroz después del proceso de molienda. D: Distribución de tamaño de las nanopartículas de SiO ₂ mediante dispersión dinámica de luz (DLS).	54
Figura 24. Distribución de tamaño para el ²⁸ Si como nanopartículas de SiO ₂ : (1) sin modificar, (2) modificadas con CMC, (3) modificadas con PEG, empleando un factor de dilución de 1000 para todas las muestras, mediante sICP MS.....	55
Figura 25. Distribución de tamaño para el ²⁸ Si y ⁵⁶ Fe como nanopartículas de SiO ₂ dopadas con Fe. Señales para el ²⁸ Si y ⁵⁶ Fe en función del tiempo.	56
Figura 26. Distribución de tamaño para el ²⁸ Si y ⁵¹ V como nanopartículas de SiO ₂ con asfaltenos Hamaca adsorbidos. Señales para el ²⁸ Si y ⁵¹ V en función del tiempo. Condiciones experimento de adsorción: solución de asfaltenos en tolueno a 600 mg L ⁻¹ en contacto con nanopartículas de SiO ₂ al 3 % p/v, por 72 h.	58
Figura 27. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos Hamaca en tolueno a 600 mg L ⁻¹ en contacto durante 72 h con diferentes concentraciones de nanopartículas de SiO ₂ , comprendidas entre 0 – 5 % p/v.	60
Figura 28. A: Espectros UV-Visible para las muestras de asfaltenos Hamaca en tolueno a 600 mg L ⁻¹ después de la adsorción durante 72 h con diferentes concentraciones de nanopartículas de SiO ₂ 0 – 5 % p/v (perfiles cromatográficos mostrados en la figura 13). B: Absorbancia promedio en función de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ entre 409 - 412 nm.	61
Figura 29. Espectro UV -Visible (A) y de fluorescencia (B) para asfaltenos Hamaca provenientes de la solución a 600 mg L ⁻¹ en tolueno en contacto con nanopartículas de SiO ₂ al 3 % p/v durante 96 h, para la solución antes de la adsorción (original), después de la adsorción (remanente) y extracto con THF de las NPs de SiO ₂ adsorbidas (extracto).....	62
Figura 30. Deconvolución en tres Gaussianas de los espectros de fluorescencia para asfaltenos Hamaca en tolueno a 600 mg L ⁻¹ en contacto con nanopartículas de SiO ₂ al 3 % p/v durante 96 h, A: antes de la adsorción, B: después de la adsorción. C: perfil GPC-ICP HR MS para la misma muestra, presentado de manera comparativa con las cuatro regiones SHMW, HMW, MMW y LMW.	63

Figura 31. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos Furrial y su subfracción A1 en THF a 200 mg L⁻¹, en contacto con nanopartículas de SiO₂ al 3 % p/v, durante 72 h. NPS 1: SiO₂, NPS 2: SiO₂ – CMC y NPS 3: SiO₂ – PEG. 65

Figura 32. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 para el crudo HAMACA en CHCl₃ a concentraciones comprendidas entre 100 – 1000 mg L⁻¹, en contacto con NPs de SiO₂ al 3 % p/v, durante 72 h. Se presentan los perfiles antes de la adsorción (original), después de la adsorción (remanente) y el extracto con THF de las NPs de SiO₂ (extracto). (*soluciones redisueltas en THF para ser medidas). 67

Figura 33. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 para el crudo CERRO NEGRO (Carabobo) en CHCl₃ a concentraciones comprendidas entre 100 – 2000 mg L⁻¹, en contacto con NPs de SiO₂ al 3 % p/v durante 72 h. Se presentan los perfiles antes de la adsorción (original), después de la adsorción (remanente) y el extracto con THF de las NPs de SiO₂ adsorbidas (extracto). (*soluciones redisueltas en THF para ser medidas). 69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Algunas estructuras moleculares propuestas para asfaltenos en los últimos cinco años. 6

Tabla 2. Algunos modelos de agregación de asfaltenos. 10

Tabla 3. Perfiles GPC-ICP HR MS de ⁵¹V de soluciones de asfaltenos con y sin nanopartículas de SiO₂. 18

Tabla 4. Características de los crudos venezolanos empleados en esta investigación. 28

Tabla 5. Características y orden de las columnas empleadas en la separación por exclusión de tamaño GPC. 41

Tabla 6. Porcentajes de subfracciones A1, A2, y proporciones de la región de SHMW para el isótopo ⁵¹V de cada uno de los crudos estudiados, en soluciones de THF. 48

Tabla 7. Porcentajes de subfracciones A1, A2, y proporciones de la región de SHMW para el isótopo ⁵¹V de los crudos Hamaca y Cerro Negro, originalmente en soluciones de CHCl₃. 50

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

El término petróleo comprende una fase gaseosa, conocida como gas natural; una fase líquida, denominada crudo; y una fase sólida, denominada asfalto. Cada una de ellas tiene asociada una aplicación en la industria petrolera. El punto focal para la investigación será una de las fracciones de la fase líquida. El crudo se define como una mezcla compleja de hidrocarburos, que comprende cuatro fracciones, conocidas como su composición SARA: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los asfaltenos han sido definidos operacionalmente por un criterio de solubilidad, de acuerdo con la norma ASTM D6560-17, se define como la fracción del crudo que es insoluble en heptano (o alcanos de bajo peso molecular), y soluble en tolueno (o hidrocarburos aromáticos livianos).

La precipitación de asfaltenos tiene lugar bajo condiciones operacionales de temperatura y presión dentro de la región indicada como APE (por sus siglas en inglés “asphaltenes precipitation envelope”), en la figura 1. El punto indicado como UAOP (por sus siglas en inglés “upper asphaltenes onset pressure”) indica el límite superior de presión, por debajo del cual precipitan los asfaltenos, esta condición puede ocurrir en la zona cercana al pozo y en las líneas de flujo. El límite inferior es indicado como LAOP (por sus siglas en inglés “lower asphaltenes onset pressure”), a partir del cual los asfaltenos tienden a disolverse en solución a una temperatura menor que el punto de burbuja (Al-Hosani, Ravichandran, & Daraboina, 2020) (condiciones de presión y temperatura a las cuales sale la primera burbuja del gas en solución de petróleo).

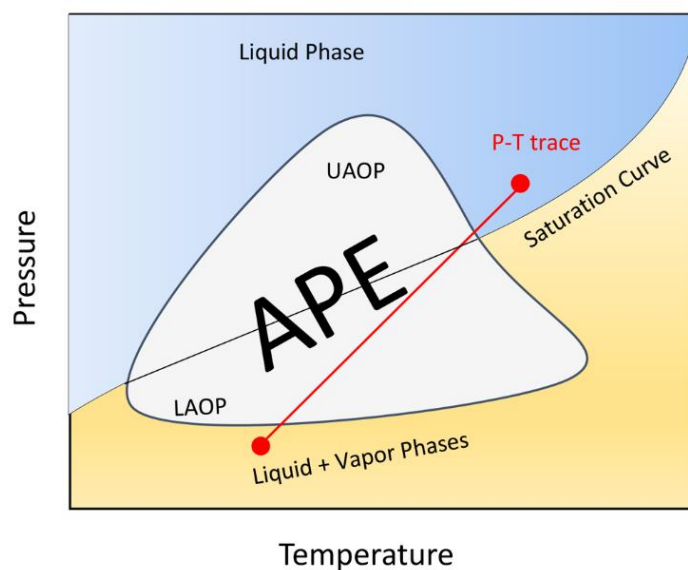


Figura 1. Región de precipitación de asfaltenos (APE) en función de la presión y la temperatura.

(Al-Hosani et al., 2020)

El modelaje de la precipitación de asfaltenos mediante un equilibrio de fase termodinámico (como el mostrado en la figura 1), involucra la determinación de las energías asociadas con las moléculas, así como de las propiedades de los grupos funcionales interactivos presentes. Lo que pone en evidencia la importancia la caracterización de los asfaltenos a nivel molecular.(Al-Hosani et al., 2020)

Los asfaltenos comprenden una fracción del crudo que es soluble en aromáticos ligeros e insoluble en alcanos.(Al-Hosani et al., 2020) La clasificación por solubilidad de los asfaltenos abarca un amplio rango de estructuras moleculares y gracias al desarrollo de diferentes técnicas de caracterización a lo largo de los años, es posible proponer características estructurales compatibles con las medidas de diversos tipos. Se propone una molécula que contiene siete u ocho anillos aromáticos fusionados con un peso molecular promedio alrededor de 750 g mol^{-1} , dentro de un rango comprendido entre $300\text{-}1400 \text{ g mol}^{-1}$, el cual incluye moléculas que presentan entre cuatro a diez anillos.(Akbarzadeh et al., 2007) Además, existe evidencia de que algunos asfaltenos consisten en múltiples grupos de anillos que están enlazados mediante cadenas alquílicas.

La agregación y posterior precipitación de los asfaltenos, así como su adsorción sobre superficies, ocasiona inconvenientes en la industria petrolera a través de los procesos de producción, transporte y refinación.(Mohammadi et al., 2011) Razón por la cual, a lo largo de los años se han desarrollado numerosas investigaciones en las que se busca entender su comportamiento de agregación a nivel molecular, de manera de poder predecir o mitigar los efectos adversos. Basado en investigaciones realizadas por Acevedo y colaboradores,(Sócrates Acevedo, Escobar, Echevarría, Gutiérrez, & Méndez, 2004)(Sócrates Acevedo et al., 2018) los asfaltenos pueden ser separados en subfracciones denominadas A1 y A2, que busca disminuir la complejidad de la muestra total para su caracterización fisicoquímica y molecular. En virtud de lo expuesto y con la finalidad de estudiar los procesos de agregación y adsorción de asfaltenos sobre superficies, el presente trabajo se propone estudiar el comportamiento individual de cada subfracción y su impacto en ambos fenómenos. Para esto, se realizaron experimentos de adsorción sobre nanopartículas de SiO₂, debido a que recientes estudios han reportado que la polaridad del asfalto y la superficie de la nanopartícula permite una buena interacción entre ellos.(Mohammadi et al., 2011)

OBJETIVOS

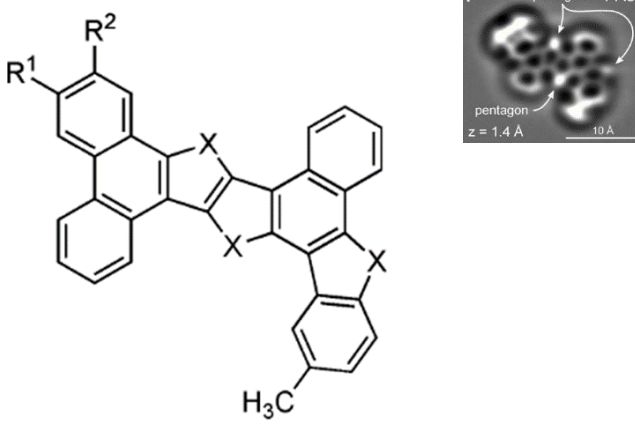
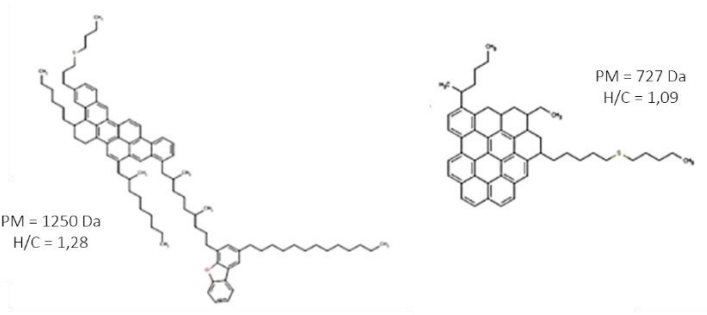
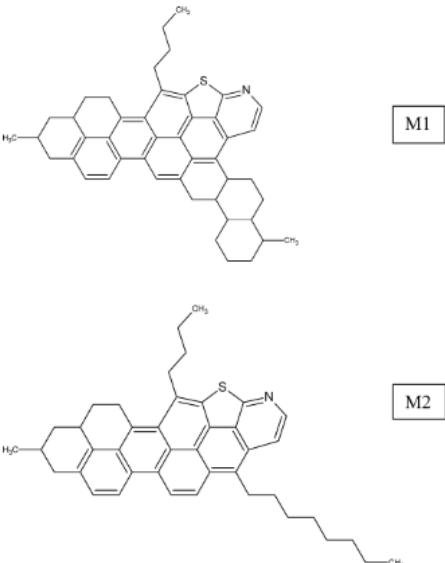
El objetivo principal de este trabajo fue estudiar los procesos de agregación de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 y la adsorción sobre nanopartículas SiO_2 empleando técnicas petroleómicas. Las técnicas petroleómicas empleadas en este trabajo fueron: cromatografía de permeación en gel acoplado a un sistema de detección por espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP HR MS), espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado operando en modo de una sola partícula (spICP MS), espectrometría de fluorescencia y de absorción molecular. Para alcanzar el objetivo general, se propusieron los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener las subfracciones A1 y A2 de asfaltenos provenientes de diferentes crudos venezolanos: Furrial, Hamaca y Cerro Negro.
2. Analizar la distribución de agregados moleculares en soluciones de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 en THF y CHCl_3 , para obtener información sobre el impacto en el proceso de agregación y su dependencia con la concentración.
3. Identificar los componentes en soluciones de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 que son adsorbidos sobre nanopartículas de SiO_2 .

ESTRUCTURAS MOLECULARES Y CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LOS ASFALTENOS

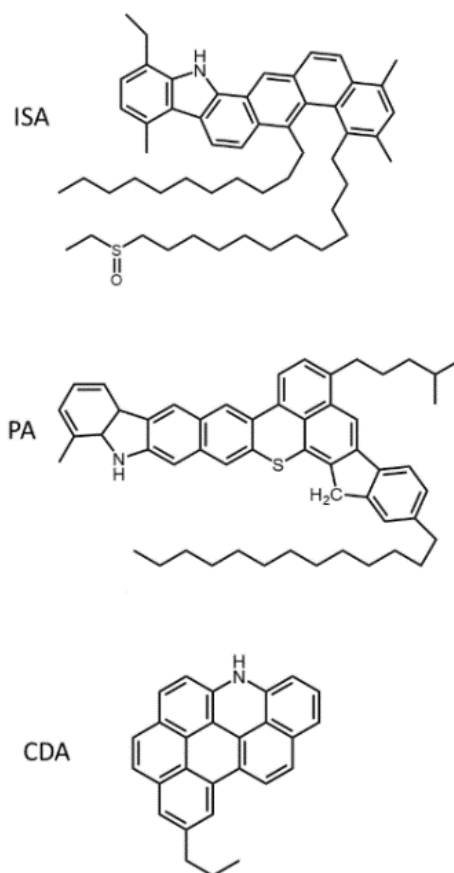
El entendimiento de la estructura de los asfaltenos es un pre-requisito para establecer la relación entre la estructura-función en petroleómica, sin embargo, su arquitectura molecular ha sido objeto de un gran debate. Algunas de las estructuras que han sido propuestas para los asfaltenos coinciden en que, las moléculas de asfaltenos contienen principalmente un policiclo hidrocarbonado aromático (PAH por sus siglas en inglés polycyclic aromatic hydrocarbon), las cuales son conocidas como estructuras tipo “isla”, mientras que otros estudios indican que las estructuras poseen múltiples PAH unidos por cadenas alifáticas, las cuales son conocidas como “archipiélago”.(Schuler, Meyer, Peña, Mullins, & Gross, 2015a) Contiene un pequeño porcentaje de heteroátomos como N, O, S (V y Ni en cantidades trazas); además de anillos parafínicos, olefínicos y cadenas alifáticas. Algunos de los grupos funcionales asociados a los heteroátomos son: azufre (S) tiofeno, sulfídico, sulfóxido; nitrógeno (N) pirrólico, piridina, quinolina; y oxígeno (O) hidroxilo, carbonilo, carboxilo. Algunas de las estructuras moleculares que han sido reportadas, mediante el uso combinado de técnicas analíticas y al desarrollo de métodos computacionales capaces de proponer estructuras que representen el comportamiento de agregación experimental de soluciones de asfaltenos, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Algunas estructuras moleculares propuestas para asfaltenos en los últimos cinco años.

Año. Autores	Técnica	Estructura(s) propuesta(s)
2015. Schuler y colaboradores. (Schuler, Meyer, Peña, Mullins, & Gross, 2015b)	Microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés, scanning tunneling microscope), microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés, atomic force microscope).	 X denota fracciones desconocidas dentro de la estructura de carbono (por ejemplo, CH, CH₂, N, NH, O o S) y R indica grupos desconocidos.
2017. Headen y colaboradores. (Headen, Boek, Jackson, Totton, & Mu, 2017)	Simulación por dinámica molecular y análisis mediante resonancia magnética cuantitativa (QMR por sus siglas en inglés “quantitative magnetic resonance”).	
2018. Sócrates Acevedo y colaboradores. (Sócrates Acevedo et al., 2018)	A partir de análisis elemental de C, H, N, S y O. Resonancia magnética nuclear (NMR por sus siglas en inglés “Nuclear Magnetic Resonance”) de ¹³ C, propusieron dos modelos moleculares para las subfracciones A1 (M1) y A2 (M2).	

2020. Bake y colaboradores. (Bake et al., 2020)

Las estructuras aromáticas las construyeron a partir de imágenes de AFM de ultra alta resolución. Las estructuras alifáticas y las posiciones de sus sustituyentes y heteroátomos las construyeron a partir de la combinación de AFM, ^{13}C NMR, IR y XANES.



ISA: immature source rock asphaltene.

PA: petroleum asphaltene (sin procesar).

CDA: coal-derived asphaltene.

2020. Villegas y colaboradores. (Villegas et al., 2020)

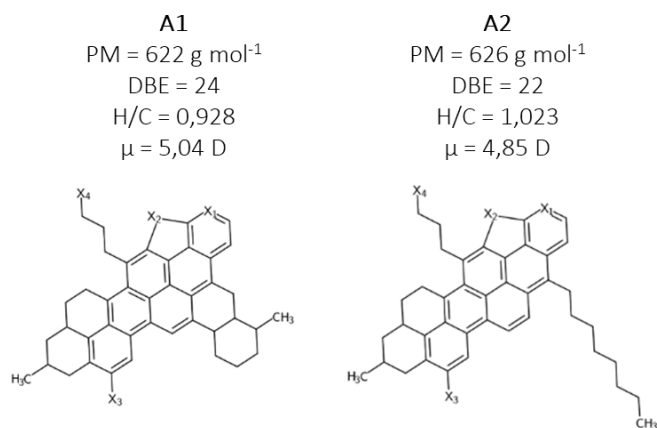
Simulación por dinámica molecular. Basadas en las propuestas por Acevedo y colaboradores. (Sócrates Acevedo et al., 2018)

X₁: N

X₂: S

X₃: H

X₄: COOH



El comportamiento de agregación de los asfaltenos en el crudo aun no es tan claro, debido a que para la mayoría de las técnicas experimentales el efecto matriz es importante. Además, la presencia de otros componentes en el crudo (por ejemplo, resinas) afecta la solubilidad de los asfaltenos. Algunos experimentos de laboratorio empleando crudo, han mostrado cómo cambios en la presión, temperatura o composición producen la floculación de los asfaltenos quienes forman sedimentos. (Akbarzadeh et al., 2007)

El contenido de heteroátomos presente en el sistema de anillos de una molécula de asfaltenos puede conferirle polaridad. La polarizabilidad del sistema fusionado de anillos aromáticos y la separación de cargas inducida por los heteroátomos, causa que los centros de las moléculas de asfaltenos vecinas se unan unas a otras, mientras que las cadenas alifáticas externas son repelidas por aquellas de las otras moléculas. (Akbarzadeh et al., 2007) Gracias a la información que se tiene hasta ahora sobre tamaño y estructura de una molécula individual, es posible explicar cómo las moléculas de asfaltenos se comportan antes de precipitar. (Akbarzadeh et al., 2007) Una de las propuestas explica que, a concentraciones por debajo de 100 mg L^{-1} , se encuentran moléculas individuales. Una vez que la concentración incrementa, éstas se unen formando nanoagregados casi esféricos de entre 8 – 10 moléculas. A concentraciones por encima de 5000 mg L^{-1} , los nanoagregados forman conglomerados (o clusters), en las que se sugiere que los centros de los nanoagregados no se solapan, pero las cadenas alquílicas de los grupos vecinos pueden interaccionar o asociarse. Estos conglomerados pueden permanecer en una suspensión coloidal estable hasta una concentración de 50.000 mg L^{-1} . Por encima de esta concentración pueden ocurrir dos situaciones: si los conglomerados de asfaltenos racimos se encuentran en la matriz del crudo pueden permanecer en una red viscoelástica estable, mientras que si se encuentran en solución de tolueno, floculan (figura 2). (Akbarzadeh et al., 2007)

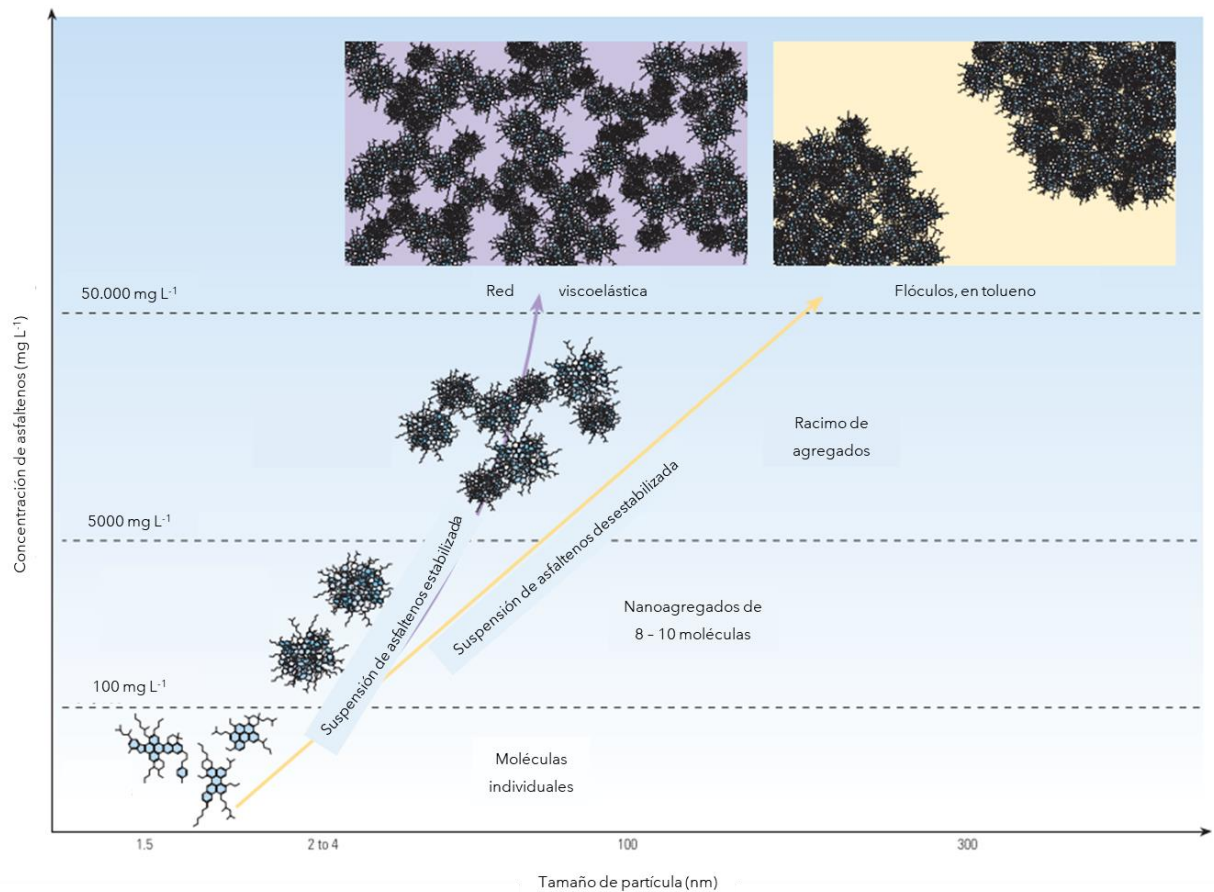
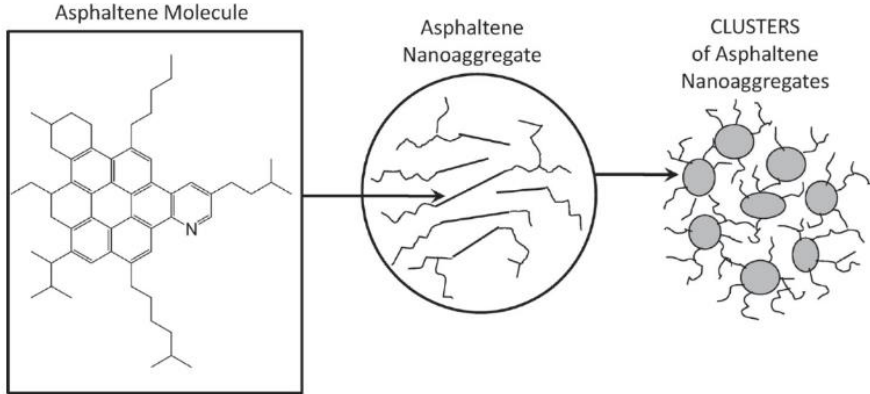
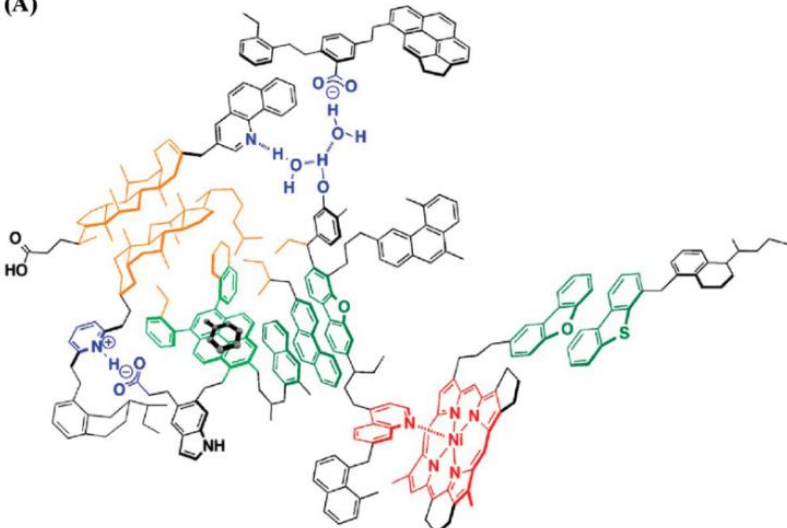


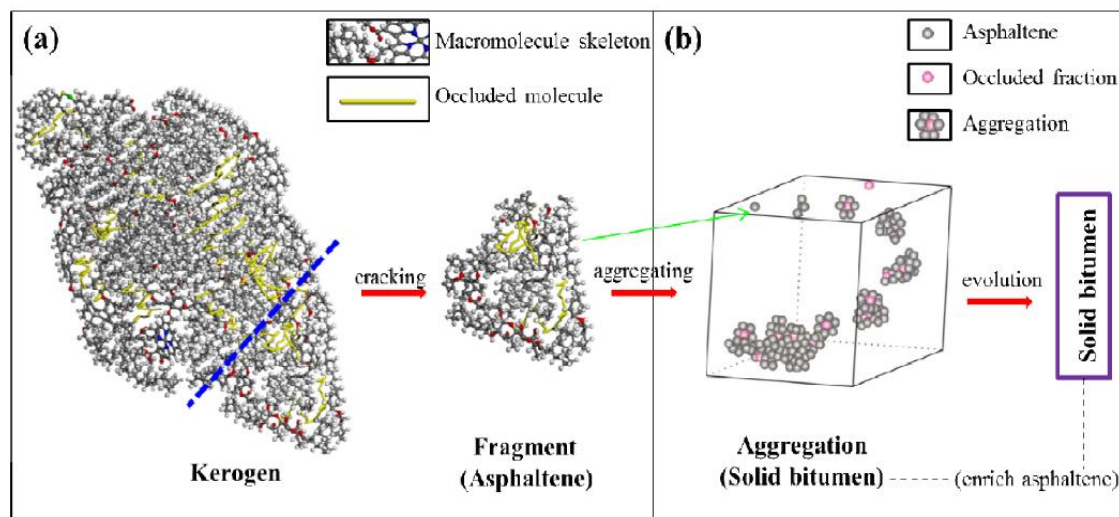
Figura 2. Comportamiento de la agregación de asfaltenos con el incremento de la concentración.
(Akbarzadeh et al., 2007)

Para explicar su comportamiento de agregación en solución, han sido propuestos diferentes modelos basados en propuestas de interacciones moleculares entre los nanoagregados, algunos de ellos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Algunos modelos de agregación de asfaltenos.

Año. Autor	Modelo
2010. Mullins y colaboradores. (Mullins, 2010)	
2011. Gray y colaboradores. (Gray, Tykwinski, Stryker, & Tan, 2011)	(A) 
	Modelo de ensamble supramolecular de Gray. Propone que los agregados de asfaltenos están compuestos por especies huésped y anfitrión. Las asociaciones entre las moléculas son producto de combinaciones de: interacciones ácido-base, puentes de hidrógeno, complejos de coordinación metálica, paquetes hidrofóbicos vía interacciones de van der Waals, apilamientos tipo π-π.

2017. Cheng y colaboradores.
(Cheng, Zhao, Yang, Tian, & Liao, 2017)



Modelo de Cheng. Los asfaltenos se derivan del querógeno y representan el fragmento soluble del mismo dentro del crudo. Los componentes ocluidos dentro de la estructura geo macromolecular pueden ser retenidos a través del proceso de evolución del querógeno → asfalteno → bitumen sólido. Cuando el esqueleto del querógeno es fragmentado, durante el proceso de catagénesis, se genera un fragmento soluble o el precursor de los asfaltenos. Al ser los componentes primarios o tempranos, esta porción de moléculas ocluidas se conservará dentro del asfalteno o el bitumen sólido.

TÉCNICAS DE SEPARACIÓN DE ASFALTENOS

Debido al efecto matriz y a la complejidad estructural de los asfaltenos, las separaciones de la muestra son esenciales en petroleómica, el cual es un término empleando para englobar las técnicas analíticas empleadas para el estudio de muestras provenientes del crudo. Un ejemplo de esto es reportado por Chacón-Patiño y colaboradores, donde resaltan que para la técnica de espectrometría de masas por resonancia ciclotrónica iónica con transformada Fourier (FT-ICR MS), el fraccionamiento es una manera común de abordar la ionización selectiva en los análisis. (Chacón-Patiño, Rowland, & Rodgers, 2018) Así, se han llevado a cabo diferentes metodologías que buscan disminuir la complejidad de la muestra tales como mezclas de solventes, cromatografía líquida, adsorción selectiva, entre otras.

En las secciones anteriores se presentaron las características estructurales y los modelos que describen el comportamiento de agregación de los asfaltenos, en esta sección se presentan las técnicas empleadas para la de separación de asfaltenos desde la matriz del crudo. Desde su primera definición operacional, los asfaltenos han sido separados a nivel de laboratorio, a partir de la adición de un gran exceso de agente precipitante, por ejemplo, n-heptano. Esto está basado en la norma ASTM D6560-17, la cual estandariza el procedimiento para la obtención de los asfaltenos.

Una vez separados de la matriz del crudo y, con la finalidad de dividir y analizar por partes la muestra de asfaltenos, otros métodos de separación han sido propuestos. Uno de ellos involucra la formación de un complejo de transferencia de carga con p-nitrofenol, del cual se obtiene una subfracción que es insoluble en tolueno, denominada A1, y otra subfracción que es soluble en tolueno, denominada A2. Mediante el estudio de las subfracciones, ha sido propuesto que la súbita agregación de asfaltenos a bajas concentraciones (90 mg L^{-1}), es una consecuencia de haber alcanzado la concentración soluble de la subfracción A1. (Sócrates Acevedo et al., 2018)

Otra estrategia para la separación de asfaltenos recientemente reportada consiste en la obtención de fracciones de asfaltenos cuya arquitectura molecular se componga principalmente por un solo núcleo policíclico aromático (tipo isla), o que contenga múltiples núcleos (tipo archipiélago), empleando una metodología conocida como extrografía, la cual involucra la adsorción de muestras de petróleo sobre un adsorbente polar como silica, alumina o celulosa; seguida de un fraccionamiento mediante una extracción Soxhlet con un gradiente de solventes. Este método está enlazado a una caracterización a nivel molecular empleando espectroscopia de masas por transformada de Fourier en resonancia ciclotrónica iónica (FT-ICR MS por sus siglas en inglés). (N. Acevedo et al., 2020; Chacón-Patiño et al., 2018)

Debido a la complejidad de los asfaltenos, un fraccionamiento fue propuesto por Gutiérrez y colaboradores en el 2001, (Gutiérrez, Ranaudo, Méndez, & Acevedo, 2001) denominado método para-nitrofenol (PNF), que permite la obtención de dos fracciones principales conocidas como A1 (cuya solubilidad en tolueno es muy baja, aproximadamente 90 mg L^{-1}), y A2 (cuya solubilidad es parecida a la de los asfaltenos). A medida que avanzaban en el entendimiento del fraccionamiento, Acevedo y colaboradores, propusieron en 2018, (Sócrates Acevedo et al., 2018) el concepto de supresión de fase. Ambas fracciones presentan similitudes en el contenido de heteroátomos, espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) de ^{13}C , y espectros a partir de espectrometría de masa por ionización laser (LDI MS). Por lo que, para explicar la diferencia en la solubilidad, se apoyan en los resultados de análisis elemental, en el cual se observa que la relación H/C para la subfracción A1 muestra valores menores. Por lo tanto, proponen modelos moleculares para las subfracciones A1 y A2, que se ajusten al comportamiento observado de solubilidad, las estructuras se muestran en la tabla 1 (M1 y M2 representan a A1 y A2, respectivamente). Los dos anillos alifáticos presentes en M1 fueron abiertos para construir el modelo molecular M2, y es justamente lo que explica el comportamiento de solubilidad. La presencia de una cadena alifática abierta puede incrementar la solubilidad en *n*-heptano. Gracias a esto, proponen que cuando las fracciones se encuentran juntas en el asfalto, la concentración en la cual comienza a formarse núcleos que originan la agregación (cerca de 90 mg L^{-1}), es una consecuencia de haber alcanzado la solubilidad de la fracción A1, donde ocurre una supresión de la separación de fase debido a la intercalación de suficiente fracción A2 en esos núcleos o nanoagregados. (Sócrates Acevedo et al., 2018)

Una metodología de separación interesante, aunque dirigida a una técnica específica, ha sido reportada recientemente y es un método de separación de asfaltenos en diferentes subfracciones, que consiste en la adsorción de los asfaltenos en gel de sílice seguida de una serie de extracciones Soxhlet para separar los compuestos por eficiencia de ionización. (Chacón-Patiño, Rowland, & Rodgers, 2017; Chacón-Patiño et al., 2018; Chacón-Patiño, Smith, Hendrickson, Marshall, & Rodgers, 2020) Esta metodología está enfocada en preparar muestras que sean adecuadas para medir mediante espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica iónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR MS). Además, esa estrategia permite separar y detectar los asfaltenos definidos como tipo isla y tipos archipiélago por espectrometría de masas, ya que se extraen en fracciones diferentes. La separación por extrografía permite la detección por espectrometría de masas de especies no observables en las muestras no fraccionadas debido a diferencias de ~ 10 a 140 veces en las eficiencias de ionización. El método emplea dos series de disolventes. La primera es la acetona y el acetonitrilo, que extraen compuestos que se ionizan eficazmente empleando una fuente de foto-ionización a presión atmosférica en modo de iones positivos o (+) APPI para el análisis por espectrometría de masas. La segunda es una serie eluotrópica de disolventes que extraen compuestos por polaridad. La serie incluye n-heptano, n-heptano/tolueno (Hep/Tol), tolueno, tolueno/tetrahidrofurano (Tol/THF), THF y THF/metanol (MeOH). Las últimas fracciones polares suelen requerir un período de acumulación más largo para alcanzar el objetivo.

El fraccionamiento de asfaltenos por extracción líquido – sólido, guarda relación con el principio empleado para la extracción líquido – líquido de los maltenos, ambas metodologías permiten separar fracciones de crudo dependiendo de su solubilidad, han sido empleadas enfocándose en la separación

de compuestos asociados a V, Ni y S. (Gascon, Negrin, et al., 2019) Ambos métodos eliminan el uso de adsorbentes donde podrían quedar retenidos irreversiblemente los compuestos más polares y con alto contenido de estos metales. La separación líquido - líquido ha demostrado que mediante extracciones con acetonitrilo (ACN), seguidas por extracciones con dimetilformamida (DMF) de los maltenos disueltos en heptano, permite separar cuantitativamente de los compuestos de V, Ni y S en función de su volumen hidrodinámico (LMW, MMW y HMW). Un razonamiento similar se emplea para el fraccionamiento líquido – sólido para separar componentes de S, Ni y V de asfaltenos, donde basados en sus solubilidades y variando de condiciones de temperatura y pasos de extracción, se favorece el fraccionamiento en diferentes familias de compuestos, tales como HMW1 (insolubles en DFM caliente), HMW2 (soluble en DMF, insoluble en acetona caliente), MMW (soluble en acetona caliente, insoluble en DMF), y LMW (soluble en ACN). (Gascon, Negrín, et al., 2019)

ADSORCIÓN DE ASFALTENOS Y SUS SUBFRACCIONES A1 Y A2

La tendencia de los asfaltenos a la adsorción y a la formación de depósitos sobre la superficie de las rocas, tiene un impacto negativo sobre las propiedades de porosidad, permeabilidad y mojabilidad, lo cual afecta el proceso de extracción del crudo. Debido a este problema, diferentes estudios se han llevado a cabo en torno a la adsorción de asfaltenos, con la finalidad de comprender el proceso e indagar en las alternativas para mitigarlo. Tal es el caso del uso de nanopartículas (o nanofluidos), los cuales permiten inhibir la precipitación y la formación de depósitos de asfaltenos, gracias a que se redirige la adsorción de éstos sobre la superficie de las nanopartículas y no sobre el medio poroso por el cual se hace fluir una mezcla de crudo con nanofluido. (Franco, Nassar, Ruiz, Pereira-Almao, & Cortés, 2013)

Un ejemplo de esto fue reportado en el 2013 por Franco y colaboradores, quienes estudiaron el efecto de nanopartículas de diferente naturaleza química en la adsorción de asfaltenos, entre ellas

se encontraban las compuestas de gel de silicio amorfo y comercial, AlNi5 y Pd/Ni/Al. Sus isothermas de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir indicando una adsorción Tipo I correspondiente a la formación de una monocapa (figura 3). Los autores atribuyen este comportamiento a que sólo las nanopartículas que adsorben fuertemente los componentes polares son capaces de neutralizar las fuerzas de interacción que permanecen activas durante la débil adsorción en multicapas, inhibiendo la floculación y por ende su posterior precipitación. (Franco et al., 2013)

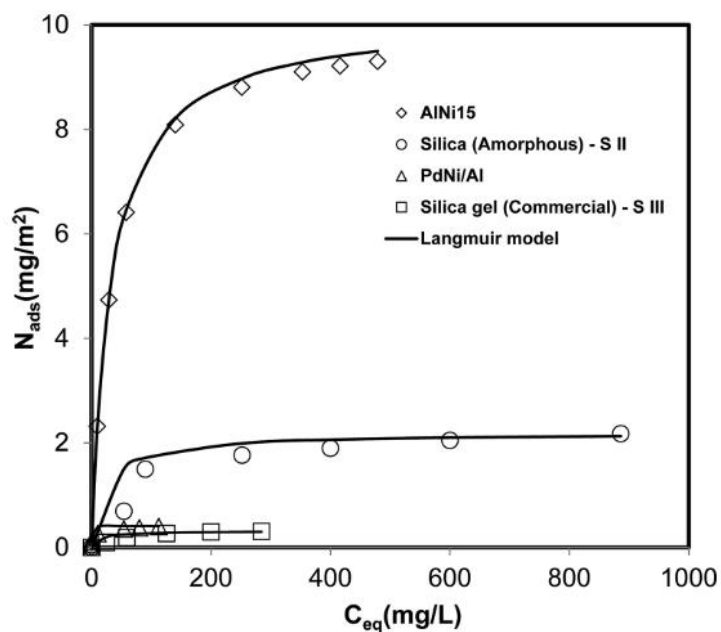


Figura 3. Isothermas de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de AlNi5, gel de silicio amorfo y comercial, PdNi/Al. Se observa la correlación de los datos experimentales (símbolos) con el modelo de Langmuir (línea sólida). (Franco et al., 2013)

ADSORCIÓN SOBRE NANOPARTÍCULAS DE SiO_2

Las nanopartículas de SiO_2 se encuentran dentro de los materiales más ampliamente usados en experimentos de adsorción de asfaltenos debido a sus características de gran área superficial y porosidad. Aunado a esto, diferentes trabajos han reportado la estrategia de obtención a partir de

cáscaras de arroz, el cual es un material de desecho en la agricultura que contiene alto contenido de silicio, lo que contribuye de forma ecológica y económica. (Bui et al., 2020)

Ha sido reportada una gran reducción en el tamaño de los flóculos formados en *n*-heptano, cuando se añaden nanopartículas a soluciones de asfaltenos en tolueno. (Sócrates Acevedo et al., 2018) asimismo, mediante cromatografía de permeación en gel con espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP HR MS), se tiene evidencia de la presencia de componentes de vanadio con diferentes volúmenes hidrodinámicos en solución de asfaltenos en tolueno, del cual se obtiene una distribución de tamaño en función de pesos moleculares. Una vez que se agregan nanopartículas de SiO₂ en la solución, permite atrapar mayoritariamente los componentes de alto peso molecular (los cuales se corresponden con agregados), dejando en solución los componentes de bajo peso molecular, (esto se evidencia en los cromatogramas mostrados en la tabla 3). (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, Gascon, et al., 2020) (Sócrates Acevedo et al., 2018)

La ventaja de adsorber los componentes de alto peso molecular de las soluciones de asfaltenos en tolueno sobre las nanopartículas de SiO₂ provenientes de cáscaras de arroz, fue estudiada por Acevedo y colaboradores en el 2021, en el cual observaron que la solución remanente después de la adsorción no mostraba tendencia a la formación de nuevos agregados grandes, por lo que se presenta como una metodología para el estudio de la remoción de asfaltenos. Esto lo observaron mediante la desestabilización con *n*-heptano de la solución remanente en tolueno y su seguimiento mediante un sensor resonador de cristal de cuarzo (QCR), en el que hubo una reducción de la masa detectada. (N. Acevedo et al., 2021) Se han estado desarrollando investigaciones con la finalidad de explorar el efecto de estas nanopartículas de SiO₂ en las subfracciones A1 y A2 individualmente, resultados que hasta ahora no han sido reportados.

Tabla 3. Perfiles GPC-ICP HR MS de ^{51}V de soluciones de asfaltenos con y sin nanopartículas de SiO_2 .

Año. Autores	Perfil cromatográfico
2018. Acevedo y colaboradores. (Sócrates Acevedo et al., 2018)	
2020. Vargas y colaboradores. (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, Gascon, et al., 2020)	

Una de las técnicas que ha permitido el análisis detallado de los asfaltenos y sus subfracciones es la cromatografía de permeación en gel con detección mediante espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP HR MS). El mecanismo de la cromatografía de permeación en gel (GPC) o de exclusión por tamaño consiste en la separación de solutos en función de su tamaño efectivo en solución (volumen hidrodinámico), como regla general: solutos grandes eluirán primero que los más pequeños, asumiendo que todas las moléculas (pequeñas o grandes) son esféricas y el volumen de poro de la fase estacionaria es constante. (Jenkins, 2014) Este paso representa el mecanismo de introducción de la muestra al sistema de detección de isótopos de ^{51}V , ^{58}Ni y ^{32}S mediante espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado. La figura 4 representa esquemáticamente los componentes del ICP HR MS, los cuales son:

A: introducción de la muestra, el cual puede ser acoplado a técnicas de ablación láser y técnicas cromatográficas, en este caso cromatografía líquida (GPC).

B: generación de iones: plasma de argón producido por un generador RF en estado sólido a 27 Hz. Antorcha con electrodo de protección para plasma caliente y frío.

C: interfaz del plasma, mantenida en el potencial de tierra.

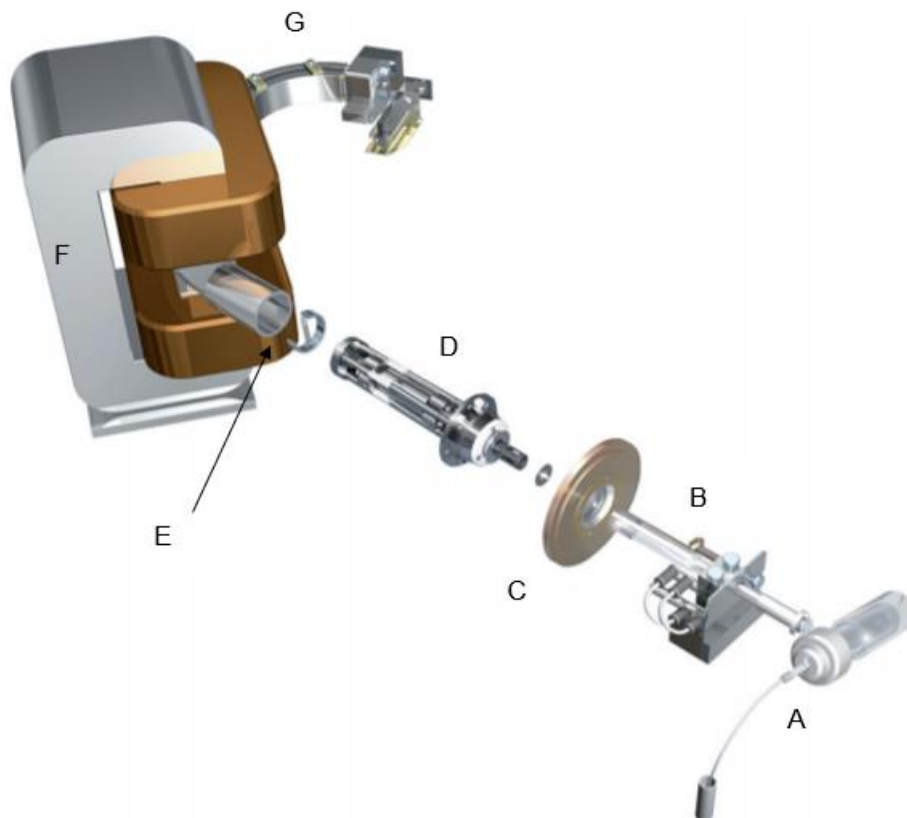


Figura 4. Representación esquemática del ICP HR MS Thermo Scientific Element 2, donde A: introducción de la muestra, B: generación de iones, C: interfaz del plasma, D: óptica de transferencia de iones, E: aberturas fijas, F: sector magnético, G: sector eléctrico.

D: ópticas de transferencia de iones, acelera los iones muestreados a una energía cinética de 8000 eV, mientras moldea y enfoca el haz de iones en la abertura de la entrada. Diseñado para una máxima eficiencia, estabilidad, bajo sesgo de masa, y bajo fondo.

E: aberturas fijas controladas por el computador. Tres ajustes de resolución de $R = 3000, 4000, 10000$ garantizan espectros elementales inequívocos.

F: campo del sector magnético, el campo del sector magnético es dispersivo para masas iónicas y energía (momento: mV), enfocando los iones en diferentes ángulos de movimiento. El imán del Element 2, está diseñado para una máxima velocidad, menos de 150 ms son requeridos para un

salto desde ${}^7\text{Li} - {}^{238}\text{U} - {}^7\text{Li}$. Las bobinas del magneto son refrigeradas por agua, para un máximo de estabilidad en la masa.

G: analizador del sector eléctrico (ESA por sus siglas en inglés), enfoca los iones con ángulos de movimientos divergentes hacia la apertura de salida. Es dispersivo con respecto a la energía cinética del ion ($1/2 mv^2$). Cuando la energía de dispersión del imán y del sector eléctrico son iguales en magnitud, pero de dirección opuesta, ambos enfocan los ángulos y energías de los iones, al mismo tiempo que es dispersivo a la m/z en el espectrómetro de masa.

El sistema de detección consiste en un dinodo de conversión de 8 kV para una respuesta de masa uniforme. Los iones desde la apertura de salida impactan el dinodo que, a su vez, emite electrones. La relajación de los electrones secundarios es independiente a la masa a la energía del ion de 8kV, haciendo la calibración cruzada entre los circuitos de los detectores analógicos y de conteo independiente de la masa de los iones. (Thermo Scientific, 2016)

A partir de esta técnica, se obtiene un perfil cromatográfico (mostrado en la tabla 3) de distribución de tamaño de los componentes presentes en solución que contengan los isótopos seleccionados en el sistema de detección (S, V y Ni para muestras de asfaltenos). Esta información se correlaciona con la agregación de los componentes en solución, lo que permite hacer inferencias sobre el grado de agregación de los asfaltenos. (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, Gascon, et al., 2020; González et al., 2020; Vicmary Vargas, Castillo, Ocampo Torres, Bouyssiere, & Lienemann, 2017)

ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE, EN MODO DE UNA “SOLA PARTÍCULA” (SP-ICP MS)

La espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado, en modo de “una sola partícula”, spICP-MS por sus siglas en inglés (single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry), es una técnica de alto potencial para la detección de nanopartículas y muy sensible en términos de concentración de partículas. El principio básico del spICP-MS consiste en la medida de la intensidad de señal producida luego de la ionización de una partícula individual, en vez de un flujo continuo de iones alcanzando el plasma. (De la Calle, Menta, Klein, & Séby, 2017)

La señal inducida por la ionización de la NPs produce un “flash” de iones que son medidos en el espectrómetro de masas. La intensidad de esta señal, para una matriz de elementos, es proporcional al tamaño de las partículas y a la fracción en masa del analito (elemento) dentro de la partícula. Mientras que la frecuencia de las señales, es directamente proporcional al número de nanopartículas en el solvente (concentración). El sistema actual del spICP-MS puede usar tiempos de residencia más cortos (por debajo de 1 ms), lo que le permite adquirir los datos continuamente. Una sola partícula detectada se denomina “evento”, y la integración de su señal, reduce significativamente la superposición de señales de múltiples partículas. Debido a esto, se debe prestar especial atención a la dilución de la muestra (para evitar medir dos o más partículas en un “evento”), y a la selección del tiempo de integración (para mejorar la resolución en el tiempo, por ejemplo, tiempo de residencia de 100 μ s). (Nelson, Yamanaka, Lopez-Linares, Poirier, & Rogel, 2017)

La figura 3, muestra esquemáticamente el transporte de la muestra y su detección. Una partícula suspendida en un líquido nebulizado, es transportada al plasma, contenida dentro de una gota de aerosol líquido. Esa gota es sucesivamente desolvatada y su contenido es atomizado e ionizado, creando una columna de iones que entran en el espectrómetro de masas, donde son separados por la relación

de masa/carga (m/z) y detectados, usando un tiempo resuelto de adquisición de análisis (TRA por sus siglas en inglés, time resolved analysis acquisition). (Wilbur, Yamanaka, & Sannac, 2017)

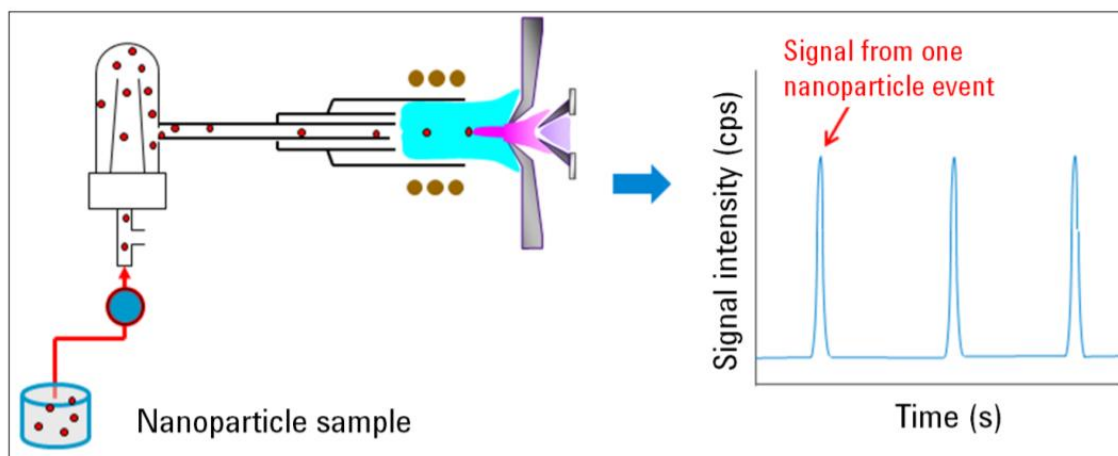


Figura 5. Diagrama del transporte de una partícula desde la muestra hasta el ICP-MS y la señal de resolución en el tiempo generada en el espectrometro de masas. (Wilbur et al., 2017)

El mínimo diámetro de partícula que puede ser determinado por spICP-MS, está limitado por la señal del fondo; la misma, está compuesta por el ruido del instrumento, las interferencias espectrales, y la concentración iónica. Por ejemplo, para nanopartículas de plata, dependiendo de la composición de la matriz y la preparación de la muestra, resulta en una solución que contiene plata “disuelta” y en partículas (figura 4). Los elementos “disueltos”, comprenden ambos, pequeñas nanopartículas sin resolver (con un tamaño menor que el D_{min}), así como las especies realmente disueltas. (Wilbur et al., 2017)

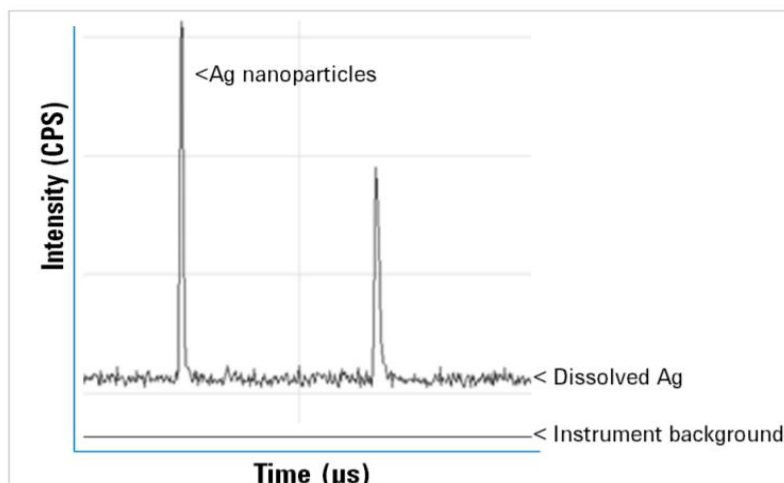


Figura 6. Señal de dos eventos de nanopartículas de plata. La línea base entre partículas, originada de la plata disuelta, debe ser restada antes del cálculo de la masa de la nanopartícula. (Wilbur et al., 2017)

En el caso simple de una nanopartícula esférica enteramente compuesta de un solo elemento, por ejemplo, plata u oro, el volumen (v) de la partícula es simplemente la masa total del fondo corregido de la columna de iones (m_p), dividido entre la densidad del elemento ρ . Puesto que el volumen de una esfera es igual a $4/3 \pi r^3$, el diámetro equivalente del volumen esférico viene dado por la ecuación 1. (Wilbur et al., 2017)

$$(1) d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot m_p}{\pi \cdot \rho}}$$

Los datos son adquiridos y almacenados en un documento TRA, cada grupo de datos representa la intensidad de cada masa monitoreada durante el periodo de integración. Los datos sin procesar TRA, son graficados como intensidad (csp) en función del tiempo (figura 7.a). Luego el promedio del fondo es determinado por evaluación de la señal entre los picos de las nanopartículas y restado de los datos sin procesar. De esta manera la señal total generada para cada nanopartícula es debida a una partícula sola, y no al material disuelto o a las señales de fondo del instrumento. El fondo corregido, los datos son integrados por respuesta y graficados (figura 7.b). La señal es convertida a distribución de tamaño,

usando la respuesta corregida, el factor de respuesta elemental del elemento analizado, según sea el determinado por calibración iónica, y la densidad del elemento medido. Son aplicadas las suposiciones sobre la forma de partícula esférica y homogeneidad elemental (figura 7.c).(Wilbur et al., 2017)

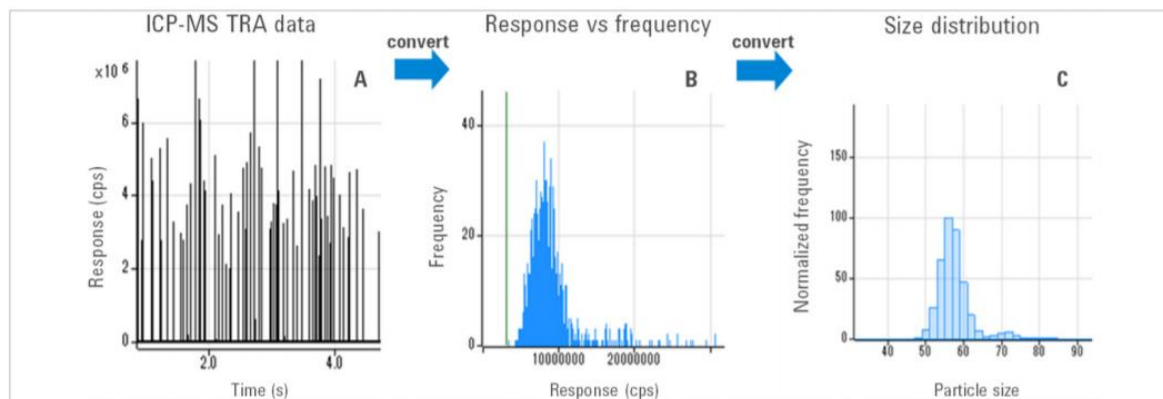


Figura 7. A. Datos sin procesar TRA. B. Datos TRA clasificados por respuesta del tiempo de residencia (después de la resta del fondo). C. Distribución de tamaño para una población de partículas.(Wilbur et al., 2017)

Una de las contribuciones del empleo de un sp-ICP MS, al entendimiento de la química del petróleo, consiste en la determinación de la presencia de nanopartículas metálicas en soluciones de asfaltenos. En el 2017, Nelson y colaboradores, determinaron la presencia de nanopartículas de hierro y molibdeno en soluciones de asfaltenos. Las distribuciones de tamaño para Mo se encontraron entre 70-80 nm, similares para los tres asfaltenos estudiados, y para el Fe estuvieron comprendidas entre 150-500 nm. Las concentraciones relativas de los metales en nanopartículas, indicaron que la mayor parte del molibdeno (como MoS_2), está presente como compuestos solubles en el medio orgánico, mientras que el hierro (como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 o FeS), se encontró formando predominantemente nanopartículas.(Nelson et al., 2017)

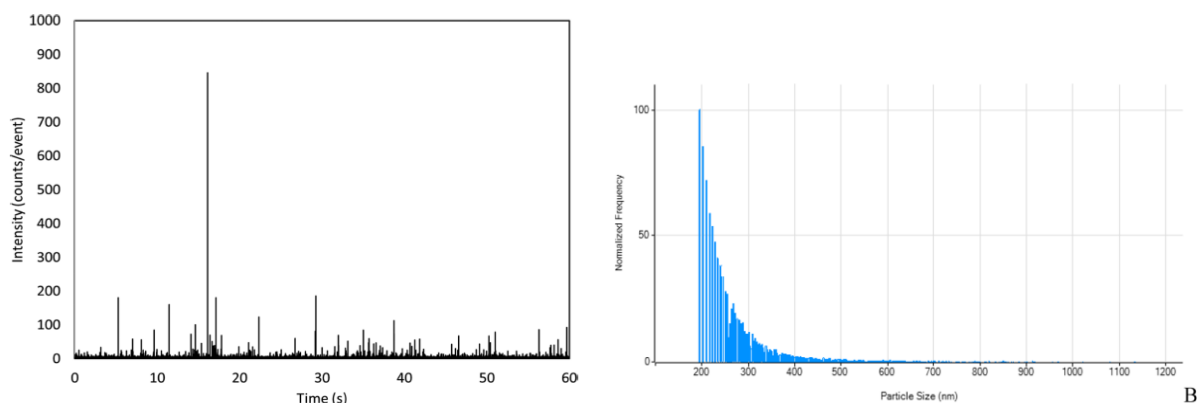


Figura 8. A. Señal para el hierro (56) en función del tiempo. B. Distribución de tamaño para el hierro como Nps de Fe_2O_3 . (Nelson et al., 2017)

Con los datos sin procesar mostrados en la figura 8.a, se separan los pulsos, del fondo y se obtiene la distribución de tamaño de las partículas (figura 8.b). A pesar de que el V y el Ni, se encuentran en gran concentración en el curdo, los autores no observaron una señal significativa de los nanoagregados, lo que indica que, bajo las condiciones estudiadas, los elementos se encontraban formando complejos metálicos. (Nelson et al., 2017)

Aún queda por explorar la utilización de esta técnica en nanopartículas de SiO_2 modificadas, y adsorbidas con muestras de asfaltenos, hasta el momento no hay estudios reportados. Con esta técnica se puede obtener la composición elemental de las partículas individuales. Es decir, en el caso de que se adsorban subfracciones de asfaltenos o sus agregados sobre las nanopartículas, puede detectar y seguir la dinámica de la interacción midiendo los elementos asociados (níquel y vanadio).

La metodología experimental inicia con la separación de los asfaltenos de tres crudos venezolanos con diferentes características (tabla 4). Una vez obtenidos los asfaltenos se llevó a cabo su fraccionamiento con PNF, para obtener sus subfracciones A1 y A2. Asimismo, se obtuvieron las nanopartículas de SiO_2 a partir de cáscaras de arroz. Seguidamente, el trabajo experimental estuvo dividido en dos etapas:

- I. Evaluación del comportamiento de la agregación en soluciones de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, con la concentración y tipo de solvente mediante GPC-ICP HR MS y detección de los isotopos de ^{51}V , ^{58}Ni y ^{32}S .
- II. Evaluación de la interacción entre los asfaltenos, subfracciones A1 y A2, con nanopartículas de SiO_2 , monitoreando los cambios en la agregación de la solución remanente después de la adsorción mediante GPC-ICP HR MS, y el material que adsorbido sobre la nanopartícula mediante sp-ICP MS.

MUESTRAS DE CRUDOS

Se emplearon crudos venezolanos provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco (Hamaca y Cerro Negro) y de la Cuenca Oriental localizada en el estado Monagas (Furrial), los cuales poseen diferentes características, algunas de ellas mostradas en la tabla 4. La gravedad API (American Petroleum Institute) hace referencia a la relación entre el peso específico y la fluidez de los crudos con respecto al agua, así, es posible clasificar el crudo en función de °API como: <10 extrapesado, 10 – 20 pesado, 22 – 32 mediano, >32 liviano. La clasificación de los crudos en función de su estabilidad, está basada en un trabajo reportado por Ocanto y colaboradores, en el cual aquellos indicados como inestables son los que presentaron problemas de precipitación de asfaltenos. (Ocanto et al., 2009)

Las proporciones en masa de asfaltenos fueron calculadas a partir de 100 g de muestra de cada crudo, siguiendo la metodología de separación de asfaltenos mostrada en la figura 9. Se muestran las proporciones de las subfracciones A1, A2 y los compuestos atrapados (CA), calculados en base a 1,4 g de asfaltenos, obtenidos mediante el procedimiento mostrado en la figura 10. Se muestran los rendimientos obtenidos para cada muestra.

Tabla 4. Características de los crudos venezolanos empleados en esta investigación.

Crudo	°API	Estabilidad	% Asfaltenos	% A1	% A2	% CA
Cerro Negro	8	Estable	8.0	20	72	6
Hamaca	9	Estable	13.7	20	40	3
Furrial	24	Inestable	4.0	48	46	3

SEPARACIÓN DE ASFALTENOS

Los asfaltenos fueron separados mediante la adición de *n*-heptano en exceso, de acuerdo con la norma ASTM D6560-17, empleando una relación de volúmenes de 1:40 crudo: heptano. Para esto se mezclaron 100 g del crudo con 4 L de *n*-heptano y se homogenizó el sistema durante 4 h mediante agitación mecánica. Para los crudos Hamaca y Cerro Negro (también conocido como Carabobo), fue necesario un paso previo de dilución con tolueno en relación 1: 1 crudo: tolueno, para disminuir viscosidad y facilitar la mezcla con *n*-heptano. En la figura 9 se muestra una imagen con el diagrama de la separación.

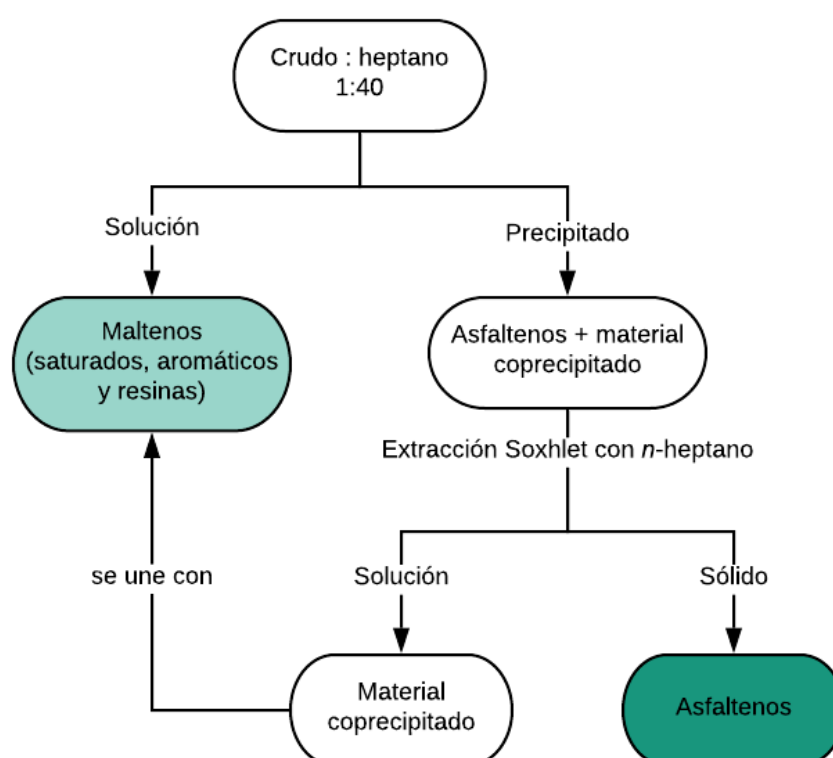


Figura 9. Esquema resumen de la metodología empleada para la separación de los asfaltenos a partir de la muestra de crudo.

Una vez transcurrido el tiempo, la mezcla se mantuvo en reposo a temperatura de laboratorio durante un periodo comprendido entre 48 - 72 h, con la finalidad de promover la sedimentación del sólido precipitado, favoreciendo de esta manera los siguientes pasos de filtración. Se filtró por succión mediante dos etapas sucesivas: primero empleando papel tipo Whatman #1 y, seguidamente, empleando un filtro milipore con tamaño de poro comprendido entre 0,20 – 0,25 μm . Se obtuvo como filtrado la solución de maltenos en heptano y como precipitado los asfaltenos con el material coprecipitado.

Para retirar el material coprecipitado de los asfaltenos, se realizó una extracción sólido líquido con *n*-heptano empleando un extractor Soxhlet. El sólido fue envuelto en un papel de filtro y se colocó dentro del sistema Soxhlet. La extracción se llevó cabo hasta observar transparencia del solvente en el codo del Soxhlet, lo que demoró entre 6 – 8 días. Cada dos días el sólido era retirado del extractor Soxhlet y se removía con la finalidad de exponer una nueva superficie a la extracción con *n*-heptano fresco. Una vez finalizado, el sólido fue secado a 40 °C durante 24 h. (González et al., 2020)

FRACCIONAMIENTO DE ASFALTENOS

El fraccionamiento de los asfaltenos se realizó mediante la formación de complejos de transferencia de carga con *p*-nitrofenol (PNF), basado en la metodología reportada por Acevedo y col. (Sócrates Acevedo et al., 2018)(Sócrates Acevedo et al., 2012)(Gutiérrez et al., 2001) y en la tesis doctoral de Miguel Orea (Orea, 2019). Se prepararon 600 mL de una mezcla en cumeno de asfalto y PNF a las concentraciones finales de 2666 mg L⁻¹ y 4333 mg L⁻¹ respectivamente. Por un lado, se pesaron 1,6 g de asfalto y se disolvieron en 200 mL de cumeno. Por otro lado, 2,6 g de PNF fueron disueltos en 300 mL de cumeno. Se ayudó a la disolución de ambas mezclas empleando calentamiento a 80°C y agitación constante. Una vez disueltas por separado, se unieron en un balón de fondo plano y

se completó el volumen hasta 600 mL. Se mantuvo en reflujo bajo agitación constante por 4 h y se dejó en reposo durante 10 días.

Luego de transcurrido el tiempo, el precipitado obtenido correspondió a la subfracción A1 formando complejos de transferencia de carga (CTC) con el PNF, mientras que en solución permaneció la subfracción A2, los compuestos atrapados (CA) y el PNF libre. El sólido se separó de la mezcla mediante centrifugación a 3000 rpm durante 10 min, se lavó y se redispersó empleando ultrasonido, tres veces con porciones de *n*-heptano caliente (70°C) para retirar restos de cumeno. En esta etapa se obtuvo el sólido de la subfracción A1 en complejo con el PNF.

El sobrenadante en cumeno obtenido luego de la centrifugación se destiló a presión reducida a 80 °C empleando un rotaevaporador. El sólido se lavó tres veces con *n*-heptano caliente (70 °C), se redispersó empleando ultrasonido y se separó por centrifugación a 3000 rpm por 10 min. En esta etapa el sólido estaba compuesto por la sub fracción A2 y PNF libre, mientras que el sobrenadante en *n*-heptano contenía los compuestos atrapados, mostrando una coloración rojiza, a los cuales se les retiró el solvente mediante destilación a presión reducida (60 °C). En la figura 10 se muestra un esquema que resume la separación realizada.

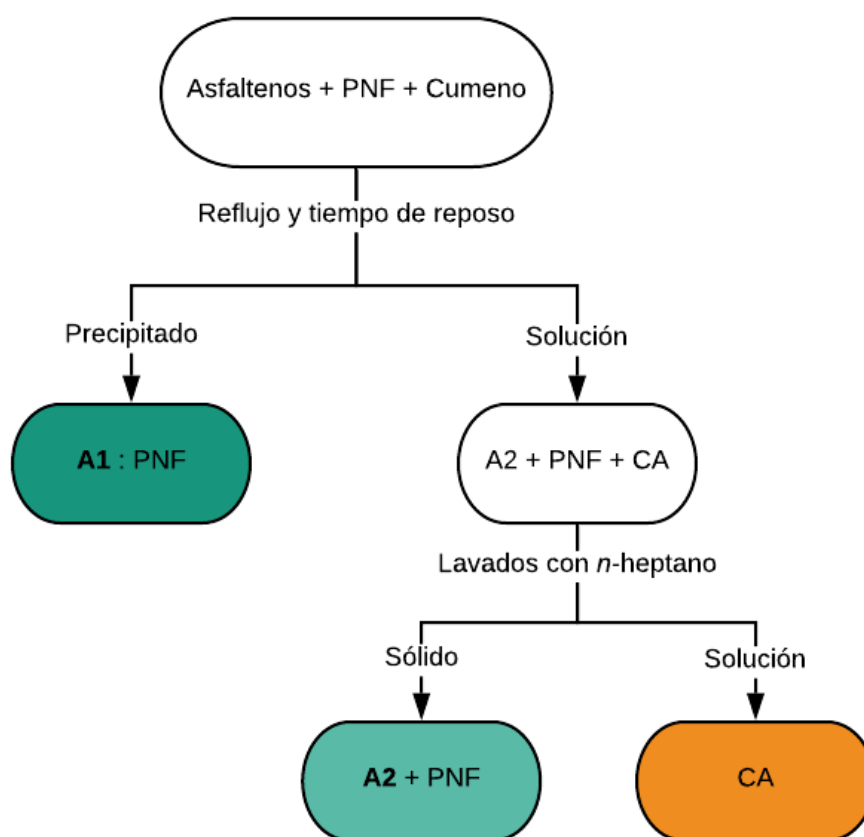


Figura 10. Esquema resumen de la metodología empleada para el fraccionamiento de asfaltenos en las subfracciones A1, A2 y compuestos atrapados, mediante formación de complejos de transferencia de carga con PNF.

Para remover el PNF de las subfracciones A1 y A2 sólidas, se empleó uno de los métodos reportado en la tesis doctoral de Miguel Orea, (Orea, 2019) el cual consistió en una extracción sólido-líquido empleando una solución de NaOH al 5 % p/v. Para esto, las subfracciones se dispersaron con ayuda de ultrasonido en 100 mL de solución de NaOH al 5 %. Luego se filtraron por gravedad empleando un papel de filtro Whatman #1. De esta manera en el filtrado se obtenía una solución acuosa amarilla correspondiente al PNF como fenolato de sodio. La subfracción de asfaltenos resultante se lavó sucesivamente con NaOH al 5% hasta obtener un filtrado incoloro, indicando que la mayor cantidad de PNF se había removido.

Con la finalidad de eliminar las últimas trazas de PNF, una vez obtenido el filtrado incoloro, la subfracción de asfaltenos retenida en el papel de filtro se trasvasó a una fiola de 250 mL con boca esmerilada con 100 mL de solución de NaOH al 5 % y se mezclaron con 50 mL de cloroformo (CHCl_3). Luego de una agitación suave, la mezcla y se destiló la fase orgánica a 60°C a presión atmosférica cuidadosamente. De la fase acuosa se filtraron los asfaltenos que se encontraban como partículas sólidas suspendidas. Este proceso se repitió tres veces más hasta obtener filtrados completamente incoloros y finalmente lavados con agua hasta pH neutro. El sólido fue secado a 60°C durante 24 h.

OBTENCIÓN DE NPS DE SiO_2

Las nanopartículas de SiO_2 se obtuvieron a partir de cáscaras de arroz, empleando el procedimiento descrito por Ruiz Wladimir, (Ruiz, 2020) en su trabajo de tesis de licenciatura, y por Castillo y colaboradores en el 2020 (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, & Bouyssiére, 2020), el cual está basado en los trabajos publicados por Soltani (Soltani, Bahrami, & González, 2015), Bakar y colaboradores (Bakar, Yahya, & Gan, 2016).

En un primer paso las cáscaras de arroz se lavaron con agua para eliminar cualquier contaminante soluble. Luego se lixiviaron durante 24 h con un solución acuosa de HCl al 1 % p/v con la finalidad de retirar cualquier traza metálica presente. Seguidamente se lavaron hasta pH neutro y se secaron a 110°C durante 24 h. Una vez secas, se calcinaron (rampa de calentamiento de 500°C h^{-1}) empleando dos etapas sucesivas: la primera a 500°C por 1 hora, y la segunda a 700°C durante 7 h para producir SiO_2 amorfo. Para obtenerlas en tamaño nanométrico, éstas se molieron empleando un molino de bolas durante al menos 24 h. En esta etapa, se obtuvieron las nanopartículas de SiO_2 , cuyo tamaño fue verificado durante el proceso de molienda por dispersión dinámica de luz (DLS).

El proceso de modificación de las nanopartículas consistió en el método de impregnación húmeda reportado por Vargas y colaboradores en 2018, (Vicmary Vargas, Castillo, Ocampo-Torres, Lienemann, & Bouyssiere, 2018) con la finalidad de conferirle a la nanopartícula más puntos de interacción polares, se emplearon como modificadores carboximetilcelulosa (CMC) y polietilenglicol (PEG). El método de impregnación consistió en dispersar 300 mg de las NPs de SiO₂ en una solución acuosa del modificador de 2000 mg L⁻¹. La mezcla se mantuvo bajo agitación constante durante 36 h a 40 °C. Luego se separó por centrifugación a 5000 rpm durante 10 min. El sólido resultante se lavó tres veces y se secó a 110 °C durante 48 h.

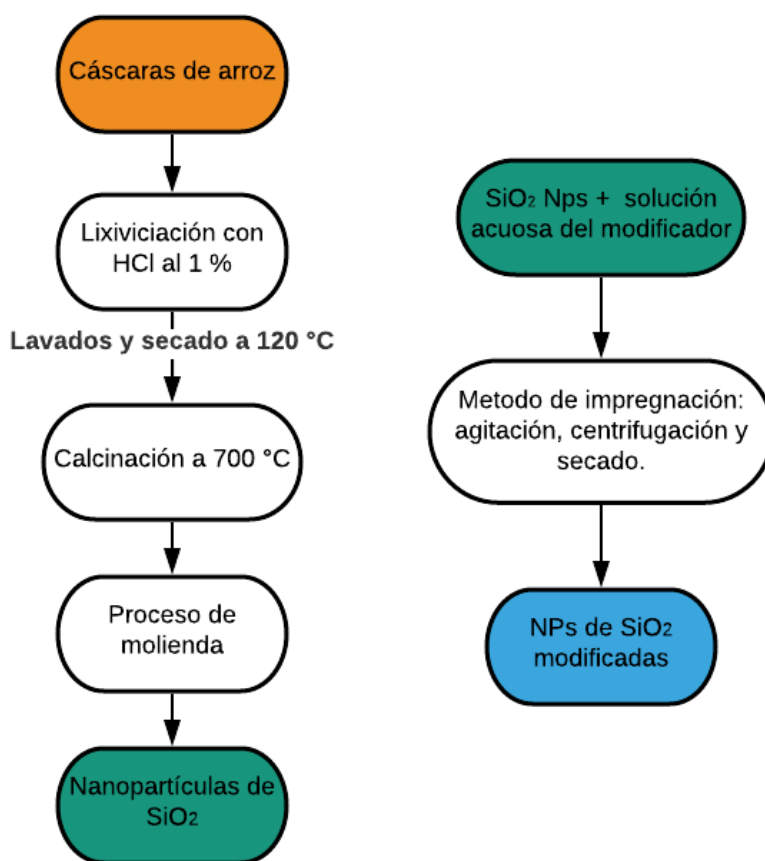


Figura 11. Esquema resumen de las metodologías empleada para la obtención de las nanopartículas de SiO₂ a partir de las cascaras de arroz y para la modificación con CMC y PEG.

COMPORTAMIENTO DE AGREGACIÓN

Para estudiar el comportamiento de agregación en solución se analizaron los perfiles cromatográficos con detección de los isotopos de ^{32}S , ^{51}V y ^{58}Ni para soluciones en THF y CHCl_3 de asfaltenos y subfracciones A1 y A2 provenientes de los crudos Hamaca, Cerro Negro (Carabobo) y Furrial, lo que permite obtener una distribución de tamaño de los componentes presentes en solución.

Se analizaron a una concentración fija, para la cual se ha reportado la existencia de agregados. (S. Acevedo et al., 1999) Se prepararon soluciones de asfaltenos, subfracciones A1 y A2 (provenientes de las tres muestras de crudos mostrados en la tabla 4), en THF a 1000 mg L^{-1} (0,1 % p/v), las cuales se dejaron en reposo una vez preparadas con la finalidad de que se estableciera la cinética de formación de agregados en solución. Una vez transcurrido el tiempo, fueron analizadas mediante GPC-ICP HR MS. La figura 12 representa esquemáticamente la preparación de una solución para el análisis a una concentración fija.



Figura 12. Representación esquemática de la preparación de una solución de 1000 mg L^{-1} en THF de asfaltenos y subfracciones A1 y A2, para ser analizadas mediante GPC-ICP HR MS.

Se analizó el efecto de la variación de la concentración en las distribuciones de tamaño de los componentes presentes en solución. Para esto se prepararon soluciones de asfaltenos, subfracciones A1 y A2 (provenientes del crudo Cerro Negro) en THF en el intervalo de concentraciones comprendido entre $2000 - 50 \text{ mg L}^{-1}$. Se prepararon mediante diluciones sucesivas de la anterior más concentrada. Una representación esquemática de esta preparación se muestra en la figura 13.

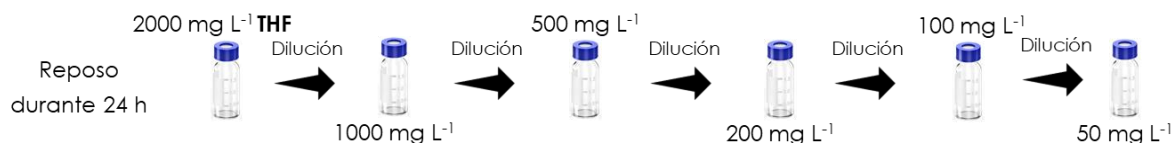


Figura 13. Representación esquemática de la preparación de las soluciones en THF en el rango de concentraciones comprendido entre 2000 – 50 mg L⁻¹ para asfaltenos y subfracciones A1 y A2, para ser analizadas mediante GPC-ICP HR MS.

EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo empleando el procedimiento descrito por Castillo y colaboradores en 2020, (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, & Bouyssiére, 2020) el cual consiste en la adsorción de asfaltenos en tolueno sobre nanopartículas de SiO₂. Con la finalidad de realizar un estudio comparativo con lo reportado, se inició con experimentos de adsorción en tolueno para los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca. Para esto se preparó una solución de 600 mg L⁻¹ en tolueno del asfalto y se colocó en contacto con nanopartículas de SiO₂ cuyo rango de concentraciones se encontró comprendido entre 0 – 5 % p/v. La solución remanente después de la adsorción fue analizada mediante GPC-ICP HR MS, espectroscopía de UV-Visible y de fluorescencia, el procedimiento de medida se muestra figura 14. El material adsorbido fue analizado por dos vías: una primera porción de la nanopartícula de SiO₂ adsorbida (proveniente de la adsorción al 3 % p/v de nanopartícula) se analizó mediante sICP MS y, a una segunda porción, se le realizó una extracción con THF empleando ultrasonido y se analizó mediante espectroscopía UV-Visible y de fluorescencia.

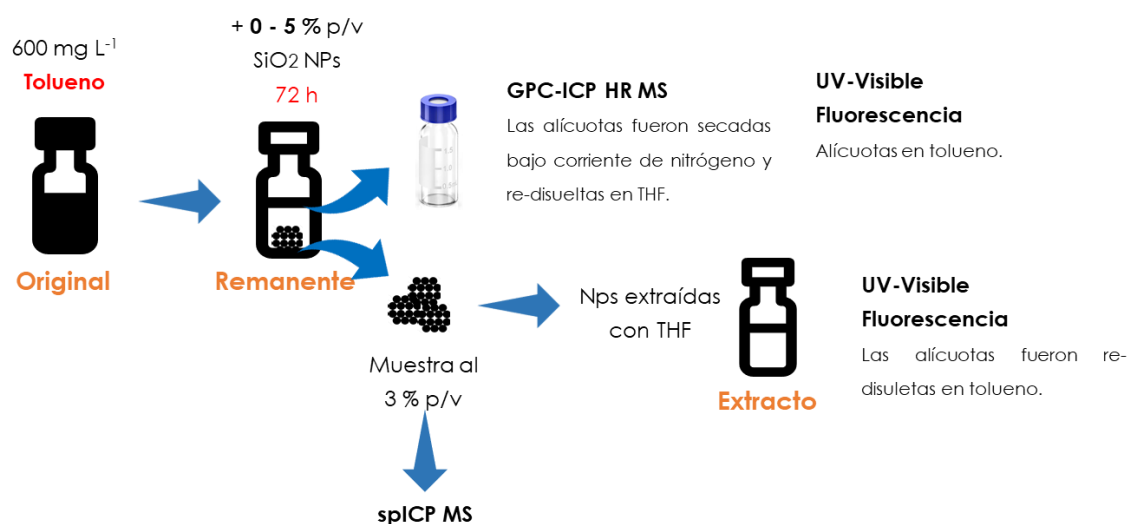


Figura 14. Representación esquemática del procedimiento de preparación de la adsorción de asfaltenos Hamaca en TOLUENO sobre nanopartículas de SiO_2 y su análisis mediante diferentes técnicas: GPC-ICP HR MS, spICP MS y espectroscopia de UV-Visible y de fluorescencia.

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción en solventes en los cuales tanto los asfaltenos como sus subfracciones A1 y A2 (provenientes de los crudos Hamaca y Cerro Negro) fueran solubles, de manera de realizar un análisis comparativo. Para esto se inició con THF, dado que es el solvente que se utiliza en el sistema cromatográfico acoplado al plasma con detección por espectrometría de masas y, posteriormente, se empleó CHCl_3 .

Los experimentos consistieron en la preparación de soluciones de asfaltenos, y sus subfracciones A1 y A2 en un rango de concentraciones comprendido entre $100 - 2000 \text{ mg L}^{-1}$, en THF y en CHCl_3 . Cada solución se colocó en contacto con nanopartículas de SiO_2 al $3 \% \text{ p/v}$ y se dejaron en contacto durante 72 h a temperatura de laboratorio. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se separó la solución remanente de la fase sólida mediante centrifugación (6000 rpm por 5 min). A partir de los experimentos se analizaron las soluciones antes y después de la adsorción, y el material sólido (nanopartícula de SiO_2 adsorbida con el asfalteno o subfracción) se le realizó extracción con THF empleando ultrasonido, con la finalidad de estudiar la desorción del material.

La solución antes de la adsorción se denominó “original”, aquella después de la adsorción “remante” y la proveniente del extracto con THF “extracto”. Todas fueron analizadas mediante GPC-ICP HR MS donde para aquellas alícuotas provenientes de soluciones en CHCl_3 fue necesario un paso de evaporación del solvente empleando corriente de nitrógeno y su re-disolución en THF para ser medidas. La figura 15 resume este procedimiento.

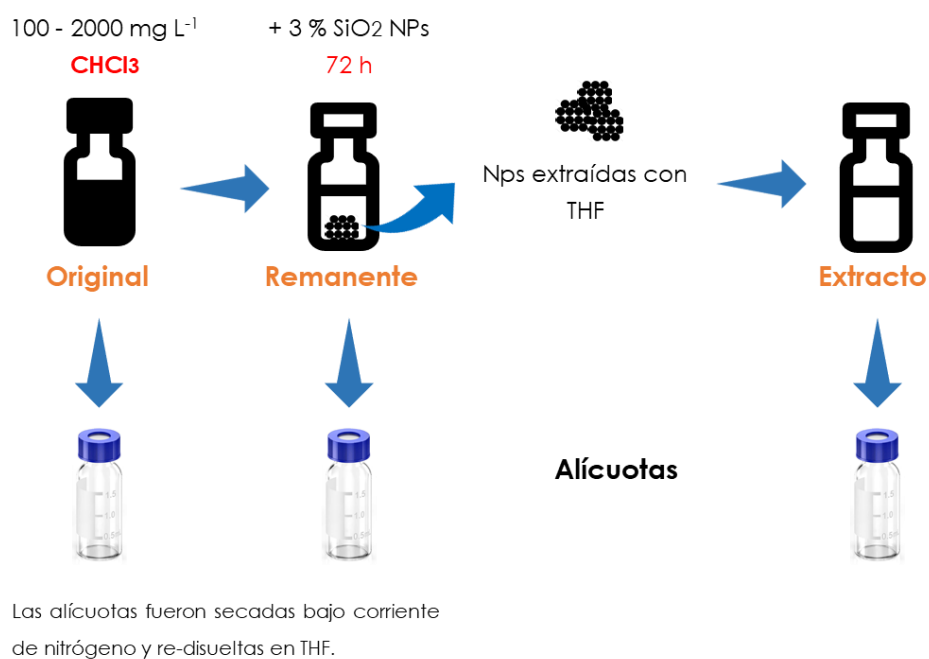


Figura 15. Representación esquemática de las soluciones analizadas mediante GPC-ICP HR MS luego de los experimentos de adsorción en CHCl_3 : la solución antes de la adsorción (original), el remanente después de la adsorción (remanente) y el extracto con THF de las NPs adsorbidas.

ESPECTROMETRÍA DE UV-VISIBLE Y DE FLUORESCENCIA

Para los experimentos de adsorción realizados en tolueno para los asfaltenos Hamaca en contacto con nanopartículas de SiO_2 , las soluciones original, remanente y extracto fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Visible y fluorescencia, con la finalidad de comparar con los resultados obtenidos por GPC-ICP HR MS. Para esto, se empleó un espectrómetro UV-Visible Ocean Optics USB2000 con un camino de celda de 1 cm. El espectro de fluorescencia fue medido con el mismo instrumento, empleando como fuente de excitación un láser a 385 nm de 10 mW, en una disposición de 90 grados. Se empleó una celda de cuarzo de 1 cm transparente en sus cuatro caras, siendo adecuada para las medidas de absorbancia y fluorescencia. La figura 16 resume esquemáticamente el montaje empleado para las medidas.

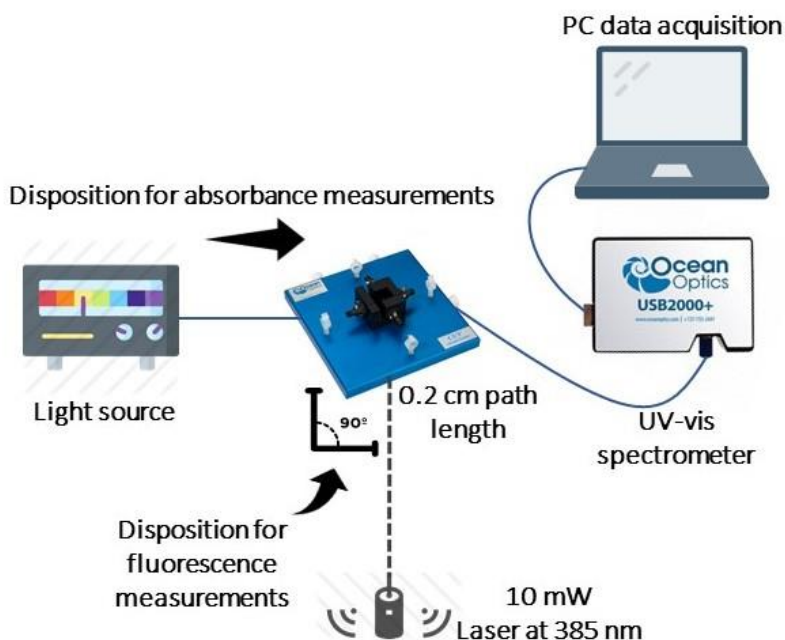


Figura 16. Representación esquemática del montaje experimental empleado para las medidas de absorbancia UV-Visible y de fluorescencia.

Para los experimentos de adsorción realizados en THF y CHCl_3 para asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 (provenientes de los crudos Hamaca y Cerro Negro), se analizaron las soluciones original, remanente y extracto mediante GPC-ICP HR MS. El montaje experimental se muestra esquemáticamente en la figura 17, donde a grandes rasgos representa la separación cromatográfica seguida del sistema introducción de muestra (el plasma inductivamente acoplado) y, finalmente, la detección mediante espectroscopía de masas de los isótopos ^{32}S , ^{51}V y ^{58}Ni . El resultado del análisis es un cromatograma con detección de los isótopos indicados, donde la señal de intensidad para cada elemento se obtiene en función del tiempo de retención.

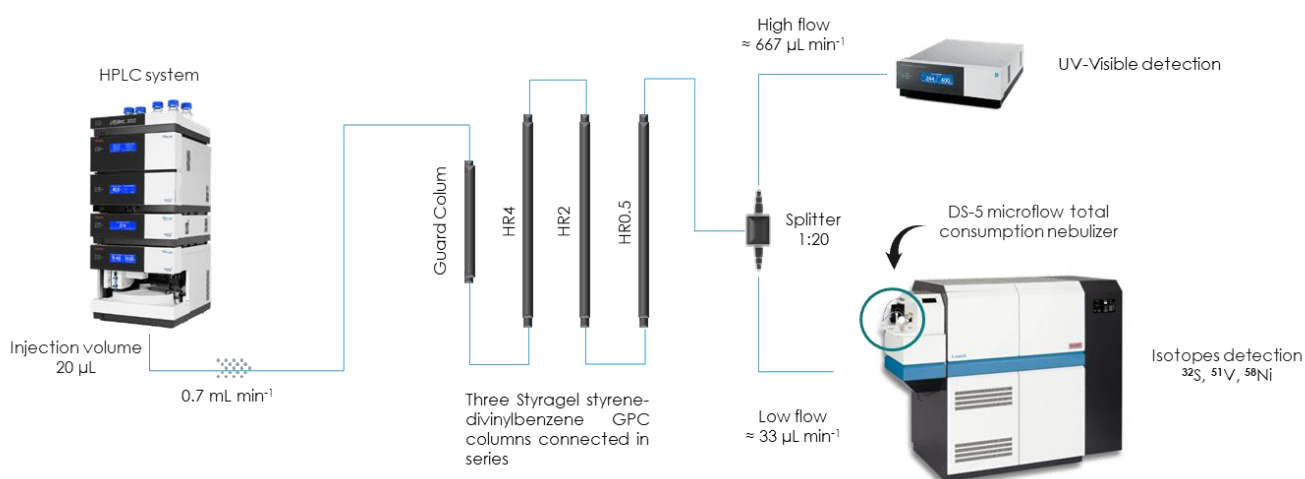


Figura 17. Representación esquemática del montaje experimental del sistema de cromatografía de exclusión por tamaño unido a un plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas.

El montaje experimental de la separación cromatográfica consistió en un sistema Dionex de cromatografía líquida de alta resolución, el cual enviaba 20 µL de la muestra en THF a un flujo de 0,7 mL min⁻¹, a través de un guarda columna y de un banco de tres columnas conectadas en serie cuyas

características y orden se muestran en la tabla 5. Después de las columnas un divisor de flujo de 20:1 permitió enviar el caudal alto ($\approx \text{mL min}^{-1}$) a un sistema de detección UV-Visible, mientras que el de caudal bajo ($\approx 40 \text{ mL min}^{-1}$) fue enviado al ICP HR MS.

El espectrómetro de masas consistió en un Thermo Scientific Element XR sector field ICP HR MS, el cual operó a media resolución de 4000 para acceder a los isotopos de ^{32}S , ^{51}V y ^{58}Ni . En la entrada del ICP HR MS se encontraba conectado un nebulizador de consumo total DS-5 CETAC con un diámetro interno de $70 \mu\text{m}$, (Garcia-Montoto, Mallet, Arnaudguilhem, Christensen, & Bouyssiere, 2020) que a su vez se conectaba a una cámara de nebulización hecha en el laboratorio (IPREM) la cual estaba enchaquetada para mantener su temperatura a 60°C empleando un baño circulador Neslab RTE-111. Seguidamente a la nebulización de la muestra, se encontraban el inyector y la antorcha donde se producía el plasma para la atomización de la muestra. Para esto el espectrómetro de masas estaba equipado con una antorcha de cuarzo tipo Fassel blindado con un electrodo de platino conectado a tierra y un inyector de cuarzo de diámetro interno de 1 mm . Para la entrada de la muestra en fase orgánica al sistema detección interno del equipo, se instalaron las piezas cónicas de Pt conocidas como “sampler cone” y “skimmer cone” de diámetros de orificio de $1,1 \text{ mm}$ y $0,8 \text{ mm}$ respectivamente.

Tabla 5. Características y orden de las columnas empleadas en la separación por exclusión de tamaño GPC.

	Columna	Dimensiones (mm)	Relleno	Tamaño de partícula (μm)	Límite de exclusión* (Da)
	Guarda columna	4,6 x 30	Gel de	-	-
1	HR4		permeación		600.000
2	HR2	7,8 x 300	Styragel de	5	20.000
3	HR0.5		estireno-divinilbenceno		1000

* equivalente de poliestireno.

Con la finalidad de estudiar si la presencia de vanadio podría ser detectada en la nanopartícula de óxido silicio que contenía asfaltenos Hamaca adsorbidos sobre ella, se realizó un experimento exploratorio de adsorción. Como se representa en la figura 18, una solución de asfaltenos en tolueno de 600 mg L^{-1} se colocó en contacto con nanopartículas de SiO_2 durante 72 h. Seguidamente la solución se separó del material sólido mediante centrifugación (6000 rpm durante 5 min). Las nanopartículas de SiO_2 adsorbidas se secaron bajo corriente de nitrógeno a temperatura de laboratorio hasta la completa evaporación del solvente.

Para análisis de las nanopartículas de SiO_2 antes y después de la adsorción, se preparó una dispersión inicial de 0,2 % p/v en agua ultrapura de cada muestra, la cual se sometió a ultrasonido durante 10 min. Luego, sucesivos factores de dilución fueron probados (comprendidos entre 100 – 1.000.000) para evitar la saturación del detector y asegurar la detección de una partícula en la medida.

Los análisis se realizaron empleando el spICP MS reportado por De la Calle y colaboradores en el 2017 (De la Calle et al., 2017), el cual consistió en un NexION 300X ICP-MS Perkin-Elmer operando en modo de una sola partícula en combinación con la aplicación Syngistix™ Nano Modulo 1.0, un programa que permite combinar la adquisición en tiempo real de una partícula con el procesamiento de los datos.

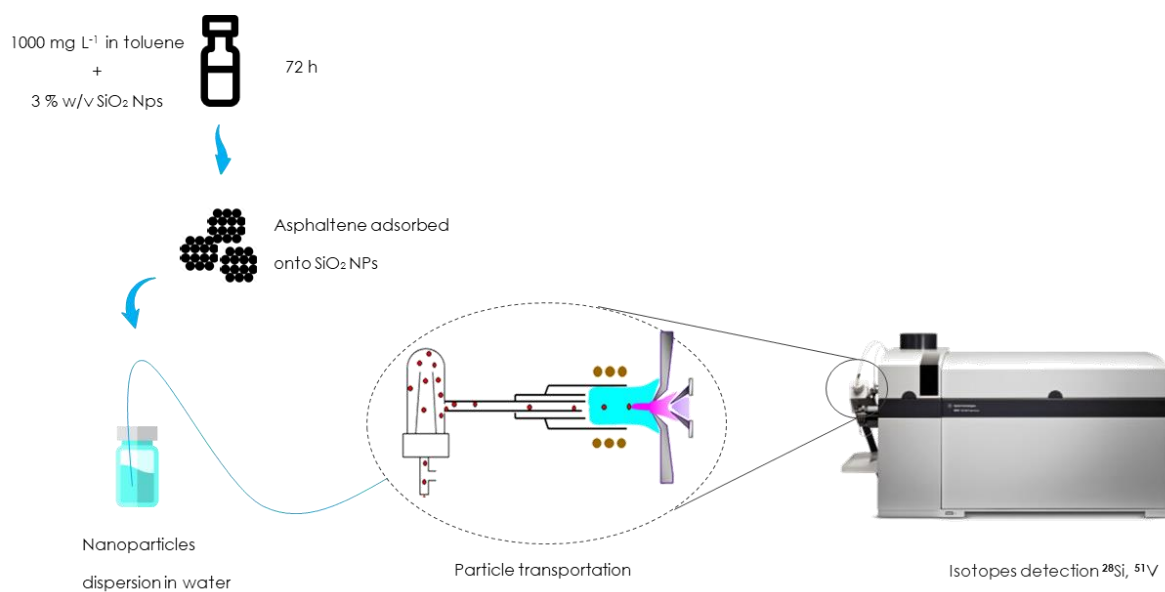


Figura 18. Representación esquemática de la preparación y del sistema de introducción de muestra hacia el plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas operando en modo de una sola partícula.

COMPORTAMIENTO DE AGREGACIÓN DE ASFALTENOS Y SUS SUBFRACCIONES A1 Y A2

El comportamiento de agregación de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, fue estudiado mediante perfiles de distribución de pesos moleculares GPC-ICP HR MS de vanadio, azufre y níquel, de los componentes presentes en soluciones de THF, tolueno y CHCl_3 . En concordancia con los trabajos anteriormente reportados (algunos de ellos mostrados en la tabla 3), los perfiles mostraron principalmente tres zonas, conocidas como región de alto peso molecular o HMW (por sus siglas en inglés “super high molecular weight”), mediano peso molecular o MMW (“medium molecular weight”) y bajo peso molecular o LMW (“low molecular weight”), las cuales se encontraron localizadas a tiempos de retención comprendidos entre 27 – 35 min, 35 – 40 min y 40 – 45 min respectivamente. Para ilustrar esto, en la figura 19 se muestra el perfil de distribución de pesos moleculares para el crudo Cerro Negro (Carabobo) en THF.

Cada una de las regiones representa un grupo de componentes que eluyen de forma progresiva en la columna en función de su volumen hidrodinámico o de su peso molecular. Aquellos que presenten peso molecular pequeño (alrededor de 162 Da), tomarán más tiempo para salir de las columnas, debido a que entran en los poros del material, lo que hace más larga su trayectoria dentro del sistema cromatográfico. Por otro lado, los componentes más grandes (peso molecular comprendido entre 27.000 – 6.600 Da), saldrán más rápidamente debido a que no entran en los poros del material.

Asimismo, los perfiles en la figura 20 muestran la existencia de una cuarta región entre 22 – 27 min que corresponde a pesos moleculares superiores a los delimitados como HMW. Esta región fue asignada como zona de conglomerados de agregados (“clusters”) o de super alto peso molecular

(SHMW “super high molecular weight”), correspondiente a pesos moleculares aproximados comprendidos entre 1.000.000 – 67.000 Da. Las subfracciones A1 y A2 mostraron mayor intensidad (con respecto a asfaltenos) de vanadio en esta región, la cual está asociada a la concentración de compuestos de vanadio presente en la muestra. Especialmente la subfracción A2 mostró un porcentaje mayor de esta zona de conglomerados comparado con el asfaltenos y la subfracción A1 (anexo 1).

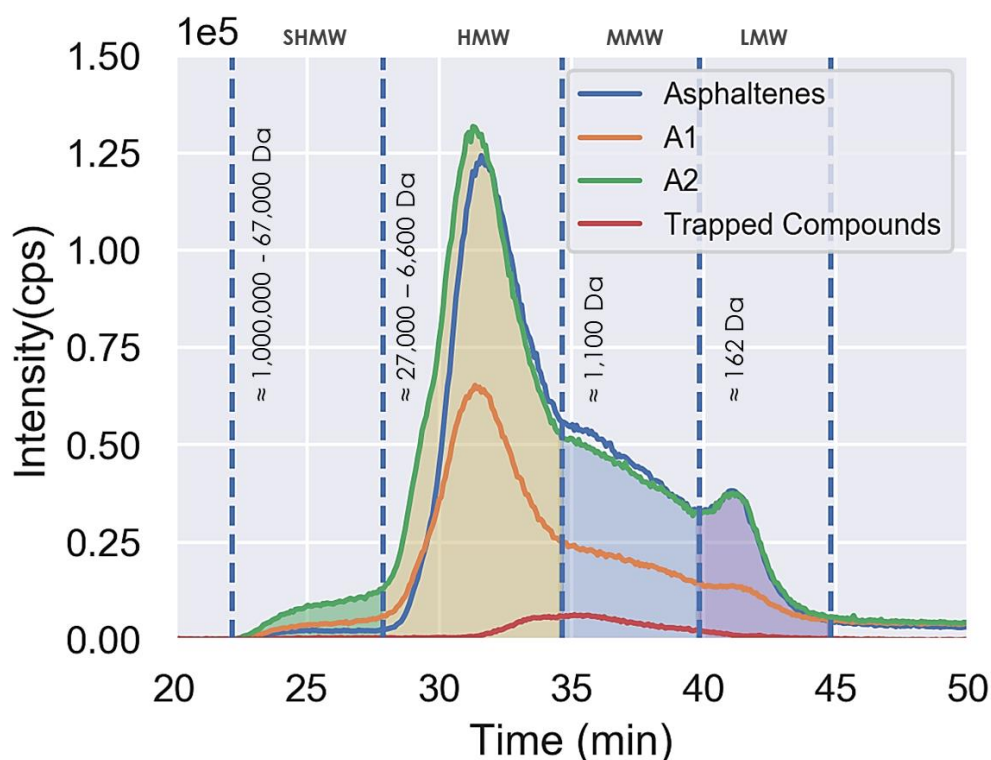


Figura 19. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos, subfracciones A1 y A2, y compuestos atrapados para el crudo Cerro Negro (Carabobo) en THF a 1000 mg L⁻¹. En cada región se indica el rango aproximado de pesos moleculares correspondientes, basados en estándares de poliestireno.

Se ha reportado que un conglomerado de nanoagregados puede tener un peso molecular a partir de 24.000 g mol⁻¹, por lo que los componentes que se encuentren en la región de SHMW pueden corresponderse con conglomerados de nanoagregados en solución de THF, debido a que se estudiaron soluciones a 1000 mg L⁻¹ (S. Acevedo et al., 1999) la cual supera la concentración crítica de

nanoagregados reportada. La región de SHMW para los perfiles GPC-ICP HR MS no ha sido reportada antes (Sócrates Acevedo et al., 2012), por lo que, es la primera vez que se tiene evidencia de estos conglomerados mediante esta técnica analítica.

COMPUESTOS DE SUPER ALTO PESO MOLECULAR (SHMW) PARA ASFALTENOS Y SUBFRACCIONES A1 Y A2 A UNA CONCENTRACIÓN FIJA EN THF Y CHCl₃

La figura 20 muestra los perfiles de distribución de pesos moleculares GPC-ICP HR MS de los isotopos ³²S, ⁵¹V y ⁵⁸Ni, para soluciones en THF de asfaltenos, subfracciones A1 y A2, y compuestos atrapados, provenientes de los crudos Hamaca, Cerro Negro y Furrial. Los perfiles siguen la tendencia descrita anteriormente en la figura 19, la cual consiste en la presencia de cuatro regiones en función de los pesos moleculares de los componentes en solución (SHMW, HMW, MMW, LMW). Se observa que para las muestras provenientes de los crudos Hamaca y Cerro Negro, la región de conglomerados de agregados presenta mayor proporción para la subfracción A2 comparado con la subfracción A1 y sus asfaltenos de origen. En el caso de las muestras provenientes del crudo Furrial, se observa que la región con la mayor proporción es la HMW incluso al comparar con los otros crudos. Esto puede atribuirse a las características del crudo Furrial con respecto a su gravedad API y a su estabilidad (tabla 4), lo que permite distinguirlo entre los demás por su tendencia a flocular y a precipitar, lo que puede estar relacionado con la distribución predominante a altos pesos moleculares lo que aumenta considerablemente la tendencia a formar agregados y producir la coagulación y separación de fase.

Teniendo en cuenta las proporciones de la subfracciones A1 y A2 de cada uno de los crudos estudiados, y considerando que la evolución térmica de los asfaltenos transcurre, entre otras características, por un aumento en la proporción de la subfracción A1 con respecto a A2, tal y como fue reportado en el trabajo tesis doctoral de Orea en 2019 (Orea, 2019), es posible destacar una correlación entre la proporción de la región de conglomerados de agregados o SHMW y la proporción

de la subfracción A1, donde para un porcentaje mayor de esta subfracción, menor fue el porcentaje de la región de SHMW encontrado (tabla 6). Así, para el crudo Furrial, quien presenta el mayor porcentaje de la subfracción A1 mostró una menor proporción de la región de conglomerados de agregados en el perfil de los asfaltenos.

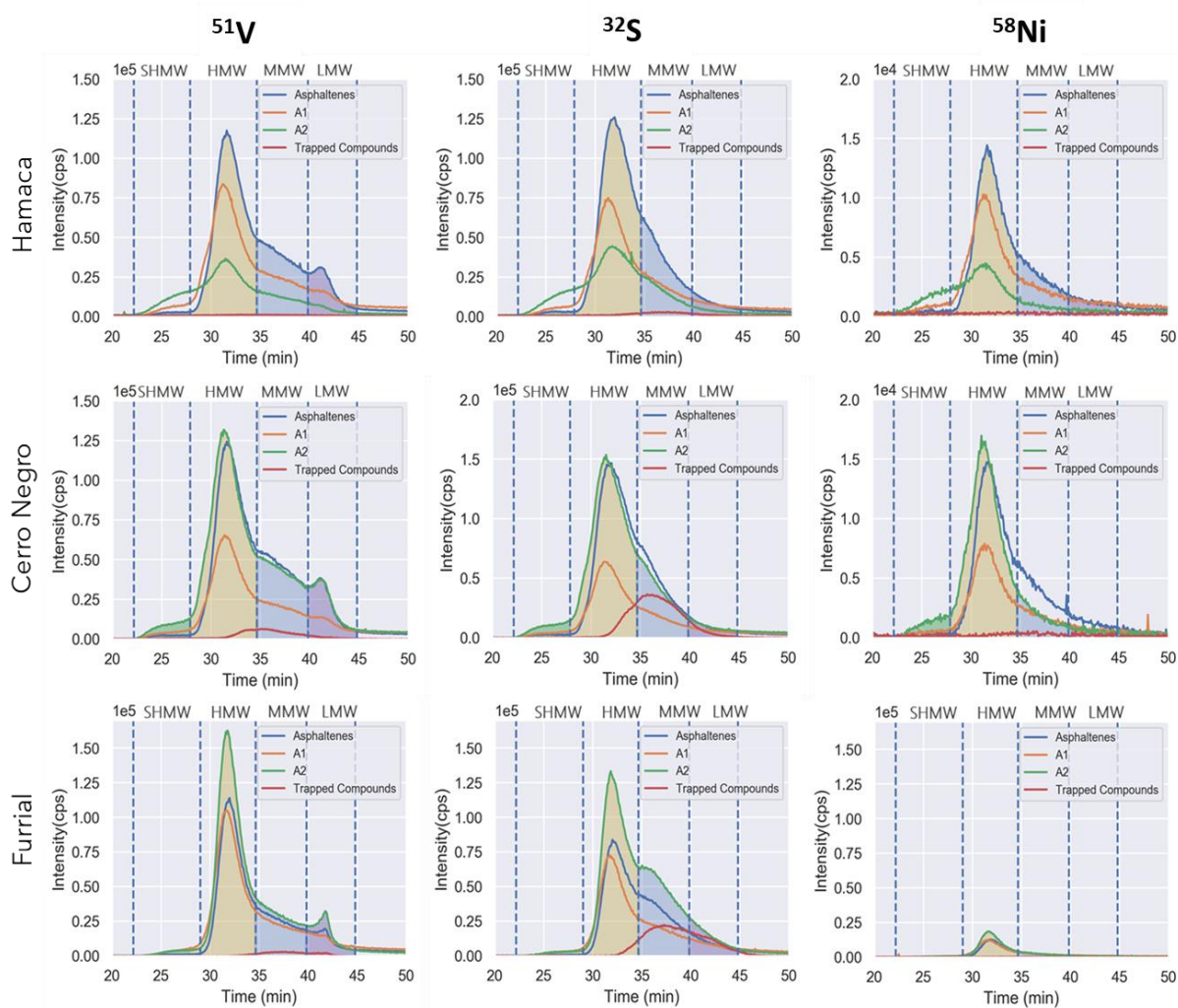


Figura 20. Perfiles GPC-ICP MS de vanadio, azufre y níquel para asfaltenos y subfracciones A1 y A2 en THF a 1000 mgL⁻¹ para los crudos Hamaca, Cerro Negro (Carabobo) y Furrial.

Haciendo conexión además con la idea reportada por Orea (Orea, 2019), el cual propone que, desde el punto de vista geoquímico, las estructuras promedio de los asfaltenos evolucionan desde arquitecturas predominantemente tipo “archipiélago” (asociado con la subfracción A2), hacia aquellas dominadas por estructuras tipo “isla” (asociado con la subfracción A1). El elevado volumen hidrodinámico

que muestran los componentes presentes en soluciones de THF de las subfracciones A2 de las muestras provenientes de los crudo Hamaca y Cerro Negro (Carabobo), que se evidencia en su tiempo de retención en el sistema cromatográfico comprendido entre 22 – 27 min, muestra coherencia con la estructura tipo “archipiélago” asociada a esta subfracción, lo que la hace más accesible a tener espacios que pueden ser ocupados por componentes ricos en vanadio, debido a su mayor proporción en la región de conglomerados de agregados (SHMW). La subfracción A1 por su parte presenta menor intensidad de vanadio (especialmente para la muestra proveniente del crudo Hamaca), lo que puede ser coherente con el hecho de la estructura tipo “isla” asociada, es menos flexible.

Tabla 6. Porcentajes de subfracciones A1, A2, y proporciones de la región de SHMW para el isótopo ^{51}V de cada uno de los crudos estudiados, en soluciones de THF.

Crudo	Cerro Negro (Carabobo)	Hamaca	Furrial
% subfracción A1	20	20	48
% región SHMW	3,9	3,7	3,3
% subfracción A2	72	40	46
% región SHMW	4,4	14,4	2,2

La figura 21 muestra los perfiles de la distribución de pesos moleculares GPC-ICP HR MS de los isótopos ^{32}S , ^{51}V y ^{58}Ni , para soluciones en CHCl_3 de asfaltenos, subfracciones A1 y A2, provenientes de los crudos Hamaca y Cerro Negro (Carabobo). Para la muestra de asfaltenos Hamaca, los perfiles de los tres isótopos son similares a los obtenidos en THF. Los perfiles de las subfracciones mostraron nuevamente la señal en la región de conglomerados de agregados o de SHMW, siendo esta vez más predominante para la subfracción A1, asimismo, muestra una distribución de pesos moleculares desplazada hacia las regiones de HMW y SHMW. Los resultados para las soluciones Hamaca, además de mostrar nuevamente una diferencia estructural entre las subfracciones y sus asfaltenos de origen, ponen en evidencia que en soluciones de cloroformo persiste la formación de agregados. Los perfiles de

las muestras Cerro Negro en cloroformo, mostraron cierta similitud con respecto a aquellos obtenidos en THF, sin embargo, mostraron menor porcentaje en la región de SHMW (tabla 7). De acuerdo con los resultados para Hamaca, se puede relacionar la diferencia en los momentos dipolares del THF y el CHCl_3 , 1,75 D y 1,15 D respectivamente, con la presencia de agregados en la región de SHMW, mientras mayor sea su polaridad, mejor será su tendencia a mantener en solución los componentes en las regiones de peso molecular por debajo de HMW. El THF es un mejor solvente para las fracciones más polares y pesadas del crudo y esto se observa en el resultado para las muestras Hamaca, ya que en cloroformo persiste la formación de agregados (debido a la señal predominantemente en las regiones SHMW y HMW), siendo el caso notable de la subfracción A1 Hamaca, donde los agregados son de mayor tamaño.

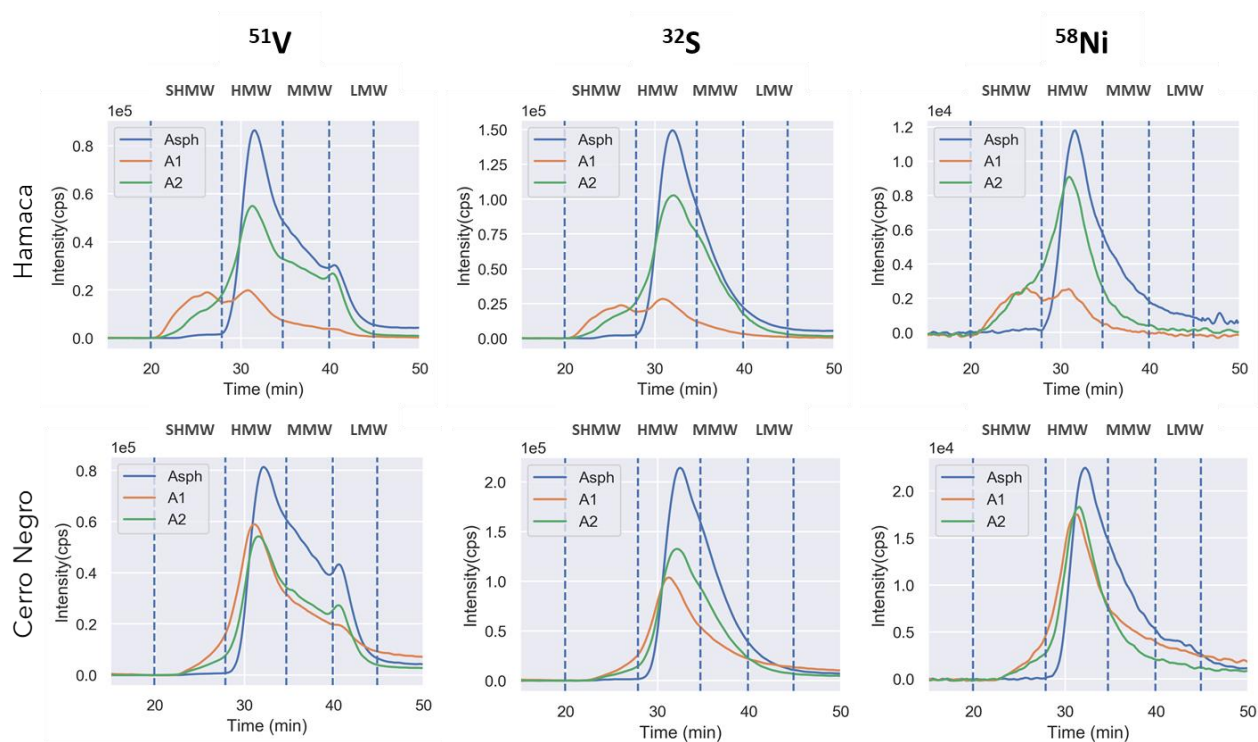


Figura 21. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio, azufre y níquel para asfaltenos, subfracciones A1 y A2, para los crudos Hamaca y Cerro Negro (Carabobo) en CHCl_3 a 1000 y 2000 mg L^{-1} respectivamente, las muestras fueron redisueltas en THF para ser medidas.

Las diferencias entre los resultados de los perfiles en soluciones de cloroformo entre las muestras provenientes de Hamaca y de Cerro Negro (Carabobo) pueden estar asociadas a una mayor

complejidad de la subfracción A1 del crudo Cerro Negro, dado que es un crudo menos maduro (presenta menor porcentaje de la subfracción A1) y se asocia con su menor aromaticidad y mayor alifaticidad. (Orea, 2019) Hay que recordar que estas subfracciones son una mezcla de diferentes moléculas y que la diferencia más importante es en su solubilidad y pequeñas variaciones en el parámetro de solubilidad del solvente puede tener un gran impacto en las fracciones separadas. (Sócrates Acevedo, Castro, Vásquez, Marcano, & Ranaudo, 2010).

Si bien las diferencias entre los comportamientos de los perfiles en soluciones de THF y CHCl_3 son sutiles para las muestras Cerro Negro (Carabobo) y, en contraste, más evidentes para las muestras provenientes de Hamaca, lo que se observa en común es que la tendencia a la agregación de las subfracciones es mayor que aquella de los asfaltenos, indicando que una vez separadas de su asfalteno de origen, se reordenan de forma diferente afectando su volumen hidrodinámico, lo que se relacionan con su esfera de solvatación con el medio.

Tabla 7. Porcentajes de subfracciones A1, A2, y proporciones de la región de SHMW para el isótopo ^{51}V de los crudos Hamaca y Cerro Negro, originalmente en soluciones de CHCl_3 .

Crudo	Cerro Negro (Carabobo)	Hamaca
% subfracción A1	20	20
% región SHMW	6,76	35,74
% subfracción A2	72	40
% región SHMW	3,62	10,06

La figura 22 muestra los perfiles de la distribución de pesos moleculares GPC-ICP HR MS del isótopo de ⁵¹V, para soluciones en THF y en CHCl₃ de asfaltenos, subfracciones A1 y A2, provenientes del crudo Cerro Negro (Carabobo), variando la concentración en el intervalo comprendido entre 100 – 1000 mg L⁻¹. Los resultados para ambos solventes de todas las muestras en el rango de concentraciones estudiado, no mostraron cambios significativos en el perfil, hubo un decrecimiento homogéneo en los perfiles a medida que las muestras se diluían. El área de cada región en el cromatograma varió linealmente con la concentración (ver anexo 2). Esto indica que no hubo disociación en el intervalo explorado y, por tanto, los componentes en solución se comportaron como unidades independientes donde no ocurre un intercambio de materia entre ellos. Estos resultados reflejan que las soluciones en ambos solventes son realmente dispersiones de agregados moleculares de diferente tamaño y cuya proporción no cambia con la dilución, lo que sugiere que, en el intervalo de concentraciones estudiado, el solvente (THF o CHCl₃) tiene la capacidad de solvatar y evitar la formación de nuevos agregados de mayor tamaño, pero es incapaz de romper los agregados inicialmente formados. Esto es coherente con el argumento propuesto por Cheng y colaboradores, el cual explica que los componentes en solución: moléculas, nanoagregados y conglomerados de agregados, es transferido al asfalto, desde el querógeno durante la formación de crudo. (Cheng et al., 2017) Asimismo, los resultados son coherentes con los trabajos reportados por Acevedo y colaboradores, los cuales buscan explicar la presencia de compuestos atrapados u ocluidos: la preservación de radicales libres (Sócrates Acevedo et al., 1997) y la oclusión de porfirinas metálicas (Sócrates Acevedo et al., 2012) en los asfaltenos y sus subfracciones.

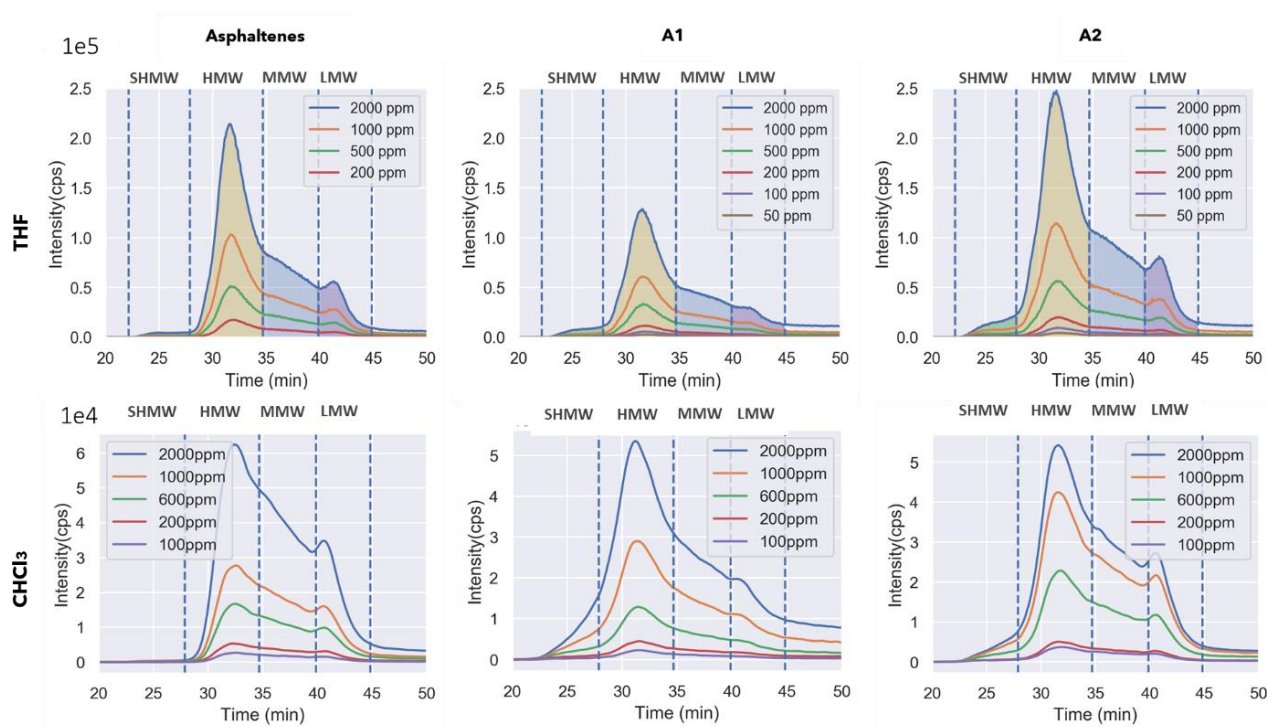


Figura 22. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 para el crudo Cerro Negro (Carabobo) variando la concentración en el intervalo comprendido entre 10 - 2000 mg L⁻¹ en THF y CHCl₃ (redisueltas en THF para ser medidas).

ADSORCIÓN DE ASFALTENOS Y SUS SUBFRACCIONES A1 Y A2

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos de adsorción de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 provenientes de los crudos Hamaca y Cerro Negro, sobre nanopartículas de SiO₂. En una primera etapa se presenta la caracterización de las nanopartículas de SiO₂ de cáscaras de arroz empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado en modo de una sola partícula (splCP MS). En una segunda etapa se muestran los experimentos de adsorción de asfaltenos Hamaca preliminares en tolueno, así como la variación de la concentración de nanopartículas de SiO₂, los cuales permitieron establecer un vínculo entre los resultados obtenidos mediante GPC-ICP HR MS y espectrometría de UV-Vis y de fluorescencia. La

tercera etapa está dedicada a un experimento control en THF, en el cual no hay adsorción. (Vicmary Vargas, 2016) Por último, los resultados de la adsorción en CHCl_3 , solvente que permite la comparación entre los asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, provenientes de los crudos Hamaca y Cerro Negro.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTICULAS DE SiO_2

La figura 23 muestra imágenes captadas empleando SEM y DLS, durante el proceso de obtención de las nanopartículas de SiO_2 a partir de cáscaras de arroz. Luego del tratamiento ácido para lixiviar las trazas metálicas presentes y del proceso de calcinación a $700\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvo un sólido de SiO_2 amorfo que se presenta en las figuras 23A y 23B, siendo la B un área ampliada de la imagen A, que permite visualizar la estructura de las cáscaras de arroz antes de la molienda. El SiO_2 amorfo presenta dimensiones del orden de los micrómetros y una vez que se reduce el tamaño mediante el proceso de molienda durante 24 h aproximadamente, se obtuvieron nanopartículas de SiO_2 con una distribución de tamaño centrada en 40 nm. Esto se evidencia en la figura 23C, la cual muestra la morfología esférica de las nanopartículas de SiO_2 después de la molienda, presentando tamaños por debajo de $1\text{ }\mu\text{m}$, y en la figura 23D, la cual muestra la distribución tamaño obtenida mediante dispersión dinámica de luz, obteniendo el máximo de intensidad de la señal a 40 nm.

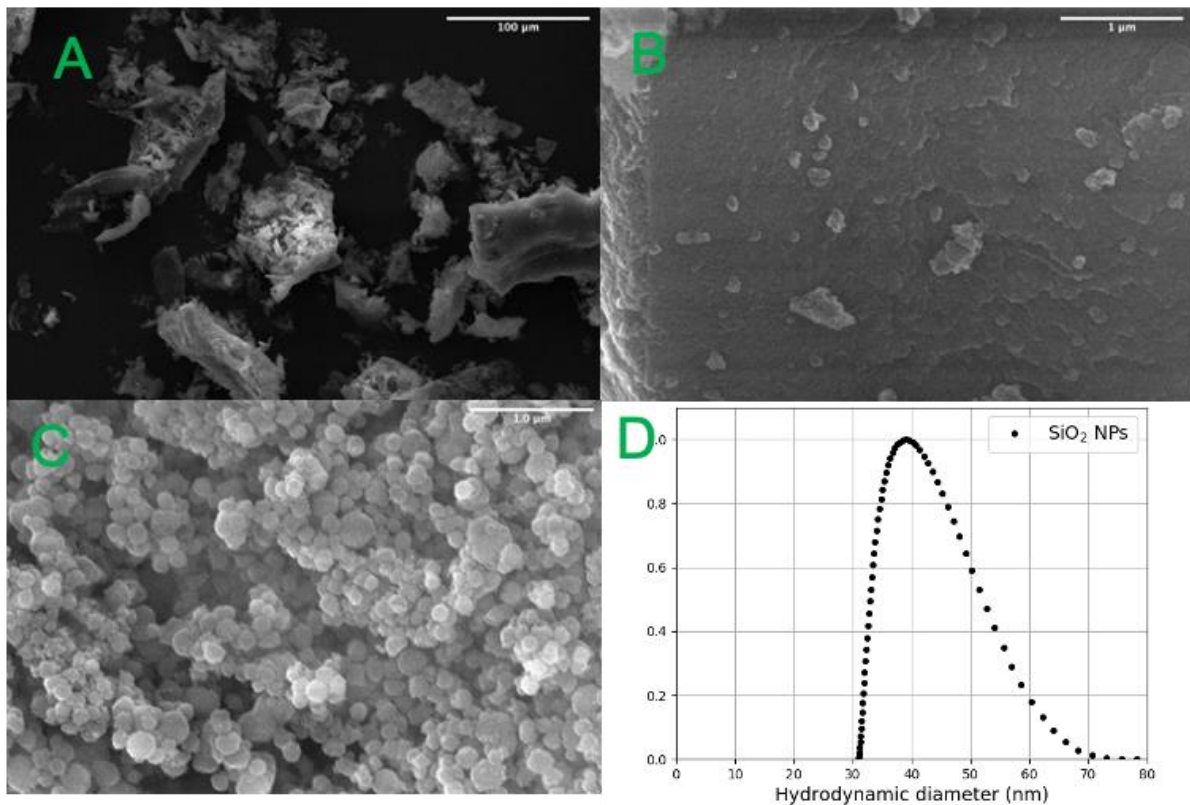


Figura 23. Imágenes empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) de A: cáscaras de arroz después del tratamiento ácido y la calcinación, B: un área ampliada de la imagen A, estructura de las cáscaras de arroz antes del proceso de molienda, C: nanopartículas de SiO₂ provenientes de las cáscaras de arroz después del proceso de molienda. D: Distribución de tamaño de las nanopartículas de SiO₂ mediante dispersión dinámica de luz (DLS).

Además, las nanopartículas de SiO₂ fueron caracterizadas mediante spICP MS, el cual permite la detección del isótopo ²⁸Si, el cual representa el 46 % de la fracción en masa de la nanopartícula. La figura 24 muestra las distribuciones de tamaño de ²⁸Si como nanopartículas de SiO₂ sin modificar, y modificadas con PEG y CMC. La muestra sin modificar mostró una distribución de tamaño con un máximo de intensidad a 50 nm. Asimismo, las nanopartículas de SiO₂ modificadas con PEG y CMC, mostraron distribuciones de tamaño comparables con las nanopartículas originales sin modificar, indicando que los modificadores no afectan significativamente el tamaño de la nanopartícula. Considerando hasta este punto las distribuciones de tamaño obtenidas mediante spICP MS y DLS, se tiene que las nanopartículas de SiO₂ obtenidas a partir de casaras de arroz tienen un tamaño medio comprendido ente 50 - 70 nm.

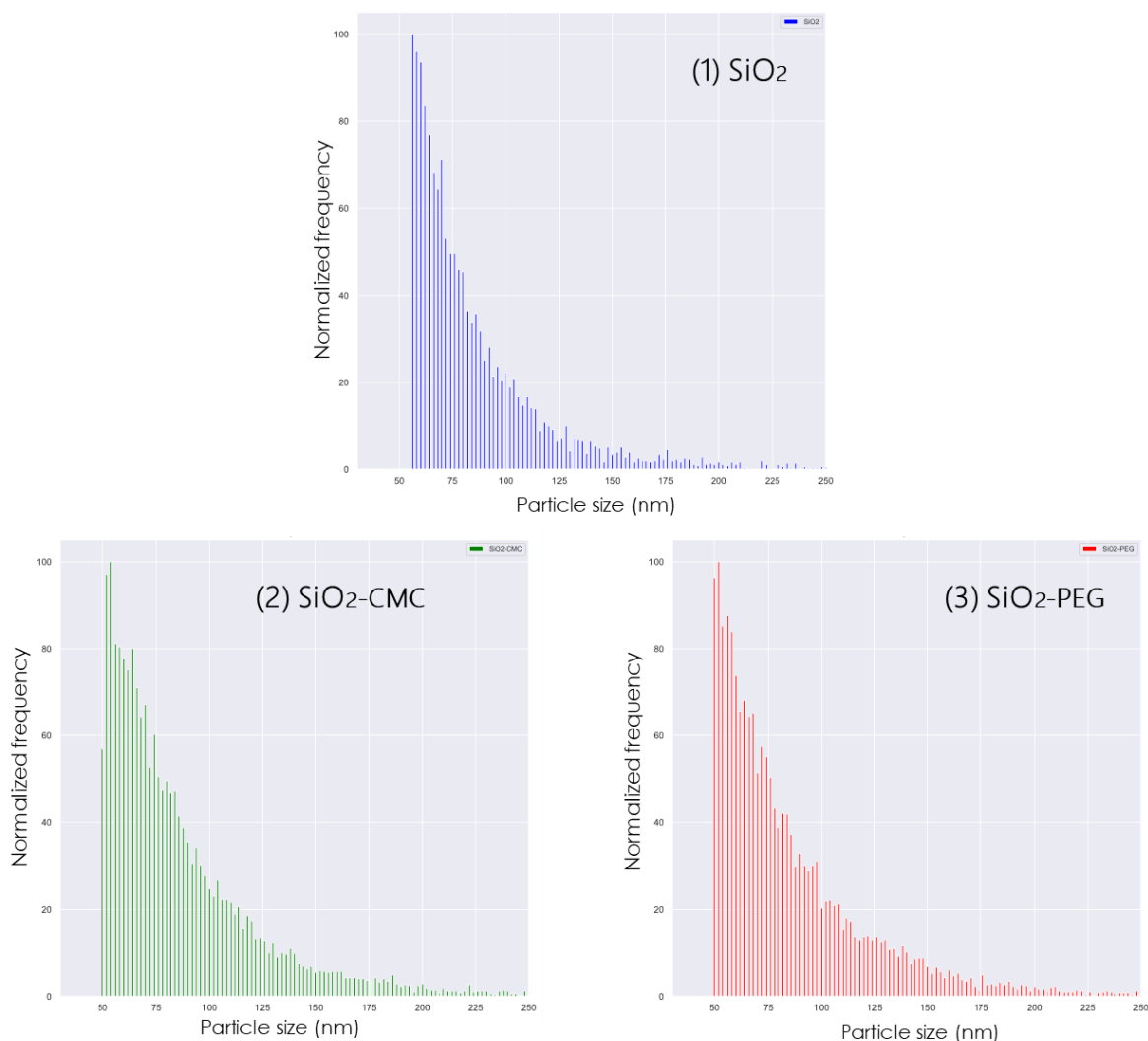


Figura 24. Distribución de tamaño para el ^{28}Si como nanopartículas de SiO_2 : (1) sin modificar, (2) modificadas con CMC, (3) modificadas con PEG, empleando un factor de dilución de 1000 para todas las muestras, mediante splCP MS.

Con la finalidad de explorar en la detección de otro isótopo presente en el adsorbente mediante splCP MS, se realizó el análisis de una muestra de nanopartículas de SiO_2 de cáscaras de arroz dopadas con Fe ($\text{SiO}_2@\text{Fe}$), provenientes del trabajo de tesis de licenciatura de Wladimir Ruiz, en el 2020. Su proceso de obtención consistió en una primera etapa de impregnado de las nanopartículas de SiO_2 con la sal de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso, y una segunda etapa de reducción con un exceso de NaBH_4 . (Ruiz, 2020) La figura 25 presenta las distribuciones Lorentzianas de tamaño para los isótopos ^{28}Si

(líneas azules) y ^{56}Fe (líneas rojas) como nanopartículas de $\text{SiO}_2@\text{Fe}$ mediante splCP MS. Además, se muestran las señales de tiempo resuelto de adquisición de análisis (TRA) de cada uno de los isotopos. Estos datos sin procesar, permiten apreciar si la señal de intensidad de una nanopartícula individual se distingue sobre la intensidad de la línea base del instrumento. Así, se observa que el TRA para el ^{28}Si fue mejor resuelto de la línea base comparado con la señal para ^{56}Fe , los cuales fueron medidos empleando factores de dilución de 50.000 y 10.000 respectivamente, con los cuales se obtuvo una mejor relación señal/línea base. La intensidad de la línea base, además de estar asociada con el fondo del instrumento, se atribuye a especies disueltas, (De la Calle et al., 2017) por tanto, los resultados de TRA de ^{28}Si e ^{56}Fe indican que, la concentración de silicio disuelto en el medio es muy baja (debido a que su señal se distingue de la línea base), mientras que para el hierro sugiere que parte del mismo, originalmente impregnando la superficie de la nanopartícula de SiO_2 , se disolvió en el medio acuoso.

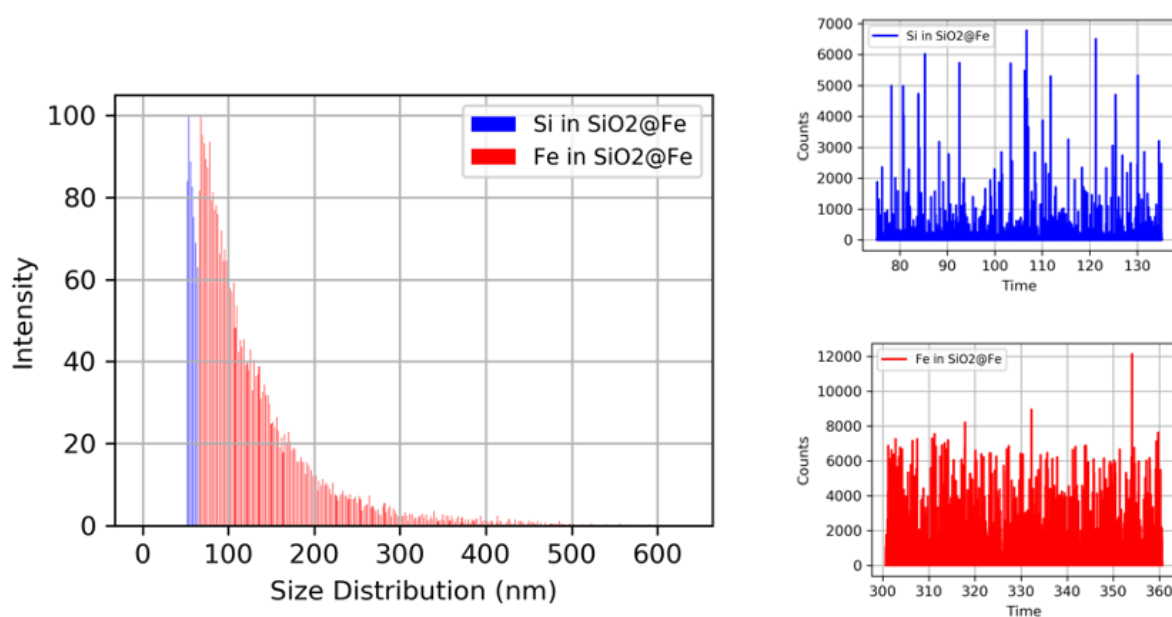


Figura 25. Distribución de tamaño para el ^{28}Si y ^{56}Fe como nanopartículas de SiO_2 dopadas con Fe. Señales para el ^{28}Si y ^{56}Fe en función del tiempo.

A partir de las distribuciones de tamaño (figura 26), se observa que para la señal de ^{28}Si se tiene un tamaño de partícula comprendido entre 60 – 200 nm, mientras que para la señal de ^{56}Fe se encuentra comprendido entre 70 – 300 nm. Para ambos casos, puede considerarse que las partículas grandes correspondan a agregados de las mismas. El desplazamiento de la señal de máxima intensidad de ^{56}Fe hacia tamaños superiores, sugiere que una fracción significativa del mismo puede estar adsorbiendo sobre la superficie de la nanopartícula de SiO_2 y no en los poros de la misma. El análisis de la muestra de nanopartícula de $\text{SiO}_2@Fe$, permitió explorar la caracterización de las nanopartículas empleando spICP MS, dado que permitió evidenciar, por un lado, nuevamente que el tamaño de las nanopartículas de SiO_2 no se ve afectado significativamente al estar modificada con Fe, y, por otro lado, que el Fe puede estar presente en la superficie exterior de la nanopartícula.

Como introducción a los resultados de experimentos preliminares de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas SiO_2 en tolueno (próxima subsección), se presentan los resultados de spICP MS de las nanopartículas adsorbidas. La figura 26 muestra la distribución de tamaño de ^{28}Si (líneas azules) como nanopartículas de SiO_2 con asfaltenos Hamaca adsorbidos, mostrando que las mismas no cambian significativamente en tamaño cuando presentan material adsorbido, su distribución Lorentziana muestra tamaños comprendidos entre 40 – 100 nm. Asimismo, dado la presencia de conglomerados de agregados de asfaltenos adsorbidos sobre la superficie, se exploró en la detección de vanadio. Las líneas rojas en la figura 26, presentan la distribución de tamaño del isótopo ^{51}V comprendido entre 45 – 55 nm, siendo 55 nm el tamaño medio de mayor intensidad. El desplazamiento observado de la distribución de tamaño completa para el vanadio con respecto al silicio, sugiere que los agregados de asfaltenos (responsables de la presencia de vanadio), se pudieran encontrar en los poros de las nanopartículas.

Si bien el tamaño reportado para los conglomerados de agregados de asfaltenos es de aproximadamente 6 nm (número de agregación <10 moléculas de asfaltenos), (Mullins, 2010) el hecho de que la presente distribución de tamaño para el vanadio (9 veces el tamaño reportado para los

conglomerados de agregados) se pudiera atribuir a conglomerados de agregados de asfaltenos, puede apoyarse en el hecho de que el software del spICP MS hace la suposición de que trata de que la señal detectada se trata de una partícula esférica homogénea en su composición elemental. Esta suposición no se ajusta al sistema de las nanopartículas de SiO₂ con asfaltenos adsorbidos, debido a que tanto el adsorbato como el adsorbente son de morfología amorfa y porosa en su estructura.

Finalmente, las señales de tiempo resuelto de adquisición de análisis (TRA), mostraron una línea base distinguible con respecto a las señales de los isótopos ²⁸Si y ⁵¹V las cuales fueron medidas a un factor de dilución de 100. La línea base baja es coherente con el hecho de que ni el silicio ni los compuestos de vanadio presentes en los asfaltenos son solubles en el medio acuoso.

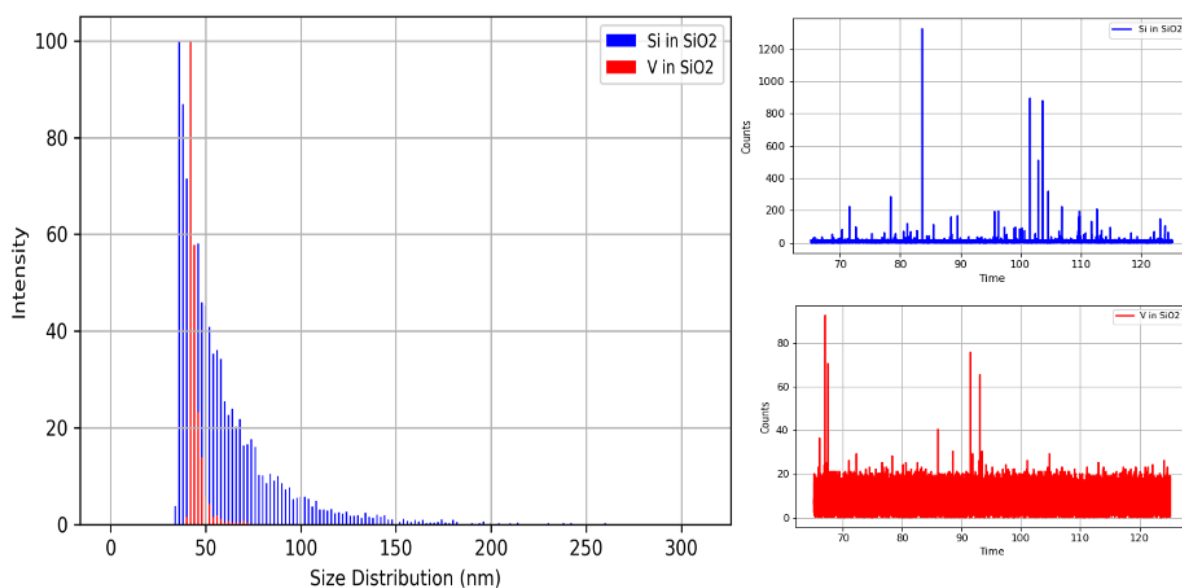


Figura 26. Distribución de tamaño para el ²⁸Si y ⁵¹V como nanopartículas de SiO₂ con asfaltenos Hamaca adsorbidos. Señales para el ²⁸Si y ⁵¹V en función del tiempo. Condiciones experimento de adsorción: solución de asfaltenos en tolueno a 600 mg L⁻¹ en contacto con nanopartículas de SiO₂ al 3 % p/v, por 72 h.

La figura 27 muestra los perfiles de la distribución de pesos moleculares GPC-ICP HR MS del isótopo ⁵¹V para soluciones en tolueno de asfaltenos provenientes del crudo Hamaca, en presencia de nanopartículas de SiO₂ variando la concentración de las mismas en el rango comprendido entre 0 – 5 % p/v, en contacto durante 72 h (los perfiles para los isótopos ³²S y ⁵⁸Ni son presentados en el anexo 3). Los cromatogramas de las soluciones remanentes después de la adsorción, muestran que para bajas concentraciones de adsorbente (0,05 y 0,1 % p/v), hubo una adsorción homogénea de los componentes presentes en SHMW, HMW, MMW y LMW, en tanto la disminución de cada región fue proporcional entre sí. A partir de 0,5 % p/v de nanopartículas de SiO₂, se observa que la disminución de la región de HMW comienza a ser más evidente con respecto a las demás; lo que sugiere que las nanopartículas comienzan a adsorber preferencialmente los componentes presentes en la región de alto peso molecular.

Este resultado es coherente con los trabajos publicado por Vargas y colaboradores en 2020, por Acevedo y colaboradores en 2021, (N. Acevedo et al., 2021; Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, Gascon, et al., 2020) donde reportaron la adsorción preferencial de los agregados grandes de asfaltenos en soluciones de tolueno, correspondiente a una disminución de la región de HMW después de la adsorción sobre nanopartículas de SiO₂ obtenidas mediante el método de Stober (hidrólisis del tetraetil silicato) y mediante la calcinación de cáscaras de arroz, respectivamente. De manera que, sustituyendo la síntesis química de las nanopartículas de SiO₂, por su obtención a partir de cáscaras de arroz, se pueden lograr resultados comparables donde se atrapen los componentes de alto peso molecular en soluciones de asfaltenos, los cuales presentan la mayor intensidad (relacionada con la concentración) de compuestos de vanadio. Asimismo, se ha reportado que la disminución de la cantidad de componentes de las regiones de SHMW y HMW en solución, mejora la estabilidad (tendencia a agregarse) de la solución remanente. (N. Acevedo et al., 2021)

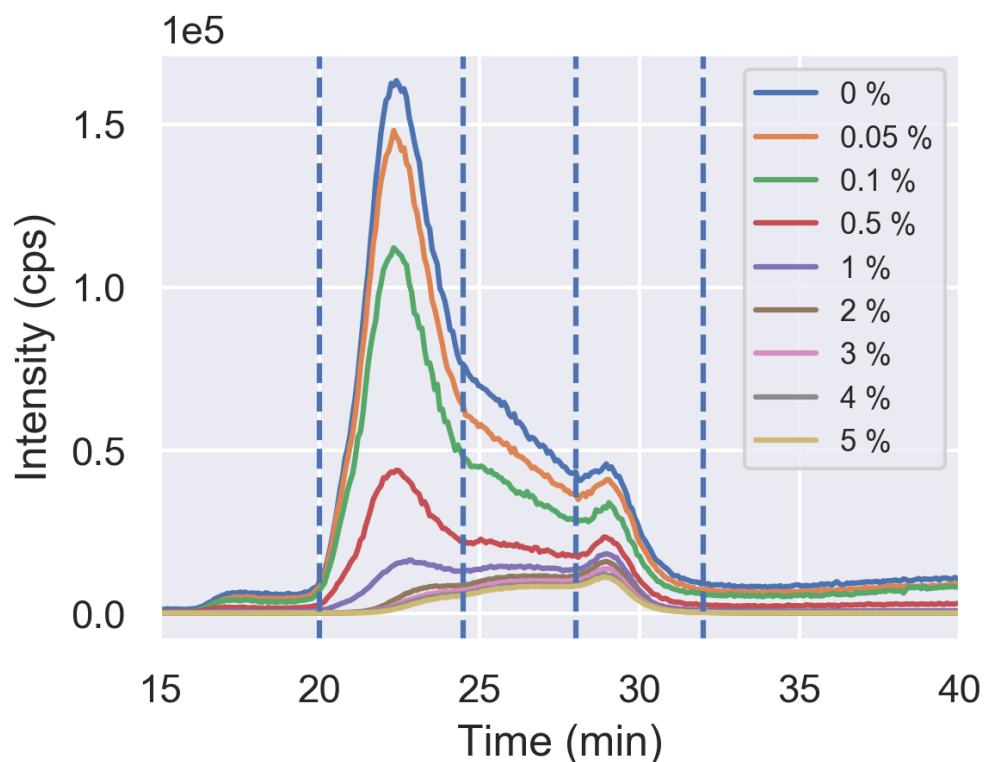


Figura 27. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos Hamaca en tolueno a 600 mg L^{-1} en contacto durante 72 h con diferentes concentraciones de nanopartículas de SiO_2 , comprendidas entre 0 – 5 % p/v.

Como complemento a la información obtenida de los cromatogramas presentados en la figura 27, la figura 28 muestra los espectros de absorbancia molecular de las mismas soluciones en tolueno, remanentes después de la adsorción con las nanopartículas de SiO_2 , asimismo, se presenta la gráfica de absorbancia promedio (entre 409 – 412 nm) en función del porcentaje de nanopartículas. Los espectros absorción muestran el comportamiento previamente reportado en numerosas investigaciones, entre ellas la publicada por Evdokimov y colaboradores, (Evdokimov, Fesan, & Losev, 2017) el cual consiste en un espectro visualmente suavizado a excepción de un pico a 410 nm aproximadamente, el cual puede ser atribuido a la banda Soret de la absorción electrónica correspondiente a las porfirinas de vanadio, que coprecipitan con los asfaltenos.

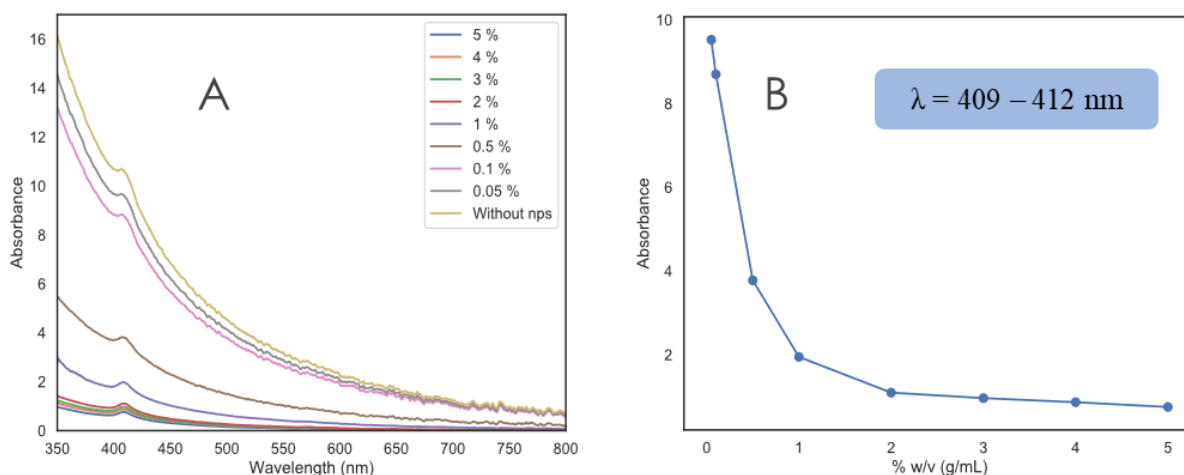


Figura 28. A: Espectros UV-Visible para las muestras de asfaltenos Hamaca en tolueno a 600 mg L⁻¹ después de la adsorción durante 72 h con diferentes concentraciones de nanopartículas de SiO₂ 0 – 5 % p/v (perfiles cromatográficos mostrados en la figura 13). B: Absorbancia promedio en función de la concentración de nanopartículas de SiO₂ entre 409 - 412 nm.

Se destaca que los espectros de la figura 28.A se presentan con saturación de la señal, debido a que se midieron sin aplicar factor de dilución, el cual afecta la aparición de la banda Soret, por lo que el resultado se interpretó únicamente de forma cualitativa, teniendo en cuenta que la presente técnica de espectroscopia de absorción molecular, no muestra el detalle de la interacción de los componentes en solución con las nanopartículas. Así, la figura 28.A muestra una disminución de la absorbancia a medida que la concentración de nanopartículas de SiO₂ incrementa, mostrando coherencia con lo observado mediante GPC-ICP HR MS, donde los componentes de HMW están siendo retenidos sobre la superficie de las nanopartículas. Al graficar la absorbancia promedio en función del porcentaje en peso de las nanopartículas, se observa que a partir de 2 % p/v de nanopartículas en solución, los cambios en la absorbancia de la solución comienzan a ser menos pronunciados. En virtud a esto y a los trabajos previamente reportados en la tabla 3, se realizó la selección del uso de las nanopartículas al 3 % p/v, para los siguientes experimentos de adsorción.

Adicionalmente a esto, se exploró en la comparación de los espectros de absorbancia y de fluorescencia, entre las soluciones en tolueno: la que no contenía nanopartículas de SiO₂ (original), la remanente después de la adsorción (remanente) y la proveniente de la extracción con THF de la nanopartícula que contenía asfalteno adsorbido (extracto). Las figuras 29 A y B muestran los espectros de absorbancia y de fluorescencia respectivamente para las soluciones original, remanente y extracto (redisoluto en tolueno para ser medido), todas diluidas a la misma concentración ($\approx 60 \text{ mg L}^{-1}$), para evitar la saturación de la señal de absorbancia y para establecer comparaciones cualitativas entre ellas.

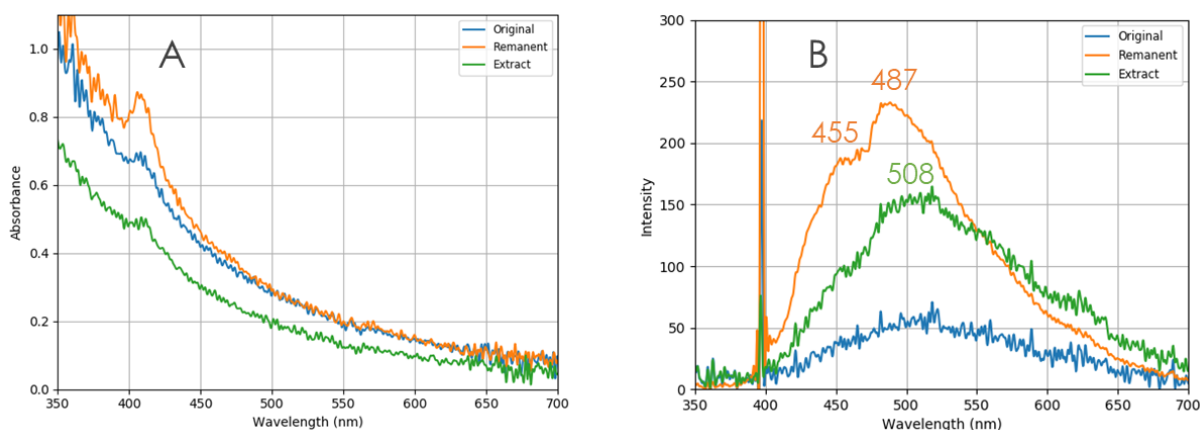


Figura 29. Espectro UV -Visible (A) y de fluorescencia (B) para asfaltenos Hamaca provenientes de la solución a 600 mg L^{-1} en tolueno en contacto con nanopartículas de SiO₂ al 3 % p/v durante 96 h, para la solución antes de la adsorción (original), después de la adsorción (remanente) y extracto con THF de las NPs de SiO₂ adsorbidas (extracto).

A partir de los espectros UV-Visible (figura 29.A) de la solución original y la remanente, se observa un incremento en la intensidad de la banda a 410 nm aproximadamente en la solución remanente de la adsorción, mostrando una vez más que, en la medida que los componentes de alto peso molecular son retenidos sobre la superficie de la nanopartícula, los componentes de menor peso molecular, es este caso los de tipo porfirínicos de vanadio, muestran de forma más evidente su señal característica de absorción electrónica (banda Soret). El hecho de que se atribuya que los componentes

de menor peso molecular permanezcan en solución después de la adsorción, se apoya en el resultado observado en el espectro de emisión de fluorescencia para la solución remanente (figura 29.B), en tanto hubo un desplazamiento del máximo de intensidad y la aparición de una banda hacia longitudes de onda menores, el cual está relacionado con la presencia de menos anillos aromáticos. (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, & Bouyssiére, 2020; Mullins, 2010) Esto tiene una significancia importante desde el punto de vista molecular, en tanto permite proponer que la adsorción de los nanoagregados sobre las nanopartículas de SiO₂ libera una fracción de los compuestos porfirínicos en la solución remanente haciéndolos fácilmente detectables y, por tanto, sugiere que parte de estos compuestos porfirínicos se encontraban atrapados dentro de los nanoagregados de asfaltenos.

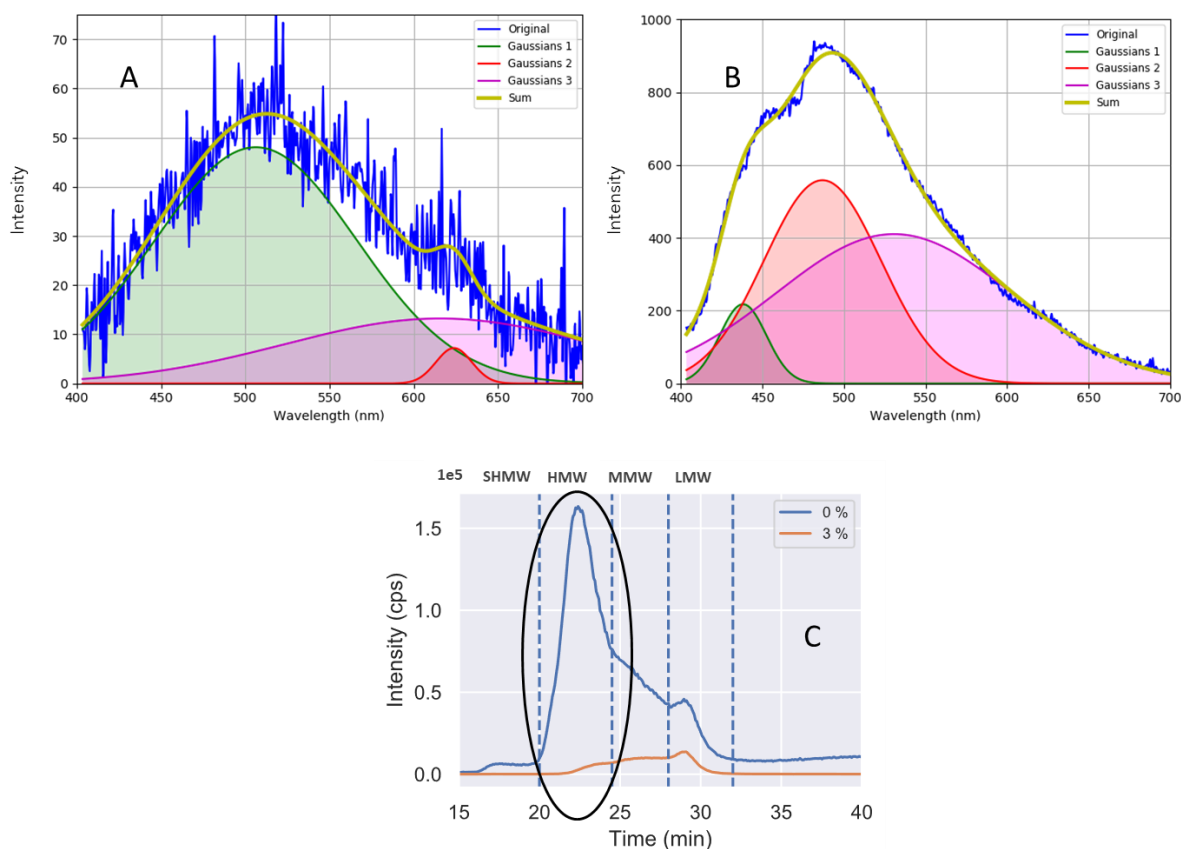


Figura 30. Deconvolución en tres Gaussianas de los espectros de fluorescencia para asfaltenos Hamaca en tolueno a 600 mg L⁻¹ en contacto con nanopartículas de SiO₂ al 3 % p/v durante 96 h, A: antes de la adsorción, B: después de la adsorción. C: perfil GPC-ICP HR MS para la misma muestra, presentado de manera comparativa con las cuatro regiones SHMW, HMW, MMW y LMW.

Apoyando las ideas expuestas hasta ahora, se realizó una deconvolución con tres Gaussianas de los espectros de fluorescencia de las soluciones antes y después de la adsorción sobre las nanopartículas de SiO_2 (mostrados en la figura 30). La escogencia de tres Gaussianas estuvo basada en la distribución trimodal de los cromatogramas de vanadio obtenida (figura 30.C) y que ha sido reportada para asfaltenos mediante GPC-ICP HR MS. En la figura 30.A se observa que el máximo de la distribución (la cual coincide con la Gaussiana 1), se encuentra a 510 nm. Mientras que, luego de la adsorción (figura 30.B), el máximo se desplaza hacia 480 nm y muestra la aparición de otro pico a 450 nm, coherente con la idea de que componentes de menor peso molecular (los cuales emiten a longitudes de onda cortas) permanecen en solución luego de la adsorción. Así, el efecto del quenching de la fluorescencia (decrecimiento de la intensidad de fluorescencia) típico para las soluciones de agregados de asfaltenos, (Goncalves, Castillo, Fernández, & Hung, 2004) decrece en la solución después de la adsorción. Esto se correlaciona con los perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio, donde se evidencia una desaparición de las regiones de SHMW y HMW en la solución en tolueno en presencia de las nanopartículas de SiO_2 .

ADSORCIÓN DE ASFALTENOS SOBRE NPS DE SiO_2 EN THF

Con el objetivo de establecer comparaciones del proceso de adsorción entre asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, se seleccionó el THF, solvente en el cual las tres muestras son solubles, y es el utilizado como fase móvil en el sistema cromatográfico acoplado al ICP. La figura 31 muestra los perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos y la subfracción A1 (la subfracción A2 no pudo ser medida), provenientes del crudo Furrial, empleando tres tipos de nanopartículas: SiO_2 , $\text{SiO}_2@\text{PEG}$ y $\text{SiO}_2@\text{CMC}$. La escogencia de incorporar nanopartículas modificadas, se basó en la característica de conferirle mayor cantidad de centro polares a la superficie del SiO_2 , favoreciendo de esta manera las interacciones con los agregados de asfaltenos. (Vicmary Vargas et al., 2018) Para la experiencia de adsorción se colocó una solución de asfaltenos o de la subfracción A1 de 200 mg L^{-1} en THF en contacto con las nanopartículas durante 72 h, se analizaron las soluciones antes y después de la adsorción.

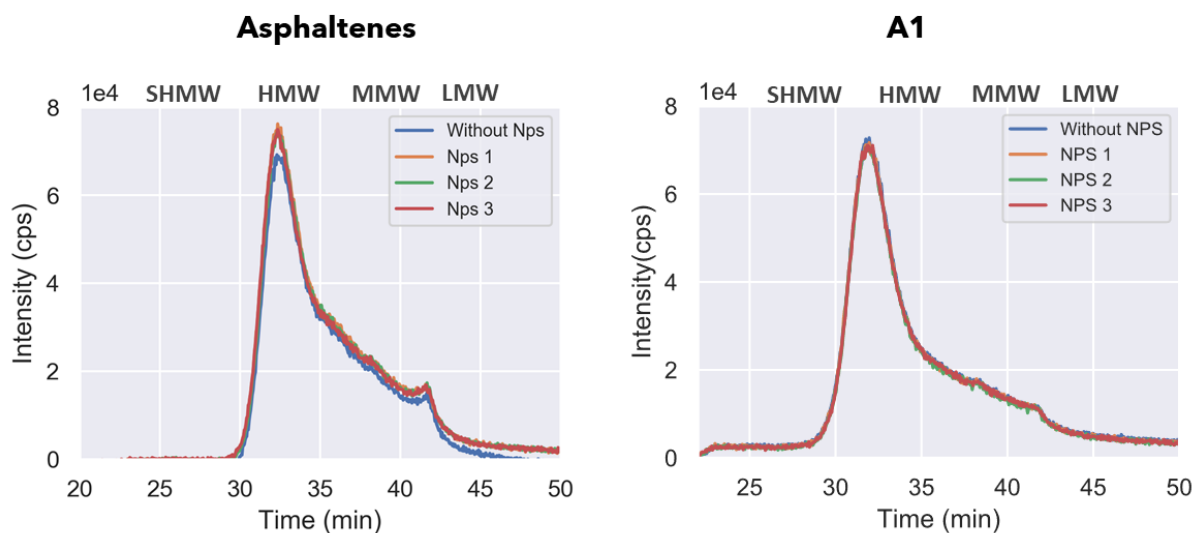


Figura 31. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos Furrial y su subfracción A1 en THF a 200 mg L⁻¹, en contacto con nanopartículas de SiO₂ al 3 % p/v, durante 72 h. NPS 1: SiO₂, NPS 2: SiO₂ – CMC y NPS 3: SiO₂ – PEG.

Los perfiles de vanadio presentados en la figura 31 para asfaltenos y subfracción A1 provenientes del crudo Furrial, muestran un solapamiento de las señales de las soluciones en THF sin (antes de la adsorción) y con nanopartículas de SiO₂ (después de la adsorción), independientemente de si se trata de una superficie modificada, para el cual se reporta un incremento en la adsorción de asfaltenos.(V. Vargas, Castillo, Torres, Lienemann, & Bouyssiere, 2018) Estos resultados muestran el efecto del solvente en el proceso de adsorción, enfatizando la capacidad que tiene el THF para estabilizar los componentes de los asfaltenos en solución. Esto ocasiona que la interacción entre los agregados de asfaltenos – THF sea mayor comparado con la interacción entre agregados de asfaltenos – superficie de las nanopartículas de SiO₂. De esta manera, tanto las asfaltenos como la subfracción A1 permanecen en solución y no hay tendencia a la adsorción sobre esta superficie bajo las condiciones estudiadas, esto es coherente con el trabajo de tesis doctoral presentado por Vicmary Vargas en el 2016, donde no observó adsorción de asfaltenos en THF sobre nanopartículas de SiO₂ obtenidas mediante el método de Stober, incluso con un tiempo de contacto de hasta 144 h. (Vicmary Vargas, 2016)

Otro solvente que permitió comparar el comportamiento de adsorción entre asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, fue el CHCl₃. La figura 32 presenta los perfiles de distribución de pesos moleculares GPC-ICP HR MS del isótopo ⁵¹V para soluciones en CHCl₃ de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 provenientes del crudo Hamaca, en presencia de nanopartículas de SiO₂ al 3 % p/v, en contacto durante 72 h. Se muestran los cromatogramas para las soluciones original, remanente y extracto con THF de las nanopartículas con asfaltenos adsorbidos. A todas las alícuotas de las soluciones se les evaporó el solvente y se redisolvió en THF para ser medidas.

En la figura 32 se muestran los resultados para tres concentraciones diferentes. Para asfaltenos se observa que después de la adsorción hay una pérdida importante de la fracción de alto peso molecular y se ve una proporción mayor de los compuestos de bajo peso molecular. El perfil de la muestra extraída de las nanopartículas muestra una respuesta solo para la región de HMW que compensa la pérdida de esa fracción en la solución remanente. Esto muestra que los agregados de gran tamaño se adsorben sobre las nanopartículas y luego son extraídas de las mismas sin perder sus propiedades, lo cual da una idea clara de la fuerza de interacción que mantiene unidos a los agregados, la cual es difícil de romper por métodos sencillos.

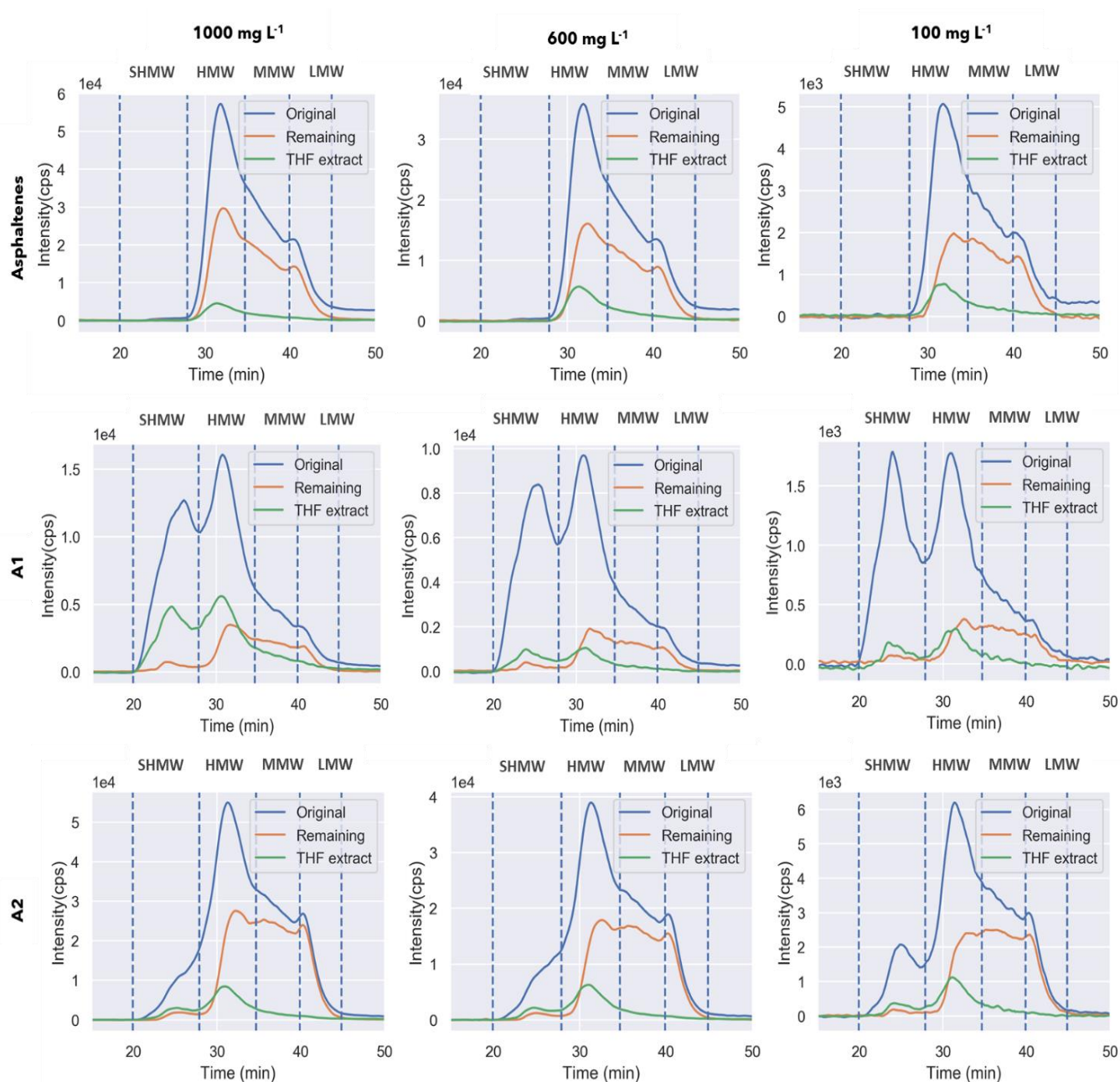


Figura 32. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltos y sus subfracciones A1 y A2 para el crudo HAMACA en CHCl_3 a concentraciones comprendidas entre 100 – 1000 mg L^{-1} , en contacto con NPs de SiO_2 al 3 % p/v, durante 72 h. Se presentan los perfiles antes de la adsorción (original), después de la adsorción (remanente) y el extracto con THF de las NPs de SiO_2 (extracto). (*soluciones redissueltas en THF para ser medidas).

La subfracción A1 muestra características diferentes a los asfaltenos. El perfil de A1 (figura 32) tiene una mayor proporción de agregados y de conglomerados de agregados, lo que se observa mediante la presencia de una banda en la región de HMW y otra banda adicional en la región de SHMW; y una muy baja proporción de componentes en la región de LMW. Esto evidencia las diferencias en la estructura y propiedades de solubilidad entre la subfracción A1 y los asfaltenos que la contienen. A partir del perfil de la solución remanente se observa una disminución en la región de SHMW, permaneciendo en solución los componentes de alto (en menor proporción que la original), mediano y bajo peso molecular. El perfil de la solución extracto muestra evidencia nuevamente de que las fracciones de altos pesos moleculares (SHMW, HMW) fueron adsorbidas sobre las nanopartículas de SiO₂. Un punto de interés a destacar, es que las masas recuperadas luego de adsorción en CHCl₃ son relativamente bajas (< 5 mg), esto nos hace inferir que la disolución en un solvente con la polaridad de cloroformo (1,15 D) puede inducir cambios en el arreglo de los agregados, haciendo que la superficie expuesta para la adsorción puede ser diferente e interactuar de manera más eficiente con la superficie y permanecer mejor adsorbidas, con mayores interacciones con las nanopartículas al estar en un medio menos polar. Para la subfracción A2 el comportamiento es similar al de la subfracción A1, pero en menos magnitud y para esta subfracción se conserva el balance de masa entre lo adsorbido y lo remanente en solución. Estos resultados muestran el efecto del solvente en estabilización de los agregados en solución y cómo esa estabilización tiene un impacto importante en la adsorción.

La figura 33 presenta los perfiles de distribución de pesos moleculares GPC-ICP HR MS del isótopo ⁵¹V para soluciones en CHCl₃ de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 provenientes del crudo Cerro Negro, en presencia de nanopartículas de SiO₂ al 3 % p/v, en contacto durante 72 h. Nuevamente se muestran los resultados de tres concentraciones en CHCl₃, de las soluciones original, remanente y extracto, las cuales fueron secadas y redisoluidas en THF. Los asfaltenos de crudo Cerro Negro disueltos en cloroformo tienen un comportamiento similar a la adsorción de los asfaltenos Hamaca. Para los asfaltenos y la subfracción A2, las nanopartículas de SiO₂ adsorben una fracción importante de los componentes en la región de HMW, y una vez extraídos los componentes adsorbidos se observa en el perfil del extracto que precisamente la banda que se obtiene corresponde a la región de HMW. Para

la subfracción A1 se observa que la región de HMW es predominante y muestra baja proporción en la región de SHMW, los componentes de ambas regiones son adsorbidos sobre las nanopartículas de SiO_2 y luego pueden ser extraídas en THF sin perder sus características.

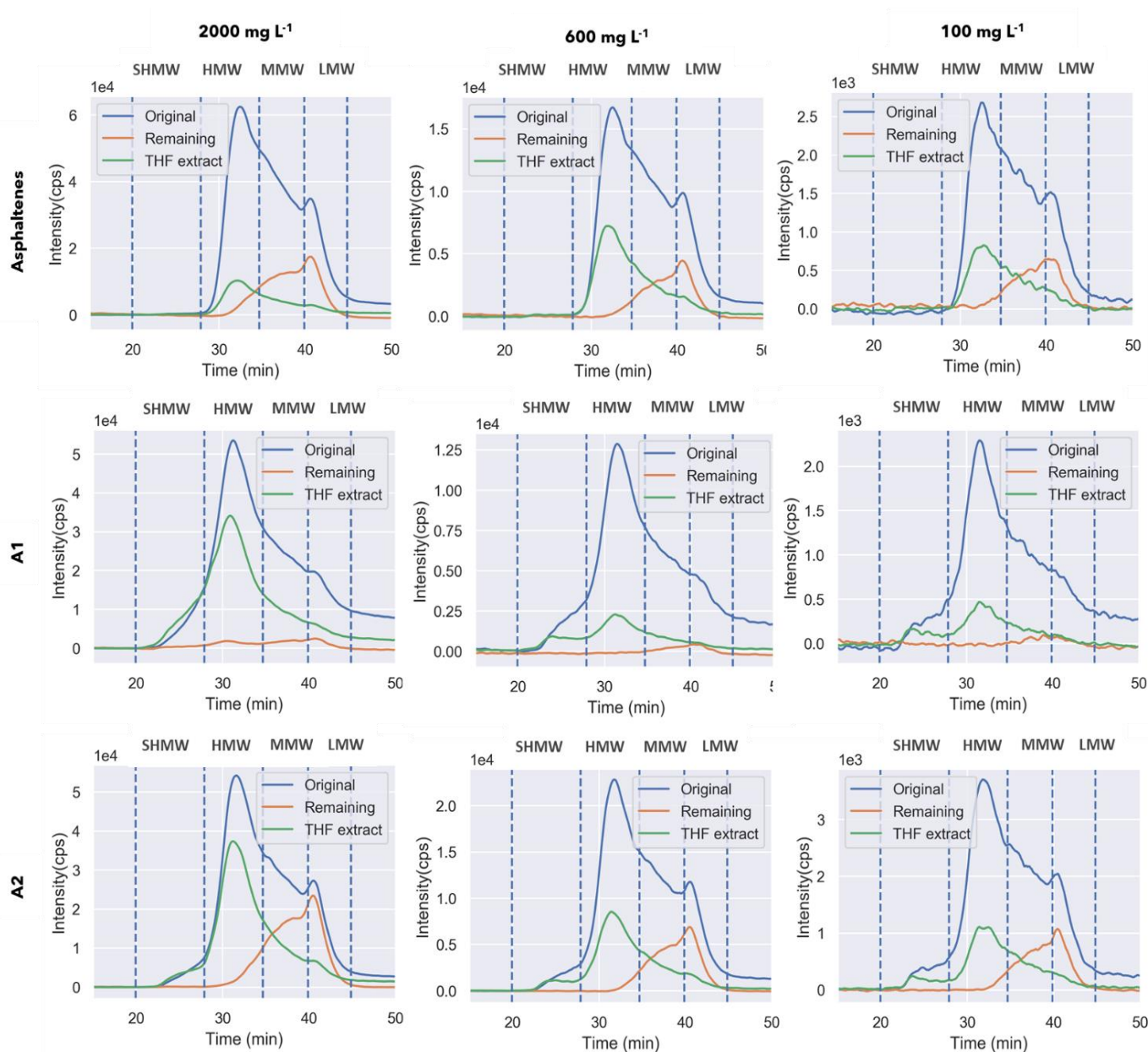


Figura 33. Perfiles GPC-ICP HR MS de vanadio para asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2 para el crudo CERRO NEGRO (Carabobo) en CHCl_3 a concentraciones comprendidas entre 100 – 2000 mg L^{-1} , en contacto con NPs de SiO_2 al 3 % p/v durante 72 h. Se presentan los perfiles antes de la adsorción (original), después de la adsorción (remanente) y el extracto con THF de las NPs de SiO_2 adsorbidas (extracto). (*soluciones redisueltas en THF para ser medidas).

Esta sección engloba los resultados de cada uno de los tópicos tratados de manera individual y presenta una visión general del problema y el comportamiento encontrado en las soluciones de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, en ausencia o presencia de nanopartículas de SiO₂.

COMPORTAMIENTO DE AGREGACIÓN

La agregación de asfaltenos ha sido interpretada desde diferentes puntos de vista. Inicialmente el comportamiento coloidal era un modelo que daba respuesta a muchos de los comportamientos de agregación de los asfaltenos. Al pasar el tiempo y mediante el desarrollo de nuevas metodologías de análisis, características que eran aceptadas como el peso molecular de los agregados y concentración de agregación crítica sufrieron cambios importantes debido a que se encontró experimentalmente que los pesos moleculares de los agregados más pequeños son de alrededor de los 700 Dalton. También se encuentra que a muy bajas concentraciones ($< 50 \text{ mg L}^{-1}$) los asfaltenos se encuentran como agregados formando nanoagregados. Esto llevo a plantear o re plantear a los sistemas de asfaltenos como macromoleculares o últimamente retomar la posibilidad de que sean fracciones mínimas que quedan de la fragmentación del querógeno.

Los resultados de este trabajo muestran que los asfaltenos están presentes en forma de agregados de diferentes tamaños (correlacionado con su volumen hidrodinámico). No hay una concentración de agregación crítica como está formalmente definida, ya que no hay dependencia de la distribución de pesos molecular con la concentración, indicando que las especies en solución alcanzan energía de interacción molecular mayores a las de solubilización y solvatación. Los resultados muestran que en los solventes estudiados (tolueno, THF y CHCl₃) hay comportamiento diferente. Cuando se pasa

de un solvente de buena solubilización (THF) y se cambia la naturaleza del solvente empeorando su poder de solubilidad (tolueno o CHCl_3), se observa el desplazamiento de la señal a mayores pesos moleculares, indicativo de las fuerzas de interacción molecular entre los agregados.

Una observación importante es que a medida que se hacen diluciones en un intervalo comprendido entre 2000 - 50 mg L^{-1} todos los perfiles obtenidos mediante GPC-ICP HR MS mostraron la misma distribución de peso molecular independiente de la concentración, indicando que todas las distribuciones de pesos moleculares mantienen su proporcionalidad, indicando que la interacción intra agregado es mayor a la capacidad de disolución o dispersión por parte del solvente (THF) y las interacciones inter agregados son muy débiles como para provocar que se incrementen en número de manera natural.

ADSORCIÓN DE ASFALTENOS EN NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 EN TOLUENO

La adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de SiO_2 por lo general es estudiada como un proceso de adsorción de moléculas sobre una superficie con diferente número de sitios activos. En el caso de los asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, se ha puesto en evidencia hasta el momento (mediante los perfiles GPC-ICP HR MS tanto en THF como en CHCl_3) que la muestra no está constituida por moléculas, ni siquiera un grupo de moléculas de diferentes clases. Las soluciones de asfaltenos y sus subfracciones están compuestas por agregados con una distribución de peso molecular muy amplia, que se encuentran estabilizados por el medio. Uno de los solventes más empleados para disolver a los asfaltenos es el tolueno, por lo que llevar a cabo los experimentos de adsorción en este solvente es un punto clave para la comprensión del proceso. Los resultados de este trabajo mostraron que las nanopartículas de SiO_2 (obtenidas de cáscaras de arroz) adsorben preferiblemente las fracciones más grandes o pesadas de los asfaltenos. Esto puede deberse a que dada las dimensiones de los agregados y a cómo se distribuyen

las cargas en ellos, el proceso de adsorción se encuentre mediado de manera prioritaria por interacciones entre partículas en vez de ser del tipo de adsorción por centro activo.

ADSORCIÓN DE ASFALTENOS Y SUS SUBFRACCIONES A1 Y A2 SOBRE NPS DE SiO_2 EN DIFERENTES SOLVENTES

Los experimentos de adsorción realizados en diferentes solventes para los asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, mostraron que en el caso de un solvente polar como el THF, la estabilización que el mismo ejerce sobre los componentes en solución (agregados, conglomerados de agregados) es más importante que las energías de interacción entre los agregados de asfaltenos. Mientras que, los mismos experimentos realizados en tolueno o CHCl_3 siguen un comportamiento diferente. El tolueno, si bien es menos polar que el cloroformo (0,377 D y 1,15 D respectivamente), presentó una capacidad para disolver a los asfaltenos mayor que el CHCl_3 , lo que puede atribuirse a su capacidad de establecer interacciones entre los núcleos aromáticos de los asfaltenos, favoreciendo su estabilización en solución.

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo permitieron evidenciar las diferencias en la composición en solución de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, provenientes de diferentes crudos venezolanos. Por otro lado, se demostró la utilidad de las nanopartículas de SiO_2 para la adsorción de los componentes de alto peso molecular, quienes son los que tienen mayor contribución en el proceso de agregación de asfaltenos. Las conclusiones que permiten desglosar estas ideas se muestran a continuación:

1. A partir del fraccionamiento de asfaltenos de diferentes crudos (Hamaca, Cerro Negro y Furrial) en sus subfracciones A1 y A2, y del análisis de sus distribuciones de pesos moleculares para los isótopos de vanadio, azufre y níquel, se observó que las subfracciones presentan componentes en solución de THF y CHCl_3 , de super alto peso molecular (SHMW) o conglomerados de agregados, predominantemente en A2, lo que se atribuye a la habilidad que presenta esta subfracción para atrapar pequeñas moléculas.
2. El análisis de las distribuciones de pesos moleculares de los isótopos de vanadio, azufre y níquel, al variar la concentración en soluciones de THF y CHCl_3 , de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, mostró que en el rango de concentraciones estudiado (50-2000 mg L^{-1}), el perfil disminuye homogéneamente con la concentración, lo que sugiere que los componentes presentes en solución (moléculas, nanoagregados y conglomerados de nanoagregados), se encuentran como unidades independientes que no intercambian material entre ellos.
3. Las distribuciones de pesos moleculares para los isótopos ^{51}V , ^{57}Ni y ^{32}S , para asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, en THF y CHCl_3 mostraron la dependencia de los perfiles tanto en forma como en intensidad con la capacidad de solvatación o momento dipolar del solvente. Mientras el

solvente presente un momento dipolar menor ($\text{CHCl}_3 < \text{THF}$), su capacidad para mantener los componentes en solución decrece, lo que se evidencia en la mayor intensidad y desplazamiento hacia la región de SHMW o región de conglomerados de agregados.

4. La adsorción de asfaltenos y subfracciones A1 y A2 en CHCl_3 (solvente en el cual no hay competencia con el proceso de adsorción), para las diferentes muestras mostró una preferencia para el atrapamiento de los componentes de la región de SHMW o región de conglomerados de agregados sobre las nanopartículas de SiO_2 de cáscaras de arroz, mediante diferentes técnicas analíticas: GPC-ICP HR MS, espectrometría de UV-Visible y de fluorescencia, spICP MS. Lo que se presenta como una estrategia para ralentizar el proceso de agregación y la posible obtención de componentes con alto contenido de vanadio sobre las nanopartículas de SiO_2 , a partir de un material de desecho en la industria petrolera.

RECOMENDACIONES

Este proyecto de tesis doctoral presenta evidencias sobre la interacción selectiva entre las nanopartículas de SiO_2 y los componentes de SHMW y HMW de soluciones de asfaltenos (en tolueno y CHCl_3) y sus subfracciones A1 y A2 (en CHCl_3), lo cual permite una mejor estabilización de la solución remanente y a su vez, enriquece el material adsorbente en compuestos de vanadio. Esto representa una contribución al entendimiento de la interacción nanopartículas – nanoagregados de asfaltenos, el cual, mediante estudios más detallados a nivel molecular podría extenderse a sistemas de crudo desestabilizados por asfaltenos. Algunas recomendaciones que se proponen para complementar este estudio se presentan a continuación:

- Caracterizar las soluciones de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, antes de la adsorción, después de la adsorción y el extracto de lo adsorbido sobre la nanopartícula, empleando la técnica de espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica iónica con transformada de Fourier (FT-ICR MS), para obtener información estructural y composicional que permita conocer la naturaleza de la interacción de los nanoagregados con la superficie de SiO_2 y sirva como soporte a los estudios teóricos de simulación molecular del proceso de adsorción de asfaltenos.
- Caracterizar las nanopartículas de SiO_2 con asfaltenos, subfracciones A1 y A2 adsorbidos, mediante espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado operando en modo de una sola partícula (splCP MS) y microscopia electrónica de barrido (SEM), para obtener detalles composicionales y morfológicos de las muestras adsorbidas. De esta manera se exploraría en la identificación de la subfracción de asfaltenos (A1 o A2) que contenga mayor proporción de vanadio.

REFERENCIAS

- Acevedo, N., Moulian, R., Chaco, M. L., Mejia, A., Radji, S., Daridon, J., ... Bouyssiere, B. (2020). Understanding Asphaltene Fraction Behavior through Combined Quartz Crystal Resonator Sensor, FT-ICR MS, GPC ICP HR-MS, and AFM Characterization. Part I: Extrography Fractionations'. *Energy & Fuels*, 34, 13903–13915. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02687>
- Acevedo, N., Vargas, V., Piscitelli, V., Bouyssiere, B., Carrier, H., & Castillo, J. (2021). SiO₂ Biogenic Nanoparticles and Asphaltenes: Interactions and Their Consequences Investigated by QCR and GPC-ICP-HR-MS. *Energy & Fuels*, 35, 6566–6575. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04185>
- Acevedo, S., Ranaudo, M. A., Pereira, J. C., Castillo, J., Fernández, A., Pérez, P., & Caetano, M. (1999). Thermo-optical studies of asphaltene solutions: Evidence for solvent-solute aggregate formation. *Fuel*, 78(9), 997–1003. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00027-7)
- Acevedo, Sócrates, Castillo, J., Vargas, V., Castro, A., Delgado, O., Cortés, F. B., ... Bouyssiere, B. (2018). Suppression of Phase Separation as a Hypothesis to Account for Nuclei or Nanoaggregate Formation by Asphaltenes in Toluene. *Energy and Fuels*, 32(6), 6669–6677. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00949>
- Acevedo, Sócrates, Castro, A., Vásquez, E., Marciano, F., & Ranaudo, M. A. (2010). Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2. *Energy and Fuels*, 24(11), 5921–5933. <https://doi.org/10.1021/ef1005786>
- Acevedo, Socrates, Escobar, G., Ranaudo, M. A., Piñate, J., Amorín, A., Díaz, M., & Silva, P. (1997). Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from. *Energy and Fuels*, 0624(11), 774–778. <https://doi.org/10.1021/ef960089n>
- Acevedo, Sócrates, Escobar, O., Echevarria, L., Gutiérrez, L. B., & Méndez, B. (2004). Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between

- asphaltene structure and solubility. *Energy and Fuels*, 18(2), 305–311.
<https://doi.org/10.1021/ef030065y>
- Acevedo, Sócrates, Guzmán, K., Labrador, H., Carrier, H., Bouyssiere, B., & Lobinski, R. (2012). Trapping of metallic porphyrins by asphaltene aggregates: A size exclusion microchromatography with high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection study. *Energy and Fuels*, 26(8), 4968–4977. <https://doi.org/10.1021/ef3002857>
- Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., ... Solbakken, T. (2007). Asphaltenes - problematic but rich in potential. *Oilfield Review*, 19(2), 22–43.
- Al-Hosani, A., Ravichandran, S., & Daraboina, N. (2020). Review of Asphaltene Deposition Modeling in Oil and Gas Production. *Energy & Fuels*, 35(2), 965–986.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02981>
- Bakar, A. R., Yahya, R., & Gan, N. S. (2016). Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry*, 19, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092>
- Bake, K. D., Craddock, P. R., Bolin, T. B., Abdallah, W., Mitra-Kirtely, S., Andrews, A. B., ... Pomerantz, A. E. (2020). Structure-Solubility Relationships in Coal, Petroleum, and Immature Source Rock-Derived Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 34(9), 10825–10836.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01960>
- Bui, T. M. A., Nguyen, T. V., Nguyen, T. M., Hoang, T. H., Nguyen, T. T. H., Lai, T. H., ... Nguyen-Tri, P. (2020). Investigation of crosslinking, mechanical properties and weathering stability of acrylic polyurethane coating reinforced by SiO₂ nanoparticles issued from rice husk ash. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122445. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122445>
- Castillo, J., Vargas, V., Gonzalez, G., Ruiz, W., & Bouyssiere, B. (2020). Evidence of selective asphaltene subfraction adsorption on SiO₂ nanoparticles studied by UV-vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1–7.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1845956>
- Castillo, J., Vargas, V., Gonzalez, G., Ruiz, W., Gascon, G., & Bouyssiere, B. (2020). Development of a

Methodology Using GPC-ICP HR MS for Analysis of the Adsorption of Asphaltene Aggregates on SiO₂ Nanoparticles. *Energy & Fuels*, 34(6), 6920–6927. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00714>

Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2017). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. *Energy and Fuels*, 31(12), 13509–13518. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>

Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2018). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 32(1), 314–328. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03281>

Chacón-Patiño, M. L., Smith, D. F., Hendrickson, C. L., Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2020). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. *Energy and Fuels*, 34(3), 3013–3030. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04288>

Cheng, B., Zhao, J., Yang, C., Tian, Y., & Liao, Z. (2017). Geochemical Evolution of Occluded Hydrocarbons inside Geomacromolecules: A Review. *Energy and Fuels*, 31(9), 8823–8832. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00454>

De la Calle, I., Menta, M., Klein, M., & Séby, F. (2017). Screening of TiO₂ and Au nanoparticles in cosmetics and determination of elemental impurities by multiple techniques (DLS, SP-ICP-MS, ICP-MS and ICP-OES). *Talanta*, 171(April), 291–306. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.002>

Evdokimov, I. N., Fesan, A. A., & Losev, A. P. (2017). Asphaltenes: Absorbers and Scatterers at Near-Ultraviolet-Visible-Near-Infrared Wavelengths. *Energy and Fuels*, 31(4), 3878–3884. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00114>

Franco, C. A., Nassar, N. N., Ruiz, M. A., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media. *Energy and Fuels*, 27(6), 2899–2907. <https://doi.org/10.1021/ef4000825>

- Garcia-Montoto, V., Mallet, S., Arnaudguilhem, C., Christensen, J. H., & Bouyssiere, B. (2020). 3D-printed total consumption microflow nebuliser development for trace element analysis in organic matrices via inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(8), 1552–1557. <https://doi.org/10.1039/D0JA00182A>
- Gascon, G., Negrin, J., Garcia-Montoto, V., Acevedo, S., Lienemann, C. P., & Bouyssiere, B. (2019). Simplification of Heavy Matrices by Liquid-Liquid Extraction: Part i - How to Separate LMW, MMW, and HMW Compounds in Maltene Fractions of V, Ni, and S Compounds. *Energy and Fuels*, 33(3), 1922–1927. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03974>
- Gascon, G., Negrín, J., Montoto, V. G., Acevedo, S., Lienemann, C. P., & Bouyssiere, B. (2019). Simplification of Heavy Matrices by Liquid-Solid Extraction: Part II-How to Separate the LMW, MMW, and HMW Compounds in Asphaltene Fractions for V, Ni, and S Compounds. *Energy and Fuels*, 33(9), 8110–8117. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01511>
- Goncalves, S., Castillo, J., Fernández, A., & Hung, J. (2004). Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions. *Fuel*, 83(13), 1823–1828. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.03.009>
- González, G., Acevedo, S., Castillo, J., Villegas, O., Ranaudo, M. A., Guzmán, K., ... Bouyssiere, B. (2020). Study of Very High Molecular Weight Cluster Presence in THF Solution of Asphaltenes and Subfractions A1 and A2, by Gel Permeation Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 34(10), 12535–12544. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02743>
- Gray, M. R., Tykwinski, R. R., Stryker, J. M., & Tan, X. (2011). Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy and Fuels*, 25(7), 3125–3134. <https://doi.org/10.1021/ef200654p>
- Gutiérrez, L. B., Ranaudo, M. A., Méndez, B., & Acevedo, S. (2001). Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids. *Energy and Fuels*, 15(3), 624–628. <https://doi.org/10.1021/ef000180y>

- Headen, T. F., Boek, E. S., Jackson, G., Totton, T. S., & Mu, E. A. (2017). Simulation of Asphaltene Aggregation through Molecular Dynamics: Insights and Limitations. *Energy & Fuels*, 31(2), 1108–1125. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02161>
- Jenkins, K. (2014). Beginner 's Guide to Size-Exclusion Chromatography. Recuperado el 3 de enero de 2021, de Waters website: <https://www.waters.com/nextgen/fr/fr/shop/education/715004398-the-beginners-guide-to-size-exclusion-chromatography.html>
- Mohammadi, M., Akbari, M., Fakhroueian, Z., Bahramian, A., Azin, R., & Arya, S. (2011). Inhibition of Asphaltene Precipitation by TiO₂, SiO₂, and ZrO₂ Nanofluids. *Energy & Fuels*, 25, 3150–3156. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef2001635>
- Mullins, O. C. (2010). The modified yen model. *Energy and Fuels*, 24(4), 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
- Nelson, J., Yamanaka, M., Lopez-Linares, F., Poirier, L., & Rogel, E. (2017). Characterization of Dissolved Metals and Metallic Nanoparticles in Asphaltene Solutions by Single-Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 31(11), 11971–11976. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02380>
- Ocanto, O., Marcano, F., Castillo, J., Ferna, A., Caetano, M., & Ranaudo, A. (2009). *Influence of Experimental Parameters on the Determination of Asphaltenes Flocculation Onset by the Titration Method*. (17), 3039–3044.
- Orea, M. (2019). *Identificación de pulsos de generación, expulsión y acumulación de crudos a partir del análisis composicional y geoquímico de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2. Tesis Doctoral, mención Química*. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Ruiz, W. (2020). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de hierro en una matriz biogénica de SiO₂ y estudio de su posible aplicación como adsorbente de asfaltenos. Trabajo Especial de Grado*. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Schuler, B., Meyer, G., Peña, D., Mullins, O. C., & Gross, L. (2015a). Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31),

9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>

Schuler, B., Meyer, G., Peña, D., Mullins, O. C., & Gross, L. (2015b). Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31), 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>

Soltani, N., Bahrami, A., & González, L. A. (2015). Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 264, 899–935. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>

Thermo Scientific. (2016). *Thermo Scientific ELEMENT XR : Extended Dynamic Range High Resolution ICP-MS*.

Vargas, V., Castillo, J., Torres, R. O., Lienemann, C.-P., & Bouyssiere, B. (2018). Surface modification of SiO₂ nanoparticles to increase asphaltene adsorption. *Petroleum Science and Technology*, 6466. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1440300>

Vargas, Vicmary. (2016). *Contribution à l'étude de la séparation/extraction et à l'identification des composés du nickel et du vanadium dans le brut pétrolier (tesis doctoral)*. Université de Pau et des Pays de l'Adour et Université Centrale du Venezuela.

Vargas, Vicmary, Castillo, J., Ocampo-Torres, R., Lienemann, C. P., & Bouyssiere, B. (2018). Surface modification of SiO₂ nanoparticles to increase asphaltene adsorption. *Petroleum Science and Technology*, 36(8), 618–624. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1440300>

Vargas, Vicmary, Castillo, J., Ocampo Torres, R., Bouyssiere, B., & Lienemann, C. P. (2017). Development of a chromatographic methodology for the separation and quantification of V, Ni and S compounds in petroleum products. *Fuel Processing Technology*, 162, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.027>

Villegas, O., Salvato Vallverdu, G., Bouyssiere, B., Acevedo, S., Castillo, J., & Baraille, I. (2020). Molecular Cartography of A1 and A2 Asphaltene Subfractions from Classical Molecular Dynamics Simulations. *Energy and Fuels*, 34(11), 13954–13965. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02744>

Wilbur, S., Yamanaka, M., & Sannac, S. (2017). Characterization of nanoparticles in aqueous samples by ICP-MS. *White paper Authors Agilent Technologies.*

Table 1. Percentages of ⁵¹V size distributions for HAMACA (n = 3) and SD (standard deviation).

Sample	SHMW	SD	HMW	SD	MMW	SD	LMW	SD	TAILING	SD
Asphaltenes	1,24	0,09	42,71	15,39	25,77	0,22	11,67	0,06	6,48	0,01
A1	3,70	0,19	39,67	17,91	19,94	0,26	9,87	0,09	12,92	0,08
A2	14,45	1,02	38,75	17,05	19,86	0,48	7,27	0,19	6,17	0,13
TC	0,00	0,00	38,99	4,34	34,28	0,36	22,57	0,36	0,00	0,00

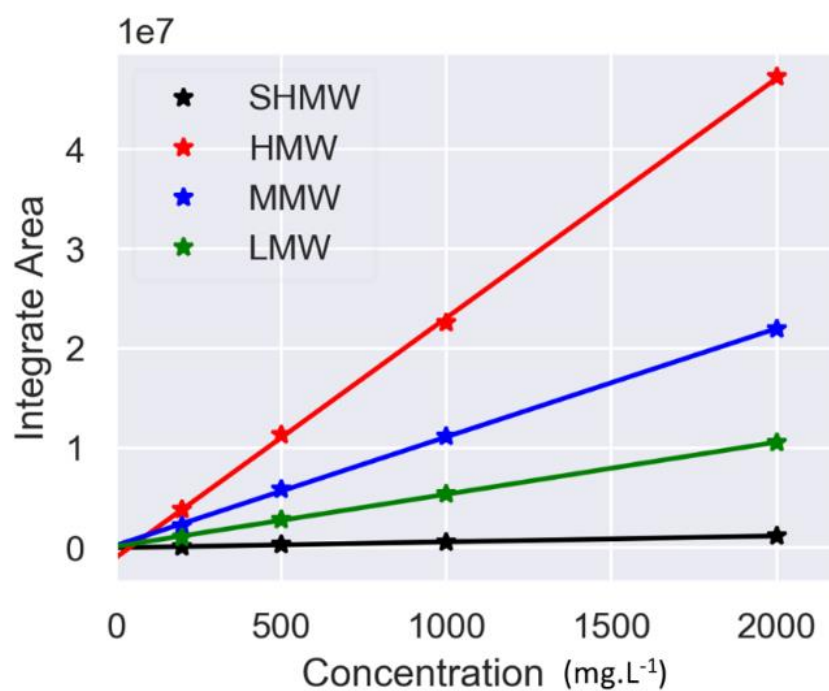
Table 2. Percentages of ⁵¹V size distributions for CERRO NEGRO (n = 3) and SD (standard deviation).

Sample	SHMW	SD	HMW	SD	MMW	SD	LMW	SD	TAILING	SD
Asphaltenes	1.23	0.05	52.59	0.06	27.62	0.09	12.44	0.04	5.20	0.07
A1	3.90	0.13	52.02	0.30	21.38	0.12	10.19	0.02	11.66	0.30
A2	4.37	0.09	54.07	0.25	23.00	0.14	11.24	0.01	6.45	0.29
TC	0.00	0.00	34.46	1.05	50.78	3.58	13.27	2.65	0.00	0.00

Table 2. Percentages of ⁵¹V size distributions for FURRIAL (n = 3) and SD (standard deviation).

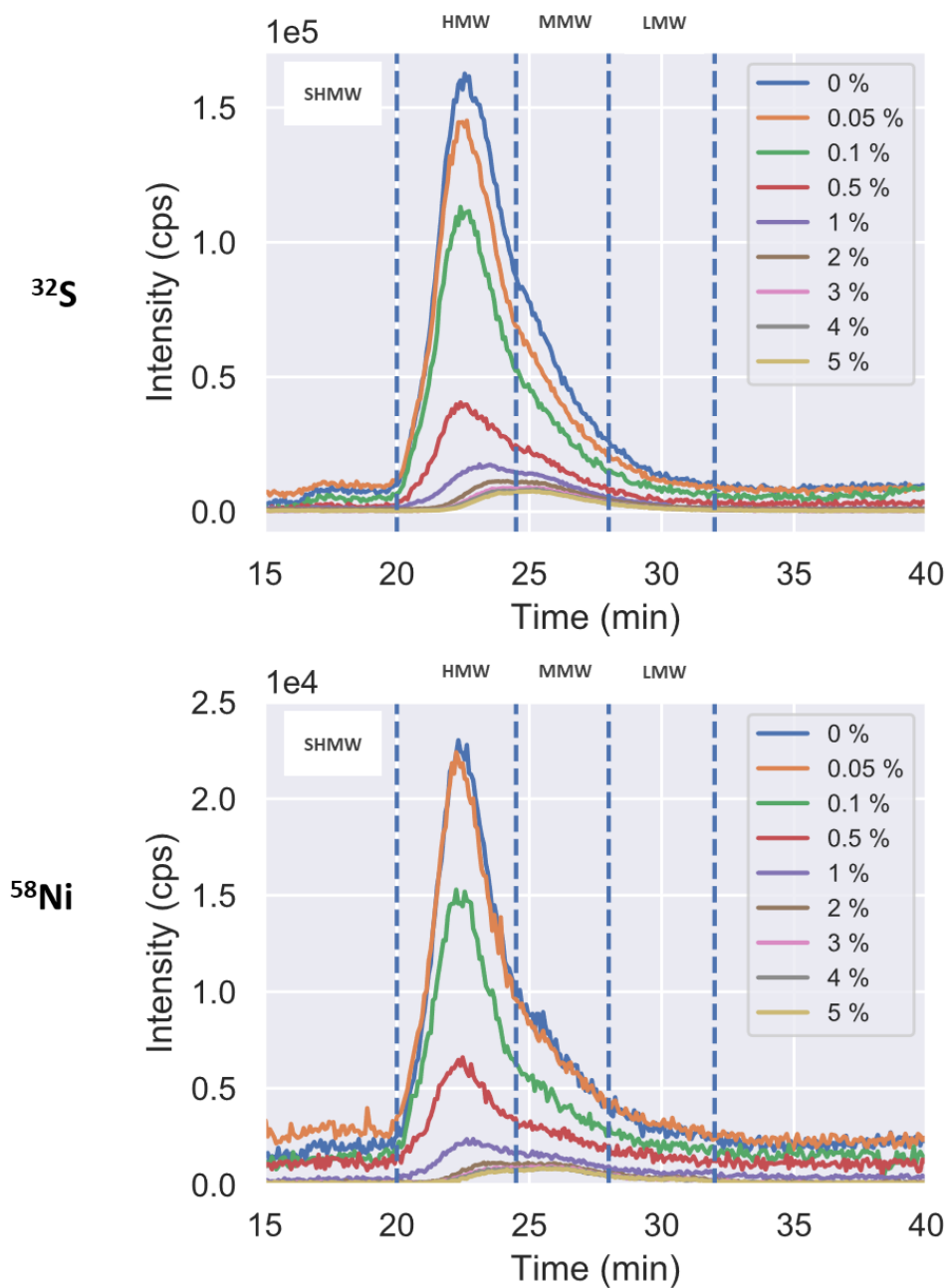
Sample	SHMW	SD	HMW	SD	MMW	SD	LMW	SD	TAILING	SD
Asphaltenes	0,76	0,09	43,70	1,10	25,74	0,58	7,67	0,19	9,10	0,40
A1	3,33	0,24	41,47	0,75	21,98	0,49	6,74	0,18	12,43	0,31
A2	2,23	0,09	45,41	0,46	22,55	0,29	8,34	0,07	5,32	0,19
TC	0,00	0,00	35,10	0,53	57,12	0,52	21,41	0,05	0,00	0,00

Anexo 1. Porcentajes de vanadio en los perfiles GPC-ICP HR MS en cada región SHMW, HMW, MMW, LMW y tailing para asfaltenos, subfracciones A1 y A2, y compuestos atrapados, para los crudos Hamaca, Cerro Negro y Furrial.



Area	Slope	Intercept x10 ⁷	R ²
SHMW	593.4	-0.023	0.993
HMW	24079.3	-0.110	0.999
MMW	10904.7	0.021	0.999
LMW	5239.9	0.011	0.999

Anexo 2. Área integrada relativa para cada una de las regiones en las distribuciones de tamaño: SHMW, HMW, MMW y LMW, para asfaltenos Cerro Negro en THF en el intervalo de concentraciones comprendido entre 100 – 1000 mg L⁻¹. Parámetros de ajuste de las líneas de tendencia lineales: pendiente, punto de corte y el coeficiente de determinación (R²).



Anexo 3. Perfiles GPC-ICP HR MS de azufre y níquel para asfaltenos Hamaca en tolueno a 600 mg L^{-1} en contacto durante 72 h con diferentes concentraciones de nanopartículas de SiO_2 , comprendidas entre 0 – 5 % p/v.

Development of a Methodology Using GPC-ICP HR MS for Analysis of the Adsorption of Asphaltene Aggregates on SiO₂ Nanoparticles

Jimmy Castillo,* Vicmary Vargas, Genesis Gonzalez, Wladimir Ruiz, German Gascon, and Brice Bouyssiere



Cite This: *Energy Fuels* 2020, 34, 6920–6927



Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: The aggregation and adsorption of asphaltenes is of great interest due to their negative effects on the oil industry. Asphaltenes form aggregates, even at low concentrations, producing groups of molecules with different molecular weights in equilibrium. Using GPC ICP HR MS, the different molecular weight fractions are separated. By monitoring the signals of S, V, and Ni ions, typical mass profiles are obtained. The V profile of asphaltene in toluene shows three zones corresponding to low, medium, and high molecular weight fractions in equilibrium. The present study describes the development of a method to study the adsorption of asphaltenes on SiO₂ nanoparticles using GPC-ICP HR MS. Samples of asphaltenes in toluene were analyzed before and after adsorption onto nanoparticles (NPs). At low concentrations, the adsorption of larger aggregates predominates. The adsorption onto NPs increases the proportion of vanadium in the low molecular weight fraction of the solution.

1. INTRODUCTION

Asphaltenes are considered the most aromatic and polar fraction of crude oil. In terms of solubility, this fraction has been defined as the fraction of crude oil that is insoluble in low molecular weight paraffins, such as pentane or *n*-heptane. The adsorption of asphaltenes on solids results from the favorable interactions of the most polar molecular species in the asphaltene species or its aggregates with species on or near the mineral surface. Different interaction forces, individually or in combination, are responsible for adsorption. Adsorption onto a surface strongly depends on the nature of the solvent and the asphaltene concentration in solution due to the tendency of asphaltenes to aggregate.^{1–4} Recently, Adams and Alimohammadi^{5,6} published a well-documented review about asphaltene adsorption, including the effects of the properties of the sorbent, solvent, and temperature, and this review clearly showed the complexity of the phenomena and the effects of these variables on the adsorption process. The nanoscale adsorption of asphaltenes onto various minerals has been the subject of many research studies.^{1,7–13} More specific studies, such as the report by Tarboush¹⁰ et al., performed kinetic experiments. In contrast to published findings on adsorption from model solutions onto nanoparticles, surface coverage calculations revealed multilayer adsorption that is typically confused with the adsorption of aggregates on the surface. The adsorption capacity of NPs is associated with their size and composition. In addition, the tendency of nanoparticles to induce aggregate formation and to adsorb aggregates might increase their adsorptive capacity^{14,15} via complex adsorption kinetics. Castillo et al.¹⁶ studied the adsorption of asphaltene onto glass surfaces and were the first to describe the importance of the subfraction A2 in aggregate adsorption and the possibility of aggregate adsorption. Similarly, Balabin

et al.¹⁷ applied a combination of near-infrared (NIR) spectroscopy, Raman microscopy, and atomic force microscopy (AFM) to analyze the adsorption behavior of asphaltenes on an iron (Fe) surface. Asphaltenes formed aggregates on the Fe surface with an average size of a few hundred nanometers. In this study, the notion of a nonuniform distribution of crude oil macromolecules adsorbed on metal surfaces was experimentally confirmed.

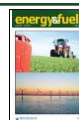
Studies examining asphaltene adsorption on nanoparticles usually analyze variations in the mass on the surface or changes in the concentration in the equilibrium solution^{16,18–21} and fit the resulting adsorption plot to theoretical models to describe the behavior. Using this methodology, different authors have concluded that the adsorption of asphaltenes on the nanoparticles is mediated by the formation of multilayers or direct adsorption of aggregates. The adsorption of aggregates is only possible for small aggregates with dimensions that do not compete with the nanoparticles.

Caumette²² et al. developed a method to separate and speciate Ni and V compounds in crude oils using GPC ICP MS. The resolution achieved using their technique allowed the discrimination of at least three classes of Ni and V species containing varying proportions of metals as a function of the origin of the crude oil. More recent studies by Bouyssiere et al.^{21,23–29} use the GPC-ICP HR MS technique to analyze crude oils, asphaltenes, and subfractions, identifying important

Received: March 6, 2020

Revised: May 11, 2020

Published: May 12, 2020



ACS Publications

© 2020 American Chemical Society

6920

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00714>
Energy Fuels 2020, 34, 6920–6927

differences between the different subfractions of asphaltenes and their molar mass composition and metal distribution. The HMW was clearly linked to an aggregation state, as FT ICR MS analysis indicates that the composition of this fraction in terms of molecular weight ranges from 300 to 1000 Da with a lower DBE than MMW but higher number of carbon atoms, suggesting that these aggregates are mostly composed of the “archipelago” type of asphaltene.^{18,24}

In the present study, the GPC-ICP HR MS technique is used to develop a method for analyzing changes in asphaltene in a solution in equilibrium during the adsorption onto nanoparticles. Variations in the CPG-ICP HR MS elution profiles of S and V and Ni were studied in samples of asphaltene in toluene before and after adsorption. The results with Ni are similar to those obtained for V, except that the sensitivity of the detector used is lower for Ni and the signals are usually more noisy; for that reason we include only S and V. However, for Ni it is practically the same as for V. The profiles showed important changes in the proportions of the different subfractions of components with different molecular weights in equilibrium in asphaltene solutions. For all of the asphaltene solutions analyzed, a different and preferential adsorption of asphaltene aggregates with a high molecular weight on nanoparticles is observed. Using our developed method, detailed information on the fractions of molecules adsorbed on nanoparticles are obtained for the first time. The observation of this preferential adsorption behavior allows us to understand the adsorption onto nanoparticles and plan better methods for the mitigation of the asphaltene adsorption problem. On the basis of the results, nanoparticles have a propensity to adsorb large aggregates, and this observation contributes to a determining method for minimizing the aggregation and formation of new aggregates. The adsorption onto NPs produces an enrichment of the vanadium compounds in the low molecular weight fraction in solution, possibly the easily solubilized porphyrins. UV-vis spectra corroborate the presence of the low molecular weight vanadium compounds

2. MATERIALS AND METHODS

Toluene, *n*-heptane (HPLC grade, $\leq 99\%$ purity), tetraethyl orthosilicate (TEOS), and ethanol were obtained from Aldrich (USA); ammonium hydroxide ($\leq 99\%$ pure) was obtained from Riedel de Haen. Asphaltenes were extracted from Hamaca crude oil, with an API of 9 API and 14% asphaltenes, and Zuata crude oil, with an API of 8.5 and 14.5% asphaltenes. Asphaltene separation was performed according to the IP-143 standard previously reported by Acevedo et al.^{30,31} Briefly, a specified amount of the crude oil sample was mixed with *n*-heptane at a 1:40 ratio. The mixture was refluxed for 48 h and incubated in the dark overnight. The solid material was collected using Whatman (grade 42) filter paper. The waxy substances were removed by washing the solid with hot heptane. The asphaltenes in toluene samples used for the batch adsorption experiments were prepared by dilution from stock solutions (5000 mg/L) prepared by weighing an appropriate amount of dried asphaltenes in toluene.

2.1. NPs Preparation. SiO₂ NPs were prepared using a modified Stober synthesis reaction reported by Ismail et al.³² The synthesis reaction used to prepare the SiO₂ NPs included the hydrolysis of TEOS by mixing 16 mL of water with 2 mL of aqueous ammonia solution (25% by weight) and 80 mL of 99% pure ethanol in a plastic container. Next, 0.8 mL of TEOS was added dropwise to the solution with magnetic stirring at room temperature. Stirring was continued at room temperature for 24 h. The products were separated and dried at 50 °C. The NPs were dispersed in water for 20 min and subsequently incubated for 30 min. The nanoparticles were characterized using

dynamic light scattering, which revealed a Gaussian size distribution with a maximum of 35 nm, and the Gaussian half-width is 40 nm. This means that we can have particles with sizes from 15 to 55 nm, but the largest quantity has a size of 35 nm.

2.2. Adsorption Batch Experiments. Asphaltene adsorption experiments were performed by preparing solutions of asphaltenes from the different crude oils in toluene at concentrations ranging from 10 to 2000 mg/L; 10 mL aliquots of these solutions were added to approximately 0.3 g of the NPs. The solutions were stirred, and the UV-vis absorbance spectra of the solutions were measured at a wavelength of 500 nm at 5, 24, and 96 h. Before each measurement, the solution was carefully centrifuged to avoid the effect of the dispersion on the absorbance measurement.

2.3. GPC-ICP HR MS Experiments. After completing the adsorption of asphaltene in toluene onto NPs, the solutions reached equilibrium; aliquots of these solutions were removed and evaporated to dryness, redissolved in THF, and analyzed using GPC-ICP HR MS. The detailed conditions used for ICP-HRMS detection have been reported in previous studies,^{23,28} and a summarized description is provided below. A Thermo Scientific Element XR sector field ICP-HRMS instrument operating at a resolution of 4000 (medium resolution) was used to access spectrally interfered isotopes of ⁶⁰Ni, ³²S, and ⁵¹V. The spectrometer was equipped with a Fassel-type quartz torch shielded with a grounded Pt electrode and a quartz injector (1.0 mm i.d.). A Pt sampler (1.1 mm orifice diameter) and a Pt skimmer (0.8 mm orifice diameter) were used. An O₂ flow was continuously supplied to the nebulizer Ar gas flow. The MS was fitted with a modified DS-5 microflow total consumption nebulizer (CETAC, Omaha, NE) mounted on a laboratory-made, low-volume (8 mL), single-pass-jacketed glass spray chamber without a drain, as described elsewhere.²⁷ The spray chamber was thermostated to 60 °C with water using a Neslab RTE-111 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) temperature-controlled bath circulator. Separations were conducted using three Styragel styrenedivinylbenzene gel permeation columns connected in series (7.8 × 300 mm). These columns were HR4 (particle size, 5 μ m; exclusion limit, 600 000 Da of polystyrene [PS] equivalent), HR2 (particle size, 5 μ m; exclusion limit, 20 000 Da), and HR0.5 (particle size, 5 μ m; exclusion limit, 1000 Da). A Styragel guard column (4.6 × 30 mm) was included before these three columns to protect them and prolong their lifetimes. The separation achieved by the columns was evaluated using a mixture of PS standards ranging from 2630 kDa to 381 Da with the GPC and a refraction index detector. The ICP-HRMS conditions were controlled and optimized daily using a 1.0 ng g⁻¹ multielement (V, Ni, S, and Fe) tuning solution in THF delivered via a syringe pump. The peaks of the isotopes chosen under these conditions were baseline resolved from the interference. Figure 1 shows a schematic of the system.

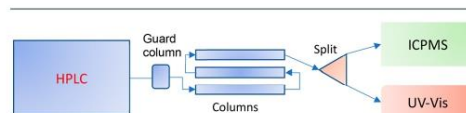


Figure 1. Schematic of the experimental setup employed, showing the sequence of the analysis. After injection into the HPLC pump, the sample passes through a filter and then sequentially through 3 columns to a splitter for simultaneous detection using ICP MS and a UV-vis detector.

This system produces a chromatogram with the specific and sensitive detection of V and S. The signal intensity for each element was obtained as a function of the retention time. At the exit of the GPC, the intensity of the signal corresponding to the S or V ion is measured as a function of time. Due to the configuration of the GPC columns, high molecular weight molecules elute at shorter times and low molecular weight molecules elute at longer times, which allowed us to define integration intervals corresponding to high, medium, and

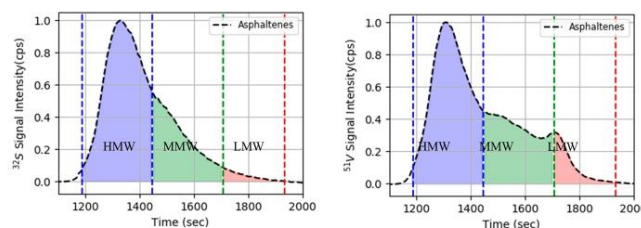


Figure 2. Normalized intensity of the ^{32}S (A) and ^{51}V (B) isotopes in the GPC ICP HR MS chromatograms obtained during GPC separation of Zuata asphaltenes; defined HMW, MMW, and LMW areas are shown in both plots.

low molecular weights of the eluted components (HMW, MMW, and LMW, respectively).^{22–24,26}

Due to the lack of high molecular weight porphyrins the calibration was approximated using a porphyrin standard 600 Da with a retention time of 1706.²⁵ High molecular weight compounds are composed of large aggregates of molecules, medium molecular weight compounds are formed from medium size aggregates or “free” molecules, and low molecular weight compounds are composed of free molecules^{22,24} and small aggregates. Figure 2 shows the normalized GPC-ICP HR MS chromatogram elution profiles for ^{32}S (Figure 2A) and ^{51}V (Figure 2B); isotopes were monitored online using ICP HR MS. The intensity vs time chromatograms in Figure 2A show that sulfur-containing compounds eluted in a single broad peak with a monomodal distribution, whereas compounds that contain vanadium (Figure 2B) exhibited a trimodal distribution. This distribution is the origin of the HMW, MMW, and LMW parts; the approximate molecular weights for the zones are from 0 to 100 for LMW, from 1000 to 6000 for MMW, and from 6000 to 27 000 for HMW. Formation of aggregates of different sizes depends on the chemical potentials of the different aggregates present, their interaction potentials, and the functional form of this potential with the number of aggregates. For the system studied here, the different aggregate distributions were in equilibrium. The chromatographic profile displayed similar characteristics throughout the concentration range, indicating that the aggregate fractions were in equilibrium.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The adsorption and aggregation of asphaltenes is a complex phenomenon that been studied using different theoretical models, from approaches using the Langmuir, Freundlich, and Tempkin³³ models to more complex models, such as the Polanyi model, population balance model,³⁴ or models based on a chemical theory.¹⁴

Theoretical fitting of experimental data is performed depending on the model used to approach the problem. At low concentrations, one available site is occupied by adsorbent, but when the concentration increases, new molecules approach and potentially saturate the surface or are adsorbed to form multiple layers. According to previous studies, small aggregates with a size of approximately 3 nm^{16,35,36} are mainly dispersed in the solution containing low concentrations of asphaltene in toluene.

Figure 3 shows the experimental adsorption curve for NPs in solutions containing different masses of adsorbed asphaltenes vs the equilibrium concentration for asphaltenes solutions of the Zuata crude oil at different adsorption times; similar results were obtained for Hamaca crude oil. The graph presents a typical profile of an adsorption isotherm. The graph shows the change in adsorption dynamics over time. At 5 h, the curve grows and rapidly reaches the maximum saturation rate of 35 mg of adsorbed material per gram of adsorbent. At 96 h, the

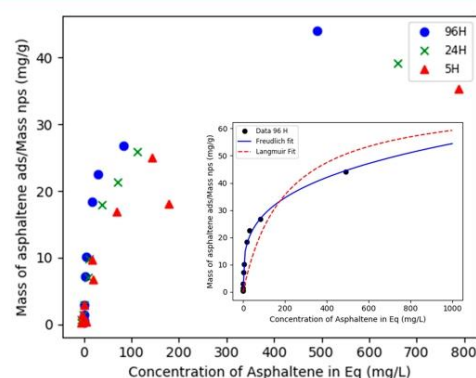


Figure 3. Adsorption isotherm of asphaltenes (Zuata) onto SiO_2 Nps. Adsorbent concentration: 0.3 mg. Contact time: triangle 5 h, X 24 h, and circle 96 h. (Inset) Plot fit with the Langmuir and Freundlich models; points are the experimental data recorded at 96 h.

maximum adsorption is reached at approximately 46 mg per gram of adsorbent, and the changes with concentration over time are more pronounced. The adsorption isotherm at 96 h displays rapid growth at low concentrations in the equilibrium solution, rapidly reaching saturation and indicating complete adsorption on the surface.

The experimental adsorption curve can be fitted to different models, such as the Langmuir and Freundlich models shown in the inset of Figure 3. The results of the fit of the plot at 96 h show that the adsorption is well fitted to the Freundlich model (multilayer adsorption or aggregates adsorption). The Freundlich fit suggest that the preferred mechanism of adsorption is physisorption with multilayer formation. This multilayered system appears due to monomer superposition or aggregate adsorption.

In previous studies,^{16,37} different approaches to the problem were presented, suggesting that the role of aggregate adsorption is more important than multilayer formation, even at low concentrations. This mechanism is inferred based on the results of the theoretical fitting of the adsorption curve with appropriate models, although recent studies present direct evidence that the asphaltene adsorption process is driven by aggregate adsorption.^{38,39}

In the following experiments, the results of the analysis of the solution in equilibrium containing different concentrations of the adsorbent are shown. The experiments are separated

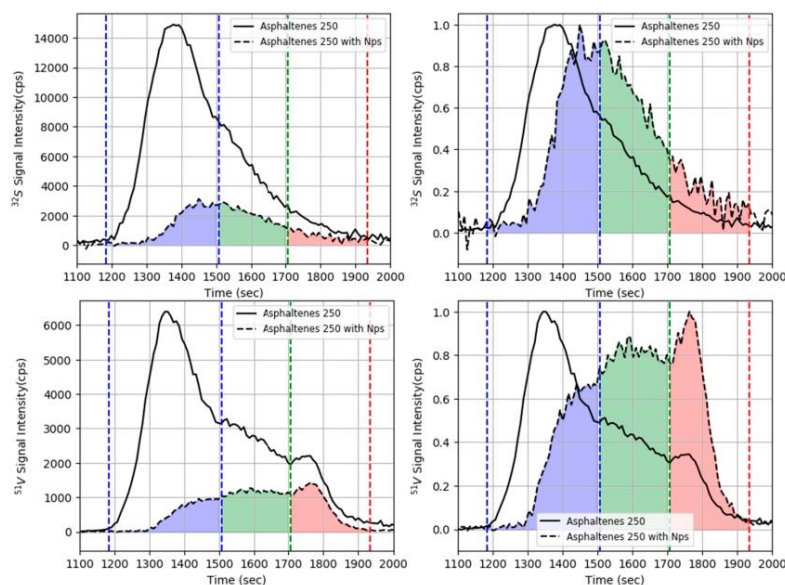


Figure 4. Profiles of the intensities of both the sulfur (A) and the vanadium (B) isotopes in GPC-ICP HR MS chromatograms for asphaltene solutions before and after adsorption onto SiO_2 nanoparticles for asphaltene concentrations of 250 mg/L. Right curves are the normalized intensities shown in the left curves.

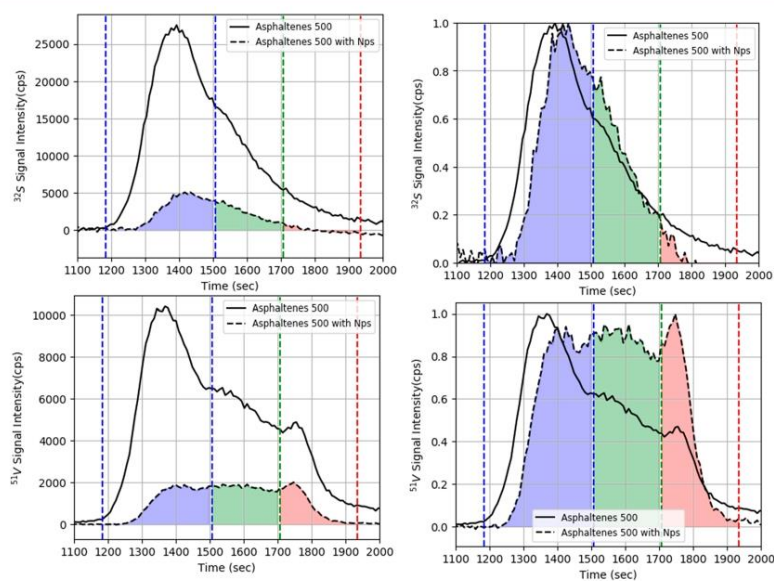


Figure 5. Intensity profiles for both the sulfur (A) and the vanadium (B) isotopes in GPC-ICP HR MS chromatograms of asphaltene solutions before and after adsorption onto SiO_2 nanoparticles for asphaltene concentrations of 500 mg/L. Right curves show normalized intensities in the left curves.

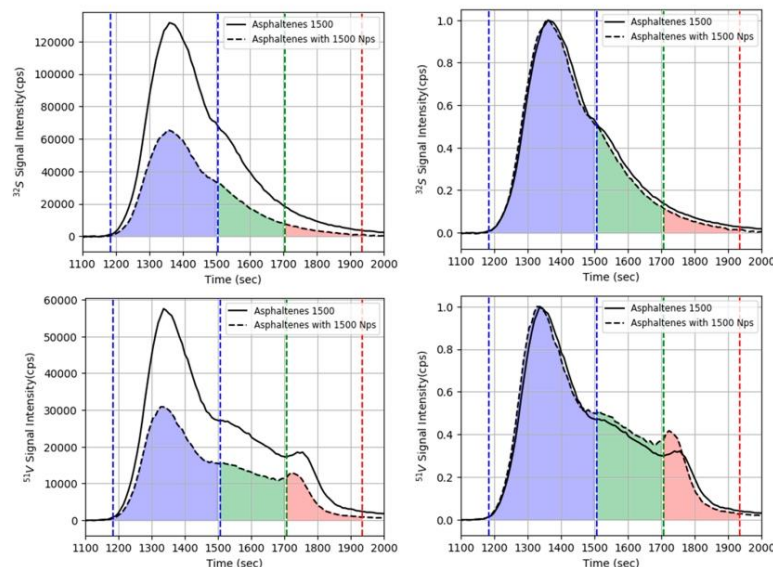


Figure 6. Intensity profiles for both the sulfur (A) and the vanadium (B) isotopes in GPC-ICP HR MS chromatograms for asphaltene solutions before and after adsorption onto SiO_2 nanoparticles with an asphaltene concentration of 1500 mg/L.

into two regimes: a low concentration where adsorption is maximum and concentrations when the saturation of the adsorbent has been reached.

3.2. GPC-ICP HR MS Analysis of Asphaltene Adsorption on NPs at Concentrations Ranging from 250 to 500 mg/L: Low-Concentration Regimen. Figures 4 and 5 show the profiles for the intensities of both the sulfur (Figures 4A and 5A) and vanadium (Figures 4B and 5B) isotopes in the GPC chromatogram for asphaltene solutions before and after adsorption onto SiO_2 nanoparticles with asphaltene concentrations of 250 and 500 mg/L. The plots show remarkable differences in the intensity of the fractions after asphaltene adsorption. The normalized profile (right curve) shows a displacement of the mass distribution profile toward the low molecular weight area with a clear decrease in the fraction of HMW aggregate/molecules present in the sample. Simultaneously, a relative increase in the LMW fraction is observed. A potential explanation for this finding is that LMW molecules are desorbed by the nanoaggregate during multilayer formation. The results obtained by monitoring the signal for Ni are similar to the results obtained for V, and thus, we did not include them here.

From the theoretical perspective and based on the sizes of the aggregates and the nanoparticles, the interaction of aggregates of different sizes with the nanoparticles of SiO_2 is governed by van der Waals forces, and thus, they are considered interactions between particles whose adhesion forces are described by Derjaguin's approximation $F_{\text{ad}} = \frac{4\pi R_1 R_2}{R_1 + R_2}$, where R_1 and R_2 correspond to the radii of the particles that interact. According to this approach, aggregates with dimensions similar to nanoparticles will exhibit stronger interaction with nanoparticles than small aggregates.

This interpretation is consistent with the results obtained in our study, since interactions between aggregates with sizes similar to the nanoparticles will be favored.

For a concentration of 500 mg/L (Figure 5), the same behavior is observed to a lesser extent. This effect is based on the observation that the surface is reaching saturation, and thus, the percentage of adsorbed asphaltene is lower. Figure 5B shows a decrease in the total area of the vanadium signal of approximately 73% and 89% for the HMW signal, while the signal for the LMW fraction decreases by 41%. Thus, the number of large aggregates in solution decreases because they are adsorbed onto the nanoparticle surface. The interaction of large aggregates with nanoparticles is favored by intermolecular collective forces. The small increase in the MMW and LMW fractions is potentially due to disaggregation of the aggregate adsorbed onto NPs.

At relatively high concentrations, the surface is completely saturated, and thus, the effect is less noticeable due to the large amount of aggregates in solution in equilibrium with the adsorbent.

However, for solutions with concentrations of 500 mg/L, the effect is still observed. In the normalized curve (right panel) shown in Figure 5B, a shift of the profile toward lower molecular weights is observed, indicating the presence of fewer large aggregates in solution after adsorption.

3.1. GPC-ICP HR MS Analysis of Asphaltene Adsorption on NPs at Concentrations greater 1000 mg/L in the Saturation Regime. Figure 6 shows the intensity profiles for both the sulfur (Figure 6A) and the vanadium (Figure 6B) isotopes in GPC-ICPMS chromatograms for asphaltene solutions before and after adsorption onto SiO_2 nanoparticles for asphaltene concentrations of 1500 mg/L. The plots show

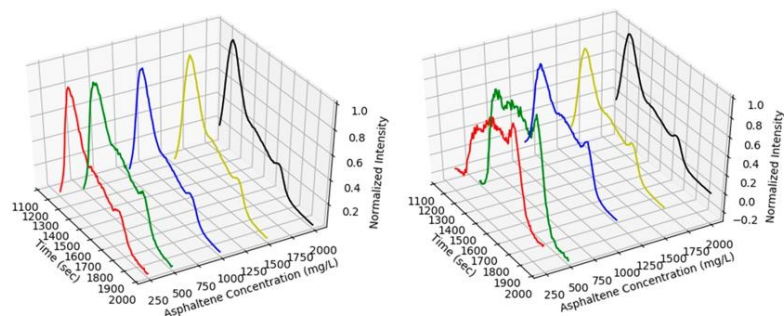


Figure 7. Vanadium GPC-ICP HR MS profile for different asphaltene concentrations before (left) and after (right) adsorption.

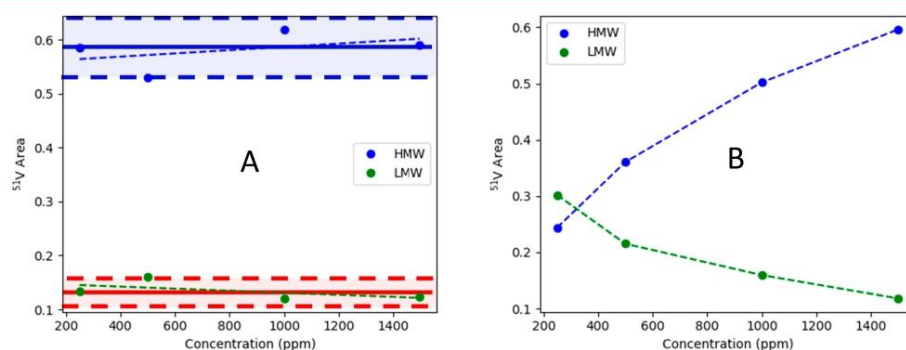


Figure 8. Integrated areas as a function of concentration for the low molecular weight fraction (LMW) and high molecular weight fraction (HMW) of solutions before and after adsorption.

changes in the different fractions before and after asphaltene adsorption. The profiles of both samples are similar, indicating that under saturation conditions, the contributions of all fractions to the adsorption are not readily discernible and a homogeneous decrease in the mass profile is observed. This finding explains the variations observed in the adsorption curve and why the experimental data in these curves are able to fit different models in this zone.

At concentrations less than 1500 mg/L, where adsorption is important (more than 50% of asphaltenes in solution is adsorbed), the proportion of the HMW fraction decreases significantly and the LMW fraction increases accordingly.

Figure 7 shows the normalized chromatographic profiles obtained for vanadium detected at different concentrations of the asphaltene solutions before and after the interaction with the nanoparticles. For the original solutions, the distribution profile is invariant with the concentration in this range, which has been previously reported. When the solutions are placed in contact with the nanoparticles, the high molecular weight zone decreases very significantly.

The integrated areas for the vanadium chromatogram before and after adsorption on nanoparticles at different concentrations are shown in Figure 8. For the original solutions (Figure 8A), the relative areas are independent of the concentration, which defines the system as an equilibrium system in which the high, medium, and low molecular weight

fractions coexist and the changes are independent of the concentration of the solution.

Meanwhile, for solutions after adsorption (Figure 8B), the area of the HMW fraction decreases up to 50% and the area of the LMW fraction increases by more than 100% at low concentrations. The variations in the MMW fraction are very small. In our opinion, a potential explanation for these results is that the nanoparticles contribute to the adsorption of the HMW asphaltene fraction, which is responsible for promoting their flocculation, and this preferential adsorption contributes to the suppression of phase separation.

Table 1 presents the relative areas for all of the subfractions after contact with NPs (Figure 8B), and the decrease in the proportion of the HMW fraction and increase in the proportions of the MMW and LMW fractions is consistent with a partial release of these molecules after NP adsorption.

Table 1. Relative Areas of the HMW, MMW, and LMW Fractions in Figure 8B at Different Concentrations

V ASF (ppm)	HMW area (%)	MMW area (%)	LMW area (%)
250	24	46	30
500	36	42	22
1000	50	34	16
1500	60	28	12

The results can be interpreted as aggregate adsorption followed by a disaggregation of the aggregate in the smallest subfractions.

The fraction of LMW after adsorption is rich in LMW vanadium compounds, probably of a porphyrinic nature. Figure 9 shows the plot of the absorbance vs wavelength for

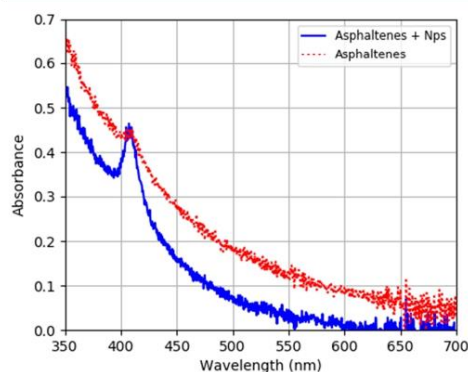


Figure 9. Absorbance spectra for solutions before (points) and after (line) adsorption. Spectra correspond to solutions with concentrations of 25 and 28 mg/L, respectively.

solutions before and after adsorption at similar concentrations; the spectral data correspond to a 25 mg/L standard solution and a sample that initially contains 350 ppm and approximately 28 mg/L after adsorption. In the case of solutions where no adsorption occurred and the GPC-ICPMS profile was trimodal with a maximum of high molecular weight molecules, the band at 415 nm (Soret band) typical of porphyrinic compounds is not observed. This strong absorbance band is quenched by aggregate formation. For the solution measured after adsorption, the band at 415 nm is clearly observed. These results show how the large aggregates present in solution interfere with the absorbance of the porphyrin-type molecules present in solution. Adsorption onto NPs induces the release of the vanadium porphyrin from the complex asphaltene matrix, enriching this molecule in solution and increasing the signal of the Soret band.

CONCLUSIONS

By developing a GPC-ICP HR MS method for analyzing the adsorption of asphaltenes on nanoparticles, this study presents the first direct evidence of the adsorption of large asphaltene nanoaggregates on nanoparticles. GPC-ICP HR MS analyses show that the asphaltenes are dispersed in toluene, forming fractions with different molar masses in thermodynamic equilibrium, independent of the concentration in the range studied. When asphaltene solutions are in contact with nanoparticles, the most important interaction is the van der Waals forces, as evidenced by the preferential interaction of nanoparticles with large aggregates instead of smaller monomers. The consequence of the propensity of nanoparticles to adsorb large aggregates is the minimization of aggregation, a decrease in the formation of new aggregates, and the release of small porphyrinic fractions. The fraction remaining after adsorption is rich in LMW vanadium

compounds, with a typical UV-vis spectrum corresponding to vanadyl porphyrin-like compounds and an increase in the LMW peak in the GPC-ICP HR MS profile.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Jimmy Castillo — Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 1053 Caracas, Venezuela; orcid.org/0000-0002-6038-1074; Email: castijimmy@gmail.com

Authors

Vicmary Vargas — Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 1053 Caracas, Venezuela; Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, UMR5254, 64053 Pau, France

Genesis Gonzalez — Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 1053 Caracas, Venezuela; Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, UMR5254, 64053 Pau, France

Wladimir Ruiz — Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 1053 Caracas, Venezuela; Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, UMR5254, 64053 Pau, France

German Gascon — Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 1053 Caracas, Venezuela; Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, UMR5254, 64053 Pau, France

Brice Bouyssiere — Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, UMR5254, 64053 Pau, France; orcid.org/0000-0001-5878-6067

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00714>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Acevedo, S.; Ranaudo, M. A.; García, C.; Castillo, J.; Fernández, A. Aggregation and Adsorption of Asphaltenes: A Kinetic Study. *Fuel Chemistry Division Preprints* **2002**, 47 (2), 529–530. ISSN: 0065-7727.
- (2) Acevedo, S.; Ranaudo, M. A.; García, C.; Castillo, J.; Fernandez, A. Adsorption of Asphaltenes at the Toluene - Silica Interface: A Kinetic Study. *Energy Fuels* **2003**, 17 (2), 257.
- (3) Painter, P. C.; Veytsman, B. A.; Youtcheff, J. Asphaltene Aggregation and Solubility. *Energy Fuels* **2015**, 29 (4), 2120–2133.
- (4) Rashid, Z.; Wilfred, C. D.; Gnanasundaram, N.; Arunagiri, A.; Murugesan, T. A Comprehensive Review on the Recent Advances on the Petroleum Asphaltene Aggregation. *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, 176, 249–268.
- (5) Adams, J. J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review. *Energy Fuels* **2014**, 28 (5), 2831–2856.
- (6) Alimohammadi, S.; Zendehboudi, S.; James, L. A Comprehensive Review of Asphaltene Deposition in Petroleum Reservoirs: Theory, Challenges, and Tips. *Fuel* **2019**, 252, 753–791.
- (7) Nassar, N. N. Asphaltene Adsorption onto Alumina Nanoparticles: Kinetics and Thermodynamic Studies. *Energy Fuels* **2010**, 24 (8), 4116–4122.
- (8) Mirzayi, B.; Shayan, N. N. Adsorption Kinetics and Catalytic Oxidation of Asphaltene on Synthesized Maghemite Nanoparticles. *J. Pet. Sci. Eng.* **2014**, 121, 134.
- (9) Shayan, N. N.; Mirzayi, B. Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *Energy Fuels* **2015**, 29 (3), 1397–1406.

- (10) Abu Tarboush, B. J.; Husein, M. M. Adsorption of Asphaltenes from Heavy Oil onto in Situ Prepared NiO Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *378* (1), 64–69.
- (11) Medina, O. E.; Olmos, C.; Lopera, S. H.; Cortés, F. B.; Franco, C. A. Nanotechnology Applied to Thermal Enhanced Oil Recovery Processes: A Review. *Energies* **2019**, *12* (24), 4671.
- (12) Kashefi, S.; Lotfollahi, M. N.; Shahrabadi, A. Investigation of Asphaltene Adsorption onto Zeolite Beta Nanoparticles to Reduce Asphaltene Deposition in a Silica Sand Pack. *Oil Gas Sci. Technol.* **2018**, *73*, 2.
- (13) Agista, M. N.; Guo, K.; Yu, Z. A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 871.
- (14) Montoya, T.; Coral, D.; Franco, C. A.; Nassar, N. N.; Cortés, F. B. A Novel Solid–Liquid Equilibrium Model for Describing the Adsorption of Associating Asphaltene Molecules onto Solid Surfaces Based on the “Chemical Theory. *Energy Fuels* **2014**, *28* (8), 4963–4975.
- (15) Giraldo, J.; Nassar, N. N.; Benjumea, P.; Pereira-Almao, P.; Cortés, F. B. Modeling and Prediction of Asphaltene Adsorption Isotherms Using Polanyi’s Modified Theory. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 2908–2914.
- (16) Castillo, J.; Ranaudo, M. A. A.; Fernández, A.; Piscitelli, V.; Maza, M.; Navarro, A. Study of the Aggregation and Adsorption of Asphaltene Sub-Fractions A1 and A2 by White Light Interferometry: Importance of A1 Sub-Fraction in the Aggregation Process. *Colloids Surf., A* **2013**, *427* (427), 41–46.
- (17) Balabin, R. M.; Syunyaev, R. Z.; Schmid, T.; Stadler, J.; Lomakina, E. I.; Zenobi, R. Asphaltene Adsorption onto an Iron Surface: Combined Near-Infrared (NIR), Raman, and AFM Study of the Kinetics, Thermodynamics, and Layer Structure. *Energy Fuels* **2011**, *25* (1), 189–196.
- (18) McKenna, A. M.; Donald, L. J.; Fitzsimmons, J. E.; Juyal, P.; Spicer, V.; Standing, K. G.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy Petroleum Composition. 3. Asphaltene Aggregation. *Energy Fuels* **2013**, *27* (3), 1246–1256.
- (19) Acevedo, S.; Ranaudo, M. A.; Garcia, C.; Castillo, J.; Fernandez, A. Adsorption of Asphaltenes at the Toluene - Silica Interface: A Kinetic Study. *Energy Fuels* **2003**, *17* (2), 257.
- (20) Mendoza de la Cruz, J. L.; Castellanos-Ramírez, I. V.; Ortiz-Tapia, A.; Buenostro-González, E.; Durán-Valencia, C. D. L. a.; López-Ramírez, S. Study of Monolayer to Multilayer Adsorption of Asphaltenes on Reservoir Rock Minerals. *Colloids Surf., A* **2009**, *340* (1–3), 149–154.
- (21) Vargas, V.; Castillo, J.; Ocampo-Torres, R.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Surface Modification of SiO₂ Nanoparticles to Increase Asphaltene Adsorption. *Pet. Sci. Technol.* **2018**, *36* (8), 618–624.
- (22) Caumette, G.; Lienemann, C.-P.; Merdignac, I.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Fractionation and Speciation of Nickel and Vanadium in Crude Oils by Size Exclusion Chromatography-ICP MS and Normal Phase HPLC-ICP MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25* (7), 1123.
- (23) Vargas, V.; Castillo, J.; Ocampo Torres, R.; Bouyssiere, B.; Lienemann, C. P. Development of a Chromatographic Methodology for the Separation and Quantification of V, Ni and S Compounds in Petroleum Products. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *162*, 37–44.
- (24) Putman, J. C.; Gutiérrez Sama, S.; Barrère-Mangote, C.; Rodgers, R. P.; Lobinski, R.; Marshall, A. G.; Bouyssiere, B.; Giusti, P. Analysis of Petroleum Products by Gel Permeation Chromatography Coupled Online with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Offline with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2018**, *32* (12), 12198–12204.
- (25) Gascon, G.; Vargas, V.; Feo, L.; Castellano, O.; Castillo, J.; Giusti, P.; Acevedo, S.; Lienemann, C.-P. P.; Bouyssiere, B. Size Distributions of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Crude Oils, Residues, and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2017**, *31* (8), 7783–7788.
- (26) Acevedo, S.; Guzmán, K.; Labrador, H.; Carrier, H.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography With High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study. *Energy Fuels* **2012**, *26* (8), 4968–4977.
- (27) Chirinos, J.; Oropeza, D.; González, J.; Ranaudo, M.; Russo, R. E. Determination of Vanadium/Nickel Proportionality in the Asphaltene Fraction of Crude Oil Using Thin-Layer Chromatography with Femtosecond Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2013**, *27* (5), 2431–2436.
- (28) Gascon, G.; Vargas, V.; Feo, L.; Castellano, O.; Castillo, J.; Giusti, P.; Acevedo, S.; Lienemann, C.-P.; Bouyssiere, B. Size Distributions of Sulfur, Vanadium and Nickel Compounds in Crude Oils, Residues and Their SARA Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2017**, *31* (8), 7783–7788.
- (29) Gascon, G.; Negrin, J.; Garcia-Montoto, V.; Acevedo, S.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Simplification of Heavy Matrices by Liquid-Liquid Extraction: Part i - How to Separate LMW, MMW, and HMW Compounds in Maltene Fractions of V, Ni, and S Compounds. *Energy Fuels* **2019**, *33* (3), 1922–1927.
- (30) Acevedo, S.; Castro, A.; Vasquez, E.; Marcano, F.; Ranaudo, M. A. Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. *Energy Fuels* **2010**, *24* (11), 5921–5933.
- (31) Castillo, J. A.; Fernández, A. J.; Ranaudo, M. A.; Acevedo, S. S. New Techniques and Methods for the Study of Aggregation, Adsorption, and Solubility of Asphaltenes. Impact of These Properties on Colloidal Structure and Flocculation. *Pet. Sci. Technol.* **2001**, *19* (1–2), 75–106.
- (32) Ibrahim, I. a. M.; Zikry, A. a. F.; Sharaf, M. A. Preparation of Spherical Silica Nanoparticles: Stober Silica. *J. Am. Sci.* **2010**, *6* (11), 985–989.
- (33) Hosseinpour, N.; Khodadadi, A. A.; Bahramian, A.; Mortazavi, Y. Asphaltene Adsorption onto Acidic/Basic Metal Oxide Nanoparticles toward in Situ Upgrading of Reservoir Oils by Nanotechnology. *Langmuir* **2013**, *29* (46), 14135–14146.
- (34) Nassar, N. N.; Betancur, S.; Acevedo, S. A.; Franco, C.; Cortés, F. B. Development of a Population Balance Model to Describe the Influence of Shear and Nanoparticles on the Aggregation and Fragmentation of Asphaltene Aggregates. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (33), 8201–8211.
- (35) Andreatta, G.; Bostrom, N.; Mullins, O. C. High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants. *Langmuir* **2005**, *21* (7), 2728–2736.
- (36) Mullins, O. C.; Sabbah, H.; Pomerantz, A. E.; Barre, L.; Andrews, a. B.; Ruiz-Morales, Y.; Mostowfi, F.; McFarlane, R.; Goual, L.; Lepkowitz, R.; et al. Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 3986–4003.
- (37) Acevedo, S.; Ranaudo, M. A.; Garcia, C.; Castillo, J.; Fernandez, A.; Caetano, M.; Goncalvez, S. Importance of Asphaltene Aggregation in Solution in Determining the Adsorption of This Sample on Mineral Surfaces. *Colloids Surf., A* **2000**, *166* (1–3), 145–152.
- (38) Tsiamis, A.; Taylor, S. E. Adsorption Behavior of Asphaltenes and Resins on Kaolinite. *Energy Fuels* **2017**, *31* (10), 10576–10587.
- (39) Wang, S.; Liu, Q.; Tan, X.; Xu, C.; Gray, M. R. Study of Asphaltene Adsorption on Kaolinite by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy. *Energy Fuels* **2013**, *27* (5), 2465–2473.

Study of Very High Molecular Weight Cluster Presence in THF Solution of Asphaltenes and Subfractions A1 and A2, by Gel Permeation Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Génesis González, Sócrates Acevedo, Jimmy Castillo, Orlando Villegas, María Antonieta Ranaudo, Karina Guzmán, Miguel Orea, and Brice Bouyssiere*

Cite This: *Energy Fuels* 2020, 34, 12535–12544

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: Super high-molecular-weight (SHMW) asphaltene aggregates, hereafter called asphaltene clusters, have been observed for the first-time using gel permeation chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (GPC-ICP HR MS). Presumably these clusters are composed by nanoaggregates joined by physical interactions such as polar and dispersion forces. These clusters were observed for three asphaltenes samples (Hamaca, Cerro Negro and Boscan) and in their corresponding subfractions, A1 (insoluble in toluene) and A2 (soluble in toluene). Under the present conditions, dilution experiments showed no significant change of these profiles suggesting that these clusters, as well as the other lower molecular weight (LMW) aggregates and molecules are not in equilibrium with each other and behave as independent units. This is supported by the presence of trapped compounds within asphaltenes (TC) which are released after the *p*-nitrophenol treatment. A temperature cycle was implemented to monitor possible changes of GPC-ICP HR MS profiles with temperature. Here Boscan samples were heated from 25 to 200 °C, left standing by for 24 h and then cooled back to 25 °C before measurement. Whereas we found small changes for Boscan asphaltenes (As-Bo), vast changes in the profiles were detected for A1-Bo and A2-Bo subfractions, and these disclose interchange of material between the cluster and the other components of the solution. These results are discussed in terms of different arrays that may result when asphaltenes are separated in the two subfractions, and nanoaggregates are relocated within the cluster before and after heating. Preliminary molecular dynamics calculation afforded intensity-size distribution coherent with the usual experimental GPC chromatography profiles.

1. INTRODUCTION

Crude oil asphaltenes are a solubility class, comprising a series of compounds that are soluble in toluene and insoluble in low-molecular-weight paraffins as *n*-heptane.¹ Due to their solubility properties and their own characteristics, asphaltenes cause severe problems in the oil industry, from the production stage and transportation through pipes, to problems in refining and post-processing.²

Most of the problems associated with asphaltenes are caused by their tendency to form aggregates and adsorb onto surfaces;^{3–11} hence, several approaches based on different methodologies have been developed to minimize or mitigate these problems. Many of the proposed solutions include the use of surfactants, dispersants, or media modifiers that minimize asphaltene interactions and, thus, minimize asphaltene aggregation and flocculation.^{12–17}

To achieve the required effect and mitigate the adverse effects on asphaltene aggregation, it is necessary to have a clear idea of the average structure responsible for asphaltene instability, or more to identify the fraction of asphaltene components that have the greatest contribution to the aggregation process. In order to understand the mechanism of asphaltene aggregation, different structures have been

proposed from the molecular characteristics obtained from chemical analysis and physicochemical behavior observed experimentally.^{16,18–24} So, theoretical models such as that of Yen,²⁵ Yen-Mullins,^{26–28} or, more recently, the Gray's²³ supramolecular model, have been proposed to respond to the behavior of asphaltenes, but they have severe deficiencies in explaining the phenomena of surface aggregation and adsorption. In recent years, a characterization exercise has been carried out using novel techniques such as positive atmospheric pressure photoionization (APPI) 9.4 T Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (APPI FT-ICR-MS), combined with the separation of asphaltene subfractions by different methods such as extrography.^{29–32} These methods allow the separation of asphaltene subfractions with similar molecular properties, but with different structural features that control their solubility and aggregation behavior.

Received: August 14, 2020
Revised: September 10, 2020
Published: September 17, 2020



In previous work,^{33,34} asphaltenes have been separated by complex formation using *p*-nitrophenol (PNP), into two subfractions (A1 and A2) with very similar molecular characteristics, but with dissimilar solubilities in toluene (A1 is insoluble, while A2 is soluble), and different aggregation behavior.³⁵ These subfractions have been characterized and studied by different methods suggesting that the A1 subfraction has a strong island-type structural nature, while the A2 subfraction has an archipelago-type character.^{31,36}

The gel permeation chromatography technique using an inductively coupled plasma mass spectrometry as detector (GPC-ICP HR MS) allows asphaltenes to be characterized by separation according to their size (hydrodynamic volume) or molecular weight and subsequent detection of component species bearing heteroatoms.^{37–41} Different studies have been carried out using this technique to evaluate asphaltene fractions and to associate with their macroscopic properties.⁴² In general, it has been found that asphaltene dissolved in tetrahydrofuran (THF) often displays GPC-ICP HR MS profile characterized by three molecular weight distribution domains, corresponding to high, medium, and low molecular weight components (HMW, MMW, and LMW, respectively). The species in these regions showed strong correlation with their polar characteristics and with their ability to associate.^{43,44}

Throughout the years, the process of aggregate formation has been studied as a thermodynamic process where different equilibria are proposed. According to the modified Yen model,²⁷ the asphaltene aggregated state can be described by a series of successive equilibrium steps, where the asphaltene molecule forms nanoaggregates, which in turn can be associated to form higher entities called clusters. As suggested by Cheng et al.,⁴⁵ there is an evolution of the kerogen fragment into the asphaltene and then into the solid bitumen. Kerogen cracking (during catagenesis) leads to the formation of a soluble fragment that is the primary precursor of asphaltene aggregates, which contain some occluded molecules that are directly inherited from the parent kerogen. This idea is cohesive with the presence of trapped compounds (TC) in asphaltene nanoaggregates and clusters. TC can only be released by chemically disrupting the asphaltene network as demonstrated by several authors.^{46,47}

To the best of our knowledge, the presence of asphaltene clusters has not been reported in GPC-ICP HR MS profiles. As described below, evidence for such clusters is reported here for whole asphaltenes and for their A1 and A2 subfractions. Dependence of these profiles with temperature and exchange of clusters with other components in THF solutions were measured and discussed here. Preliminary molecular dynamics calculations performed here support the above SHMW, HMW, MMW, and LMW subdivision of the experimental GPC-ICP HR MS profiles, lending support to the presence of nanoaggregates in these profiles.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Reagents and Materials. Toluene (99.8%, Scharlau), *n*-heptane (HPLC grade, 99%, Scharlau), chloroform (synthesis grade, stabilized with ethanol, 99%, Scharlau), cumene (99%, Alfa Aesar), and tetrahydrofuran (THF, GPC grade, ACS, stabilized with 250 mg L⁻¹ of 2,6-di-*tert*-butyl 4-methylphenol (BHT), 99.9%, Scharlau) were used as received. Sodium hydroxide (synthesis grade, 98%, Scharlau) and *p*-nitrophenol (PNP, synthesis grade, 99%, Scharlau) were used for the fractionation of asphaltenes into the A1 and A2 subfractions and TC.

2.1.1. Asphaltene Separation. Whole asphaltenes used in this work were obtained from three Venezuelan heavy crude oils, namely, Hamaca, Cerro Negro, and Boscan. The procedure for the asphaltene precipitation has been previously reported^{46,48,49} and is based on the ASTM D6560-17 standard. Briefly, it consists of *n*-heptane addition in a volume ratio of 1:40 crude oil:heptane to induce asphaltene precipitation, followed by filtration and Soxhlet extraction with *n*-heptane during 8 days approximately to remove the coprecipitated material as determined by UV–vis spectroscopy, using heptane as solvent; the remaining material after this was less than 50 mg/L. The asphaltene contents of the studied crude oils are presented in Table 1.

Table 1. Some Characteristics of Crude Oil Samples and Yields of Fractionation Method^a

crude oil	HAMACA	CERRO NEGRO	BOSCAN
API	9.0	8.5	10.3
% asphaltenes	As–H 13.7	As–CN 8.0	As–Bo 12.0
% A1	A1–H 38.0	A1–CN 20.0	A1–Bo 38.0
% A2	A2–H 58.0	A2–CN 72.0	A2–Bo 49.0
% TC	TC–H 3.0	TC–CN 6.0	TC–Bo 9.0

^aApproximately 10% estimated errors.

2.1.2. Asphaltene Fractionation. The methodology is based on the procedure previously reported by Acevedo et al.^{46,48,47} in which PNP is used to induce the fractionation of whole asphaltenes into A1 and A2 subfractions. By these procedures, small components are trapped within this structural network of asphaltenes, and are also released and recovered as trapped compounds (TC). Briefly, asphaltenes were dissolved in a saturated solution of PNP in cumene. The resulting mixture was heated by reflux for 6 h and left to stand for 8 days at room temperature. During this time, the A1 subfraction precipitated an insoluble asphaltene–PNP complex,⁴⁶ while the A2 subfraction and TC remained in solution. After filtration of A1, cumene was removed by reduced pressure distillation, and the residue was washed with hot *n*-heptane to obtain TC and A2 subfractions. PNP was removed as phenolate from A1 and A2 subfractions by successive washing with 5% NaOH solutions until the colorless washing was obtained. Yields of A1 and A2 subfractions and TC are included in Table 1.

2.1.3. Asphaltene Solution Preparation. Solutions of whole asphaltenes, A1 and A2 subfractions, and TC, from Hamaca, Cerro Negro, and Boscan crude oils, were prepared in THF at a concentration of 1000 mg L⁻¹ (0.1% w/v). These solutions were further analyzed by GPC-ICP HR MS; the isotopes ⁵¹V, ⁵⁸Ni, and ³²S were monitored.

To evaluate the effect of varying concentration on asphaltene size distribution, a set of solutions with concentration ranging 50–2000 mg L⁻¹ were prepared by successive dilutions of 2000 mg L⁻¹ (0.2% w/v) stock solutions of whole asphaltenes and of A1 and A2 subfractions. This set of solutions was also analyzed by GPC-ICP HR MS. For the three crude oils, results were similar as will be shown in the ensuing sections.

2.1.4. Thermal Cycle Between 25 and 200 °C. Boscan asphaltenes and their corresponding A1 and A2 subfractions were chosen for this experiment. Thus, 2 mL of 2000 mg L⁻¹ (0.2% w/v) solutions of A1, A2, and whole asphaltenes dissolved in THF were placed within glass ampules, carefully sealed after immersion in liquid nitrogen and then heated at 200 °C in a controlled oven. After 24 h of heating, ampules were allowed to reach room temperature inside the oven and then broken to recover the solutions for the analysis by GPC-ICP HR MS. GPC profiles of the thermally stressed solutions were compared with these obtained from the nonthermally stressed solutions.

2.2. Methods. **2.2.1. GPC-ICP HR MS Analysis.** The experimental setup consisted of a gel permeation chromatograph coupled to a Thermo Scientific Element XR sector field ICP HR MS instrument. The experimental conditions have been previously described.^{39,50–52} Briefly, a Dionex high-performance liquid chromatography system was

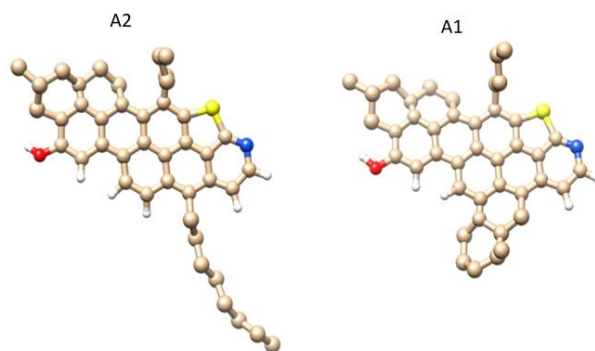


Figure 1. Molecular models for simulation of the aggregation of A1 and A2 in toluene (carbon, beige; hydrogen, white; oxygen, red; nitrogen, blue; sulfur, yellow), based on those proposed by Acevedo et al.³⁵ (Note: The GROMOS96 force field modeled the aliphatic carbons, hydrogen-bonded sp^3 ($-CH_3$, $-CH_2$, $-CH$), as a bonded atom, whose sphere of interaction is larger.)

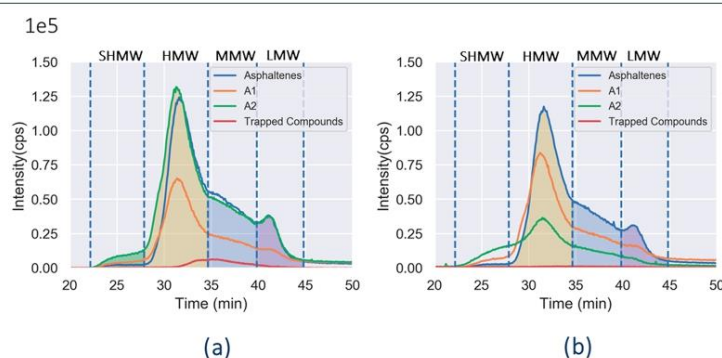


Figure 2. Vanadium GPC-ICP HR MS profiles of the different samples at 1000 mg L⁻¹ in THF: (a) Cerro Negro samples: As-CN, A1-CN, A2-CN, and TC-CN; (b) Hamaca samples: As-H, A1-H, A2-H, and TC-H.

used to carry 20 μ L of sample solutions, with THF, at a flow rate 0.7 mL min⁻¹, through three Styragel styrene-divinylbenzene gel permeation columns connected in series (7.8 mm $\times$ 300 mm): HR4 (5 μ m particle size; exclusion limit 600 000 Da of polystyrene equivalent), HR2 (5 μ m particle size; exclusion limit 20 000 Da), HR0.5 (5 μ m particle size; exclusion limit 1000 Da), and a Styragel guard column (4.6 $\times$ 30 mm) were used before the column bank. A post-column split (20:1) was used to send the low-flow outlet ($\sim$ 40 μ L min⁻¹) to the ICP HR MS. The mass spectrometer accessed at the interfered isotopes of ³²S, ⁵¹V, and ⁵⁸Ni, at medium resolution of 4000. The front end of the spectrometer was fitted to a modified DS-5 total consumption nebulizer (i.d. 70 μ m, CETAC, Omaha, NE), mounted with a laboratory-made jacketed spray chamber whose temperature was thermostated at 60 $^{\circ}$ C.

2.2.2. Molecular Dynamics Simulation. A theoretical modeling of the interactions between molecules was carried out considering models of A1 and A2 molecules previously reported in the literature³⁴ (Figure 1), and using the computer package Gromacs 2019.3.^{53,54} For the calculation, the GROMOS96 force field was implemented with the set of parameters 54a7, which contains parameters for united atoms parametrized for hydrocarbons.^{55,56} The system was built from an initial cubic box of 8 $\times$ 8 $\times$ 8 nm³, and 20 molecules of model A1 were randomly introduced, followed by 1800 molecules of toluene to reach a concentration of approximately 7% w/w. The dynamics was carried out with a simulation time of 120 ns with a time step of 5 fs,

the NpT scheme was used, employing the Nose–Hoover thermostat and the Parrinello–Rahman barostat to maintain the temperature at 298 K and the pressure at 1 bar. The links were kept fixed because the order of magnitude of the passage of time is greater than the vibration frequency. The cutoff distance for the van der Waals and Coulombic interactions was set at 2.5 nm.

3. RESULTS

3.1. Asphaltene Content and Yields of A1, A2, and TC Subfractions. **3.2. GPC-ICP HR MS Profiles of Whole Asphaltenes, A1 and A2 Subfractions, and TC, for Cerro Negro and Hamaca Crude Oils.** The vanadium GPC-ICP HR MS profiles for asphaltenes (Figure 2, blue line profiles) are similar to those previously reported,^{38,48,42,50} displaying three main zones that have been classified as high (HMW), medium (MMW), and low (LMW) molecular weight, regions located at retention times of 27–35, 35–40, and 40–45 min, respectively. As is very well-known, in GPC technique, the retention times depend on the hydrodynamic radius of the molecule or aggregate, these samples could be spherical or obloid, and the longest distance of the object or sample could define the retention times; for longer molecules, the retention time is small. This means that the A2 subfraction is the longest

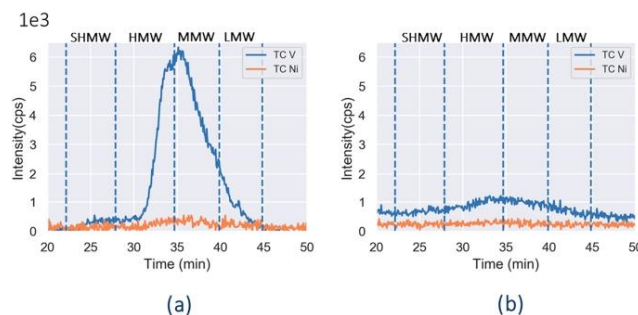


Figure 3. Vanadium and nickel GPC-ICP HR MS profiles for trapped compounds: (a) Cerro Negro TC-CN; (b) Hamaca TC-H.

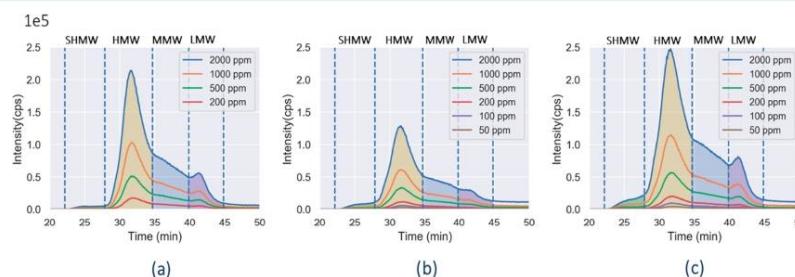


Figure 4. Concentration effect in vanadium GPC-ICP HR MS profiles for Cerro Negro samples: (a) As-CN, (b) A1-CN, and (c) A2-CN.

of all samples shown in Figure 2. The same profiles were obtained for nickel and sulfur species. In the case of other asphaltene profiles reported previously, the SHMW area is neglected in view of being very small and not detectable above 1500 mg L^{-1} . A1 and A2 subfractions and TC are shown in Figure 2a,b, along with asphaltene chromatograms for Cerro Negro and Hamaca crude oil, respectively. The A1 and A2 subfraction profiles show a small area zone (between 22 and 27 min) corresponding to molecular weight higher than that reported as HMW, which we assign as a cluster zone or cluster area, from now super high molecular weight (SHMW). This means that the cluster concentration having a large hydrodynamic volume, determining the retention time, is higher for the subfractions compared to asphaltenes. In addition, it means that the aggregation tendency of subfractions is higher than that of asphaltenes. Profiles corresponding to A2 are noteworthy. In this case, they contain a significant quantity of clusters higher than those corresponding to asphaltenes and subfraction A1 (see below).

Vanadium and nickel GPC-ICP HR MS profiles for TC are shown in Figure 3. TC vanadium profile from Cerro Negro shows a small signal between the HMW and MMW regions, indicating that vanadium compounds are also trapped within the asphaltene structure, and this is cohesive with the previous work of Castillo et al.⁵⁷ and Gascon et al.⁵⁸ about the possibility of asphaltenes to occluded porphyrins. However, Hamaca TC shows no signal from either vanadium or nickel compounds.

3.3. Concentration Effects on GPC-ICP HR MS Profiles of Whole Asphaltenes, A1 and A2 Subfractions for

Cerro Negro Crude Oil. Figure 4 shows the vanadium GPC-ICP HR MS profiles at different concentration for CN samples. Other than the expected reduction in intensity, no significant changes in profiles were detected. No significant change in these profiles is seen as the concentration drops to zero. The profiles clearly show that, for both A1 and A2, there is a chromatographic signal that appears between 22 and 27 min from baseline of the chromatogram in the high concentration solutions, the SHMW region. These compounds are large clusters that are only observed at relatively high concentrations and are not detectable at low concentrations (for the three ^{51}V , ^{58}Ni , and ^{32}S species). As shown in Figure 5, the area of each fraction in the chromatogram changed linearly with concentration; the fitting parameters are showed in Table 2. Similar findings were detected with subfractions A1-CN and A2-CN. It should be mentioned that accurate area values were obtained only above 200 mg L^{-1} due to instrumental limitations. These results suggest that in the range of concentration examined area values are not affected by aggregation or dissociation effects.

3.4. Effect of Thermal Stress on GPC-ICP HR MS Profiles of Whole Asphaltenes, A1 and A2 Subfractions, for Boscan Crude Oil. Figure 6 shows the comparison of GPC-ICP HR MS profiles measured isotopic detection of ^{32}S , ^{51}V , and ^{58}Ni detection, before (no heat; blue profile) and after heating (red profile) for asphaltenes; A1 and A2 subfractions, for Boscan crude oil. In general, chromatogram profiles have two sectors well separated by a valley. This strongly suggests that bands seen in the cluster zone should correspond to material with MW several fold higher than the one

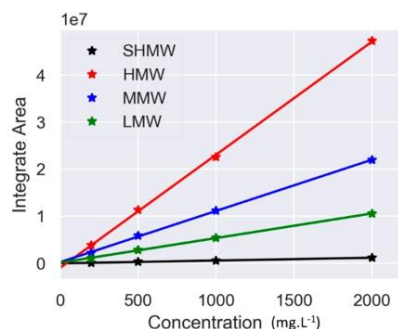


Figure 5. Integrated area of relative bands of the four MW sections of asphaltene profiles as a function of concentration.

Table 2. Fit Parameters for SHMW, HMW, MMW, and LMW Area Fractions

area	slope	intercept $\times 10^7$	R^2
SHMW	593.4	−0.023	0.993
HMW	24079.3	−0.110	0.999
MMW	10904.7	0.021	0.999
LMW	5239.9	0.011	0.999

corresponding to the HMW sector. This is consistent with the cluster as being an agglomerate of nanoparticles. For asphaltene (Figure 6a,d,g), the heating cycle leads to similar profiles before and after heating; the presence of asphaltene clusters at low concentration could be seen at low retention times around 22 min. Subfraction profiles were vastly different compared to those of asphaltene, showing abundant content of clusters before and after heating. Profiles measured for A1 at room temperature (25 °C, Figure 6b,e,h) presented very thin bands at low retention times which are consistent with material being excluded from the columns; after heating, the nickel profile showed a reduction in the excluded material and in the LMW region, with an increment in the HMW and MMW signals. In contrast, A2 subfraction profiles showed a significant increase in the signal of the SHMW region, at the expense of a reduction in the other three regions. These results also show that under thermal stress the asphaltene fractionation causes changes in arrangement or association of nanoaggregate in solution.

3.5. Molecular Dynamics Simulation. Figure 1 shows the proposed models of A1 and A2 molecules. As shown, the eight-carbon chain in A2, instead of the alicyclic sector in A1, is the main structural difference between these models. The aggregate formation is defined by considering grouped molecules, with a distance between them less than 0.34 nm, form an aggregate. Based on this criterion, the molecules (A1

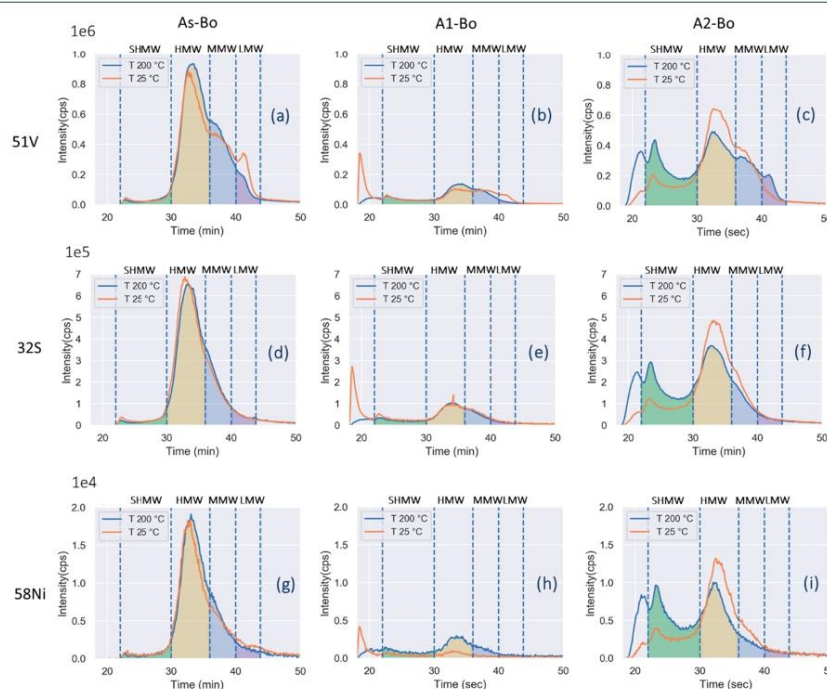


Figure 6. Comparison of vanadium, nickel, and sulfur GPC-ICP HR MS profiles, before (no heat; red profile) and after heating (blue profile), for Boscan samples.

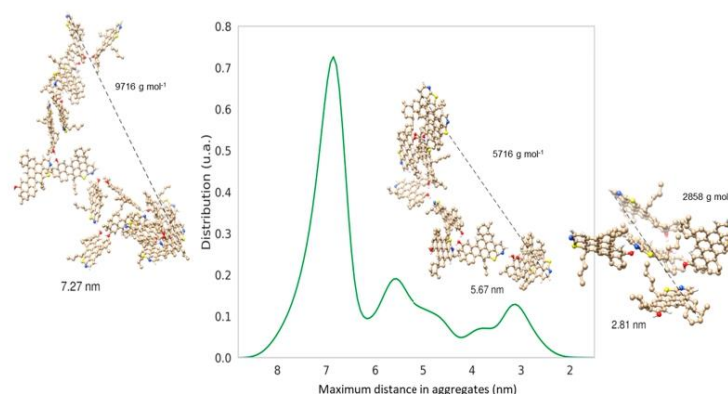


Figure 7. Aggregate distribution curve for A1 models, which according to its size is displaying three types of aggregates (large, medium, and small). It is qualitatively similar to the experimental GPC-ICP HR MS profiles.

and A2 separately) were placed in the solvent and the simulation was run until equilibrium was reached. The maximum distance of aggregates formed was measured by taking the distance between the atoms farthest from the aggregate. Figure 7 shows an aggregate distribution curve for A1 models, according to its size, and it shows the plot corresponding to the optimum aggregated formed. It can be seen that three types of aggregates are formed, small, medium, and large, where the biggest contributions are those of the largest size. Preliminary results, using a limited number of molecules, show that the theoretical distribution obtained is qualitatively similar to that measured experimentally. For the A2 model, the aggregate distribution does not represent the experimental results. Because of this, molecular dynamics studies continue to be carried out, increasing the number of molecules in the box, varying the molecular structures in order to represent the observed aggregation behavior. An important point shown in Figure 7 is that the aggregates are of low density (with a lot of empty spaces in the structure) with an elliptical shape. This geometry has an important impact on the experimental results obtained, due to these spaces, and the form could explain the existence of trapped compounds and the GPC retention times.

4. DISCUSSION

4.1. GPC-ICP HR MS Profiles of Whole Asphaltenes, A1 and A2 Subfractions, and TC, for Cerro Negro and Hamaca Crude Oils. The size distributions of both Cerro Negro and Hamaca samples were measured at the same concentration (Figure 2a and b); this allows us to qualitatively relate the vanadium signal intensity with the concentration of it. It was observed that there is a greater presence of vanadium compounds in the A2 subfractions of the crude oils studied, from which it can be inferred that this subfraction is the one that contains the highest concentration of vanadium compounds, and this could be linked to the possibility of producing larger aggregates (due to the SHMW region). This idea is contrary to what has been previously reported, where the aggregation trend of A2 is lower than that of A1.⁴⁶ Nevertheless, this is cohesive with the ideas proposed by Acevedo et al.⁵⁹ and Gray et al.,²³ where the asphaltene

components of the A2 subfraction are more effective at trapping small molecules due to their structural flexibility, that give them the possibility to form host–guest complexes, directly affecting the hydrodynamic volume.

From vanadium profiles of asphaltene and TC from Cerro Negro crude oil (Figures 2 and 3), it is possible to suggest that vanadium compounds are trapped within the asphaltene structure, and there is no presence of nickel compounds. At the concentration studied (1000 mg L⁻¹ in THF), the vanadium and nickel compounds present in the TC from Hamaca asphaltenes were not detected. The absence or presence of trapped V and Ni compounds (porphyrin or not porphyrin) in the asphaltenes might obey to crude oil geochemical origin.^{60,61} An interesting aspect to be focused on, is that until now the method that allows recovery of trapped porphyrins is the asphaltene PNP fractionation. So, this opens the possibility to obtain vanadium compounds from asphaltene samples.

4.2. Concentration Effects on GPC-ICP HR MS Profiles of Whole Asphaltenes, A1 and A2 Subfractions for Cerro Negro Crude Oil. As shown above, vanadium GPC-ICP HR MS profiles for asphaltenes and A1 and A2 subfractions were not significantly changed after dilution in the explored concentration range (see Figure 3). In other words, as could be expected, no dissociation was detected in the range explored, and hence all components of solution behave as independent units, and no material is interchanged between them. This is cohesive with the presence of trapped or occluded compounds, with the preservation of free radicals,⁶² and with the occlusion of metallic-porphyrins by asphaltenes and their subfractions.⁴⁸ Of course, if any of these nanoaggregates or clusters were involved in any equilibrium with molecules, any occluded compound will eventually escape from the trap. These comments are also cohesive with the proposed argument that species such as molecules, aggregates, nanoaggregates, clusters, and multimers are transferred as such from kerogen during the formation of crude oil.¹⁴

4.3. Effect of Thermal Stress on GPC-ICP HR MS Profiles of Whole Asphaltenes and A1 and A2 Subfractions for Boscan Crude Oil. As mention above, the valley separating the cluster (SHMW) and HMW zones is

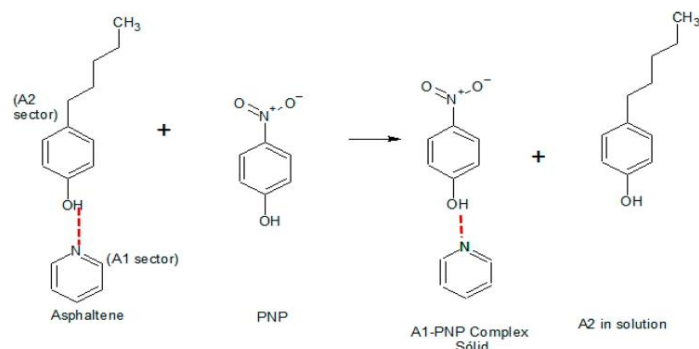


Figure 8. Reaction scheme corresponding to the displacement of A2 subfraction by PNP. Structure on the left is used to represent asphaltenes with A1 and A2 sectors. For simplicity, pyridine is used to represent the A1 sector of asphaltenes and the *p*-pentylphenol is used to represent the A2 sector. Dotted lines represent hydrogen bonding.

cohesive with molecular weight for the cluster being several times higher than the one in the HMW sector. In this regard, the cluster could be formed by several nanoaggregates and the retention time would correspond to length values depending on the way these nanoaggregates are assembled. As shown in Figure 6, heating of subfraction solutions leads to vast changes in profile, meaning that during heating all components are exchanging material with each other. Fortunately, for subfractions the change at high temperature is preserved and could be seen after cooling at room temperature. Although changes in asphaltene profiles were minor, a significant change could be recorded when vanadium was the detector (see Figure 6a). As can be noted in Figure 6, profiles of A1 and A2 subfractions are different from the one for asphaltenes both with and without heating.

The scheme illustrated in Figure 8 could be used to analyze these results. In this drawing asphaltenes are represented by two sectors called A1 and A2. These are connected to each other by means of hydrogen bonding where A1 is represented by a pyridine section, and A2 by a substituted phenol. Such hydrogen bonding is replaced by another obtained after PNP reaction. This will lead to the insoluble A1-PNP complex and to the soluble A2 subfraction. Hence, neither A1 nor A2 will contain the relatively strong hydrogen bonding present in asphaltenes, and the corresponding nanoaggregates will have different GPC-ICP HR MS profiles. Moreover, profiles for asphaltenes before and after heating will be similar in view of the strong hydrogen bonding which could be broken during heating and reestablished during cooling. No such behavior could be expected for subfractions, and its corresponding profiles were found to be different before and after the temperature cycle, revealing hysteresis of the corresponding cluster shapes. Of course, this is a simple view of the situation which depends on conditions such as temperature, sample, and solvent. For instance, for the case of the A1-Boscan subfraction in Figure 6, a large amount of sample is excluded, which is consistent with formation of very large clusters.

Preliminary molecular dynamics calculations afforded a result in qualitative agreement with the GPC-ICP HR MS profiles regarding the HMW, MMW and LMW sectors (see Figure 7); in this case subfraction A1 was used for the simulation.

5. CONCLUSIONS AND FINAL COMMENTS

The present results show very clearly the presence of asphaltene clusters in THF solution. As expected, these clusters occur at very low retention times which are cohesive long structures resulting from aggregation among species such as HMW (nanoaggregates), MMW, and LMW. These results provide strong support to current models regarding cluster formation.²⁷ Large quantities of clusters were detected in Boscan A1 and A2 subfractions, both at room temperature and after heating allowing for extensive material exchange among the components of the solution. Contrary to heating results, no change in profiles was detected when solution of samples in THF were diluted several times suggesting that components (molecules, nanoaggregates, clusters, and multimers) are independent units with no exchange of material between them. Failure to detect any dissociation is due to limitations of the technique employed to give accurate values well below about 200 ppm. These materials are likely to be transferred as such when passing from kerogen to crude oil.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Brice Bouyssiere – CNRS/Université de Pau et des Pays de l'Adour/E2S UPPA, Institut Des Sciences Analytiques Et Des Physico-Chimie Pour L'Environnement Et Les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France; orcid.org/0000-0001-5878-6067; Email: Brice.Bouyssiere@univ-pau.fr

Authors

Génesis González – Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos and Laboratorio de Espectroscopía Láser, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1053, Venezuela; CNRS/Université de Pau et des Pays de l'Adour/E2S UPPA, Institut Des Sciences Analytiques Et Des Physico-Chimie Pour L'Environnement Et Les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France

Sócrates Acevedo – Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1053, Venezuela; orcid.org/0000-0002-3069-5355

Jimmy Castillo – Laboratorio de Espectroscopía Láser, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de

Venezuela, Caracas 1053, Venezuela; orcid.org/0000-0002-6038-1074

Orlando Villegas — Laboratorio de Espectroscopía Láser, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1053, Venezuela; CNRS/Université de Pau et des Pays de l'Adour/E2S UPPA, Institut Des Sciences Analytiques Et Des Physico-Chimie Pour L'Environnement Et Les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France

María Antonieta Ranaudo — Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1053, Venezuela

Karina Guzmán — Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1053, Venezuela; CNRS/Université de Pau et des Pays de l'Adour/E2S UPPA, Institut Des Sciences Analytiques Et Des Physico-Chimie Pour L'Environnement Et Les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France; Consultores Analíticos Integrales, ChemiConsult, C.A., Carrizal, Estado Miranda 1203, Venezuela

Miguel Orea — Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1053, Venezuela; Consultores Analíticos Integrales, ChemiConsult, C.A., Carrizal, Estado Miranda 1203, Venezuela

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02743>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Painter, P. C.; Veytsman, B. A.; Youtcheff, J. Asphaltene Aggregation and Solubility. *Energy Fuels* **2015**, *29* (4), 2120–2133.
- (2) Akbarzadeh, K.; Hammami, A.; Kharat, A.; Zhang, D.; Allenson, S.; Creek, J.; Kabir, S.; Jamaluddin, A.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P.; et al. Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential. *Oil. Rev.* **2007**, *19* (2), 22–43.
- (3) Chen, Q.; Gray, M. R.; Liu, Q. Irreversible Adsorption of Asphaltenes on Kaolinite: Influence of Dehydroxylation. *Energy Fuels* **2017**, *31* (9), 9328–9336.
- (4) Xu, J.; Liu, H. The Growth and Development of Asphaltene Aggregates in Toluene Solution. *Pet. Sci. Technol.* **2015**, *33* (23–24), 1916–1922.
- (5) Balabin, R. M.; Syunyaev, R. Z.; Schmid, T.; Stadler, J.; Lomakina, E. I.; Zenobi, R. Asphaltene Adsorption onto an Iron Surface: Combined Near-Infrared (NIR), Raman, and AFM Study of the Kinetics, Thermodynamics, and Layer Structure. *Energy Fuels* **2011**, *25* (1), 189–196.
- (6) Long, J.; Xu, Z.; Masliyah, J. H. Single Molecule Force Spectroscopy of Asphaltene Aggregates. *Langmuir* **2007**, *23* (11), 6182–6190.
- (7) McKenna, A. M.; Donald, L. J.; Fitzsimmons, J. E.; Juyal, P.; Spicer, V.; Standing, K. G.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy Petroleum Composition. 3. Asphaltene Aggregation. *Energy Fuels* **2013**, *27* (3), 1246–1256.
- (8) Wang, S.; Guo, G.; Yan, Z.; Lu, G.; Wang, Q.; Li, F. The Development of a Method for the Qualitative and Quantitative Determination of Petroleum Hydrocarbon Components Using Thin-Layer Chromatography with Flame Ionization Detection. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217* (3), 368–374.
- (9) Tsiamis, A.; Taylor, S. E. Adsorption Behavior of Asphaltenes and Resins on Kaolinite. *Energy Fuels* **2017**, *31* (10), 10576–10587.
- (10) Chaisontornyotin, W.; Haji-Akbari, N.; Fogler, H. S.; Hoepfner, M. P. Combined Asphaltene Aggregation and Deposition Investigation. *Energy Fuels* **2016**, *30* (3), 1979–1986.
- (11) Shayan, N. N.; Mirzayi, B. Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *Energy Fuels* **2015**, *29* (3), 1397–1406.
- (12) Alimohammadi, S.; Zendeheboudi, S.; James, L. A Comprehensive Review of Asphaltene Deposition in Petroleum Reservoirs: Theory, Challenges, and Tips. *Fuel* **2019**, *252*, 753–791.
- (13) Elnashaie, S. S.; Danafar, F.; Rafsanjani, H. H. *Nanotechnology for Chemical Engineers*; Springer: Singapore, 2015. DOI: 10.1007/978-981-287-496-2.
- (14) Zhao, J.; Liao, Z.; Chrostowska, A.; Liu, Q.; Zhang, L.; Graciaa, A.; Creux, P. Experimental Studies on the Adsorption/Occlusion Phenomena inside the Macromolecular Structures of Asphaltenes. *Energy Fuels* **2012**, *26* (3), 1746–1755.
- (15) León, O.; Rogel, E.; Espidel, J.; Torres, G. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy Fuels* **2000**, *14* (1), 6–10.
- (16) Rashid, Z.; Wilfred, C. D.; Gnanasundaram, N.; Arunagiri, A.; Murugesan, T. A Comprehensive Review on the Recent Advances on the Petroleum Asphaltene Aggregation. *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, *176*, 249–268.
- (17) Wang, L.-F.; Meng, X.-W.; Tang, F.-Q. Density Functional Theory Study of Electronic Absorption Spectra and Intermolecular Interactions of Porphyrin-Borate Complexes. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *956* (1–3), 26–32.
- (18) Law, J. C.; Headen, T. F.; Jiménez-Serratos, G.; Boek, E. S.; Murgich, J.; Müller, E. A. Catalogue of Plausible Molecular Models for the Molecular Dynamics of Asphaltenes and Resins Obtained from Quantitative Molecular Representation. *Energy Fuels* **2019**, *33* (10), 9779–9795.
- (19) Sedghi, M.; Goual, L.; Welch, W.; Kubelka, J. Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (18), 5765–5776.
- (20) Rogel, E.; Carbognani, L. Density Estimation of Asphaltenes Using Molecular Dynamics Simulations. *Energy Fuels* **2003**, *17* (2), 378–386.
- (21) Alvarez-Ramírez, F.; Ruiz-Morales, Y. Island versus Archipelago Architecture for Asphaltenes: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dimer Theoretical Studies. *Energy Fuels* **2013**, *27* (4), 1791–1808.
- (22) Amjad-Iranagh, S.; Rahmati, M.; Haghi, M.; Hoseinzadeh, M.; Modarress, H. Asphaltene Solubility in Common Solvents: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Can. J. Chem. Eng.* **2015**, *93* (12), 2222–2232.
- (23) Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy Fuels* **2011**, *25* (7), 3125–3134.
- (24) Costa, J. L. F. S.; Simionese, D.; Zhang, Z. J.; Mulheran, P. A. Aggregation of Model Asphaltenes: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28* (39), 394002.
- (25) Dickie, J. P.; Yen, T. F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Anal. Chem.* **1967**, *39* (14), 1847–1852.
- (26) Yen, T. F.; Erdman, J. G.; Pollack, S. S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* **1961**, *33* (11), 1587–1594.
- (27) Mullins, O. C. The Modified Yen Model. *Energy Fuels* **2010**, *24* (4), 2179–2207.
- (28) Schuler, B.; Meyer, G.; Pena, D.; Mullins, O. C.; Gross, L. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9870.
- (29) Rytting, B. M.; Singh, I. D.; Kilpatrick, P. K.; Harper, M. R.; Mennito, A. S.; Zhang, Y. Ultrahigh-Purity Vanadyl Porphyrins. *Energy Fuels* **2018**, *32* (5), 5711–5724.
- (30) Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2018**, *32* (1), 314–328.
- (31) Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of

- Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. *Energy Fuels* **2017**, *31* (12), 13509–13518.
- (32) Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Niles, S. F.; Chacón-Patinó, M. L.; Smith, D. F. Comprehensive Compositional and Structural Comparison of Coal and Petroleum Asphaltenes Based on Extrography Fractionation Coupled with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance MS and MS/MS Analysis. *Energy Fuels* **2020**, *34* (2), 1492–1505.
- (33) Acevedo, S. S.; Castro, A.; Vásquez, E.; Marciano, F.; Ranaudo, M. A. M. a. Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. *Energy Fuels* **2010**, *24* (11), 5921–5933.
- (34) Mozes, E.; Delgado-Linares, J. G.; Cárdenas, A. L.; Salazar, F.; Pereira, J. C.; Bullón, J. Behavior of Asphaltene and Asphaltene Fractions Films on a Langmuir–Blodgett Trough and Its Relationship with Proposed Molecular Structures. *Pet. Sci. Technol.* **2018**, *36* (18), 1490–1496.
- (35) Acevedo, S.; Castillo, J.; Vargas, V.; Castro, A.; Delgado, O.; Cortés, F. B.; Franco, C. A.; Bouyssiere, B. Suppression of Phase Separation as a Hypothesis to Account for Nuclei or Nanoaggregate Formation by Asphaltenes in Toluene. *Energy Fuels* **2018**, *32* (6), 6669–6677.
- (36) Canelon, C. Analysis of Structural Changes Occurring in Asphaltenes after a Hydrocracking Process, Using the A1 - A2 Structural Perspective, 2016.
- (37) Caumette, G.; Lienemann, C.-P.; Merdignac, I.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Fractionation and Speciation of Nickel and Vanadium in Crude Oils by Size Exclusion Chromatography-ICP MS and Normal Phase HPLC-ICP MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25* (7), 1123.
- (38) Vargas, V.; Castillo, J.; Ocampo Torres, R.; Bouyssiere, B.; Lienemann, C. P. Development of a Chromatographic Methodology for the Separation and Quantification of V, Ni and S Compounds in Petroleum Products. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *162*, 37–44.
- (39) Putman, J. C.; Gutiérrez Sama, S.; Barrère-Mangote, C.; Rodgers, R. P.; Lobinski, R.; Marshall, A. G.; Bouyssiere, B.; Giusti, P. Analysis of Petroleum Products by Gel Permeation Chromatography Coupled Online with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Offline with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2018**, *32* (12), 12198–12204.
- (40) Vargas, V.; Castillo, J.; Ocampo-Torres, R.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Surface Modification of SiO₂ Nanoparticles to Increase Asphaltene Adsorption. *Pet. Sci. Technol.* **2018**, *36* (8), 618–624.
- (41) Gascon, G.; Negrin, J.; Garcia-Montoto, V.; Acevedo, S.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Simplification of Heavy Matrices by Liquid-Liquid Extraction: Part i - How to Separate LMW, MMW, and HMW Compounds in Maltene Fractions of V, Ni, and S Compounds. *Energy Fuels* **2019**, *33* (3), 1922–1927.
- (42) Gascon, G.; Negrin, J.; Montoto, V. G.; Acevedo, S.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Simplification of Heavy Matrices by Liquid-Solid Extraction: Part II-How to Separate the LMW, MMW, and HMW Compounds in Asphaltene Fractions for V, Ni, and S Compounds. *Energy Fuels* **2019**, *33* (9), 8110–8117.
- (43) Putman, J. C.; Moulian, R.; Barrère-Mangote, C.; Rodgers, R. P.; Bouyssiere, B.; Giusti, P.; Marshall, A. G. Probing Aggregation Tendencies in Asphaltenes by Gel Permeation Chromatography. Part I: Online Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Offline Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 8308.
- (44) Chacón-Patinó, M. L.; Smith, D. F.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal That Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 3013.
- (45) Cheng, B.; Zhao, J.; Yang, C.; Tian, Y.; Liao, Z. Geochemical Evolution of Occluded Hydrocarbons inside Geomacromolecules: A Review. *Energy Fuels* **2017**, *31* (9), 8823–8832.
- (46) Gutiérrez, L. B.; Ranaudo, M. A.; Méndez, B.; Acevedo, S. Fractionation of Asphaltene by Complex Formation with P-Nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids. *Energy Fuels* **2001**, *15* (3), 624–628.
- (47) Acevedo, S.; Cordero, T. J. M.; Carrier, H.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry (LDI-TOF MS): Role of A1 and A2 Asphaltene Fractions in This Trapping. *Energy Fuels* **2009**, *23* (2), 842–848.
- (48) Acevedo, S.; Guzmán, K.; Labrador, H.; Carrier, H.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography With High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study. *Energy Fuels* **2012**, *26* (8), 4968–4977.
- (49) Orea, M.; Ranaudo, M. A.; Lugo, P.; López, L. Retention of Alkane Compounds on Asphaltenes. Insights about the Nature of Asphaltene-Alkane Interactions. *Energy Fuels* **2016**, *30* (10), 8098–8113.
- (50) Castillo, J.; Vargas, V.; Gonzalez, G.; Ruiz, W.; Gascon, G.; Bouyssiere, B. Development of a Methodology Using GPC-ICP HR MS for Analysis of the Adsorption of Asphaltene Aggregates on SiO₂ Nanoparticles. *Energy Fuels* **2020**, *34* (6), 6920–6927.
- (51) Desprez, A.; Bouyssiere, B.; Arnaudguilhem, C.; Krier, G.; Vernex-Loset, L.; Giusti, P. Study of the Size Distribution of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Four Crude Oils and Their Distillation Cuts by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2014**, *28* (6), 3730–3737.
- (52) Garcia-Montoto, V.; Mallet, S.; Arnaudguilhem, C.; Christensen, J. H.; Bouyssiere, B. 3D-Printed Total Consumption Microflow Nebuliser Development for Trace Element Analysis in Organic Matrices via Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2020**, *35*, 1552.
- (53) Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G. GROMACS: Fast, Flexible, and Free. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1701.
- (54) Pronk, S.; Apostolov, R.; Shirts, M. R.; Smith, J. C.; Kasson, P. M.; Van Der Spoel, D.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS 4.5: A High-Throughput and Highly Parallel Open Source Molecular Simulation Toolkit. *Bioinformatics* **2013**, *29*, 845.
- (55) Schmid, N.; Eichenberger, A. P.; Choutko, A.; Riniker, S.; Winger, M.; Mark, A. E.; van Gunsteren, W. F. Definition and Testing of the GROMOS Force-Field Versions 54A7 and 54B7. *Eur. Biophys. J.* **2011**, *40*, 843–856.
- (56) Oostenbrink, C.; Villa, A.; Mark, A. E.; van Gunsteren, W. A. Biomolecular Force Field Based on the Free Enthalpy of Hydration and Solvation: The GROMOS Force-Field Parameter Sets 53A5 and 53A6. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1656.
- (57) Castillo, J.; Vargas, V. Metal Porphyrin Occlusion: Adsorption during Asphaltene Aggregation Metal Porphyrin Occlusion: Adsorption during Asphaltene. *Pet. Sci. Technol.* **2016**, *34* (10), 873–879.
- (58) Gascon, G.; Vargas, V.; Feo, L.; Castellano, O.; Castillo, J.; Giusti, P.; Acevedo, S.; Lienemann, C.-P. P.; Bouyssiere, B. Size Distributions of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Crude Oils, Residues, and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2017**, *31* (8), 7783–7788.
- (59) Acevedo, S.; Castro, A.; Negrin, J. G.; Fernández, A.; Escobar, G.; Piscitelli, V.; Delolme, F.; Dessalces, G. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure. *Energy Fuels* **2007**, *21* (4), 2165–2175.
- (60) Fish, R. H.; Reynolds, J. G.; Gallegos, E. J. Molecular Characterization of Nickel and Vanadium Nonporphyrin Compounds Found in Heavy Crude Petroleums and Bitumens. In *Metal Complexes in Fossil Fuels* **1987**, *344*, 332–349.
- (61) Zhao, X.; Liu, Y.; Xu, C.; Yan, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Zhao, S.; Chung, K.; Gray, M. R.; Shi, Q. Separation and Characterization of Vanadyl Porphyrins in Venezuela Orinoco Heavy Crude Oil. *Energy Fuels* **2013**, *27* (6), 2874–2882.

(62) Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M. A.; Piñate, J.; Amorín, A.; Díaz, M.; Silva, P. Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained From. *Energy Fuels* **1997**, *11*, 774–778.



Evidence of selective asphaltene subfraction adsorption on SiO₂ nanoparticles studied by UV-vis absorbance and fluorescence spectroscopy

Jimmy Castillo , Vicmary Vargas , Genesis Gonzalez , Wladimir Ruiz & Brice Bouyssiere

To cite this article: Jimmy Castillo , Vicmary Vargas , Genesis Gonzalez , Wladimir Ruiz & Brice Bouyssiere (2020): Evidence of selective asphaltene subfraction adsorption on SiO₂ nanoparticles studied by UV-vis absorbance and fluorescence spectroscopy, Journal of Dispersion Science and Technology, DOI: [10.1080/01932691.2020.1845956](https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1845956)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1845956>



Published online: 18 Nov 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 25



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=ldis20>



Evidence of selective asphaltene subfraction adsorption on SiO₂ nanoparticles studied by UV-vis absorbance and fluorescence spectroscopy

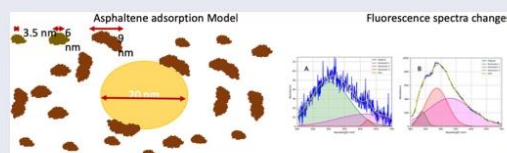
Jimmy Castillo^a, Vicmary Vargas^{a,b}, Genesis Gonzalez^{a,b}, Wladimir Ruiz^{a,b}, and Brice Bouyssiere^b

^aFacultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela; ^bUniversite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, UMR5254, Pau, France

ABSTRACT

The study of asphaltene adsorption onto nanoparticles is an area of great interest due to its ability to mitigate problems caused by asphaltenes in the oil industry. In this work, UV-vis absorbance and fluorescence spectroscopy were used to study asphaltene adsorption onto silica nanoparticles prepared from rice husk ash. The adsorption process followed a Dubinin-Radushkevich adsorption behavior, which suggested a progressive adsorption of larger aggregates onto the nanoparticles. From the Gaussian decomposition of the fluorescence emission spectra, it was determined that species of high molecular weight were preferentially adsorbed on the nanoparticles. These results have both academic and industrial importance since they help to propose more suitable thermodynamic models and methodologies to mitigate the issues related to adsorption and deposition of asphaltenes on surfaces.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE HISTORY

Received 27 May 2020
Accepted 12 October 2020

KEYWORDS

Asphaltene adsorption;
nanoparticle adsorption;
fluorescence asphaltenes

Introduction

Asphaltenes are a crude oil subfraction and comprise a solubility class responsible for many of the problems during production, transport, and refining of crude oil. Studies regarding their mutual interaction and their adsorption on surfaces are of great importance for developing methodologies for the prevention and mitigation of these problems.^[1–3]

The aggregation of asphaltenes and their adsorption on nanoparticles have been studied by different authors,^[4–9] many of which have focused on determining the adsorptive capacity of nanoparticles to asphaltenes and the type of their mutual. Depending on the asphaltene characteristics, the saturation of adsorption reached maximum values ranging from 50 to 120 mg/g^[5,8] using toluene as a solvent. By changing the solvent to toluene/heptane mixtures, the adsorption saturation increases due to aggregate formation and subsequent adsorption of these aggregates. The study of the type of interaction between asphaltenes and nanoparticles is of great importance to determine the mechanism by which this process occurs.

Due to the complexity of the asphaltene composition, in many studies, the aggregation and adsorption processes are approximated by the interaction of homogeneous sample with the nanoparticles. Recently, the adsorption of asphaltene

fractions on surfaces has been studied,^[10–12] finding that the adsorption was not completely homogeneous and that there were subfractions with different adsorptivities depending on the surface used and the asphaltene characteristics. This property can be used to obtain asphaltene subfractions with different characteristics and solubilities.

The adsorption of asphaltenes on nanoparticles has been previously studied, and different behaviors have been found.^[13–15] In some papers, the authors have shown thermodynamic plots that fit a Langmuir-type model,^[5,16] while other examples have found that their behavior was better fitted to empirical models such as Temkin or Dubinin-Radushkevich.^[17] These models consider physical or long-range interactions that may explain the adsorption of aggregates on surfaces.

Fluorescence spectroscopy has been proven to be a useful technique to study the properties, both aggregation and even the composition, of crude oil and its asphaltenes due to the sensitivity of the technique and the intense fluorescence emission of asphaltene solutions.^[18–21] Asphaltenes are composed of fluorophore groups of different sizes and therefore produce a fluorescent emission spectrum with a broad band from 300 to 600 nm with a maximum at approximately 500 nm. It is well known that typical fluorophores with few rings, such as polycyclic aromatic hydrocarbons, emit at low wavelengths, and molecules

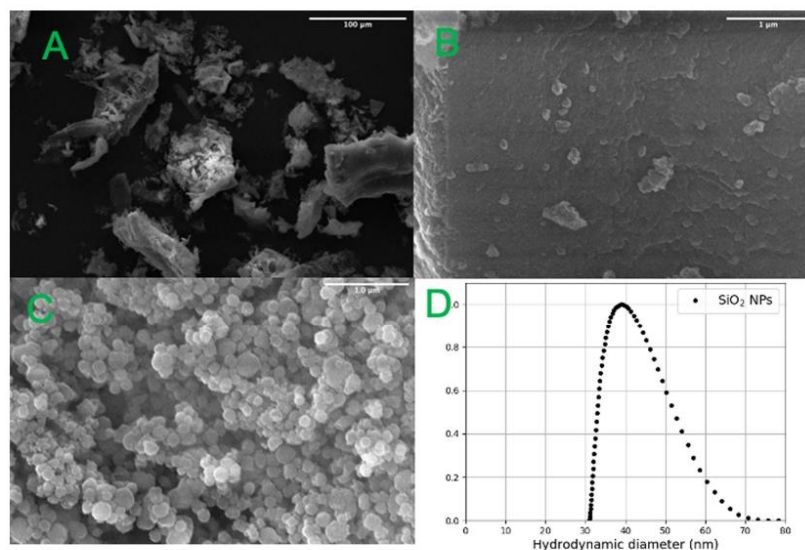


Figure 1. Images of the rice shells after acid treatment and calcination (A), and B shows a magnified area of A where the structure of the husk shells before ball milling is observed, C shows the nanoparticles after the ball milling process, and D shows the particle size distribution graph where a maximum is observed at 40 nm.

with a higher number of rings induce a redshift in the fluorescence spectra and band widening.^[18]

In the present work, studies on the asphaltene interaction with SiO₂ nanoparticles produced from rice husk ash were carried out using UV-visible absorption and fluorescence spectroscopy. The nanoparticles were synthesized by a novel method, generating a highly porous surface with different characteristics from crystalline silica prepared by methods such as the Stober method. The adsorption process was followed by monitoring the changes after the adsorption of the asphaltenes onto the nanoparticles. The adsorption vs concentration plot showed a curve well-fitted to a Dubinin-Radushkevich empirical model. The fitting allowed for the discrimination between multilayer or aggregate adsorption. Gaussian decomposition of the fluorescence spectra showed a preferential adsorption of a fraction associated with aggregates of high molecular weights of asphaltenes. These results showed that the interaction between nanoparticles and asphaltenes aggregates in solution mostly occurred with larger aggregates, giving more importance to the adsorption between particles than the interaction of the surface with “monomers.” This result is novel and allows for a better understanding of asphaltene adsorption onto nanoparticles, allowing the proposal of more accurate thermodynamic models to describe these interactions and the development of potential methods to mitigate asphaltene aggregation and deposition in facilities.

Materials and methods

Materials

Asphaltene sample preparation

Asphaltene was extracted from Hamaca crude oil samples according to the IP-143 standard previously reported by

Acevedo et al.^[22] Briefly, a specified amount of crude oil sample was mixed with n-heptane at a 1:40 (vol/vol) ratio. Then, the mixture was refluxed for 48 hours and subsequently maintained in the dark overnight. The solid material was collected by using Whatman (grade 42) filter paper. The waxy substances were removed by washing the solid with hot n-heptane. Samples of asphaltene in toluene were prepared for the batch adsorption experiments by dissolving an appropriate amount of the extracted asphaltene in toluene.

Nanoparticle synthesis

SiO₂ nanoparticles from rice husk ash were prepared using a modification of a process reported previously.^[23,24] In the first step, rice husks were washed and leached with 15% HCl and then heated at 120 °C for 3 hours to remove water; after this step, the temperature was increased to 350 °C for 3 hours, resulting in the degradation of cellulose, lignin and other organic components, avoiding silica fusion. Then, the temperature was increased to 550 °C for 2 hours to burn carbonaceous residue, and the last step was heating to 700 °C for 3 hours to produce loosely interconnected amorphous SiO₂. Figure 1A shows images of the rice shells after acid treatment and calcination, and Figure 1B shows a magnified area of 1A to visualize the structure of the shells before milling. The amorphous silica with dimensions on the order of microns was reduced in size by a ball milling process for 6 hours,^[25] obtaining nanoparticles with an average size of 40 nm and a porosity of 78%. Figure 1C shows the nanoparticles obtained from rice husks after the ball milling process, and Figure 1D shows the particle size distribution plot, where a maximum in the distribution at 40 nm is observed.

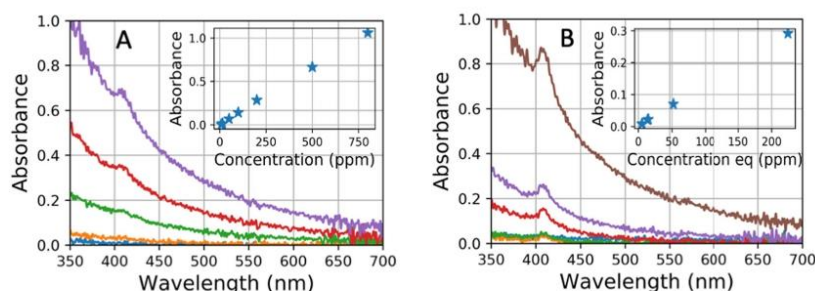


Figure 2. UV-vis absorbance spectra of asphaltene solutions before (A) and after adsorption onto the NPs. The inset in both plots is the absorbance at 500 nm for each concentration.

Adsorption experiment

Batch adsorption experiments were performed by mixing 5 mL of the asphaltene solutions with concentrations from 10 to 1000 mg/L with a fixed amount (approximately 150 mg in each vial) of NPs. The vials were sealed and placed in a closed chamber saturated with toluene vapor at 25 °C. The samples were periodically shaken to ensure that adsorption equilibrium was reached (96 hours). Then, the mixture was centrifuged at 5000 rpm to separate the NPs from the liquid phase. The solid phase (NPs) was extracted with 10 mL of tetrahydrofuran (THF), and the extract was separated from the clean solid. The extracted THF was evaporated to dryness, and the solid remnant was diluted in 5 mL toluene.

The adsorption of the sample onto the NPs was determined by measuring the absorbance of the solutions after adsorption at 500 nm with a UV-vis spectrometer Ocean Optics USB2000 with a 0.2-cm path cell. The fluorescence spectra of all the samples were measured with the same instrument at 90 degrees using a 10 mW laser at 385 nm as the excitation source.

Results and discussions

Asphaltene adsorption experiments

The absorbance of different asphaltenes in toluene solutions versus wavelength (λ) is shown in Figure 2. Figure 2A shows the absorbance plot for different concentrations before the NPs were added to the solutions. Figure 2B corresponds to the sample after adding the NPs to the solution. Two important characteristics can be observed in the spectra shown in Figure 2: first, the absorbance was linearly related to the concentration at a wavelength of 500 nm (inset plots), and second, the band of metalloporphyrins^[26] at 420 nm was more intense in the solutions after adsorption onto the NPs. These differences in the spectra showed that the non-adsorbed fraction was different from the original fraction. Asphaltenes, defined as a fraction of the solubility of crude oil, are composed of different molecules, and their absorption spectrum can generally be approximated by a power law^[27] $Abs = \lambda^m$ with m varying between 3 and 4 and presents a typical band corresponding to porphyrinic compounds with a maximum close to 400 nm. In the sample before adsorption, this power law behavior and a small

Soret band were clearly observed. For the samples after adsorption, the Soret band increased in intensity due to the presence of a higher proportion of porphyrinic compounds in the solution. This result suggested that the fraction of adsorbed asphaltenes was not homogeneous in its composition and that a fraction of the molecules in the sample was adsorbed preferentially onto the NPs. Although the UV-vis technique has a low sensitivity to this type of change, this difference between the spectra showed that the species remaining after adsorption were qualitatively different from the original, which implied that a particular fraction was preferentially adsorbed onto the NPs.

Equilibrium adsorption studies provide information on the capacity of the adsorbent or affinity of the adsorbate on the adsorbent. An adsorption isotherm is characterized by certain constant values, which are related to the surface properties and affinity of the adsorbent and can also be used to compare the adsorptive capacities of the adsorbent for different compounds. Because of the lack knowledge regarding the initial conditions, such as monolayer adsorption, nature of the sample (aggregates or homogenous surface) and inaccuracy in the range of concentrations used in the experiment, the Langmuir model is not applicable. Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich's models were used to fit the experimental data. The Freundlich isotherm is an empirical equation that describes the multilayer adsorption caused by differences in adsorption heat on heterogeneous surfaces. The Freundlich isotherm model is represented by the following equation: $q_e = K_f (C_e)^{1/n}$ where K_f is the (adsorption capacity) Freundlich constant ($(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$), and $1/n$ is the adsorption intensity factor (strength of adsorption or adsorption affinity). This model assumes that the surface of the adsorbent is heterogeneous in terms of its active sites and that their energies are distributed exponentially. The Temkin isotherm model takes the interactions between the adsorbent and adsorbate into account. It excludes large and low values of concentration and assumes that the heat of adsorption of molecules decreases linearly for each adsorbed layer (Temkin, 1940). The Temkin isotherm model is represented by the following equation: $q_e = RT/b_T (\ln(A_T) + \ln(C_e))$ where R , T , b_T , A_T and B represent the gas constant (8.314 J/mol K), the temperature (K), the Temkin isotherm constant, the

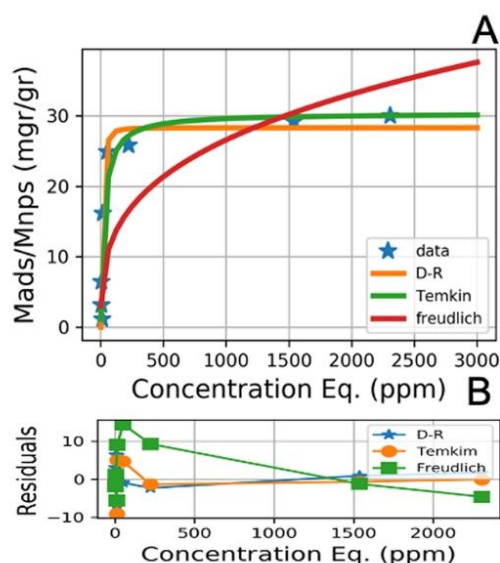


Figure 3. A, Isothermal adsorption of asphaltene Hamaca onto SiO_2 NPs. The continuum plot is the fitted curve using the Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models. B, The residuals of each plot.

equilibrium binding constant (L/g), and the constant related to heat of adsorption (J/mol), respectively.

Dubinin-Radushkevich's empirical model, which is based on a model of gas adsorption in porous media with pore filling,^[17] is generally applied to express the adsorption mechanism onto a heterogeneous surface with a Gaussian energy distribution. It presumes a multilayer character involving van der Waals forces, applicable for physical adsorption processes. In this model, the masses adsorbed per gram of adsorbent are $\frac{M_{ads}}{M_{nps}} = q_s \cdot e^{(-Ka \cdot \varepsilon^2)}$ with $\varepsilon = \frac{R \cdot T \cdot \ln\left(1 - \frac{1}{C_{eq}}\right)}{\sqrt{2 \cdot Ka}}$ where R is the gas constant, T is the temperature, q_s is the adsorption saturation, and Ka is the adsorption constant with which the adsorption energy can be obtained by means of $E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot Ka}}$.

These theoretical models were used to fit the experimental data shown in Figure 3, which shows both the graph of the experimental data and the corresponding fits (3A). The residuals graph (3B) shows that the model with the best fit over the entire concentration range was the Dubinin-Radushkevich model. From the fitting, a Ka of $4.08 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{Kj}^2$ and a q_s of 28.3 mg/g were obtained, and from Ka, it is possible to obtain the adsorption energy for asphaltenes onto SiO_2 nanoparticles. To calculate the energy (E) and compare with references, the molecular mass of asphaltenes is required. However, the molecular mass of asphaltene is unknown because of the complex structure of asphaltenes. Different authors^[28–31] have proposed molecular masses ranging from 600 to 5000 g/mol. The molar mass depends on the aggregation state of the asphaltenes; for simple units, the mass could be approximately 600 g/mol, and for larger

aggregates, it could be 5000 g/mol or more. Using this range of molar mass, the energy range could be between 35 and 110.7 kJ/mol. These values are in the range of those previously reported and correspond to a physisorption process. This model explains the existence of large layers or aggregates adsorbed on the adsorbent, and the magnitude of the interaction has been explained previously by Acevedo et al.^[9] and is associated with the formation of permanent dipoles, which increase in number as the size of the aggregates increase. This model explains both the formation of large asphaltene deposits on different macroscopic surfaces and the irreversibility of the adsorption. Since the nanoparticles have sizes on the order of a few nanometers and a high porosity (78%), adsorption of aggregates is more likely than multilayer formation.

Asphaltene fluorescence experiment

Figure 4 shows the fluorescence spectra of the samples before adsorption and the remaining solutions after adsorption. The spectra of the original samples (4A) showed a similar behavior as reported in the literature, with a linear increase in fluorescence with increasing concentration (inset), reaching a maximum when saturation occurs due to the effect of fluorescence quenching, and a small bathochromic effect indicated by a redshift. This redshift has been reported previously by Strausz et al.^[18] and was attributed to the increasing molar mass due to the formation of nanoaggregates in solution. Another important effect on the signal is the dispersion of the data in the signal. This effect is due to nanoaggregates in solution generating light scattering in the sample.

Figure 4B shows the fluorescence spectra of the solutions of different concentrations after adsorption onto the NPs. The inset is the plot of the intensity at 500 nm for each concentration. These graphs show important characteristics, namely the high intensity and low level of dispersion in the signal compared with the original sample and at least 3 clearly defined regions, one with a maximum at 450 nm, another one with a maximum at 480 nm and a third one with a maximum at 630 nm. The spectrum was blueshifted, indicating that there was a larger fraction of small molecules in the solution than in the original sample, which may indicate that the NPs adsorbed the higher molecular weight fraction or aggregates in the sample.

Figure 5 shows the absorbance (5A) and fluorescence (5B) spectra of the solutions before adsorption onto the NPs, after adsorption and extracted from the adsorbed fraction, which were all diluted at the same concentration. From the absorption spectra (4A), it can be clearly seen that the extract separated from the NPs showed similar behavior than the original sample, while the spectrum of the solution after adsorption had a predominant band at 410 nm typical for metalloporphyrins. The fluorescence spectra (5B) of the NPs extracted and the original solutions at the same concentrations showed similar behavior, while the spectrum of the remaining solution after adsorption was different and shifted to lower wavelengths. The fluorescence emission spectra of

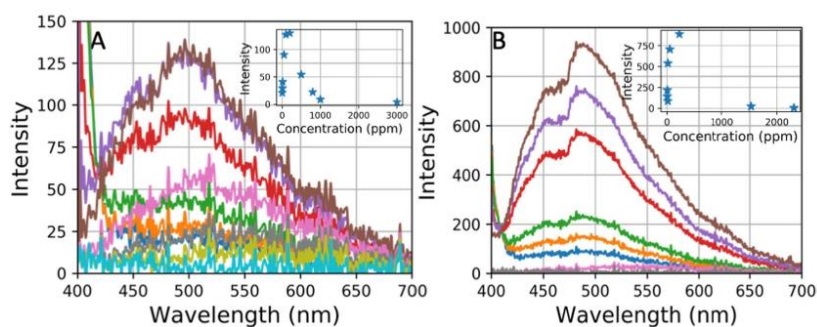


Figure 4. Fluorescence spectra of asphaltene solutions before (A) and after (B) adsorption onto the NPs. The inset in both plots shows the fluorescence at 500 nm for each concentration.

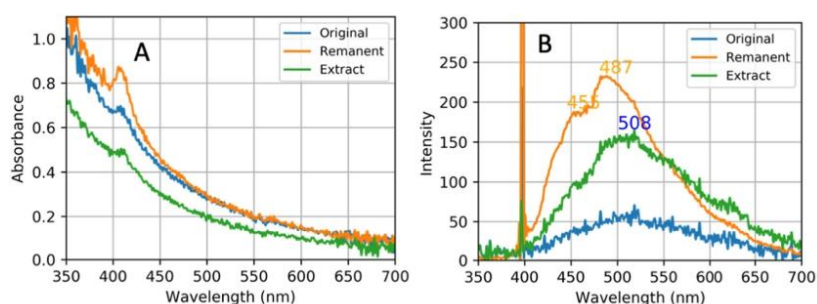


Figure 5. Absorbance (4A) and fluorescence (4B) spectra of the solutions before adsorption (original), after adsorption (remnant) and extracted (extract) from the adsorbed fraction.

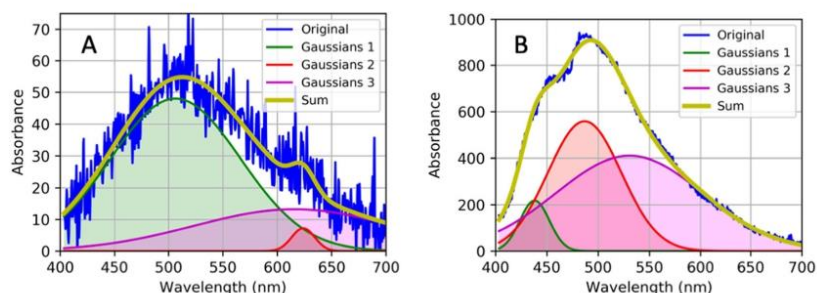


Figure 6. Gaussian decomposition of the fluorescence spectra for samples before adsorption by NPs (A) and after adsorption (B).

asphaltene samples were similar to those found in the literature. The peak location can be explained in terms of the number of aromatic rings and the condensation degree of the polyaromatic structure. In general, emission at shorter wavelengths implies the presence of smaller aromatic rings, while the displacement of the bands to longer wavelengths (redshift) corresponds to larger aromatic rings. A comparison between the emission spectra of the different solutions showed that the spectra of the solutions after adsorption were shifted to lower wavelengths. This shift indicated that these solutions contained different aromatic hydrocarbon ring numbers and aromatic ring arrangements.

Figure 6 shows the Gaussian decomposition of the fluorescence spectra of the samples before adsorption onto the NPs (6A) and after adsorption (6B). In both plots, the spectra were fitted taking into account that the spectrum consists of the sum of 3 Gaussian peaks. This criterion was used based on previous results,^[32–34] which, through techniques such as GPC-ICP-MS, showed that asphaltenes adopted a trimodal molecular size distribution. Figure 5A, corresponding to the original sample, shows that the signal could be fitted to 3 Gaussian peaks, the most prominent with a maximum at 510 nm and small fractions with maxima at larger wavelengths. Figure 6B shows the Gaussian deconvolution of the fluorescence spectrum of the

sample after adsorption. In this sample, a displacement of the two peaks to lower wavelengths was observed, appearing as two Gaussian peaks with maxima at 480 and 430 nm. These fractions with absorption at lower wavelengths predominantly consist of compounds with few aromatic rings, presumably of lower molecular weight than the fractions with absorption at higher wavelengths. This result indicated that the adsorption process was dominated by the adsorption of aggregates rather than the formation of multilayers.

Conclusions

The results obtained from the adsorption curves showed that the adsorption process was of physical nature and determined predominantly by the adsorption of aggregates, which was verified by the shift of the fluorescent emission spectra of the solutions in equilibrium to smaller wavelengths. This result and the fact that the smaller aggregates (nanoaggregates) had dimensions on the order of nanometers indicated that the interaction forces between the particles are dominant in the process. An important aspect was the appearance of the band at 420 nm in the UV-visible spectra in the solutions after adsorption of the nanoparticles, which indicated a release of the petroporphyrins associated with the asphaltenes. Taking into account the present results, questions arise regarding the accuracy of the thermodynamic models currently used to simulate asphaltene adsorption on rock minerals because all of these models assume adsorption equilibrium and monomers or small units. As shown above, there was a preferential adsorption of added species, and this fact should be considered in the models.

References

- [1] Adams, J. J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 2831–2856. DOI: 10.1021/ef500282p.
- [2] Castillo, J. A.; Fernández, A. J.; Ranaudo, M. A.; Acevedo, S. S. New Techniques and Methods for the Study of Aggregation, Adsorption, and Solubility of Asphaltenes. Impact of These Properties on Colloidal Structure and Flocculation. *Pet. Sci. Technol.* **2001**, *19*, 75–106. DOI: 10.1081/LFT-100001227.
- [3] Acevedo, S.; Ranaudo, M. A.; García, C.; Castillo, J.; Fernández, A.; Caetano, M.; Gonzalez, S. Importance of Asphaltene Aggregation in Solution in Determining the Adsorption of This Sample on Mineral Surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *166*, 145–152. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00502-6.
- [4] Abu Tarboush, B. J.; Husein, M. M. Adsorption of Asphaltenes from Heavy Oil onto In Situ Prepared NiO Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *378*, 64–69. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.04.016.
- [5] Nassar, N.; Hassan, A.; Pereira-Almao, P. Effect of the Particle Size on Asphaltene Adsorption and Catalytic Oxidation onto Alumina Particles. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3961–3965. DOI: 10.1021/ef2008387.
- [6] Nassar, N. N.; Hassan, A.; Carbognani, L.; Lopez-Linares, F.; Pereira-Almao, P. Iron Oxide Nanoparticles for Rapid Adsorption and Enhanced Catalytic Oxidation of Thermally Cracked Asphaltenes. *Fuel* **2012**, *95*, 257–262. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.09.022.
- [7] Nassar, N. N.; Hassan, A.; Luna, G.; Pereira-Almao, P. Kinetics of the Catalytic Thermo-Oxidation of Asphaltenes at Isothermal Conditions on Different Metal Oxide Nanoparticle Surfaces. *Catal. Today* **2013**, *207*, 127–132. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.04.054.
- [8] Vargas, V.; Castillo, J.; Ocampo-Torres, R.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Surface Modification of SiO₂ Nanoparticles to Increase Asphaltene Adsorption. *Pet. Sci. Technol.* **2018**, *36*, 618–624. DOI: 10.1080/10916466.2018.1440300.
- [9] Acevedo, S.; Castillo, J.; Del Carpio, E. H. Precipitation of Asphaltenes and Resins at the Toluene-Silica Interface: An Example of Precipitation Promoted by Local Electrical Fields Present at the Silica-Toluene Interface. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 4905–4910. DOI: 10.1021/ef5008984.
- [10] Gonzalez, V.; Taylor, S. E. Asphaltene Adsorption on Quartz Sand in the Presence of Pre-Adsorbed Water. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *480*, 137–145. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.07.014.
- [11] Subramanian, S.; Simon, S.; Sjöblom, J. Asphaltene Precipitation Models: A Review. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2016**, *37*, 1027–1049. DOI: 10.1080/01932691.2015.1065418.
- [12] Subramanian, S.; Sorland, G. H.; Simon, S.; Xu, Z.; Sjöblom, J. Asphaltene Fractionation Based on Adsorption onto Calcium Carbonate: Part 2. Self-Association and Aggregation Properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *514*, 79–90. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.11.035.
- [13] Montoya, T.; Argel, B. L.; Nassar, N. N.; Franco, C. A.; Cortés, F. B. Kinetics and Mechanisms of the Catalytic Thermal Cracking of Asphaltenes Adsorbed on Supported Nanoparticles. *Pet. Sci.* **2016**, *13*, 561–571. DOI: 10.1007/s12182-016-0100-y.
- [14] Abu Tarboush, B. J.; Husein, M. M. Dispersed Fe₂O₃ Nanoparticles Preparation in Heavy Oil and Their Uptake of Asphaltenes. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *133*, 120–127. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.12.049.
- [15] Pernyeszi, T.; Dékány, I. Sorption and Elution of Asphaltenes from Porous Silica Surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *194*, 25–39. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00574-X.
- [16] Giraldo, J.; Nassar, N. N.; Benjumea, P.; Pereira-Almao, P.; Cortés, F. B. Modeling and Prediction of Asphaltene Adsorption Isotherms Using Polanyi's Modified Theory. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 2908–2914. DOI: 10.1021/ef400837.
- [17] Madhi, M.; Bemani, A.; Daryasafar, A.; Khosravi Nikou, M. R. Experimental and Modeling Studies of the Effects of Different Nanoparticles on Asphaltene Adsorption. *Pet. Sci. Technol.* **2017**, *35*, 242–248. DOI: 10.1080/10916466.2016.1255641.
- [18] Strausz, O. P.; Safarik, I.; Lown, E. M. Cause of Asphaltene Fluorescence Intensity Variation with Molecular Weight and Its Ramifications for Laser Ionization Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1555–1562. DOI: 10.1021/ef800480y.
- [19] Zuo, P.; Qu, S.; Shen, W. Asphaltenes: Separations, Structural Analysis and Applications. *J. Energy Chem.* **2019**, *34*, 186–207. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.10.004.
- [20] Alvarez-Ramirez, F.; Ruiz-Morales, Y. Island versus Archipelago Architecture for Asphaltenes: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dimer Theoretical Studies. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 1791–1808. DOI: 10.1021/ef301522m.
- [21] Goncalves, S.; Castillo, J.; Fernandez, A.; Hung, J. Absorbance and Fluorescence Spectroscopy on the Aggregation Behavior of Asphaltene-Toluene Solutions. *Fuel* **2004**, *83*, 1823–1828. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.03.009.
- [22] Acevedo, S.; Castro, A.; Negrin, J. G.; Fernández, A.; Escobar, G.; Piscitelli, V.; Delolme, F.; Dessalces, G. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2165–2175. DOI: 10.1021/ef070089v.
- [23] Bakar, R. A.; Yahya, R.; Gan, S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chem.* **2016**, *19*, 189–195. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.092.
- [24] Soltani, N.; Bahrami, A.; Pech-Canul, M. I.; González, L. A. Review on the Physicochemical Treatments of Rice Husk for Production of Advanced Materials. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
- [25] Salavati-Niasari, M.; Javidi, J.; Dadkhah, M. Ball Milling Synthesis of Silica Nanoparticle from Rice Husk Ash for Drug

- Delivery Application. *Comb. Chem. High Throughput Screen* **2013**, *16*, 458–462. DOI: 10.2174/1386207311316060006.
- [26] Evdokimov, I. N.; Fesan, A. A.; Losev, A. P. Asphaltenes: Absorbers and Scatterers at near-Ultraviolet-Visible-near-Infrared Wavelengths. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 3878–3884. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00114.
- [27] Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Y.; Akhmetov, B. R. Assembly of Asphaltene Molecular Aggregates as Studied by Near-UV/Visible Spectroscopy II. Concentration Dependencies of Absorptivities. *J. Pet. Sci. Eng.* **2003**, *37*, 145–152. DOI: 10.1016/S0920-4105(02)00354-6.
- [28] Yarranton, H. W.; Ortiz, D. P.; Barrera, D. M.; Baydak, E. N.; Barré, L.; Frot, D.; Eyssautier, J.; Zeng, H.; Xu, Z.; Dechaine, G.; et al. On the Size Distribution of Self-Associated Asphaltenes. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 5083–5106. DOI: 10.1021/ef400729w.
- [29] Wang, H.; Xu, H.; Jia, W.; Liu, J.; Ren, S. Revealing the Intermolecular Interactions of Asphaltene Dimers by Quantum Chemical Calculations. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 2488–2495. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02738.
- [30] Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 13509–13518. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02873.
- [31] Schuler, B.; Meyer, G.; Pe, D.; Mullins, O. C.; Peña, D.; Mullins, O. C.; Gross, L.; Pe, D.; Mullins, O. C. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9870–9822. DOI: 10.1021/jacs.5b04056.
- [32] Caumette, G.; Lienemann, C.-P.; Merdrignac, I.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Fractionation and Speciation of Nickel and Vanadium in Crude Oils by Size Exclusion Chromatography-ICP MS and Normal Phase HPLC-ICP MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 1123. DOI: 10.1039/c003455j.
- [33] Vargas, V.; Castillo, J.; Ocampo Torres, R.; Bouyssiere, B.; Lienemann, C. P. Development of a Chromatographic Methodology for the Separation and Quantification of V, Ni and S Compounds in Petroleum Products. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *162*, 37–44. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.03.027.
- [34] Gascon, G.; Vargas, V.; Feo, L.; Castellano, O.; Castillo, J.; Giusti, P.; Acavedo, S.; Lienemann, C.-P. P.; Bouyssiere, B. Size Distributions of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Crude Oils, Residues, and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 7783–7788. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00527.