

**DETERMINACIONES FÍSICO-QUÍMICAS DE PETRÓLEO, DERIVADO COMBUSTIBLE PESADO Y NANOPARTÍCULAS DE COMBUSTIONES.****PHYSICAL-CHEMICAL DETERMINATIONS OF PETROLEUM, DERIVED HEAVY FUEL AND NANOPARTÍCULAS OF COMBUSTIONS.**

Jorge Frías Bullaín <sup>1</sup>.

En la investigación se caracterizó un petróleo de la Franja Norte de Crudos Pesados de Cuba, así como su fracción petróleo combustible, mediante técnicas químico-físicas. Posterior a la caracterización del derivado, se aplicó el analizador de gases MSI, con el que se identificaron y cuantificaron concentraciones de las especies químicas, en correspondencia con las que ofrece la EPA (2007) para fuentes externas. Con la utilización del método gravimétrico (ISO 9096), se identificaron las partículas suspendidas totales mediante su recogida en portafiltras. Con la intención de conocer la magnitud de los hidrocarburos aromáticos policíclicos que reporta la literatura, se escogieron, el de mayor y menor masas moleculares y se midieron sobre la base de sus radios covalentes polares. Se identificaron hidrocarburos aromáticos totales utilizando carbón activado con posterior elución con n-hexano para su análisis por espectroscopia ultravioleta en un espectrofotómetro Genesys 10 UV. El control ambiental de la contaminación en el sector petrolero, se evalúa en los tres estados físicos. Las partículas en los estados citados antes, cuyas dimensiones se encuentran entre (1-100)  $\times 10^{-9}$  metros se denominan nanopartículas. La nanotecnología ofrece actualmente pasos firmes en el desarrollo de diferentes nanopartículas, que se aplican directamente a la industria mineralógica. Se destacan marcadamente los aportes en operaciones de: exploración, perforación y refinación de petróleo.

**Palabras clave:** Petróleo, caracterización, técnicas químico- físicas

In the investigation, a crude from Cuban Northern Heavy Oil Belt and its fuel oil fraction was characterized by chemical and physical techniques. Subsequent to the characterization of the derivative, MSI gas analyzer was performed, to identify and quantify concentrations of chemical species, in correspondence with EPA (2007) for external sources. Total suspended particles collected in filter holder were identified using the gravimetric method (ISO 9096). With the intention of knowing the magnitude of polycyclic aromatic hydrocarbons reported in literature were chosen the higher and lower molecular mass and measured on the basis of its polar covalent radii. Total aromatic hydrocarbons were identified using activated charcoal with subsequent elution with n-hexane for analysis by ultraviolet spectroscopy in a Genesys 10 UV spectrophotometer. Environmental pollution control in the oil sector is evaluated in three states. The particles in the states mentioned above, whose dimensions are between (1-100)  $\times 10^{-9}$  meters are called nanoparticles. Nanotechnology currently offers firm steps in the development of different nanoparticles, which are applied directly to the mineralogical industry. Contributions stand out sharply operations: exploration, drilling and refining oil.

**Keywords:** Petroleum, characterization, chemical – physical techniques.

**Recibido:** 8 de abril del 2016

**Aprobado en su forma original:** 27 de marzo del 2018

1. Centro de Investigación del Petróleo, Churrucá 481, Cerro, La Habana, Cuba. Teléfono: 7-649-4101. Correo: frias@ceinpet.cupet.cu.

## INTRODUCCIÓN

El petróleo es un mineral oleoso de diversa coloración en dependencia de su composición, que adquiere tonalidades distintas desde incolora hasta negro. Por sus propiedades, como consecuencia de su composición, se clasifica en: extra pesado, pesado, medio y ligero. Se compone de hidrocarburos: parafínicos, cicloalcanos y aromáticos, con o sin ramificaciones, otros compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y cationes metálicos tales como vanadio y níquel presentes en las porfirinas. A las sustancias citadas se le asocian sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y agua de capa que contiene determinadas sustancias mineralógicas salinas tales como: halita (NaCl), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) por sólo citar algunas. Cuando el crudo se refina se obtienen distintas fracciones petroleras como: naftas, turbo combustible, diesel, petróleo combustible y residuos. El petróleo combustible representa por lo general entre 30 y 50 % del petróleo crudo que se obtiene por destilación fraccionada. Es el combustible más pesado de los que se destilan a presión atmosférica, se compone de moléculas con más de 20 átomos de carbono. La citada fracción se usa como combustible para plantas de energía eléctrica, calderas y hornos. Además se trata en procesos a menor presión para destilarlo, de modo que se obtengan fracciones más pesadas del petróleo, como los aceites lubricantes, asfalto, entre otros. Otro aspecto que se destaca de dicha

## MATERIALES Y MÉTODOS

- ✓ Se aplicaron métodos físico-químicos para la caracterización del petróleo y petróleo combustible como: punto de inflamación, punto de fluidez, sedimentos por extracción, azufre total, contenidos de vanadio, níquel y hierro, residuo de carbón, densidad, viscosidad cinemática, asfaltenos, nitrógeno, agua por destilación y residuo de carbón.
- ✓ Se monitorearon emisiones gaseosas de fuentes estacionarias, caldera de

fracción corresponde a la clasificación de seis variedades según sea la temperatura de ebullición, composición y uso. Cuando se combustiona la fracción petróleo combustible se obtienen productos residuales: monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas en diferentes tamaños e hidrocarburos aromáticos.

Un aspecto novedoso que requiere valoración en el sector petrolero corresponde a la nanociencia y tecnología, aspecto que resulta fundamental en el comportamiento de dichas partículas. La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, y sistemas funcionales a través del control de la materia en la nanoescala y la explotación de sus fenómenos y propiedades.<sup>(3)</sup> Un procedimiento teórico que se fundamenta en la suma de los radios covalentes de los compuestos citados posibilita el conocimiento de sus dimensiones nanométricas. Sobre la base de lo expuesto se persigue caracterizar un crudo de la franja norte de crudos pesados y su fracción petróleo combustible mediante técnicas físico-químicas, identificar las propiedades físico-químicas de la fracción petróleo combustible, determinar productos de combustión del petróleo combustible y calcular las dimensiones de nanopartículas resultantes de la combustión sobre la base de radios covalentes.

refinerías, con un analizador de gases MSI para la determinación de concentraciones de contaminantes, monóxido de carbono, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno.



**Figura 1. Analizador de gases MSI.**

- ✓ La determinación de partículas suspendidas totales se realizó por el método gravimétrico (ISO 9096) mediante su recogida en portafiltras.
- ✓ Para la obtención de dimensión manométrica a los materiales contaminantes (dióxido de azufre, monóxido de carbono, óxidos de

nitrógeno e hidrocarburos aromáticos) cuantificados en los resultados de la investigación, se utilizó el método que se basa en el cálculo teórico de las longitudes de los enlaces covalentes en moléculas generadas.

- ✓ Con la intención de que se conozca la magnitud manométrica en hidrocarburos aromáticos policíclicos que reporta la literatura, se escogieron, el de mayor y menor masas moleculares (benzo(k) fluoranteno y acenafteno respectivamente) y se midieron sobre la base de sus radios covalentes polares. Se identificaron hidrocarburos aromáticos totales utilizando carbón activado con posterior elución con n-hexano para su análisis por espectroscopia ultravioleta en un espectrofotómetro Genesys 10 UV.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Características generales de contaminantes y sus efectos patógenos.

#### Dióxido de Azufre:

Óxido ácido ( $\text{SO}_2$ ) con olor característico asfixiante. Se trata de una sustancia reductora que en contacto con el aire y la humedad, se convierte en trióxido de azufre. La velocidad de reacción en condiciones normales es baja, en agua se disuelve con la formación de una disolución ácida. Es un gas irritante y tóxico, que afecta mucosidades y pulmones provocando ataques de tos. La exposición a altas concentraciones por cortos períodos de tiempo, irrita el tracto respiratorio, causa bronquitis y congestiona los conductos bronquiales de los asmáticos. La concentración máxima permitida en los lugares de trabajo es de 2 ppm.

- Valor letal 100 ppm (262  $\text{mg}/\text{m}^3$ )
- Umbral de olor 0,5 ppm (1  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) (se detecta por el olfato humano)

#### Monóxido de carbono

Gas, inodoro, incoloro, inflamable, altamente tóxico que causa la muerte. Se genera por la combustión incompleta de sustancias como gasolina, keroseno, carbón, petróleo, tabaco o madera. Se genera en chimeneas, calderas, calentadores de agua y aparatos domésticos que queman combustible, como estufas u hornillas de la cocina o calentadores a kerosina, si el funcionamiento no es correcto. Se emana también en vehículos detenidos con el motor encendido.

Es un producto intermedio en las combustiones, su emisión es máxima cuando se utilizan mezclas pobres de oxígeno. Su tratamiento adecuado requiere, buena aireación en los procesos de combustión y control apropiado de temperatura.

#### Óxidos de nitrógeno.

Tal denominación se aplica a varios compuestos químicos binarios gaseosos que

se forman por la reacción de oxígeno y nitrógeno. El proceso de formación más habitual de compuestos inorgánicos es la combustión a altas temperaturas. El monóxido y el dióxido de nitrógeno son los más importantes desde el punto de vista tóxico, no son inflamables.

**Hidrocarburos aromáticos.**

Compuestos conjugados, su aromaticidad se manifiesta en los compuestos del benceno, son cancerígenos. El efecto principal de la exposición, de larga duración, al benceno es

en la sangre. Provoca efectos nocivos en la médula de los huesos y causa disminución en el número de glóbulos rojos, lo que genera anemia.

Aunque forman un conjunto de más de 100 compuestos diferentes, las principales organizaciones mundiales consideran solo aquellos que tienen una frecuencia más significativa como consecuencia de su peligrosidad. Se incluyen en la lista de contaminantes prioritarios a 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los cuales se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.**

Nº	HAP <sub>s</sub>	Nº	HAP <sub>s</sub>
1	Antraceno (An).	9	Indeno(1,2,3-c,d)pireno (I(1,2,3-c,d)Py).
2	Fenantreno (Ph).	10	Benzo(a)antraceno (B(a)An).
3	Fluoranteno (Fl).	11	Benzo(b)fluoranteno (B(b)Fl).
4	Pireno (Py).	12	Benzo(k)fluoranteno (B(k)Fl).
5	Criseno (Chry).	13	Benzo(e)pireno (B(e)Py).
6	Naftaleno (Np).	14	Acenafteno (Ace).
7	Benzo(a)pireno (B(a)Py).	15	Fluoreno (F).
8	Benzo(g,h,i)perileno (B(g,h,i)Pe).	16	Dibenzo(a,h)antraceno (dB(a,h)An).

**Partículas Suspendedas Totales.**

Poseen toxicidad para el hombre con interferencias frecuentes en procesos respiratorios, ya sea por el tamaño (cuanto más pequeñas, más afectan al proceso de intercambio de gases en los pulmones), concentración, naturaleza de las mismas o porque asocian a otros tóxicos (4.5.8).

Se realizó la caracterización físico-química de un crudo pesado de la Franja Norte de Crudos Pesados de Cuba (tabla II) y de su fracción petróleo combustible (tabla III), así como de las emanaciones gaseosas que se obtuvieron por el monitoreo en refinerías (tablas IV, V, VI, VII). Se realizó además una evaluación de la correspondencia entre las dimensiones reales, de los compuestos presentes en los gases residuales de combustión, en el entorno que se define para las nanopartículas

**Caracterización físico-química**

**Tabla 2. Caracterización físico-química de un petróleo de la franja norte de crudos pesados.**

Punto de Inflamación(° C)	ASTM D56 – 05 (Reaprobada 2010)	29.0	3.1
Punto de Fluidéz (°C)	ASTM D97 -12	0.0	-
Sedimentos Por Extracción,(%m/m)	ASTM D473 – 07	0.12	0.02
Azufre Total, (% m/m)	ASTM D4294-10	8.63	-
Cont. de Vanadio, (ppm)		74	-
Contenido de Níquel, (ppm)		25	-
Contenido de Hierro, (ppm)		29	-
Residuo de Carbón (Micro)(% m/m)	ASTM D4530-11	12.8	-
Visc. Cinemática a 50 °C (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D445-12	1118	-
Visc. Cinemática a 100 °C, (mm <sup>2</sup> /s)		80.96	-

Densidad a 15 °C(g /cm <sup>3</sup> )	ASTM D1298 - 12b	0.9891	0.001
Densidad a 20 °C(g /cm <sup>3</sup> )		0.9859	0.001
° API		11.5	0.4
Asfáltenos,(%m/m)	ASTM D6560 – 12	18.8	2.6
Nitrógeno,(%m/m)	Burmah - 13	0.17	-

**Tabla 3. Caracterización físico-química del petróleo combustible.**

Agua por Destilación(%v/v)	ASTM D95-13ε1	0.50
Residuo de Carbón (Micro) (% m/m)	ASTM D4530-11	11.4
Punto de Fluidez (°C)	ASTM D97 -12	15
Visc. Cinemática a 50 °C (mm <sup>2</sup> / s)	ASTM D445-12	371.7
Densidad a 15 °C(g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D1298 – 12b	0.9637
Azufre Total, (% m/m)	ASTM D4294-10	2.18
Cont. de Vanadio, (ppm)	Procedimiento Oxford	134
Contenido de Níquel, (ppm)		30
Contenido de Hierro, (ppm)		31
Asfáltenos,(%v/v)	ASTM D6560 – 12	5.72

En la tabla 4 se muestran valores promedios de concentración en días comprendidos entre 23 - 25 de junio del 2015. El promedio por contaminante en los días señalados se comparó con la norma cubana (calidad de aire – emisiones máximas admisibles de contaminantes a la atmósfera en fuentes fijas puntuales de instalaciones generadores de electricidad y vapor). Se apreció que las

emisiones se encuentran dentro del entorno permisible de contaminación. Se exceptúan los hidrocarburos (HC) aromáticos, que se consideran elevados si se toma en consideración el grado de toxicidad en personas, sin embargo su concentración permisible no se encuentra normada al igual que los hidrocarburos totales y el monóxido de carbono.

**Tabla 4. Resultados promedios de contaminantes expresados en mg/m<sup>3</sup>.**

Fecha	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	HC Totales (%)	HC Aromáticos
23/06/2015	0	3	0	1.53	1.8
24/06/2015	0.5	3.3	0	1.7	1.7
25/06/2015	1.3	2.6	0	0.84	3.6
Promedio	0.60	3.00	0	1.4	2.4
Norma de Referencia	7000	500	-	-	-

La carga mayor de contaminante que se emitió, corresponde a óxidos de nitrógeno, como se muestra en la siguiente tabla.

**Tabla 5. Resultados promedios de las cargas obtenidas de los contaminantes analizados en Kg/h.**

Equipo	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO
Caldera 2	0,004	0,020	0

De modo similar, los valores que se muestran en la tabla VI se encuentran dentro del entorno permisible de concentración

**Tabla 6. Resultados promedios obtenidos de los contaminantes analizados, que se expresaron en mg/m<sup>3</sup>**

Punto de muestreo	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	HC Totales %	HC Aromáticos
Caldera 2	1	2	0,2	0,052	0,0022
Norma de Referencia	7000	500			

La carga de óxidos de nitrógeno en el medio ambiente supera a las de dióxido de azufre, monóxido de carbono y partículas suspendidas totales que se expresaron en kilogramos por hora, como lo muestra la tabla 7.

**Tabla 7. Resultados promedios obtenidos de las emisiones de contaminantes, expresados en kg/h.**

Punto de muestreo	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO
Caldera 2	0,006	0,012	0,0012

#### Evaluación teórica de dimensiones nanométricas de contaminantes

Las propiedades de las nanoestructuras y nanomateriales que se forman durante la combustión (superficie altamente reactiva y su habilidad de atravesar membranas) figuran peligros por sus elevados potenciales tóxicos. Las implicaciones ambientales en relación con tal toxicidad de las nanopartículas de los productos de combustiones y los efectos de éstas en la salud humana y en las especies, son de consideraciones por su interferencia en funciones vitales.

Lo expuesto presenta complejidad porque en la nanociencia existen notables vacíos de conocimiento, entre los que se identifica como más importantes:

1. La insuficiente definición del momento en el que las propiedades varían en relación con el tamaño.
2. Limitada claridad acerca de esas propiedades de la nanoescala.
3. Casi nulo conocimiento de las implicaciones de la interacción de las nanoestructuras con el medio natural.

Tales motivos obligan a que se determinen características de nanopartículas gaseosas originadas en la combustión. En interacción con el medio natural, las consecuencias de sus posibles transformaciones, su propiedad de dispersión, aglomeración, deposición húmeda y seca, de sus propiedades gravitacionales y su reactividad química en el organismo, son características que requieren consideraciones. En la tabla IX se muestran nanopartículas aromáticas, orgánicas e inorgánicas que se originaron en calderas de generación de vapor en refinerías, así como las longitudes de los enlaces y de la molécula en general, recogidas en el entorno de 1 a 100 nanómetros. En los compuestos que se analizaron, se estima la distancia entre los radios atómicos, que se encuentran dentro de la naturaleza de las nanopartículas. Sus formaciones responden a la fuerza de atracción de Van der Waals' y se agrupan para formar partículas a escala nanométrica, razones por las cuales, las dimensiones de las sustancias fueron multiplicadas de cinco a diez veces su tamaño.

**Tabla 9. Dimensiones nanométricas de las partículas que componen las emisiones gaseosas en calderas.**

Nanopartícula	Formula Química	Longitud de los enlaces de los óxidos (A°)						Dimensión de la molécula (nm).
		S-O	C-C	C-O	C-H	N-N	N-O	
<b>Dióxido de azufre.</b>	SO <sub>2</sub>	1.43	-	-	-	-	-	1.75
<b>Monóxido de Carbono.</b>	CO	-	-	1.13	-	-	-	1.13
<b>Monóxido de Nitrógeno.</b>	NO	-	-	-	-	-	1.15	1.15
<b>Dióxido de Nitrógeno.</b>	NO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	1.19	1.19
<b>Monóxido de Dinitrógeno.</b>	N <sub>2</sub> O	-	-	-	-	1.12	1.19	1.16
<b>Tetraóxido de Dinitrógeno.</b>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	1.64	1.17	3.16
<b>Tetracontano<sup>(4)</sup>.</b>	C <sub>40</sub>	-	1.54	-	1.09	-	-	30.30
<b>Pentacontano<sup>(4)</sup>.</b>	C <sub>50</sub>	-	1.54	-	1.09	-	-	44.21
<b>Acenafteno.</b>	Ace	-	1.54	-	1.09	-	-	18.92
<b>Benzo(k)Fluoranteno.</b>	B(k)Fl	-	1.54	-	1.09	-	-	21.17

**CONCLUSIONES**

1. Se caracterizó un crudo de la franja norte de crudos pesados y su fracción petróleo combustible mediante técnicas químico-físicas. De las 15 propiedades que se analizaron se hace referencia a algunas de ellas: el contenido de azufre es de 8.63 % m/m lo que implica que hay un número notable de diversos compuestos orgánicos azufrados presentes en el petróleo que acompaña también el sulfuro de hidrogeno. El contenido de los elementos metálicos: vanadio y níquel es notable, se encuentran en la porfirina, producto que cuando se quema genera óxidos de esos metales, que reaccionan con el óxido de sodio generado en la combustión de sales inorgánicas, en particular la halita; los vanadatos de sodio cuando se funden provocan corrosión catastróficas en las instalaciones metálicas de la central eléctrica. Las determinaciones de asfáltenos se realizan porque tale productos son especies indeseadas en las acciones de extracción petrolera. Cuando en el petróleo están presentes en cuantías notables los hidrocarburos: pentano, hexano, heptano causan la precipitación de los asfáltenos que

limitan el proceso de extracción de petróleo en los ductos.

2. Se determinaron contaminantes tales como: dióxido de azufre, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos aromáticos, todos productos de la combustión de la fracción petróleo combustible en calderas de refinerías.
3. Se identificaron nanopartículas de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos totales con dimensiones comprendidas de 1 a 30 nanómetros.
4. Se caracterizaron mediante espectroscopia ultravioleta hidrocarburos aromáticos totales. Se conocen 16 especies moleculares de hidrocarburos aromáticos policíclicos de los cuáles, sobre la base de su longitud se determinó que el (benzo(k) fluoranteno y acenafteno son los de mayor y menor dimensión respectivamente en sus enlaces.
5. Los aspectos señalados presentan una importancia trascendental en las valoraciones de las especies que se generaron en la combustión del petróleo combustible ya que desde el

punto de vista ambiental en el Centro de Investigaciones del Petróleo se ejecutan valoraciones de las

combustiones para que se conozca las acciones para que se minimicen los citados efectos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abdelrahman Ibrahim E. D.2013. Aplicaciones de la Nanotecnología en la Industria del Petróleo y Gas: últimas tendencias mundiales y los retos futuros en Egipto, **1** (2) (2013): p.1.
- D. Boysen Booker,R. 2005.Nanotechnology for dummies. 3<sup>o</sup> Edition. Wiley Publishing, Inc.; 2005.
- NC TS 803: 2010. Calidad de aire – emisiones máximas admisibles de contaminantes a la atmósfera en fuentes fijas puntuales de instalaciones generadores de electricidad y vapor.
- Quintili M. 2012. Nanociencia y Nanotecnología...un mundo pequeño, Maestría en Química Inorgánica, Centro de Estudios en Diseño y Comunicación, Brasilia 125-133p.
- Salomons T.W. 2004. Organic Chemistry, Eighth Edition, University of South Florida, Deborah Brennan, 184-185 622-705 p.
- Remy H. 1956. Treatise on Inorganic Chemistry, Segunda Edición Revolucionaria 1974, Germany: J. Kleinberg, Volumen I, 590-626 p.
- Kagler S. H. 1969. Spectroscopic and Chromatographic Analysis of mineral Oil., Israel. 560 p.
- Sanderson R. T.1967. Inorganic Chemistry Arizona, Reinhold Publishing Corporation, 430 p.