

Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco
Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud
Departamento de Química



ESTUDIO FOTOQUÍMICO DE LAS FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO DE LA CUENCA DEL GOLFO SAN JORGE

Tesista: Farm. Rosmari M. López

Director de tesis: Dra. María Isela Gutiérrez

2021

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Isela Gutiérrez, directora de este trabajo de tesis, por su apoyo y dedicación constante en mi formación científica. Por compartir sus conocimientos y por transmitirme el valor del trabajo en equipo. Gracias por el cariño y los consejos.

A la Mg. Adriana del L. Mangani por compartir su conocimiento, por su amistad y sobre todo por estar siempre. A la Dra. Marta S. Díaz por abrirme las puertas a la docencia universitaria y por tenerme en cuenta siempre que se presentó una oportunidad. A mis compañeras Alicia, Olga, Marta L., Adelaida, Verónica y Gisela por su apoyo y cariño.

Al Sr. Jorge Quisle por proporcionarme la muestra de petróleo crudo.

A la Dra. Carolina Lorente y a la Dra. Mariana Serrano, de la Universidad Nacional de la Plata por su ayuda en las medidas de fluorescencia y fosforescencia en estado estacionario y resueltas en el tiempo. Gracias por el cariño y por el tiempo dedicado durante mi estadía en el INIFTA.

A la Dra María A. Grela (QEPD) de la Universidad Nacional de Mar del Plata, por su colaboración en las medidas de resonancia paramagnética electrónica.

Al Dr. Ernesto M. Arbeloa y a la Dra. Sonia G. Bertolotti de la Universidad Nacional de Río Cuarto, por su colaboración en los experimentos de oxígeno singlete y láser flash fotólisis.

Al grupo del Laboratorio de Ingeniería en Petróleo de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, por su ayuda en las medidas de viscosidad.

A la Bioq. Virginia Pasotti por su colaboración en la medida de espectroscopia de infrarrojo por transformada de fourier.

Al Prof. Luis Ojeda y al Dr. Daniel Berns por brindarme ayuda con la instalación y el uso de algunos programas.

Al Departamento de Química y a la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, por brindarme el espacio para el desarrollo de la tesis.

A la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, por brindarme la posibilidad de una educación pública y gratuita, donde fue posible mi formación de grado y de posgrado.

A mis padres Elena Pérez (QEPD) y Jorge López, por su amor incondicional y apoyo constante. A Jorgelina, Mónica, Pablo y Julián. A Leonardo Bartl, mi compañero de vida.

A Dios, por el amor de mis padres y por brindarme la fortaleza para seguir adelante.

Gracias!!!!

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
ÍNDICE.....	iii
RESUMEN	vii
SUMMARY	viii
ABREVIATURAS	ix
CAPÍTULO I	1
I.1.INTRODUCCIÓN.....	3
I.2. PETRÓLEO.....	4
I.2.1. Composición química.....	5
I.2.2. Clasificación.....	5
I.2.3. Fracciones SARA.....	7
I.3. PROCESOS FOTOQUÍMICOS Y FOTOFÍSICOS.....	9
I.3.1. PROCESOS FOTOFÍSICOS.....	10
I.3.1.1. Procesos de desactivación unimolecular.....	10
I.3.1.1.1. Rendimiento cuántico.....	12
I.3.1.1.2. Cinética química.....	12
I.3.1.2. Procesos de desactivación bimolecular.....	13
I.3.2. PROCESOS FOTOQUÍMICOS.....	14
I.3.3. FOTOSENSIBILIZACIÓN.....	15
I.3.3.1. Transferencia de energía.....	16
I.3.3.2. Transferencia electrónica.....	17
I.4. OXIDACIONES FOTOSENSIBILIZADAS.....	17
I.5. FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA DEL PETRÓLEO.....	19
I.6. OBJETIVO.....	23
I.7. BIBLIOGRAFÍA.....	24
CAPÍTULO II	29
II. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	31
II.1. MATERIALES.....	31
II.1.1. Crudo y condiciones de almacenamiento.....	31
II.1.2. Solventes.....	31
II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	32
II.2.1. CARACTERIZACIÓN Y FRACCIONAMIENTO.....	32
II.2.1.1. Petróleo.....	32

Densidad y gravedad API.....	32
Viscosidad.....	32
Fraccionamiento.....	33
II.2.1.2. Asfaltenos.....	34
Microscopía electrónica.....	34
Difracción de rayos X (DRX).....	35
Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).....	36
II.2.2. TÉCNICAS FOTOFÍSICAS.....	37
II.2.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VIS.....	37
II.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN.....	38
II.2.2.2.1. Fluorescencia en estado estacionario.....	38
Espectros de emisión.....	38
Espectros de excitación.....	39
Espectros sincrónicos.....	40
Matrices de excitación-emisión.....	41
Rendimiento cuántico de fluorescencia.....	41
II.2.2.2.2. Fluorescencia con resolución temporal.....	43
Emisión con resolución temporal.....	44
Espectros de emisión con resolución temporal.....	46
II.2.2.2.3. Fosforescencia en estado estacionario y con resolución temporal.....	47
II.2.2.2.4. Detección de oxígeno singlete molecular ($O_2(^1\Delta_g)$).....	48
Determinación de los tiempos de vida de emisión de $O_2(^1\Delta_g)$	49
Determinación del rendimiento cuántico de generación de $O_2(^1\Delta_g)$	50
Determinación de la constante de desactivación de oxígeno singlete (k_q).....	51
III.2.2.3. LÁSER FLASH FOTÓLISIS.....	53
Decaimientos y espectros de especies transientes.....	56
II.2.2.4. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.....	56
Descripción de instrumental y obtención de los espectros.....	57
II.2.3. IRRADIACIÓN ESTACIONARIA.....	59
II.2.3.1. Preparación de las soluciones y sistema de irradiación.....	59
II.2.3.2. Análisis de las soluciones irradiadas.....	61
II.2.3.2.1. Espectroscopia de absorción UV-Vis.....	61
II.2.3.2.2. Espectroscopia de emisión de fluorescencia estacionaria (MEEs) asociada al análisis paralelo de factores (PARAFAC).....	61

Programa.....	63
Adquisición de datos de segundo orden.....	64
Procedimiento experimental.....	64
II.3. BIBLIOGRAFÍA.....	65
CAPÍTULO III.....	69
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
III.1. CARACTERIZACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DEL PETRÓLEO.....	71
III.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS.....	74
III.2.1. Microscopía electrónica de barrido.....	74
III.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).....	75
III.2.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	78
III.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN.....	82
III.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTADOS SINGLETES DEL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES.....	87
III.4.1. ESTUDIOS DE FLUORESCENCIA ESTÁTICA.....	87
III.4.1.1. Espectros de emisión de fluorescencia.....	88
Análisis de las muestras de petróleo.....	88
Análisis de las fracciones de petróleo crudo tipo Escalante proveniente de pozo (CE1).....	96
III.4.1.2. Espectros de excitación de fluorescencia.....	104
III.4.1.3. Espectros sincrónicos.....	106
III.4.1.4. Matrices de excitación-emisión (MEE).....	107
III.4.1.5. Rendimiento cuántico de fluorescencia.....	111
III.4.2. ESTUDIOS DE FLUORESCENCIA RESUELTA EN EL TIEMPO.....	114
III.4.2.1. Tiempos de vida de fluorescencia.....	114
III.4.2.2. Espectros de emisión con resolución temporal.....	117
III.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTADOS EXCITADOS TRIPLETES DEL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES.....	120
III.5.1. Caracterización de especies transientes por láser flash fotólisis.....	120
III.5.1.1. Espectros de absorción de transientes.....	120
III.5.1.2. Tiempos de vida de los estados excitados tripletes.....	123
III.5.2. Estudios de fosforescencia a 77 K.....	124
III.5.2.1. Espectros de emisión de fosforescencia.....	125
III.5.2.2. Tiempos de vida de fosforescencia.....	127
III.5.3. Generación y desactivación de oxígeno singlete.....	129

III.5.3.1. Rendimiento cuántico de generación de $O_2(^1\Delta_g)$	129
III.5.3.2. Determinación de las constantes de desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$	133
III.6. FORMACIÓN DE ESPECIES RADICALARIAS.....	136
Análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).....	136
III.7. IRRADIACIÓN ESTACIONARIA DE PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES.....	139
III.7.1. Análisis por espectroscopia de absorción UV-Vis y espectroscopia de emisión de fluorescencia convencional.....	139
III.7.2. Análisis por matrices de excitación-emisión asociadas a PARAFAC.....	145
III.8. BIBLIOGRAFÍA.....	154
CAPÍTULO IV.....	161
IV. CONCLUSIONES.....	163

RESUMEN

La cuenca del Golfo San Jorge, ubicada en la porción central de la Patagonia, es la más antigua y prolífica productora de hidrocarburos de Argentina. Como consecuencia de las actividades de extracción y transporte, la explotación petrolera constituye un serio problema ambiental para la zona. La necesidad de obtener información vinculada a la reducción de los riesgos de contaminación por derrames de hidrocarburos tanto en agua como en suelos, es un tema de interés. Debido a que la composición química del petróleo crudo es extremadamente compleja, los procesos fotoquímicos y fotofísicos que puede sufrir el petróleo de la zona y sus derivados no se conocen con totalidad.

El trabajo está centrado principalmente en caracterizar fotofísica y fotoquímicamente el petróleo crudo y sus fracciones, para muestras provenientes de la cuenca del Golfo San Jorge. Inicialmente se empleó un método de extracción con solvente y cromatografía en columna para obtener las distintas fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de una muestra de petróleo crudo tipo *Escalante* proveniente de pozo. Posteriormente, se estudiaron las propiedades fotofísicas del petróleo crudo y sus fracciones a través de diferentes técnicas, entre ellas: espectroscopia de absorción UV-Vis, espectroscopia de emisión estacionaria y resuelta en el tiempo, espectroscopia de absorción triplete-triplete por láser flash fotólisis y resonancia paramagnética electrónica. Finalmente se realizaron estudios de fotodegradación empleando luz UV-A y la evolución de los procesos fotoquímicos se estudió mediante el uso combinado de las matrices de excitación-emisión (MEEs) y el análisis de factores paralelos (PARAFAC). Con el propósito de realizar estudios comparativos, en algunos casos se emplearon además, muestras de petróleo crudo de distinto origen.

Mediante la metodología de fraccionamiento empleada, es posible analizar la muestra de petróleo crudo entera y realizar comparaciones con petróleos crudos de distinto origen en base a un estándar consistente. Las metodologías empleadas para estudiar las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del petróleo y sus fracciones, permitieron caracterizar los estados fundamentales, singletes y tripletes de las muestras analizadas, y además evaluar la posible formación de especies reactivas de oxígeno. Los resultados obtenidos a partir del estudio de fotodegradación sugieren que el mecanismo de fotodegradación del petróleo y sus fracciones es complejo y por lo tanto es necesario profundizar el conocimiento del mismo y de los productos de degradación, utilizando técnicas complementarias.

SUMMARY

The San Jorge Gulf basin, located in the central Patagonia, is the oldest and most prolific producer of hydrocarbons in Argentina. As a consequence of the extraction and transportation activities, oil exploitation constitutes a serious environmental problem for the area. It is a matter of interest to obtain information related to the reduction of the risks of contamination by hydrocarbon spills, both in water and in soils. The chemical composition of crude oil is extremely complex, therefore, the photochemical and photophysical processes that the local oil and its derivatives can undergo are not fully understood. The work is mainly focused on the photophysical and photochemical characterization of the crude oil from the San Jorge Gulf basin and its fractions.

Initially, a solvent extraction and column chromatography method was used to obtain the different SARA fractions (saturated, aromatic, resins and asphaltenes) of a sample of Escalante-type crude oil from the well. Subsequently, the photophysical properties of crude oil and its fractions were studied through different techniques, including: UV-Vis absorption spectroscopy, stationary and time-resolved emission spectroscopy, triplet-triplet absorption spectroscopy by laser flash photolysis and electronic paramagnetic resonance. Finally, the photodegradation studies were carried out using UV-A light and the evolution of photochemical processes was studied using excitation-emission matrix (MEEs) in combination with the analysis of parallel factors (PARAFAC). In order to carry out comparative studies, in some cases samples of crude oil of different origin were also used.

The fractionation method used makes it possible to analyze the entire crude oil sample and makes comparisons with crude oils of different origin based on a consistent standard. The methodologies used to study the photophysical and photochemical properties of oil and its fractions, made it possible to characterize the fundamental, singlet and triplet states of the analyzed samples, and also to evaluate the possible formation of reactive oxygen species. The results of the photodegradation study suggest that the process is complex and therefore it is necessary to deepen our knowledge of it and its degradation products, using complementary techniques.

ABREVIATURAS

ASTM	Asociación Americana para Ensayos y Materiales
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano
PCA	análisis de componentes principales
PARAFAC	análisis de factores paralelos
PLS	análisis por mínimos cuadrados parciales
Aro	aromáticos
Asf	asfaltenos
CI	conversión interna
GC	cromatografía gaseosa
GC-MS	cromatografía gaseosas acoplada a un espectrómetro de masa
CIS	cruce intersistemas
CE2	crudo Escalante para embarque
CE1	crudo Escalante proveniente de pozo
CM	crudo Medanito
Q	desactivador
DTLD	descomposición trilineal directa
ROS	especies reactivas de oxígeno
TRES	espectro de emisión con resolución temporal
IR	espectrometría infrarroja
SFS	espectroscopia de fluorescencia sincrónica
TSFS	espectroscopia de fluorescencia total sincrónica
FT-IR	espectroscopia de infrarrojo por transformada de fourier
F	fluorescencia
P	fosforescencia
GE	gravedad específica
PAHs	hidrocarburos aromáticos policíclicos
IIC	índice de inestabilidad coloidal
NIR	infrarrojo cercano
API	Instituto Americano del Petróleo
LFF	láser flash fotólisis
LOQ	límite de cuantificación
LOD	límite de detección
Mal	maltenos

MEEs	matrices de excitación-emisión
RV	relajación vibracional
Res	resinas
EPR	resonancia paramagnética electrónica
Rb	rubreno
Sat	saturados
SARA	saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos
SEL	selectividad
SEN	sensibilidad
Sens	sensibilizador
UV-Vis	ultravioleta-visible
ZnTPP	Zn-tetrafenil porfirina

CAPÍTULO I

I.1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos dos siglos el petróleo ha sido una de las bases de la economía mundial, ya que la mayoría de la energía que se consume en el mundo es generada por derivados de petróleo.

La cuenca del Golfo San Jorge, ubicada en la porción central de la Patagonia, es la más antigua y prolífica productora de hidrocarburos de Argentina. Según estadísticas, en febrero del año 2021 la producción de petróleo en la cuenca fue de 33.006 m³ por día¹, lo cual equivale al 42,19 % de la producción total de crudo del país para ese mes. En la ciudad de Comodoro Rivadavia, el primer pozo en el que se encontró petróleo fue perforado en el año 1907, y desde entonces numerosos pozos han sido perforados en la cuenca, de los cuales la mayoría son en tierra, según lo reportado en el año 2016 por el Instituto Argentino de Petróleo y Gas² cerca de 1820 pozos eran *onshore* y solo 30 *offshore*. Por otro lado, como consecuencia de las actividades de extracción y transporte, la explotación petrolera constituye un serio problema ambiental. El derrame accidental y las fugas de hidrocarburos en el suelo y agua, con el consiguiente daño ecológico sobre el entorno, continúan siendo factores de riesgo para los ambientes costeros^{3, 4} a pesar de la mayor conciencia ambiental y del avance en las regulaciones normativas.

La composición química de un petróleo crudo es extremadamente compleja, y varía según su edad y origen, incluso dentro de un mismo yacimiento^{5, 6}. Además, cuando el petróleo crudo es liberado al ambiente está sujeto a una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que alteran su composición y propiedades⁷.

Durante mucho tiempo, se han realizado estudios para conocer la composición y las propiedades físicas y químicas de los petróleos crudos. La industria petrolera ha impulsado el desarrollo de técnicas analíticas en tiempo real e *in situ* para optimizar la explotación de los recursos. Actualmente, la principal motivación en la búsqueda de nuevas técnicas de caracterización y producción, es que las reservas de petróleos livianos y medianos, los más fáciles de producir, transportar y refinar se están agotando en el mundo, debiendo recurrirse a los crudos pesados y extrapesados, de distintos orígenes^{8, 9}. Las técnicas analíticas desarrolladas, también tienen aplicaciones ambientales como por ejemplo en la detección y caracterización del petróleo derramado y sus productos derivados, en una variedad de entornos.

La variabilidad en la composición del petróleo representa una característica química del tipo impresión digital (*fingerprint*), para cada petróleo y es una base para caracterizarlo. La producción de una huella digital, implica muestreos apropiados, enfoques analíticos y

estrategias de interpretación de datos¹⁰. Actualmente se utiliza una amplia variedad de técnicas instrumentales y no instrumentales en el análisis de los hidrocarburos del petróleo que incluyen, entre otras, cromatografía gaseosa (GC), espectrometría infrarroja (IR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopia de fluorescencia y métodos gravimétricos^{9, 11-14}. Así mismo, la aplicación de técnicas de análisis estadístico y matemático, como por ejemplo, el análisis de componentes principales (PCA), el análisis por mínimos cuadrados parciales (PLS) y el análisis de factores paralelos (PARAFAC), han permitido un tratamiento más adecuado de los datos derivados de muestras complejas como el petróleo^{15, 16}.

Estos avances en los métodos y enfoques de interpretación de datos, han permitido una caracterización cualitativa y cuantitativa del petróleo y/o sus derivados¹⁰. En este sentido, gracias a su sensibilidad y a su selectividad, la espectroscopia de fluorescencia, es cada vez más empleada para estudiar el petróleo. La utilidad de esta técnica, en muchos casos en combinación con herramientas quimiométricas, en los últimos tiempos, se ha visto reflejada por diversos autores en la clasificación de muestras de petróleo crudo, en la caracterización de derrames de petróleo en el medio ambiente, en la obtención de información para la exploración y perforación y en el análisis de los componentes del petróleo, entre otras^{3, 15, 17 - 20}.

La necesidad de obtener información vinculada a la reducción de los riesgos de contaminación por derrames de hidrocarburos provenientes de la cuenca del golfo San Jorge tanto en agua como en suelos, ha sido tema de interés en varios estudios de investigación^{3, 4, 21 - 23}. Sin embargo, aún existe desconocimiento de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas del petróleo crudo de esta zona.

En este sentido, la investigación llevada a cabo en la presente tesis doctoral, propone evaluar la aplicabilidad de técnicas espectroscópicas no destructivas, como alternativa para caracterizar el petróleo crudo extraído de la cuenca del Golfo San Jorge, de una manera rápida y fiable. Para ello, se empleó un enfoque que involucró la determinación de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de las fracciones de petróleo crudo en conjunto con la aplicación de herramientas quimiométricas, en los casos que resultó posible.

I.2. PETRÓLEO

La palabra petróleo, derivada del latín “petra” y “oleum”, significa literalmente “aceite de roca” y se refiere a la mezcla natural de hidrocarburos en estado sólido, líquido o gaseoso que se encuentran ampliamente en las rocas sedimentarias^{6, 24}. Se llama petróleo crudo (o

crudo), al petróleo en su estado natural, sin refinar^{25, 26}. Los términos petróleo y petróleo crudo, se suelen usar indistintamente^{6, 24}.

I.2.1. Composición química

En general los petróleos están compuestos por moléculas de hidrocarburos parafínicos y aromáticos. Las proporciones de carbono e hidrógeno en los petróleos crudos varían en límites bastante estrechos. El contenido de carbono normalmente está en el rango de 83 a 87 %, y el contenido de H varía entre 10 y 14 % (en peso). Otros elementos comúnmente encontrados son: el S (0,05 a 6 %), N (0,1 a 2 %) y O (0,05 a 1,5 %). Los metales como Ni, V, Fe y Cu se encuentran en pequeñas cantidades^{12, 27}. En la Tabla I.1 se muestra el análisis químico elemental de algunos petróleos^{5, 28}.

Petróleo	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Pennsylvania	85,50	14,20	ni	ni	ni
California	86,40	11,70	1,14	0,60	ni
Texas	85,70	11,00	2,61	ni	ni
Tuimaza	85,50	12,70	0,14	0,15	1,44
Comodoro Rivadavia	85,70	12,50	0,50	1,00	0,20
Maya	83,96	11,80	0,32	0,35	3,57

ni: no informado

Tabla I.1. Composición elemental de petróleos (%p/p).

La mayoría de los petróleos no presentan alquenos, ni alquinos en su composición. Los crudos pesados tienden a poseer mayores cantidades de moléculas de hidrocarburos complejos, heteroátomos y contenido metálico en comparación con los crudos más ligeros. En consecuencia, el procesamiento de los crudos pesados requiere mayor esfuerzo.

I.2.2. Clasificación

Si bien existen diferentes formas de clasificar al petróleo crudo, la industria petrolera acostumbra a utilizar el valor del parámetro internacional del American Petroleum Institute, conocido como gravedad API.

Dado que la gravedad API es una función especial de la gravedad específica (GE), es posible obtenerla mediante la determinación de esta última y en base a la siguiente

expresión⁶:

$$\text{Gravedad, (grados)}^\circ \text{API} = \frac{141,5}{\text{GE}} - 131,5 \quad (\text{I.1})$$

en donde GE es el cociente entre la densidad del hidrocarburo a 15,55 °C (60 °F) y la densidad del agua pura a la misma temperatura.

En este tipo de clasificación (Tabla I.2) se establece que a medida que asciende la gravedad API, el petróleo es más liviano y se cotiza a mayor precio.

Tipo de Crudo	° API	Densidad (g cm⁻³)
Liviano	> 31,1	< 0,870
Medio	22,3 – 31,1	0,920 – 0,870
Pesado	10,0 – 22,3	1,000 – 0,920
Extra Pesado	< 10	> 1,000

Tabla I.2. Clasificación de crudos en base a los valores de °API y densidad⁸.

Los dos tipos de crudos tipificados en Argentina son el crudo tipo Escalante (24,1 °API - 0,19 % de S) y el crudo tipo Medanita (34,9 °API - 0,48 % de S)²⁷.

En general, la densidad y contenido de S son los parámetros estándares para definir la calidad de un crudo y asignarle un valor comercial. Los crudos nacionales más representativos, tales como los de Neuquén-Río Negro, Cañadón Seco y Escalante, son dulces (contenido de S < 0,5%), de mediana densidad y base intermedia. Estos crudos se producen en la zona patagónica, abarcando las provincias de Neuquén, Río Negro, Chubut y Santa Cruz. En la provincia de Mendoza se produce crudo parafínico en la zona norte y se explotan también yacimientos de crudos más pesados y agrios (contenido de S entre 1,5 y 3,0 %) en el sur. En el sur de Santa Cruz, Tierra del Fuego, Salta, Jujuy y Formosa se localizan yacimientos de crudos livianos y de muy bajo contenido de S²⁶.

Adicionalmente, cabe mencionar que una de las propiedades que más afecta la producción y la recuperación de un crudo es la viscosidad del mismo. Cuanto más viscoso es el petróleo, más difícil resulta producirlo⁷. Son pocas las propiedades útiles para caracterizar los crudos pesados y extrapesados, por lo cual la viscosidad y el peso molecular se emplean con mayor frecuencia.

I.2.3. Fracciones SARA

Debido a la heterogeneidad en su composición, el análisis químico del petróleo es complejo y consume mucho tiempo y dinero. De las diversas técnicas que han sido desarrolladas para describir la composición química de los petróleos, se encuentran: la cromatografía gaseosa (CG) y el análisis de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA).

La cromatografía gaseosa (CG), permite discriminar hasta 35 átomos de carbono por separado, combinándose el resto en una fracción indicada como C_{35+} ⁸. La fortaleza de este análisis radica en la detección de los componentes livianos del petróleo, no pudiendo diferenciar el alto número de componentes pesados con suficiente grado de detalle.

El análisis SARA fracciona el petróleo, basándose en procedimientos asociados con la solubilidad y adhesión en columnas cromatográficas^{30, 31}. Esta técnica, a diferencia de la CG, permite analizar la muestra de crudo entera, desde los compuestos livianos hasta los pesados, y de este modo permite comparar todos los petróleos en base a un estándar consistente⁸.

Los compuestos saturados, aromáticos y resinas, se conocen colectivamente con el nombre de maltenos y representan la fracción del petróleo soluble en n-alcános^{9, 30, 31}.

Los **saturados**, incluyen a los hidrocarburos alifáticos, llamados también alcanos o parafinas y a los hidrocarburos cíclicos, llamados naftenos o cicloparafinas, sin embargo pueden estar presentes en su composición compuestos aromáticos con largas cadenas laterales^{32, 33}. Conforman la mayor parte de los hidrocarburos del petróleo (entre un 50 y 70 % según su procedencia), se consideran la fracción más ligera del crudo y la saturación consiste principalmente en alcanos de cadena lineal, principalmente de C_{20} a C_{30} .

Los **aromáticos** difieren tanto física como químicamente de las parafinas y naftenos, son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados y suelen estar presentes en las fracciones más pesadas del petróleo en una gran proporción. Los heteroátomos presentes en esta fracción son el S y el N. Los aromáticos más comunes encontrados en el petróleo crudo son simples derivados del benceno, como el tolueno y el xileno. Además también contienen cadenas alquílicas y anillos de cicloalcanos, los que poseen anillos aromáticos adicionales se denominan hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)³⁴. No todos los PAHs son clasificados dentro de la fracción aromática, por ejemplo los PAHs de alto peso molecular como el criseno y el benzoperileno pueden encontrarse en las fracciones de resinas o de asfaltenos, respectivamente³⁵.

Las **resinas**, consideradas estructuralmente similares a los asfaltenos pero de menor

peso molecular, comprenden moléculas polares que a menudo contienen heteroátomos tales como N, O y S^{36, 37}. Esta fracción se define por su solubilidad, como la fracción soluble en alcanos ligeros como el pentano y heptano, pero insoluble en propano líquido. Los ácidos nafténicos se consideran comúnmente como parte de la fracción de resinas³⁷.

Los **asfaltenos** son la fracción más compleja y pesada del petróleo³⁸. Por lo general se definen como la fracción de petróleo crudo que es insoluble en n-alcanos ligeros, como n-pentano, n-hexano o n-heptano, pero soluble en solventes aromáticos como el tolueno y el benceno³⁹. Esta fracción consiste en una mezcla compleja de hidrocarburos, con PAHs sustituidos con cadenas alifáticas, heteroátomos (como O, S y N) y trazas de metales, principalmente Ni y V. El V y el Ni se presentan principalmente como complejos de porfirina y se han relacionado con la desactivación de catalizadores durante la mejora de crudos pesados. Recientes estudios han demostrado la presencia de S en forma de sulfuros y tiofenos en asfaltenos provenientes de algunos crudos argentinos⁴⁰.

La estructura química de los asfaltenos ha sido tema de estudio desde hace muchos años y se ha propuesto la existencia de diferentes estructuras moleculares, dentro de una misma muestra de asfaltenos³⁸. Recientemente, en un estudio de elucidación de la estructura molecular media de asfaltenos argentinos, se ha sugerido el modelo estructural tipo archipiélago para una muestra de asfaltenos proveniente de la cuenca del golfo de San Jorge. La estructura propuesta consiste en dos láminas de PAHs con cadenas laterales de alquilo, con un número promedio de entre 3 a 4 anillos aromáticos fusionados por cada lámina⁴⁰.

El conocimiento del contenido de asfaltenos y resinas en un crudo es un factor importante debido al impacto que tienen en la extracción, transporte y refinación del petróleo crudo. Los estudios sobre la fracción de asfaltenos han aumentado rápidamente debido a la creciente explotación de fuentes de petróleo crudo más pesadas, como se mencionó anteriormente. En general, los asfaltenos pueden alterar la fase de flujo de un reservorio, tapar el pozo, precipitar y eventualmente obstruir las tuberías, y obstaculizar el rendimiento de la refinación. Por otro lado, las resinas juegan un papel importante en el proceso de agregación y floculación de los asfaltenos, interviniendo en la estabilización de los crudos^{5, 37, 41}.

Si bien estas cuatro fracciones SARA se encuentran en todos los crudos, existen diferencias importantes en la proporción relativa de cada una de ellas dentro de cada crudo y a nivel de la naturaleza de las moléculas que las componen. Estas diferencias representan una especie de mapa que sirve de identidad para cada crudo¹⁹. En la Figura 1.1, se presentan algunas de las estructuras que pueden encontrarse en las distintas fracciones

SARA del petróleo crudo³².

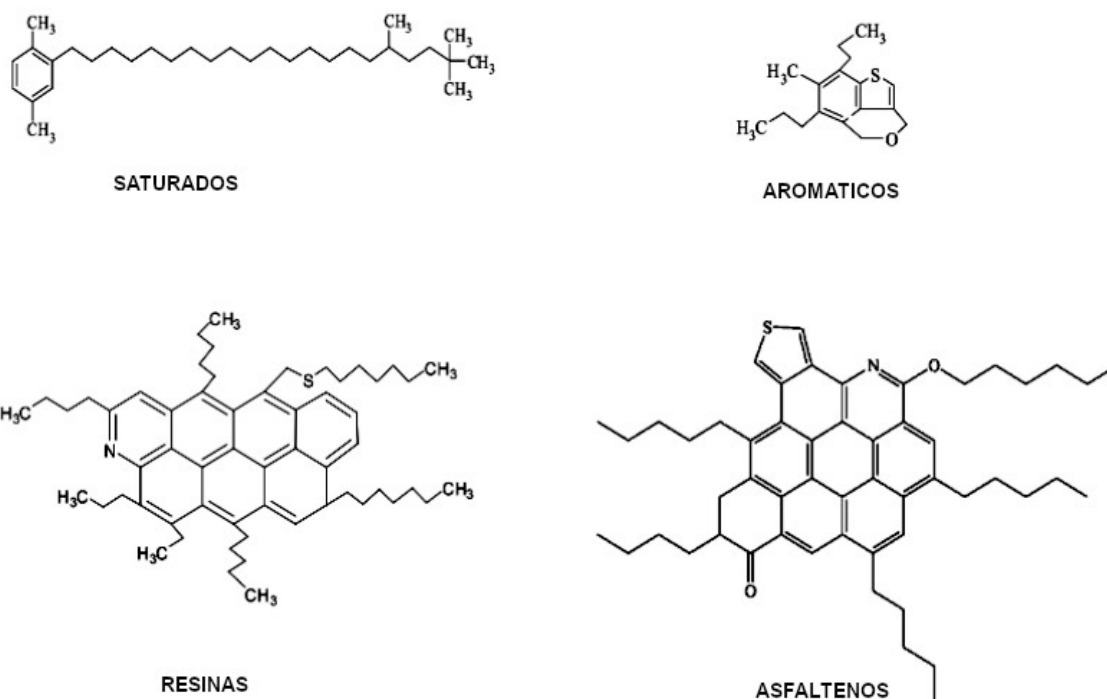


Figura I.1. Ejemplo de estructuras para las fracciones SARA del petróleo crudo³².

I.3. PROCESOS FOTOQUÍMICOS Y FOTOFÍSICOS

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética se produce la excitación desde un estado cuántico de menor energía a otro de mayor energía. Esta interacción, es el primer paso en un evento fotoquímico (o fotofísico) y se denomina absorción. En este estado electrónicamente excitado, la molécula se encuentra en una situación muy desfavorable con respecto de su estado fundamental, por lo que puede perder el exceso de energía mediante un proceso fotofísico, permaneciendo inalterada químicamente o por vía fotoquímica, modificando su estructura química. La ocurrencia de cualquiera de estos dos tipos de procesos, dependerá de la naturaleza de la molécula, de la radiación incidente y de las condiciones experimentales.

I.3.1. PROCESOS FOTOFÍSICOS

Los procesos fotofísicos pueden definirse como las transiciones que convierten estados excitados entre sí o estados excitados con el estado fundamental de una molécula⁴². La desactivación de una molécula excitada puede ocurrir mediante un proceso unimolecular, el cual está relacionado con las propiedades intrínsecas de la molécula o bien mediante un proceso bimolecular, cuando existen perturbaciones externas y colisiones. A su vez, cada una de estas vías de desactivación puede involucrar una combinación de distintas etapas.

I.3.1.1. Procesos de desactivación unimolecular

Los procesos de desactivación unimolecular, implican las transiciones radiativas y no radiativas que puede sufrir una molécula fotoluminiscente típica y se pueden representar a través del diagrama de Jablonski (Figura I.2), que proporciona un esquema de los diferentes procesos de excitación y desactivación⁴³. En este diagrama parcial de niveles de energía, las transiciones radiativas se representan con flechas de línea recta, mientras que las flechas onduladas hacen referencia a las transiciones no radiativas. Los niveles de energía vibracionales asociados a cada estado electrónico se representan con líneas horizontales.

En general, las moléculas orgánicas se encuentran en un estado electrónico fundamental, que habitualmente es un estado singlete (S_0). Cuando la molécula absorbe radiación electromagnética, se promueve un electrón a un orbital de mayor energía. Si no hay cambio en la multiplicidad de espín, el estado electrónicamente excitado alcanzado continúa siendo singlete (S_1). En cambio, si ocurre un cambio en la multiplicidad de espín el estado electrónicamente excitado alcanzado será de tipo triplete (T_1). Por cada estado electrónicamente excitado singlete (S_1 , S_2 , etc) existe un estado electrónicamente excitado triplete (T_1 , T_2 , etc). El estado triplete excitado siempre tiene una menor energía que el estado singlete excitado correspondiente. Cuando se produce un proceso de excitación electrónica siempre existe una preferencia sobre la conservación del espín, por este motivo las bandas de absorción más intensas en un espectro corresponden a transiciones del tipo $S_0 \rightarrow S_1$. En cambio, las transiciones $S_0 \rightarrow T_1$, están prohibidas por espín, es decir, que tienen una baja probabilidad de suceder. Habitualmente, la excitación al primer estado electrónicamente excitado singlete (S_1) es el proceso más favorable. Sin embargo, también algunas moléculas pueden absorber radiación a un segundo estado electrónicamente excitado singlete de mayor energía, $S_0 \rightarrow S_2$.

Como se observa en el diagrama, las transiciones no radiativas pueden ocurrir entre

estados de igual o diferente multiplicidad. A los primeros se los denomina procesos de conversión interna (CI) y a los últimos, cruce intersistemas (CIS). Las transiciones horizontales entre estados, por CI o CIS, dejan a la molécula con un exceso de energía vibro-rotacional. En solución esta energía es rápidamente removida por colisiones con moléculas del solvente, en un proceso denominado relajación vibracional (RV).

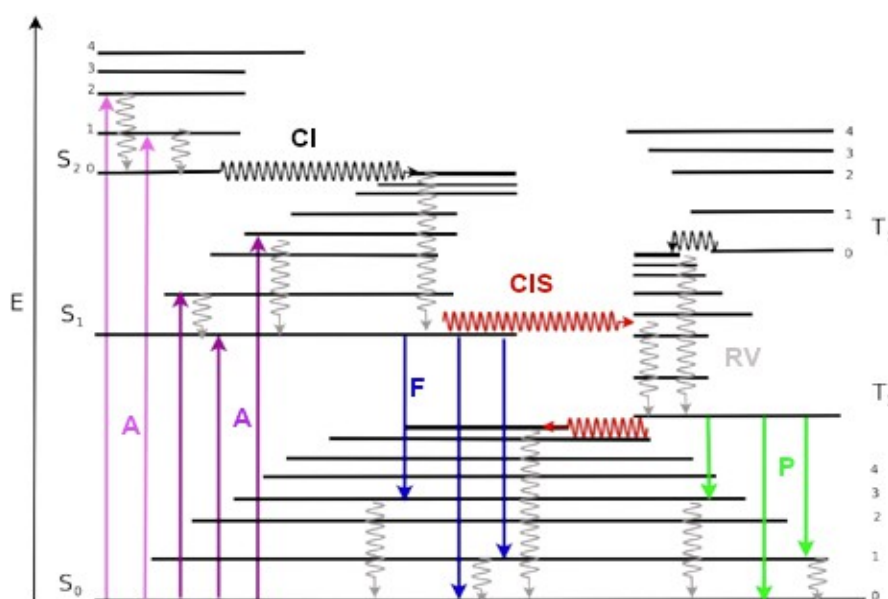


Figura I.2. Diagrama de Jablonski.

Cuando el estado electrónicamente excitado de la molécula es desactivado por emisión de radiación, el proceso se denomina luminiscencia⁴³. Si la transición ocurre desde un estado electrónicamente excitado de igual multiplicidad de espín que el estado final, $S_1 \rightarrow S_0$, la emisión se denomina fluorescencia (F). La misma es una transición fuertemente permitida y muy rápida, comúnmente con tiempos de vida en el orden de los 10^{-7} a 10^{-12} s. Por el contrario, si la transición involucra estados de diferente multiplicidad, es decir, una transición prohibida en términos de la teoría de la mecánica-cuántica, se produce la fosforescencia (P). De este modo, si el estado triplete de menor energía se halla poblado, a menudo por haberse producido un CIS desde el estado electrónicamente excitado S_1 , se puede observar la posterior transición $T_1 \rightarrow S_0$, dando lugar a la fosforescencia. Generalmente, este proceso es de menor intensidad y con tiempos de vida considerablemente más prolongados que la fluorescencia, en el orden de 10^{-4} y 10 s o más⁴⁴.

En los procesos radiativos arriba descritos, la emisión de la radiación sucede desde el

estado electrónicamente excitado de menor energía de la molécula (regla empírica de Kasha) y a longitudes de onda mayores que las longitudes de onda de la radiación absorbida responsable de la excitación (desplazamiento de Stokes). Los espectros de fosforescencia se desplazan aún más que los espectros de fluorescencia, ya que la energía del estado triplete es menor que la del estado singlete excitado correspondiente⁴³.

El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida media del estado excitado y en general dependerá del tipo de molécula, de la naturaleza de los estados electrónicos involucrados y de las propiedades del medio.

I.3.1.1.1. Rendimiento cuántico

En fotoquímica existen dos leyes fundamentales. La primera ley formulada por Grotthuss y Draper, establece que “solo la luz absorbida por una molécula puede producir un cambio fotoquímico en la misma”. Como complemento de esta ley, Stark y Einstein formularon la segunda ley de la fotoquímica o ley de la equivalencia fotoquímica que establece que “cada molécula activada por la luz solo requiere la absorción de un cuanto de energía para que pueda ocurrir el proceso fotoquímico”.

En base a estas dos leyes fundamentales, puede definirse el término de rendimiento cuántico (Φ), para describir cuán eficiente es un proceso en particular:

$$\Phi = \frac{\text{número de moléculas producidas}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (1.2)$$

De esta manera el rendimiento cuántico puede definirse para procesos fotofísicos, como la fluorescencia (Φ_F), fosforescencia (Φ_P), el cruce intersistemas (Φ_{CIS}) o bien para procesos fotoquímicos, como la desaparición de un reactivo o aparición de un producto dado (Φ_R).

I.3.1.1.2. Cinética química

El cambio en la concentración de una especie química en su estado fundamental o en cualquiera de sus estados excitados puede ser analizado experimentalmente en función del tiempo. Este análisis permite conocer el comportamiento del estado fundamental y de los estados electrónicamente excitados.

Una molécula electrónicamente excitada (M^*) puede retornar espontáneamente al estado fundamental emitiendo radiación:



Dado que la probabilidad de que ocurra la emisión espontánea de la radiación absorbida es la misma para todas las moléculas M^* , el decaimiento en el número de especies excitadas, dentro de un incremento diferencial de tiempo, en solución diluída sigue una expresión simple de primer orden:

$$\frac{-d[M^*]}{dt} = k_0 \cdot [M^*] \quad (1.4)$$

y por integración se obtiene:

$$[M^*]_t = [M^*]_0 \cdot e^{-k_0 \cdot t} \quad (1.5)$$

El tiempo de vida radiante está relacionado con la constante de velocidad de primer orden, k_0 por la expresión:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_0} \quad (1.6)$$

El tiempo de vida observado para M^* está determinado por todos los procesos de desactivación de la misma. En la práctica, se pueden analizar separadamente los decaimientos de fluorescencia y de fosforescencia, por lo que se pueden determinar independientemente los tiempos de vida de fluorescencia (τ_F) y de fosforescencia (τ_P). Cuando M^* sufre reacciones y/o transformaciones además de luminiscencia, el tiempo de vida del estado excitado disminuye. El rendimiento cuántico de luminiscencia (Φ_F o Φ_P) es el número de moléculas que emiten luminiscencia dividido por el número de moléculas excitadas originalmente y es afectado por cambios en las condiciones que modifican los procesos de desactivación de M^* .

1.3.1.2. Procesos de desactivación bimolecular

Si bien la desactivación física puede tener lugar a través de dos tipos de procesos, dinámico o estático, en ambos casos se requiere la interacción entre una molécula emisora (M) y un desactivador o *quencher* (Q). La desactivación dinámica es el resultado del choque entre la molécula emisora en su estado excitado y el desactivador, mientras que la

desactivación estática es el resultado de la formación de un complejo entre la especie emisora y el desactivador, ambos en estado fundamental⁴⁵.

La relajación del estado excitado por desactivación dinámica ocurre cuando la molécula en estado excitado transfiere el exceso de energía al desactivador generalmente mediante una colisión. La Ecuación 1.7 representa la desactivación dinámica o por colisiones de una molécula M en su estado excitado (M^*) por una molécula desactivadora en el estado fundamental (Q)^{46, 47}:



La expresión de velocidad de dicho proceso queda representada en la Ecuación 1.8, donde k_q es la constante de velocidad bimolecular de la desactivación física.

$$v = k_q \cdot [Q] \cdot [M^*] \quad (1.8)$$

En este proceso las moléculas no sufren ningún tipo de transformación química y en general la intensidad de radiación disminuye en función de la cantidad de desactivador y de la eficiencia del proceso. Además la presencia del desactivador disminuye el tiempo de vida del estado excitado.

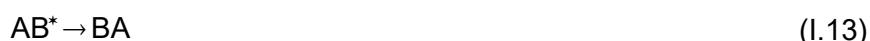
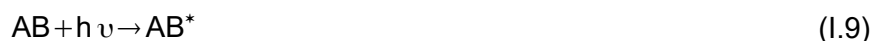
Una gran variedad de moléculas pueden actuar como desactivadores de estados excitados. Uno de los mejores ejemplos de desactivación colisional es el observado por el oxígeno molecular (O_2). Por esta razón, se suelen desoxigenar las soluciones de trabajo de las muestras de interés sobre las que se desean medir los tiempos de vida de estados excitados, los rendimientos cuánticos de producción de estados excitados, etc.

I.3.2. PROCESOS FOTOQUÍMICOS

La selectividad de la absorción de radiación por diferentes cromóforos o moléculas, y la reactividad particular de los estados excitados permiten que ocurran reacciones que de otra manera son difíciles o incluso imposibles de lograr⁴³. Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética, adquiere un estado de mayor energía, lo cual la convierte en una especie mucho más reactiva respecto de la misma molécula en su estado fundamental⁴². Este exceso de energía puede emplearse para promover una reacción química, se habla entonces de una reacción fotoquímica.

Las transformaciones fotoquímicas se producen desde el estado excitado más bajo de una molécula, singlete o triplete, los cuales tienen una vida suficientemente larga.

Entre los procesos fotoquímicos primarios de desactivación (Esquema I.1) que puede sufrir una molécula electrónicamente excitada, se encuentran: disociaciones, formación de radicales, isomerización, reordenamiento, ionización, etc^{43, 48 – 50}.



Esquema I.1. Reacciones fotoquímicas a partir del estado excitado de la molécula AB.

En las reacciones de disociación (Ecuación I.10), la energía de la radiación debe ser suficiente como para producir la ruptura de un enlace, generando la fragmentación de la molécula excitada (AB^*) en A y B^{48} .

Las reacciones o procesos intermoleculares, involucran la reacción directa (Ecuación I.11) entre la molécula excitada (AB^*) y una segunda molécula (E) o bien puede darse un proceso de transferencia de electrones entre ambas generando especies radicalarias (Ecuación I.12)^{49, 50}.

Mediante procesos intramoleculares, que involucran la interacción de una parte de la molécula en estado excitado con otra parte de la misma molécula, pueden ocurrir cambios estructurales en la molécula y/o procesos de isomerización (Ecuación I.13).

Cuando la energía de la radiación produce la separación de un electrón, se produce la ionización de la molécula excitada (Ecuación I.14), la cual posteriormente por reacción con otra molécula puede sufrir una transformación química.

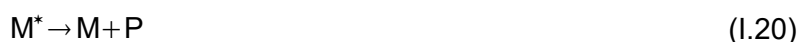
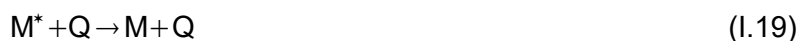
I.3.3. FOTSENSIBILIZACIÓN

La reacción de una molécula que no absorbe directamente la luz, se puede estimular si está presente otra molécula que absorba la luz, dado que esta última puede ser capaz de transferir su energía a la primera durante una colisión. Este proceso se denomina fotosensibilización. Este tipo de interacción es bimolecular, por lo cual es probable que ocurra con donores excitados de tiempos de vida largos. Según el mecanismo, los procesos fotosensibilizados pueden ocurrir a través de transferencia de energía o por transferencia

electrónica.

I.3.3.1. Transferencia de energía

La fotosensibilización por transferencia de energía, es un proceso en el cual una especie electrónicamente excitada, llamada sensibilizador (Sens, dador) se desactiva transfiriendo su exceso de energía a una segunda especie química (aceptor). Como consecuencia, esa energía produce en el aceptor una transición electrónica poblando estados excitados (generalmente los de más baja energía, S_1 o T_1), que luego conduce a algún fenómeno físico o químico. El Esquema I.2 representa la secuencia de reacciones involucradas en este mecanismo.



Esquema I.2. Procesos fotosensibilizados que ocurren por transferencia de energía.

Este mecanismo supone la generación, mediante absorción de radiación, del estado excitado del sensibilizador (Sens^*), de manera que éste durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a una molécula aceptora (M), presente en el medio. Como consecuencia, el sensibilizador regresa a su estado fundamental (Sens) y se genera el estado electrónicamente excitado de la molécula aceptora (M^*). Posteriormente, M^* , puede volver a su estado fundamental desactivándose a través de cualquiera de las vías fotofísicas mencionadas en la sección I.3.1 o bien puede sufrir algunos de los cambios químicos mencionados en la sección I.3.2 dando productos (P).

La eficiencia del proceso de transferencia de energía depende de las configuraciones de espín y de la energía relativa de los estados excitados del dador y del aceptor³⁷. Dado que el tiempo de vida del estado excitado triplete del sensibilizador, $^3\text{Sens}^*$, tiene una vida más larga que su estado excitado singlete correspondiente, $^1\text{Sens}^*$, la mayoría de las sensibilizaciones ocurren a través de un mecanismo de transferencia de energía triplete-

triplete⁴². Un caso importante de transferencia de energía es la excitación fotosensibilizada de la molécula de oxígeno, cuyo estado fundamental es un triplete, para generar oxígeno singlete (¹O₂), especie de oxígeno altamente reactiva (ROS).

I.3.3.2. Transferencia electrónica

La fotosensibilización por transferencia electrónica es el resultado de la oxidación o reducción de una especie química (M) en su estado fundamental por reacción con otra especie electrónicamente excitada (Sens^{*}). En función de los potenciales rédox de las dos especies involucradas en la reacción, la sensibilización podrá ser reductiva u oxidativa, según que el sensibilizador, actúe como donador o aceptor de electrones, respectivamente⁴³. Este proceso (Esquema I.3) puede tener lugar por una transferencia electrónica propiamente dicha, generando el radical anión y el radical catión (Ecuaciones I.21 y I.22), o bien, mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno, generando los radicales neutros (Ecuaciones I.23 y I.24)⁵¹.



Esquema I.3. Procesos fotosensibilizados que ocurren por transferencia electrónica.

A continuación, los radicales formados pueden sufrir diferentes reacciones dependiendo de sus propiedades, de la presencia de otras especies en el medio y de las condiciones experimentales.

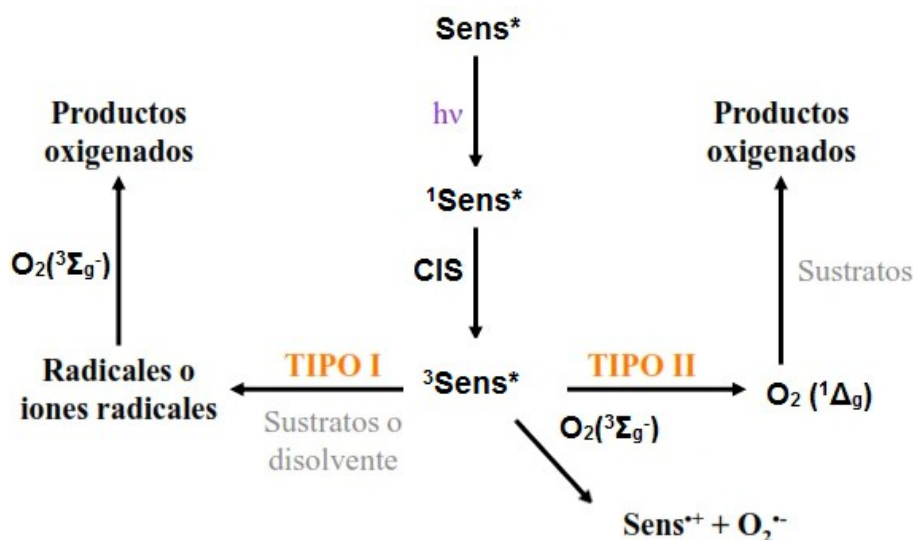
I.4. OXIDACIONES FOTOSENSIBILIZADAS

El O₂ que participa en las oxidaciones se puede encontrar en su estado triplete fundamental (O₂(³Σ_g⁻)) o en un estado excitado singlete (O₂(¹Δ_g)).

Las oxidaciones fotosensibilizadas se dan a través de un conjunto de mecanismos complejos, que involucran diversas reacciones que compiten entre sí. En general, estos mecanismos se suelen clasificar en dos grupos principales (Esquema I.4): (a) oxidación fotosensibilizada vía radicales libres (Tipo I) y (b) oxidación fotosensibilizada vía oxígeno

singlete (Tipo II)⁵².

En la primer etapa del proceso fotosensibilizado, el sensibilizador es excitado por absorción de radiación. De esta manera, se genera su estado excitado singlete, $^1\text{Sens}^*$, que posteriormente por cruce intersistema evoluciona rápidamente hasta su estado excitado triplete, $^3\text{Sens}^*$, más estable y de tiempo de vida más largo.



Esquema I.4. Mecanismos de reacción de Tipo I y Tipo II.

En el mecanismo de tipo I, el sensibilizador ($^3\text{Sens}^*$) reacciona directamente con el sustrato o con el disolvente, mediante transferencia de un electrón o de un H^+ , generando radicales libres o iones radicales³⁰. Simultáneamente los iones radicales generados pueden reaccionar con el oxígeno molecular en su estado fundamental triplete, $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, para generar el anión radical superóxido (O_2^-). Posteriormente el O_2^- puede reaccionar con el sustrato para generar productos oxidados. En adición, los radicales generados pueden reaccionar con el $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ para dar formación a radicales peróxidos (ROO^\cdot), que propagan el mecanismo y originan otros productos⁵³⁻⁵⁵.

El mecanismo de tipo II, involucra la generación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, mediante un proceso de transferencia de energía. El oxígeno molecular en su estado fundamental triplete, $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, interacciona con el estado excitado triplete del sensibilizador, $^3\text{Sens}^*$, dando lugar a la formación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y a la consecuente desactivación del triplete del sensibilizador. A continuación el $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, puede oxidar al sustrato y generar productos oxigenados^{53, 54, 56}. También puede darse una transferencia electrónica desde el estado excitado triplete del

sensibilizador, $^3\text{Sens}^*$, hacia el oxígeno molecular en su estado fundamental triplete, $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, formando el radical catión del sensibilizador ($\text{Sens}^{*\cdot}$) y $\text{O}_2^{\cdot-}$. Posteriormente el $\text{O}_2^{\cdot-}$ puede reaccionar con el sustrato para generar productos oxigenados. En este caso, la oxidación del sustrato tiene lugar mediante la reacción con $\text{O}_2^{\cdot-}$, al igual que en las reacciones del mecanismo tipo I. Sin embargo, el mecanismo permanece dentro de la categoría tipo II debido a que el fotosensibilizador en estado excitado reacciona directamente con el $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, según la clasificación propuesta por Foote⁵².

Dependiendo de las condiciones, una reacción de oxidación fotosensibilizada puede proceder por uno de estos mecanismos o por ambos⁴⁷.

I.5. FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA DEL PETRÓLEO

El espectro solar presenta un rango de emisión en el visible y ultravioleta, con una intensidad suficiente como para promover transiciones en grupos que absorben en esas bandas del espectro. Las moléculas que absorben fácilmente la luz visible, como por ejemplo los compuestos aromáticos presentes en el petróleo, entre ellos los PAHs, se denominan cromóforos. Estudios realizados sobre los espectros UV-Vis de petróleo crudo diluido en tolueno, sugieren la posibilidad de emplear esta técnica para la discriminación entre crudos pesados y livianos, basándose en la relación de la absorción obtenida a 465 nm y 665 nm. Además proponen que a concentraciones de petróleo crudo por debajo de un cierto límite de nivel crítico (equivalente a 30 - 40 mg L⁻¹ de concentración neta de asfaltenos), los espectros se ven afectados apreciablemente por la desagregación de los asfaltenos en solución⁵⁷. Si bien todos los petróleos crudos poseen los mismos cromóforos en concentraciones muy diferentes, se ha observado una mínima variación en la ubicación espectral de la absorción⁵⁸.

La presencia de una amplia variedad de especies aromáticas en la composición del petróleo, que abarcan desde las estructuras más simples de un solo anillo (benceno o tolueno) hasta las estructuras más complejas de alto peso molecular, tales como los asfaltenos, hacen que el mismo sea fluorescente. Varios aspectos del comportamiento de la fluorescencia, tales como la intensidad, la distribución de longitud onda y los tiempos de vida se han correlacionado con factores tales como la composición química del petróleo y su °API²⁹. Además se han reportado medidas del rendimiento cuántico de fluorescencia para soluciones de petróleo crudo puro y diluido en solventes orgánicos, utilizando longitudes de onda de excitación que abarcan desde el UV-Vis hasta el NIR^{47, 59}. En general, se ha observado que la emisión de fluorescencia depende de la compleja interacción entre los

procesos de transferencia de energía y desactivación causados por el alto contenido de fluoróforos y desactivadores presentes dentro de la matriz del petróleo^{13, 59}. Un ejemplo de lo anteriormente expuesto, se muestra en la Figura I.3, donde se representan los espectros de emisión de fluorescencia, para muestras de petróleo crudo con diferentes valores de °API. Pantoja y colaboradores³⁴ concluyen que los petróleos pesados exhiben menor intensidad de fluorescencia que los petróleos livianos, efecto dado por los procesos de desactivación que pueden ocurrir. En adición, se puede observar también el desplazamiento de los espectros de emisión de fluorescencia hacia longitudes de onda mayores (inserto de la Figura I.3), cuando se realiza la transición desde los crudos más livianos hasta los crudos más pesados, efecto dado por los procesos de desactivación o transferencia de energía³⁴.

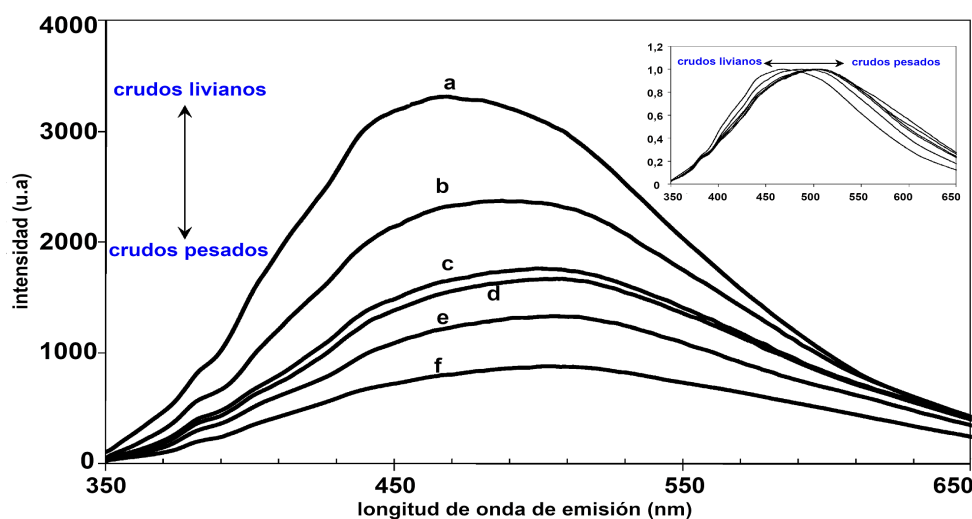


Figura I.3. Espectros de emisión de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 337 \text{ nm}$) de muestras de petróleo con diferentes valores de °API: (a) 33,0, (b) 31,5, (c) 26,6, (d) 26,9, (e) 25,2 y (f) 25,1. Inserto: Espectros de emisión de fluorescencia normalizados para las distintas muestras de petróleo³⁴.

La complejidad en el análisis del petróleo y sus derivados, ha llevado a numerosos investigadores a la aplicación de técnicas multidimensionales, tales como las matrices de excitación-emisión (MEEs)¹⁷, la espectroscopia de emisión de fluorescencia sincrónica (SFS)^{60, 30} y la espectroscopia de fluorescencia total sincrónica (TSFS)⁶¹.

Mediante el uso combinado de las MEEs y PARAFAC, es posible realizar el seguimiento de la degradación fotoquímica de los PAHs presentes en mezclas de composición arbitraria⁶². Esta metodología permite identificar y cuantificar las especies presentes en la mezcla fotodegradada, lo que representa una alternativa interesante a las técnicas

convencionales que normalmente se utilizan para el monitoreo de reacciones de degradación^{20, 62}. La determinación de PAHs mediante esta combinación de técnicas también ha tenido aplicaciones en muestras de derivados de petróleo, tales como el aceite de motores y el asfalto⁶³.

Estudios del efecto de la irradiación en diferentes tipos de petróleo crudo bajo luz solar o artificial, han reportado la disminución en el contenido de la fracción aromática y por otro lado el incremento en el contenido de las fracciones asfálticas y polares⁶⁴. Trabajos que emplean la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), muestran que las señales debidas a radicales libres hallados en diferentes tipos de petróleo disminuyen con el tiempo de irradiación solar, efecto acompañado por una disminución de la intensidad de fluorescencia a longitudes de onda asociadas a la emisión de la fracción asfáltica⁶⁵. Similares resultados han sido reportados por otros autores, quienes atribuyen la disminución de la fluorescencia de los asfaltenos a la formación de compuestos oxigenados no fluorescentes y a la destrucción de estructuras poliaromáticas⁵⁰. La fotodegradación del petróleo es un proceso complejo que depende de la composición química del petróleo y el tipo de radiación empleada, los diversos mecanismos implicados y los productos formados durante la irradiación contribuyen en gran medida a la complejidad del mismo.

La gran variedad de compuestos que constituyen el petróleo, hacen que el mismo tenga propiedades únicas desde el punto de vista fotoquímico. Se ha estudiado la fotooxidación que puede sufrir el petróleo en ambientes naturales, mediante luz solar o artificial, empleando petróleo de distintos orígenes y compuestos modelos, ya sea por procesos directos, es decir cuando cromóforos presentes en el petróleo sufren fotólisis o bien indirectos (sensibilizados)^{54, 66 - 68}.

La mayoría de los petróleos crudos contienen compuestos que pueden funcionar como sensibilizadores del $O_2(^3\Sigma_g^-)$, entre ellos están los PAHs, los constituyentes de la fracción asfáltica y los compuestos resultantes de su oxidación; todos estos poseen una energía triplete superior a la necesaria para excitar el $O_2(^3\Sigma_g^-)$ a $O_2(^1\Delta_g)$ y, por lo tanto son óptimos candidatos⁵³. La generación de $O_2(^1\Delta_g)$ por el petróleo y sus fracciones ha sido reportada por diversos autores^{30, 69}.

Para continuar con la discusión de los procesos mencionados en las secciones I.3, I.4 y I.5, y en base a los antecedentes arriba descritos, a continuación se representan en el Esquema I.5, algunos de los procesos fotofísicos y fotoquímicos que se han postulado que puede sufrir el petróleo^{51 - 56}.

Por ejemplo, cromóforos (S) presentes en el petróleo pueden absorber distintos componentes de la luz solar, generándose estados electrónicamente excitados singlete ($^1S^*$)

y triplete ($^3S^*$) de los mismos (Procesos I.25 y I.27 del Esquema I.5, respectivamente). Como se mencionó anteriormente, el petróleo puede emitir radiación: fluorescencia ($h\nu_F$) a partir de estados $^1S^*$ (Proceso I.26) o fosforescencia ($h\nu_P$) a partir de estados $^3S^*$ (Proceso I.28).



Esquema I.5. Posibles procesos que puede sufrir el petróleo por interacción con la luz.

Por distintos mecanismos, que involucran a $O_2(^3\Sigma_g^-)$, se pueden producir especies de oxígeno altamente reactivas (ROS), tales como el $O_2(^1\Delta_g)$ (Proceso I.29) o radicales, como el anión superóxido ($O_2^{\cdot-}$) (Proceso I.32) que pueden interaccionar con algún otro componente del petróleo como M (Procesos I.30 y I.33, respectivamente) o S. Además, algunos de estos componentes del petróleo pueden formar radicales (R^{\cdot}) por diversos mecanismos, por ejemplo directamente, a través de un iniciador presente en el sistema o a partir del $O_2^{\cdot-}$ (Proceso I.33). Estos radicales a su vez pueden reaccionar con el $O_2(^3\Sigma_g^-)$ formando radicales peróxidos (ROO^{\cdot}) (Proceso I.35), que propagan el mecanismo y originan otros productos (Proceso I.36). También es posible la participación de mecanismos de transferencia de carga, como por ejemplo, por interacción directa de S con M (Procesos I.31 y I.34).

Como consecuencia de este tipo de procesos, el petróleo es susceptible de sufrir transformaciones que a su vez pueden modificar su composición y sus propiedades físicas, lo cual puede afectar a su tratamiento, biodegradación y toxicidad^{65, 67}.

I.6. OBJETIVO

Todos los antecedentes mencionados coinciden en que la interacción del petróleo con la radiación depende del tipo de petróleo, por lo cual es necesario reunir información de base para el petróleo extraído de la cuenca del Golfo San Jorge, dada la falta de información al respecto.

El principal objetivo de esta tesis es caracterizar fotofísica y fotoquímicamente el petróleo crudo y sus fracciones, para muestras provenientes de la cuenca del Golfo San Jorge.

Esta información es esencial para contribuir a la identificación de derrames de petróleo nativo de la cuenca del Golfo San Jorge empleando técnicas como la espectrometría de emisión y de esta manera lograr un mejor entendimiento de la degradación ambiental del petróleo crudo y su atenuación en el ecosistema marino y costero de la Patagonia central.

I.7. BIBLIOGRAFÍA

1. IAPG. Instituto argentino del petróleo y del gas. Suplemento estadístico: producción de petróleo y gas natural por cuenca. (2021). <https://www.iapg.org.ar/suplemento/Febrero2021/ProduccionPorCuenca.html>.
2. Hirschfeldt, M. Reporte Estadístico Oil & Gas. Argentina, 2018. Especial Cuenca del Golfo San Jorge (2019).
3. Gutiérrez, M. I., Mangani, A. L. Fotodegradación de la fracción soluble en agua de mar de petróleo. Análisis de petróleo crudo de la cuenca del Golfo de San Jorge (Argentina). Editorial Académica Española (2012).
4. Commendatore, M. G., Esteves, J. L. An assessment of oil pollution in the coastal zone of Patagonia, Argentina. *Environ. Manage.* **40**, 814-821 (2007).
5. Cerutti, A. A. *La refinación de petróleo*. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, (2007).
6. Speight, J. G. *Handbook of petroleum product analysis*. Wiley Interscience (2002).
7. Nicodem, D. E., Guedes, C. L. B., Correa, R. J. Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a Brazilian intermediate crude oil. *Mar. Chem.* **63**, 93-104 (1998).
8. Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B., Skeates, C., Baker, A., Palmer, D., Pattison, K., Beshry, M., Krawchuk, P., Brown, G., Calvo, R., Cañas Triana, J. A., Hathcock, R., Koerner, K., Hughes, T., Kundu, D., López de Cárdenas, J. West, C. Highlighting heavy oil. *Oilfield Review* **18**, 34-53 (2006).
9. Lijó, J. A., Sotomayor, J. C. Los petróleos pesados en Argentina: Un encuentro entre las altas densidades, viscosidades y las macromoléculas. *G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros. S. R. L.* (2010).
10. Wang, Z., Stout, S. A. *Oil spill environmental forensics. Fingerprinting and source identification*. Elsevier (2007).
11. Hannisdal, A. V., Sjöblom, J. Group-type analysis of heavy crude oils using vibrational spectroscopy in combination with multivariate analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 1349-1357 (2005).
12. Wang, Z., Fingas, M., Page, D. S. Oil spill identification. *J. Chromatogr. A* **843**, 369-411 (1999).
13. Ryder, A. G. Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectroscopy. En: *Reviews in Fluorescence 2005*. Ed: Geddes, C. D., Lakowicz, J. R. 169-198 Springer (2005).
14. Owens, P., Ryder, A. G., Blamey, N. J. F. Frequency domain fluorescence lifetime study of crude petroleum oils. *J. Fluoresc.* **18**, 997-1006 (2008).
15. Gaganis, V., Pasadakis, N. Characterization of oil spills in the environment using parallel factor multiway analysis. *Anal. Chim. Acta* **573-574**, 328-332 (2006).
16. Christensen, J. H., Tomasi, G. Practical aspects of chemometrics for oil spill fingerprinting. *J. Chromatogr. A* **1169**, 1-22 (2007).

17. Ellingsen, G., Fery-Forgues, S. Application de la spectroscopie de fluorescence à l'étude du pétrole: le défi de la complexité. *Oil Gas Sci. Technol.* **53**, 201-206 (1998).
18. Christensen, J. H., Hansen, A. B., Mortensen, J., Andersen, O. Characterization and matching of oil samples using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Anal. Chem.* **77**, 2210-2217 (2005).
19. Abbas, O., Rébufa, C., Dupuy, N., Permanyer, A., Kister, J., Azevedo, D. A. Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils. *Fuel* **85**, 2653-2661 (2006).
20. Mirnaghi, F. S., Soucy, N., Hollebhone, B. P., Brown, C. E. Rapid fingerprinting of spilled petroleum products using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor and principal component analysis, *Chemosphere* **208**, 185-195 (2018).
21. Ríos, S. M., Barquín, M., Nudelman Sbarbati, N. Characterization of oil complex hydrocarbon mixtures by HSQC-NMR spectroscopy and PCA. *J. Phys. Org. Chem.* **27**, 352-357 (2014).
22. Nudelman Sbarbati, N., Ríos, S. M., Katusich, O. Application of some physical organic chemistry models to the study of oil spills residues in Patagonian soils. *J. Phys. Org. Chem.* **21**, 329-337 (2008).
23. Ríos, S. M., Nudelman Sbarbati, N. Natural attenuation of oil spills in Patagonian soils. Characterization by ¹H NMR spectroscopy. *Environ. Technol.* **29**, 23-33 (2008).
24. Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press (2007).
25. Kuppusamy, S., Maddela, N. R., Megharaj, M., Venkateswarlu, K. *Total petroleum hydrocarbons*. Springer (2020).
26. Kaindl, M. Aspectos técnicos, económicos y estratégicos de la exploración y producción de hidrocarburos. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas (2011).
27. Andersen, S. I., Speight, J. G. Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum. *Pet. Sci. Technol.* **19**, 1-34 (2001).
28. Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Tenorio, G., Marroquín, G., García, J. A., Tenorio, E., Torres, A. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy Fuels* **16**, 1121-1127 (2002).
29. Sotomayor, J. C, Lijó, A. Petróleos crudos de venta: perfil químico y trazadores. *G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.* (2012).
30. Nicodem, D. E., Guedes, C. L. B., Conceição, M., Fernandes, Z., Severino, D., Correa, R. J., Coutinho, M. C., Silva, J. Photochemistry of petroleum. *Prog. React. Kinet. Mech.* **26**, 219-238 (2001).
31. ASTM. D 2007-03. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method (2008).

32. Akmaz, S., Iscan, O., Gurkaynak, M. A., Yasar, M. The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of Batiraman crude oil. *Pet. Sci. Technol.* **29**, 160-171 (2011).
33. Dutta, T. K., Harayama, S. Analysis of long-side-chain alkylaromatics in crude oil for evaluation of their fate in the environment. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 102-107 (2001).
34. Pantoja, P. A., López-Gejo, J., Le Roux, G. A. C., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O. Prediction of crude oil properties and chemical composition by means of steady-state and time-resolved fluorescence. *Energy Fuels* **25**, 3598-3604 (2011).
35. Owens, P. Time-resolved fluorescence spectroscopy of crude petroleum oils. PhD. thesis, National University of Ireland (2010).
36. Riveros, L., Jaimes, B., Ranaudo, M. A., Castillo, J., Chirinos, J. Determination of asphaltene and resin content in Venezuelan crude oils by using fluorescence spectroscopy and partial least squares regression. *Energy Fuels* **20**, 227-230 (2006).
37. Demirbas, A., Taylan, O. Removing of resins from crude oils. *Pet. Sci. Technol.* **34**, 771-777 (2016).
38. Ralston, C. Y., Mitra-Kirtley, S., Mullins, O. C. Small population of one to three fused-aromatic ring moieties in asphaltenes. *Energy Fuels* **10**, 623-630 (1996).
39. Groenzin, H., Mullins, O. C. Asphaltene molecular size and structure. *J. Phys. Chem. A.* **103**, 11237-11245 (1999).
40. Bava, Y. B., Gerónes, M., Buceta, D., de la Iglesia Rodríguez, D., López-Quintela, M. A., Erben, M. F. Elucidation of the average molecular structure of argentinian asphaltenes. *Energy Fuels* **33**, 2950-2960 (2019).
41. Khadim, M. A., Sarbar, M. A. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. *J. Pet. Sci. Eng.* **23**, 213-221 (1999).
42. Turro, Nicholas J. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books (1991).
43. Braun, A. M., Maurette, M. T., Oliveros, E. *Photochemical Technology*. John Wiley & Sons (1991).
44. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning (2008).
45. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer (2006).
46. Wang, X., Mullins, O. C. Fluorescence lifetime studies of crude oils. *Appl. Spectrosc.* **48**, 977-984 (1994).
47. Downare, T. D., Mullins, O. C. Visible and near-infrared fluorescence of crude oils. *Appl. Spectrosc.* **49**, 754-764 (1995).

48. Wayne, C. E., Wayne, R. P. *Photochemistry*. Oxford University Press (1996).
49. Zaikin, Y. A. On the nature of radiation-excited unstable states of hydrocarbon molecules in heavy oil and bitumen. *Radiat. Phys. Chem.* **84**, 2-5 (2013).
50. Pesarini, P. F., de Souza, R. G. S., Corrêa, R. J., Nicodem, D. E., de Lucas, N. C. Asphaltene concentration and compositional alterations upon solar irradiation of petroleum. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **214**, 48-53 (2010).
51. D'Auria, M., Emanuele, L., Racioppi, R., Velluzzi, V. Photochemical degradation of crude oil: Comparison between direct irradiation, photocatalysis, and photocatalysis on zeolite. *J. Hazard. Mater.* **164**, 32-38 (2009).
52. Foote, C. S. *Photochem. Photobiol.* **54**, 659 (1991).
53. Sydnes, L. K. Oil, water, ice and light. *Polar Res.* **10**, 609-618 (1991).
54. Larson, R. A., Hunt, L. L. Photooxidation of a refined petroleum oil: Inhibition by β -carotene and role of singlet oxygen. *Photochem. Photobiol.* **28**, 553-555 (1978).
55. Shankar, R., Shim, W. J., An, J. G., Yim, U. H. A practical review on photooxidation of crude oil: Laboratory lamp setup and factors affecting it. *Water Res.* **68**, 304-315 (2015).
56. Payne, J. R., Phillips, C. R. Photochemistry of petroleum in water. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 569-579 (1985)
57. Evdokimov, I. N., Losev, A. P. Potential of UV-Visible absorption spectroscopy for characterizing crude petroleum oils. *Oil Gas Bus.* 1-21 (2007).
58. Goncalves, S., Castillo, J., Fernández, A., Hung, J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions. *Fuel* **83**, 1823-1828 (2004).
59. Ralston, C., Wu, X., Mullins, O. C. Quantum yields of crude oils. *Appl. Spectrosc.* **50**, (1996).
60. John, P., Soutar, I. Identification of crude oils by synchronous excitation spectrofluorimetry. *Anal. Chem.* **48**, 520-524 (1976).
61. Patra, D., Mishra, A. K. Total synchronous fluorescence scan spectra of petroleum products. *Anal. Bioanal. Chem.* **373**, 304-309 (2002).
62. Bosco, M. V, Callao, M. P., Larrechi, M. S. Simultaneous analysis of the photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Anal. Chim. Acta* **576**, 184-191 (2006).
63. Nahorniak, M. L., Booksh, K. S. Excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy in conjunction with multiway analysis for PAH detection in complex matrices. *Analyst*

- 131, 1308-1315 (2006).
64. Daling, P. S., Brandvik, P. J. Characterization of crude oils for environmental purposes. *Oil Chem. Pollut.* **7**, 199-224 (1990).
65. Guedes, C. L. B. B., Di Mauro, E., De Campos, A., Mazzochin, L. F., Bragagnolo, G. M., De Melo, F. A., Piccinato, M. T. EPR and fluorescence spectroscopy in the photodegradation study of arabian and colombian crude oils. *Int. J. Photoenergy* **2006**, 1-6 (2006).
66. Gutiérrez, M. I., Luiz, M., García, N. A. Modelling the photochemical fate of organic compounds in seawater: A study on singlet molecular oxygen-mediated reactions. *Mar. Pollut. Bull.* **30**, 555-557 (1995).
67. Linchtenthaler, R. G., Haag, W. R., Mill, T. Photooxidation of probe compounds sensitized by crude oils in toluene and as an oil film on water. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 39-45 (1989).
68. Nicodem, D. E., Fernandes, M. C. Z., Guedes, C. L. B., Correa, R. J. Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochemistry* **39**, 121-138 (1997).
69. Corrêa, R. J., Severino, D., da Silva Souza, R., de Santana, E. F., Mauro, L. L., Alvarenga, S. D. S., Nicodem, D. E. The generation of singlet oxygen by petroleum and its fractions. *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* **236**, 9-13 (2012).

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.1. MATERIALES

II.1.1 Crudo y condiciones de almacenamiento

Para el desarrollo del trabajo de tesis se empleó una muestra de petróleo crudo proveniente del pozo B-483 de Cañadón Perdido, situado en la cuenca del Golfo San Jorge en la provincia del Chubut.

Por otro lado, con el propósito de realizar estudios comparativos, en algunos casos se emplearon además, una muestra de petróleo crudo lista para ser embarcada que corresponde a una mezcla de crudos proveniente de distintos yacimientos de la cuenca del Golfo San Jorge (suministrada por la empresa Epsilon S.R.L), y una muestra de petróleo crudo tipo *Medanito* proveniente de la cuenca Neuquina (suministrada por el laboratorio Lai S.R.L).

Las muestras se almacenaron a 4 °C en heladera, dado que se ha observado que a esta temperatura es posible minimizar la degradación biológica, y preservar el petróleo por un período de 3 a 5 años. El almacenamiento a temperaturas menores de -10 °C puede provocar la cristalización irreversible de parafinas¹.

II.1.2. Solventes

Se emplearon los siguientes solventes: n-hexano (C_6H_{14}) (PE: 69 °C, densidad: 0,66 g mL⁻¹), n-pentano (C_5H_{12}) (PE: 36 °C, densidad: 0,627 g mL⁻¹), tolueno ($C_6H_5CH_3$) (PE: 111 °C, densidad: 0,87 g mL⁻¹), metanol (CH_3OH), (PE: 65 °C, densidad: 0,79 g mL⁻¹), cloroformo ($CHCl_3$) (PE: 61,26 °C, densidad: 1,492 g mL⁻¹), diclorometano (CH_2Cl_2) (PE: 39,8 °C, densidad: 1,33 g mL⁻¹), provistos por Merck o por Sintorgan aptos para HPLC o de grado espectrofotométrico.

II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.2.1. CARACTERIZACIÓN Y FRACCIONAMIENTO

II.2.1.1. Petróleo

Densidad y gravedad API

La densidad y gravedad específica del petróleo crudo son dos propiedades que han encontrado un amplio uso en la industria para la evaluación preliminar del carácter y la calidad del petróleo crudo². Como se mencionó anteriormente, la gravedad API es una función especial de la densidad relativa (gravedad específica), por lo que es posible obtenerla mediante la determinación de esta última y en función de la expresión matemática (Ecuación I.1) mencionada en el Capítulo I (Sección I.2.2).

La determinación de la gravedad específica para cada muestra de petróleo crudo, se realizó empleando un picnómetro, ya que se trata de un método confiable, preciso y que requiere muestras relativamente pequeñas^{2, 3}. Para ello se utilizó un picnómetro BLS de vidrio borosilicato de 10 mL de capacidad, una balanza electrónica Sartorius modelo AP x 200 con una exactitud de $\pm 0,0001$ g y un termómetro (-5 °C a 105 °C). Los ensayos se realizaron por triplicado y en cada caso se registró el peso del picnómetro con agua destilada y el peso del picnómetro con la muestra, a una temperatura de 24 °C. Los valores de gravedad específica obtenidos a 24 °C, fueron corregidos a 60 °F, para reportar el valor de gravedad API real de la muestra, ya que a esta temperatura se supone que no existe dilatación o contracción del fluido^{4, 5}.

Viscosidad

La viscosidad es una propiedad dinámica del petróleo y en el caso de los petróleos pesados y extrapesados es una de las propiedades que se emplea con mayor frecuencia para caracterizarlos⁶.

Se utilizó un viscosímetro Brookfield tipo LV, para obtener las medidas de viscosidad a 25 °C. Este equipo determina la viscosidad de los fluidos midiendo la fuerza necesaria para hacer girar un elemento inmerso (husillo) en el fluido de prueba. El husillo gira por la acción de un motor síncrono a través de un resorte calibrado. La deformación del resorte se observa en un indicador analógico, siendo la deformación proporcional a la viscosidad del

fluido.

Los ensayos se realizaron por triplicado y en cada caso se registró la viscosidad del crudo, expresada en centipoises (cP).

Fraccionamiento

Si bien las fracciones de petróleo se suelen obtener por destilación, con el objeto de simplificar el análisis del petróleo y sus fracciones, se empleó un método de extracción con solvente y cromatografía en columna, teniendo en cuenta los procedimientos recomendados para petróleo en las normas ASTM D 2007⁷.

Para obtener las distintas fracciones SARA de la muestra de petróleo se utilizó el método de la Figura II.1, y los solventes descriptos en la Sección II.1.2 de este Capítulo.

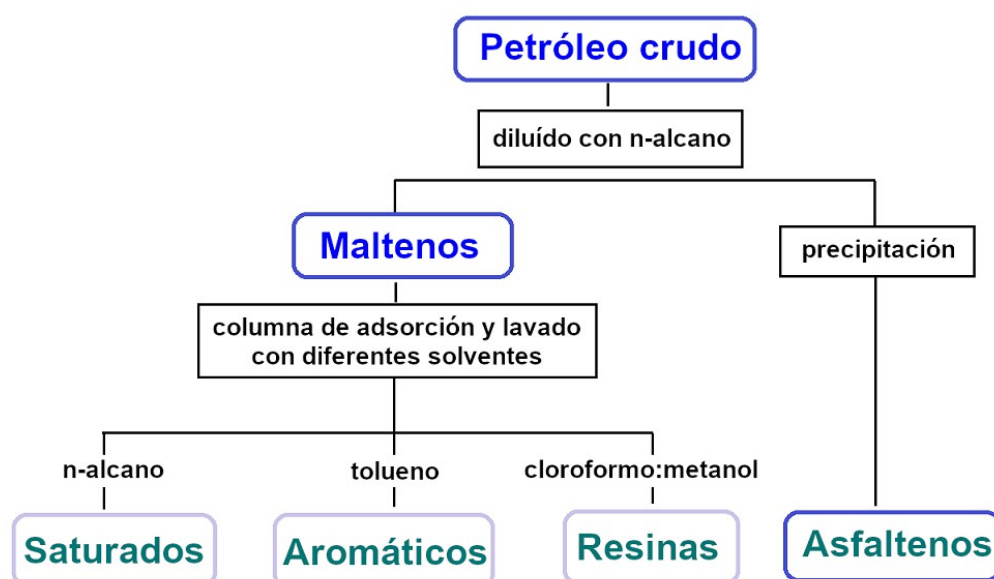


Figura II.1. Diagrama simplificado de la separación del petróleo crudo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA).

Con previa agitación de la muestra de petróleo, se realizó la separación de los maltenos a través de la precipitación de los asfaltenos con n-pentano. Para ello se mezclaron $10,00 \pm 0,50$ g de petróleo con 100 mL de n-pentano, la solución resultante se agitó durante 1 h con calentamiento intermitente en baño maría y posteriormente se dejó reposar durante 24 h a temperatura ambiente. Los asfaltenos precipitados se recogieron por filtración, utilizando papel de filtro para análisis cuantitativo, marca S&S 589/3, el filtrado se etiquetó como

maltenos y se almacenó en heladera a 4 °C. El precipitado se lavó con tres porciones de n-pentano de alrededor de 50 mL cada una, hasta que el solvente de lavado fue incoloro. Finalmente, la muestra filtrada se secó a temperatura ambiente y se pesó para determinar el contenido de asfaltenos.

Posteriormente, se evaporó el solvente de los maltenos a 39 °C, utilizando un evaporador rotatorio Yamato Scientific CO LTD, modelo BM510. A continuación se introdujeron $0,50 \pm 0,01$ g de los maltenos en una columna cromatográfica preparada con alúmina (activada a 538 °C en mufla por 16 h) y silicagel (aproximadamente 9 g), ambas suspendidas en n-pentano⁷⁻⁹. Se empleó como columna cromatográfica una bureta de vidrio marca Ivilab de 25 mL de capacidad y de 1 cm de diámetro interno por 60 cm de largo, provista de robinete de teflón y de un tope de algodón en la parte inferior interna.

Las fracciones se eluyeron sucesivamente con 50 mL de n-pentano, 50 mL de tolueno y 50 mL de cloroformo:metanol (1:1), en ese orden. Cada solvente pasó a través de la bureta por gravedad hasta que no se observó color en el efluente de la misma, con una velocidad de eluido de aproximadamente $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Las fracciones eluidas con cada solvente se etiquetaron como: saturados, aromáticos y resinas, respectivamente¹⁰. Posteriormente, el solvente de cada fracción se evaporó a 39 °C en el evaporador rotatorio anteriormente mencionado y el contenido de cada fracción se determinó mediante medición gravimétrica. Los ensayos se realizaron por duplicado y las últimas tres fracciones obtenidas por esta metodología se conservaron en heladera a 4 °C contenidas en frascos color caramelo.

II.2.1.2. Asfaltenos

Microscopía electrónica

El principio de esta técnica se basa en utilizar un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, permitiendo observar la morfología de una muestra¹¹. El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscope) posee un dispositivo (filamento de tungsteno) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y mediante un sistema de detección se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma, para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra¹¹, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Para la caracterización morfológica de los asfaltenos, las imágenes SEM de los mismos se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510, en el

modo de bajo vacío con un voltaje acelerador de electrones de 9 kV.

Difracción de rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X permite caracterizar la estructura periódica o red cristalina de las muestras, generando un difractograma único en cada caso. Es una técnica no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro y nos indica el tipo de material que estudiamos.

Cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir dispersión¹¹. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. Por lo tanto, cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada (Figura II.2), la ley de Bragg establece que para que las ondas reflejadas estén en fase y consiguientemente originen una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido por las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente.

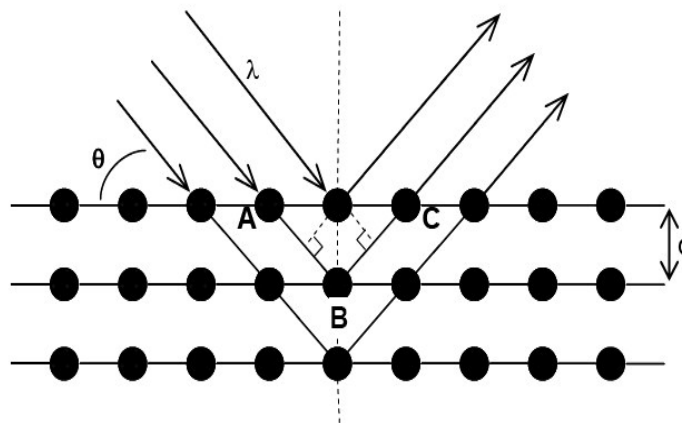


Figura II.2. Difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal.

La siguiente expresión matemática, determina la ecuación de Bragg, donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre un conjunto de planos adyacentes de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidente y los planos de dispersión:

$$AB + BC = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como huella de identidad del sólido ordenado.

Los difractogramas fueron obtenidos con un difractómetro marca Philips, modelo P. W. 1720, con radiación proveniente de una fuente de Cu K α con una longitud de onda $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, operando a 40 KV y 30 mA. Los escaneos se realizaron en el intervalo 2θ de 2° a 75° . Para la obtención de los difractogramas la muestra de asfaltenos se molió previamente hasta obtener un polvo fino homogéneo.

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja se basa en que las bandas de absorción observadas en un espectro infrarrojo de un compuesto corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces atómicos de los grupos funcionales de la molécula. Esta técnica permite identificar especies químicas a través de la frecuencia o número de ondas a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro infrarrojo¹¹.

El equipo produce un haz de radiación IR que incide sobre la materia, produciéndose diferentes modos de vibración de la molécula, creándose un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de estiramiento y de flexión. Las vibraciones de estiramiento involucran un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos y las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces¹¹.

El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de radiación con energía correspondiente a la región del infrarrojo con un intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, que es el rango en el cual se realizó este estudio. Si bien la región que engloba al IR es más amplia, se seleccionó este rango en el cual los grupos funcionales de los asfaltenos ofrecen una señal clara y definida^{12, 13}. La región del espectro que se extiende desde 1200 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} , marca la identidad de los compuestos que producen los espectros, lo cual tiene fines de caracterización y se denomina huella dactilar¹¹.

El equipo utilizado para obtener los espectros fue un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet Avatar 360 FT-IR. Los interferogramas de Reflectancia Total Atenuada por Transformada de Fourier (ATR-FTIR) fueron adquiridos utilizando el accesorio multibounce con cristal de ZnSe. La muestra fue preparada mediante dispersión homogénea de asfaltenos con KBr y posterior compresión empleando una prensa para formar una pastilla delgada de KBr. Este haluro es transparente a la radiación infrarroja, transmite hasta una frecuencia de 400 cm^{-1} y

produce espectros excelentes¹¹. Los espectros obtenidos se procesaron empleando el programa Omnic Version 8.0.

II.2.2. TÉCNICAS FOTOFÍSICAS

Las propiedades fotofísicas del petróleo crudo y sus fracciones fueron analizadas empleando diferentes técnicas: i) espectroscopia de absorción UV-Vis, ii) espectroscopia de emisión estacionaria y resuelta en el tiempo, iii) espectroscopia de absorción triplete-triplete por láser flash fotólisis y iv) resonancia paramagnética electrónica.

II.2.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VIS

En la espectroscopia de absorción UV-Vis se mide la cantidad de radiación electromagnética absorbida por parte de una muestra. La absorción de la radiación varía con la longitud de onda de la radiación dependiendo de la composición química de la muestra y es directamente proporcional a su concentración.

Cuando un fotón y una molécula se encuentran cercanos se produce la interacción entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el campo eléctrico asociado a la radiación. Esta perturbación puede conducir a un proceso en el cual el fotón transfiere su energía a la molécula dejando de existir y produce una variación en la estructura electrónica de la molécula. El espectro de absorción contiene información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en la molécula estudiada.

En este trabajo de tesis, se utilizó un espectrofotómetro de absorción UV-Vis Agilent 8453 E. Este equipo básicamente se compone de una lámpara de deuterio y una de tungsteno como fuentes de excitación y un detector de fotodiodos, que permiten realizar barridos espectrales entre 190 y 1100 nm con una resolución espectral de 1 nm. El concepto de los instrumentos multicanal es atractivo por la velocidad potencial a la cual se pueden obtener los espectros, así como por la posibilidad de utilizarlos en las determinaciones de sistemas multicomponentes¹¹. Al poseer una configuración de haz simple, se midió el blanco antes de la muestra, realizándose las lecturas seguidas entre sí para trabajar con mayor precisión¹⁴. El equipo posee los programas adecuados para registrar y almacenar los espectros.

Se emplearon celdas de cuarzo de 50 mm de paso óptico, tipo QS 18, marca N.J USA, provista con dos tapones de teflón o una celda de 10 mm de camino óptico provista con un tapón de teflón. Los solventes utilizados descritos en la Subsección II.1.2, se adecuaron a la composición química de cada muestra.

Las medidas de absorción se utilizaron para obtener información sobre la estructura electrónica y las transiciones que tienen lugar en las soluciones diluídas del petróleo y sus fracciones. Además el análisis de los espectros de absorción nos permitió estimar concentraciones y fijar la absorbancia de las soluciones a determinada longitud de onda. Todos los espectros de absorción fueron medidos por triplicado, con una variabilidad de los valores de absorción menor de 0,05 %.

II.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

II.2.2.2.1. Fluorescencia en estado estacionario

Para las medidas de fluorescencia estacionaria se utilizó un espectrofluorómetro Jasco FP-6200, que posee una lámpara de xenón (Xe) de 150 W (cuya estabilidad es controlada mediante un fotodiodo de silicio de referencia¹⁵) y un tubo fotomultiplicador como detector. Se empleó la geometría convencional de 90°¹⁶. El espectrofluorómetro consta de monocromadores de excitación y de emisión holográficos, que se hallan optimizados para una sensibilidad máxima en la región UV. El ancho de banda espectral utilizado fue de 5 nm en ambos monocromadores. El rango de longitud de onda operacional del equipo es de 220 nm a 750 nm¹⁵.

Todas las soluciones fueron preparadas en el momento y con una absorbancia entre 0,03 y 0,05 en la longitud de onda de excitación. Los solventes utilizados descriptos en la Sección II.1.2 y la longitud de onda de excitación, se adecuaron a la composición química de cada muestra.

Para todas las medidas de fluorescencia, se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico con tapón de teflón, de caras paralelas. Todas las medidas se registraron a temperatura ambiente (23 ± 2 °C).

Espectros de emisión

La emisión se observa cuando una molécula excitada pierde el exceso de energía en forma radiativa (Capítulo I). Un espectro de emisión es un registro de la intensidad de la emisión como función de la longitud de onda y depende de la estructura química de la molécula y del solvente en que la misma está disuelta¹⁷. Los espectros de emisión, al igual que los espectros de absorción, dan información relacionada con los niveles de energía de los orbitales de las moléculas, y permiten, por ejemplo, estimar la diferencia de energía entre

los estados electrónicos involucrados en una transición. Como se explicó en la Sección I.3.1.1 del Capítulo I, hay dos formas de emitir radiación desde un estado excitado, fluorescencia y fosforescencia. La primera corresponde a transiciones sin cambio de multiplicidad de espín, mientras que la segunda a transiciones entre estados de distinta multiplicidad¹⁷.

Para obtener el espectro de emisión de una muestra en el equipo descrito anteriormente, se mantiene el monocromador de excitación a una longitud de onda fija (λ_{exc}) y se mueve la red de difracción del monocromador de emisión para que el detector pueda registrar la radiación emitida en función de λ_{emi} .

La longitud de onda de excitación, el rango de emisión y el solvente de trabajo para la obtención de los espectros de emisión, se seleccionaron según la muestra de interés. En la Tabla II.1 se detallan los parámetros utilizados, en cada caso.

En todos los casos, se registraron los espectros de emisión de cada muestra por quintuplicado, los cuales fueron promediados con el programa Spectra Manager Version 1.53M que provee el equipo. También se obtuvieron los espectros de emisión de cada solvente utilizado para preparar las soluciones, procediendo de forma similar, a efectos de obtener un blanco que se restó a los espectros de las muestras.

Espectros de excitación

El espectro de excitación se obtiene midiendo la intensidad de la emisión a una longitud de onda fija mientras se varía la longitud de onda de excitación¹⁸. Como la primera etapa en la generación de la emisión fluorescente es la absorción de radiación para crear los estados excitados, el espectro de excitación es en esencia idéntico a un espectro de absorción obtenido en las mismas condiciones¹¹.

Una ventaja de la espectroscopia de excitación sobre la absorción es la mayor sensibilidad de la técnica de fluorescencia que permite observar el espectro de excitación a concentraciones más bajas que en absorción y sobre todo, la gran utilidad de un espectro de excitación radica en que nos informa de cuál es la especie que está produciendo esa emisión.

El equipo empleado en la determinación de los espectros de excitación de las muestras en solución, fue el mismo que el utilizado para obtener los espectros de emisión. La presencia de los dos monocromadores permite el registro de los dos diferentes tipos de espectros. Para obtener el espectro de excitación debe mantenerse el monocromador de emisión a una longitud de onda fija a la cual emite la muestra (λ_{emi}), que generalmente

coincide, o está muy próxima, con el máximo de emisión. El movimiento del monocromador de excitación permite seleccionar la longitud de onda de la radiación absorbida por la muestra. Así puede medirse la intensidad de emisión a una λ_{emi} dada como función de la λ_{exc} .

En este trabajo de tesis, la longitud de onda de emisión (λ_{emi}), el rango de excitación y el solvente de trabajo se seleccionaron según la muestra de interés y se describen en la Tabla II.1.

En todos los casos, se registraron los espectros de excitación de cada muestra por triplicado, los cuales fueron promediados con el programa que provee el equipo. También se obtuvieron los espectros de excitación de cada solvente utilizado para preparar las soluciones, procediendo de forma similar, a efectos de obtener un blanco que se restó a los espectros de las muestras.

muestra	solvente	λ_{exc} (nm)	emisión (nm)	λ_{emi} (nm)	excitación (nm)
petróleo	tolueno	290	300-570	400	290-500
maltenos	n-hexano	290	300-570	400	320-400
saturados	n-pentano	290	330-570	342	300-400
aromáticos	tolueno	290	300-570	400	320-400
resinas	cloroformo	300	310-595	430	240-400
asfaltenos	tolueno	340	350-650	480	320-460

Tabla II.1. Condiciones de trabajo para la obtención de los espectros de emisión y excitación del petróleo y sus fracciones.

Espectros sincrónicos

Una tercera posibilidad, es la fluorescencia sincrónica que explora los monocromadores de excitación y de emisión de manera simultánea. Si bien existen tres tipos de espectroscopia de fluorescencia sincrónica, en este trabajo de tesis se aplicó la técnica conocida como espectroscopia de fluorescencia sincrónica de longitud de onda constante, donde el ritmo de variación es constante para ambos monocromadores y por lo tanto es constante el intervalo de longitudes de onda, $\Delta\lambda$, que es tomado entre λ_{emi} y λ_{exc} ¹⁹. Es una técnica muy simple y es la más frecuentemente usada para todos los modos sincrónicos, y en general se denomina espectro de fluorescencia sincrónica (EFS) a un espectro obtenido por esta técnica. Constituye también una herramienta para el análisis simultáneo de muestras multicomponentes sin tratamiento previo de las mismas debido a que es una

técnica selectiva, sensible y rápida^{20, 21}.

Los espectros sincrónicos, con una diferencia de longitud de onda ($\Delta\lambda$) de 10, 20, 30 , 40 y 50 nm, se registraron a una velocidad de 250 nm min⁻¹, utilizando el equipo descrito en la Sección II.2.2.2.1 de este Capítulo. En la Tabla II.1 se detalla el rango espectral y los solventes utilizados para el acondicionamiento de cada muestra.

En todos los casos, se registraron los espectros sincrónicos de cada muestra, cada uno por quintuplicado, los cuales fueron promediados con el programa que provee el equipo. También se obtuvieron los espectros sincrónicos de cada solvente utilizado para preparar las soluciones, procediendo de forma similar, a efectos de obtener un blanco que se restó a los espectros de las muestras.

Matrices de excitación-emisión

Otro tipo de espectro de fluorescencia es el espectro de fluorescencia total, una representación tridimensional o una gráfica con curvas de nivel. En forma simultánea, ambas gráficas muestran la señal de fluorescencia como una función de las longitudes de onda de excitación y de emisión. Con frecuencia, dicha información recibe el nombre de matriz de excitación-emisión (MEE)^{11, 22}.

Los parámetros para obtener las matrices de excitación-emisión, utilizando el espectrofluorómetro mencionado en II.2.2.2.1, fueron: longitud de onda de emisión de 300 a 570 nm (petróleo, maltenos, saturados, aromáticos y resinas) y de 350 a 650 nm (asfaltenos) con un incremento de 1 nm, longitud de onda de excitación desde 280 a 500 nm con un incremento de 5 nm y un $\Delta\lambda$ de 10 nm, a una velocidad de 8000 nm min⁻¹. En este caso las soluciones que se utilizaron fueron preparadas con una absorbancia de 0,500 - 0,515. En la Tabla II.1 se detallan los solventes utilizados para el acondicionamiento de cada muestra. Se escribió una rutina empleando el programa Matlab versión 7.10.0 (R2010a) para eliminar las señales correspondientes a la dispersión Rayleigh y Raman de las matrices de excitación-emisión.

Rendimiento cuántico de fluorescencia

El rendimiento cuántico da cuenta de la eficiencia de un proceso en términos de la cantidad de energía lumínica absorbida (Capítulo I, Sección I.3.1.1.1). Se puede expresar el rendimiento cuántico de un proceso fotofísico, como la fluorescencia (Φ_F), en términos del número de moléculas fluorescentes respecto de los fotones de luz absorbidos¹⁷:

$$\Phi_F = \frac{N_{emi}}{N_{fot}} \quad (II.2)$$

Donde N_{emi} representa al número de moléculas emisoras por unidad de tiempo y por unidad de volumen y N_{fot} indica el número de cuantos absorbidos por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Como el número de fotones absorbidos es proporcional a la intensidad de la radiación absorbida (I_A) y el número de fotones emitidos por fluorescencia es proporcional a la intensidad de radiación fluorescente (I_F), se puede escribir la Ecuación II.3:

$$\Phi_F = \frac{I_F}{I_A} \quad (II.3)$$

El rendimiento cuántico de fluorescencia, Φ_F , de especies moleculares (d) puede ser determinado experimentalmente por comparación de la intensidad de fluorescencia, I_F , medida como el área debajo del espectro de fluorescencia corregido (I_d) y la intensidad de fluorescencia, medida de la misma forma, de una solución de una referencia de rendimiento cuántico conocido (I_r). Como la cantidad de fotones absorbidos por la muestra y la referencia puede ser distinta, debe realizarse una corrección teniendo en cuenta las absorbancias de ambas sustancias a la longitud de onda de excitación (A_d y A_r , respectivamente). Utilizando el mismo equipo, en idénticas condiciones (longitud de onda de excitación, celda, abertura de las rendijas, temperatura, etc.), el rendimiento cuántico de fluorescencia se determina mediante la siguiente ecuación²³:

$$\Phi_{Fd} = \left[\frac{(A_r \cdot I_d \cdot \eta_d^2)}{(A_d \cdot I_r \cdot \eta_r^2)} \right] \cdot \Phi_{Fr} \quad (II.4)$$

donde η_d y η_r son los índices de refracción de los solventes utilizados para preparar la muestra y la referencia respectivamente. Estas medidas requieren que las soluciones sean ópticamente diluidas ($Abs(\lambda_{exc}) \leq 0,1$) para evitar el efecto de filtro interno y permitiendo además, despreciar las diferencias entre los η del solvente puro y la solución.

Se registraron los espectros de emisión de fluorescencia para el petróleo y sus fracciones por excitación a la longitud de onda adecuada según la naturaleza de cada muestra (Tabla II.1), utilizando el espectrofluorómetro descripto al inicio de la Sección II.2.2.2.1. En todos los casos, se registraron los espectros de emisión de la muestra y el solvente por quintuplicado, se promedió y se restó el efecto del promedio del blanco al espectro promedio de la muestra. Posteriormente cada espectro resultante de esta operación fue corregido empleando un archivo de corrección propio del equipo, que contiene los datos del ruido

instrumental. Se empleó como referencia, sulfato de quinina en solución acuosa de H_2SO_4 1 N ($\Phi_F = 0,546$)^{23, 24}.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia se calcularon a partir de la Ecuación II.4, comparando la integral del espectro de emisión corregido de cada muestra con el de la referencia (sulfato de quinina), y utilizando los índices de refracción de los solventes que se detallan en la Tabla II.2. Los índices de refracción se determinaron experimentalmente a una temperatura de 24 °C utilizando un refractómetro de ABBE PZO, marca Warszawa, modelo RL2.

También se determinaron los rendimientos cuánticos de fluorescencia para el petróleo y sus fracciones en ausencia de oxígeno molecular (O_2). En este caso, todas las disoluciones se burbujeron previamente con N_2 (Air Liquid TM) saturado del disolvente correspondiente, durante al menos 20 min. La absorción de cada una de las disoluciones a la longitud de onda de excitación se comprobó antes y después de cada serie de medidas.

solvente	índice de refracción (η)
tolueno	1,4961
n-pentano	1,3570
n-hexano	1,3748
diclorometano	1,4240
cloroformo	1,4460
ácido sulfúrico 1 N	1,3382

Tabla II.2. Datos experimentales de los índices de refracción para los distintos solventes utilizados en la preparación de las soluciones.

II.2.2.2.2. Fluorescencia con resolución temporal

Las medidas de emisión de fluorescencia con resolución temporal se realizaron empleando un espectrofluorómetro FluoroLog-3, Horiba Jobin Yvon (Figura II.3). Este fluorómetro emplea la técnica de recuento de fotones individuales correlacionados temporalmente (TCSPC, del inglés Time-Correlated Single Photon Counting). Es un equipo modular en forma de "T", que consta básicamente de dos lámparas, una pulsada y otra estacionaria, tres monocromadores, uno de excitación y dos de emisión, esto a su vez permite la disposición de tres detectores diferentes que permiten registrar la emisión en un

amplio rango espectral y trabajar en distintas escalas de tiempo.

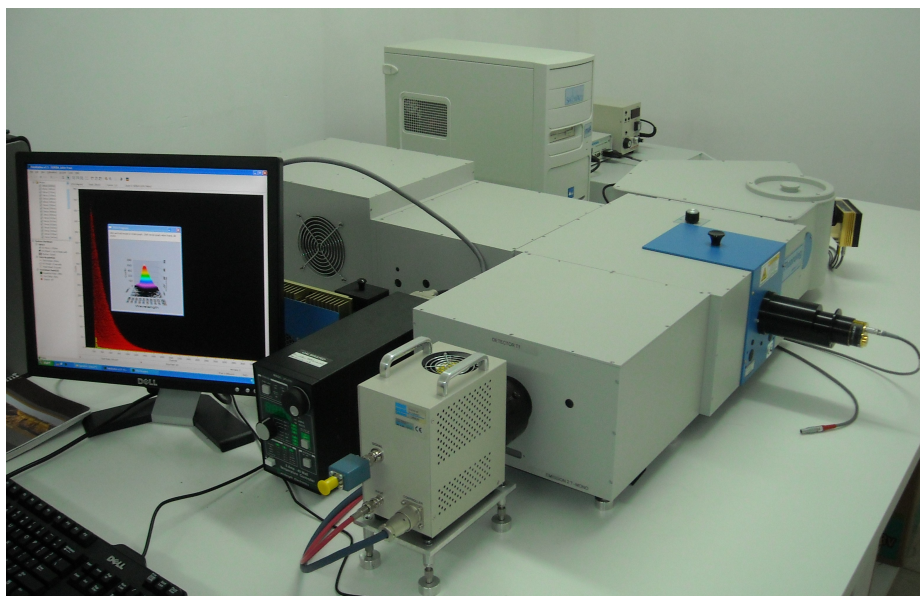


Figura II.3. Fotografía del espectrofluorómetro FluoroLog-3, Horiba Jobin Yvon.

Emisión con resolución temporal

En las técnicas con resolución temporal se genera una cierta población de moléculas en estados electrónicamente excitados mediante un pulso de radiación electromagnética. Luego de dicho pulso se estudia alguna propiedad del sistema como una función del tiempo. En este caso dicha propiedad puede ser la emisión de fluorescencia o fosforescencia de un compuesto.

Como se mencionó en el Capítulo I, el decaimiento de la fluorescencia es generalmente un proceso mucho más rápido que el decaimiento por emisión de fosforescencia, debido a que en el primer caso la transición ocurre desde un estado excitado singlete. El tiempo de vida de fluorescencia, τ_F , es el tiempo de vida de dicho estado. Para medir este parámetro se debe excitar la muestra con un pulso de luz muy corto de λ apropiada y registrar el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo. El pulso de luz genera un cierto número de moléculas en estado singlete excitado (M^*). La velocidad con que decrece M^* puede describirse a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -k_{\text{emi}}[M^*] \quad (\text{II.5})$$

donde k_{emi} es la constante de velocidad de emisión espontánea, y es igual a la sumatoria de todas las vías de desactivación del estado singlete (Sección I.3.1.1). Integrando la Ecuación II.5 con respecto al tiempo se obtiene¹⁶:

$$[M^*]_{(t)} = [M^*]_0 \cdot e^{-(t \cdot k_{\text{emi}})} \quad (\text{II.6})$$

Donde $M^*_{(t)}$ y M^*_0 son el número de moléculas en estado excitado a un tiempo t y 0 , respectivamente. Si se considera que la intensidad de fluorescencia, que es proporcional al número de moléculas en el estado excitado, tiene un decaimiento exponencial, entonces se define el τ_f como el tiempo requerido para que la intensidad de fluorescencia disminuya en un factor de $1/e$ de su valor inicial^{17, 25}. Esto queda expresado en la siguiente ecuación:

$$\tau_f = \frac{1}{k_f} \quad (\text{II.7})$$

Realizando un ajuste de la curva de decaimiento con un exponencial es posible obtener el valor de la constante de decaimiento y el tiempo de vida de la especie emisora utilizando las Ecuaciones II.6 y II.7. En caso de existir más de un estado emisor, con tiempos de vida lo suficientemente distintos, el ajuste puede hacerse con la suma de dos o más decaimientos exponenciales.

Para realizar las medidas de este parámetro se trabajó con el equipo FluoroLog3 (Figura II.3), y se utilizó como fuente de excitación un NanoLED con un máximo de emisión a 341 nm. Experimentalmente, los fotones emitidos por la muestra pasan a través del monocromador de emisión fijo a la longitud de onda de interés dentro del rango UV-Vis, y son registrados con el detector TBX-04 trabajando en el modo TCSPC. Para cada medida, la longitud de onda de emisión y el solvente de trabajo (Tabla II.3) se seleccionó según la muestra de interés. Las soluciones de petróleo y de sus fracciones se prepararon en los solventes adecuados, con una absorbancia que varió entre 0,0600 y 0,1400 a 340 nm.

Esta técnica permite la detección de fotones individuales, la medición de sus tiempos de llegada al detector con respecto a una señal de referencia que es, por lo general, la fuente de excitación. Para asegurar que se registren los fotones de forma individual, es necesario mantener baja la tasa de emisión en comparación con la tasa de excitación, generalmente 2 % o inferior. El equipo construye un histograma de la distribución de los fotones en el tiempo, lo que es equivalente al decaimiento de fluorescencia^{17, 26}.

Una vez generada la señal de cuentas en función del tiempo, para la determinación de los parámetros cinéticos a partir del decaimiento es necesario tener en cuenta la respuesta

temporal del instrumento. Esto se consigue registrando el perfil temporal de la fuente de excitación (prompt) utilizando como muestra un solución que disperse la luz, colocando el monocromador de emisión a la misma longitud de onda de la fuente de excitación y manteniendo todos los demás parámetros instrumentales iguales a los de la muestra¹⁶. Esta respuesta instrumental corresponde a una función $P_{(t)}$. El programa utilizado para el análisis de datos (DAS6) provisto por el equipo, combina los datos de la señal de la muestra, $F_{(t)}$ y $P_{(t)}$. Mediante el método estadístico de convolución de mínimos cuadrados calcula la función $i_{(t)}$ que ajusta mejor a los datos del decaimiento de la señal, $F_{(t)}$, aplicando la Ecuación II.8, donde \otimes representa la convolución entre las funciones $P_{(t)}$ e $i_{(t)}$ ²⁶:

$$F_{(t)} = P_{(t)} \otimes i_{(t)} \quad (\text{II.8})$$

El mejor ajuste genera un valor entre 0,9 y 1,2 para el parámetro estadístico chi cuadrado (χ^2)^{26, 27}. En el caso de que la muestra contenga una única especie emisora, $i_{(t)}$ será monoexponencial (Ecuación II.6), pero el método de cálculo del programa permite el uso de funciones multiexponenciales de hasta 5 componentes²⁸.

Espectros de emisión con resolución temporal

Los espectros de emisión con resolución temporal (TRES, Time-Resolved Emission Spectra) consisten en el registro de los decaimientos de la señal de emisión de fluorescencia en función del tiempo en un rango de longitudes de onda de emisión y a una longitud de onda de excitación fija, durante un tiempo de análisis predeterminado. De esta manera, se genera una matriz de datos con tres variables: intensidad de emisión (cuentas), tiempo de decaimiento y longitud de onda de emisión²⁹. El uso de esta metodología ha demostrado tener potencial como herramienta para discriminar diferentes tipos de crudos²⁹.

El programa del equipo (DAS6), permite realizar un análisis global de la matriz de datos generada al registrar los TRES, por lo que es posible descomponer un espectro de emisión registrado en estado estacionario de una mezcla de fluoróforos como la suma de los espectros individuales obtenidos en el modo TRES y asociarlos con los τ_F de cada especie en particular. En este método, los parámetros cinéticos de la señal se calculan mediante convolución aplicando la Ecuación II.8 para cada señal de decaimiento registrada en el rango de longitudes de onda de emisión seleccionado en el espectro TRES, donde I_t en este caso corresponde a la Ecuación II.9¹⁷:

$$I_{(t)} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp^{-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)} \quad (\text{II.9})$$

donde α_i es el factor pre-exponencial y τ_i es el tiempo de vida de cada especie. Los τ_F calculados son los valores promedio de todos los decaimientos registrados a cada λ_{emi} , mientras que τ_i varía con λ_{emi} lo cual permite construir el espectro de emisión asociado a un determinado τ_F .

El registro de los espectros de emisión con resolución temporal (TRES) se realizó utilizando un NanoLED 341 (Horiba Jobin Yvon) como fuente de excitación, el monocromador de emisión en el rango UV-Vis y el detector TBX-04, que se encuentra trabajando en el modo TCSPC. Los solventes de trabajo (Sección II.1.2) y los rangos de emisión se ajustaron a las muestras de interés y se describen en la Tabla II.3. Las soluciones de petróleo y de las fracciones se prepararon en los solventes adecuados, con una absorbancia que varió entre 0,0600 y 0,1400 a 340 nm.

muestra	solvente	emisión (nm)
petróleo	tolueno	350-650
maltenos	n-hexano	360-560
saturados	n-hexano	350-550
aromáticos	tolueno	360-560
resinas	cloroformo	350-600
asfaltenos	tolueno	360-600

Tabla II.3. Condiciones experimentales para el registro de los espectros de emisión con resolución temporal.

II.2.2.2.3. Fosforescencia en estado estacionario y con resolución temporal

Como se mencionó en el Capítulo I, la fosforescencia (P) es un fenómeno radiante, resultante de la emisión de un fotón desde el estado electrónicamente excitado triplete (T_1) hasta el estado fundamental singlete (S_0). Generalmente, esta transición está prohibida por espín, lo que implica que la velocidad de desactivación radiativa por emisión fosforescente es bastante baja, es decir que los tiempos de vida de fosforescencia (τ_F) típicos son del orden de los milisegundos o incluso segundos.

A pesar de que los métodos fosforescentes y fluorescentes tienden a ser complementarios y aplicables para la determinación de hidrocarburos del petróleo¹¹, es necesario considerar que no es común observar emisión fosforescente a temperatura ambiente. Esto se debe a que existen diversos procesos de desactivación que compiten con

la emisión, principalmente desactivación no radiativa con el solvente y desactivación del triplete por el O₂ molecular¹⁷. Por todo esto, para registrar las señales de emisión de fosforescencia es necesario trabajar a baja temperatura (77 K)³⁰. Para llegar a esta temperatura, se enfrió la solución de trabajo con N₂ líquido.

Para cada muestra de estudio, la solución de trabajo se colocó en una celda de cuarzo y posteriormente este sistema se sumergió muy lentamente dentro de un vaso Dewar que contiene N₂ líquido en su interior.

Las soluciones de petróleo y de sus fracciones se prepararon en los solventes adecuados (Tabla II.3), con una absorbancia que varió entre 0,0600 y 0,1400 a 340 nm.

Las medidas de emisión de fosforescencia en estado estacionario y con resolución temporal, se realizaron empleando el espectrofluorómetro FluoroLog-3, Horiba Jovin Yvon (Figura II.3), mencionado anteriormente en este mismo capítulo. Como fuente de excitación se utilizó una lámpara de Xe pulsada, el monocromador de emisión en el rango UV-Vis y el detector R-928.

Para las medidas en estado estacionario, un determinado número de disparos de la lámpara a una λ_{exc} fija inciden sobre la muestra y se registra la emisión fosforescente a una ventana de tiempo fijo. El espectro de emisión obtenido es un registro de la intensidad de la emisión fosforescente como función de la λ_{emi} . La longitud de onda de excitación (300 o 340 nm) se seleccionó según la muestra de interés y el rango de emisión varió entre 320 y 600 nm para la muestra de petróleo y entre 360 y 600 nm para el resto de las muestras.

En el caso de las medidas con resolución temporal, la señal obtenida corresponde a la intensidad de emisión de fosforescencia en función del tiempo. Experimentalmente, un número determinado de disparos de la lámpara a una λ_{exc} fija incide sobre la muestra y se registra la emisión fosforescente a una λ_{emi} fija, que corresponde al máximo de emisión de la muestra, en una ventana de análisis óptima. La longitud de onda de emisión de trabajo se seleccionó según la muestra de interés, mientras que la longitud de onda de excitación fue de 340 nm para los asfaltenos y de 300 nm para el petróleo, los maltenos, saturados, aromáticos y resinas. El decaimiento de la señal de emisión obtenido, se ajustó con una función exponencial, similar a la Ecuación II.6 utilizando el programa del equipo (FluorEssence).

II.2.2.2.4. Detección de oxígeno singlete molecular (O₂(¹Δ_g))

Como se mencionó en el Capítulo I, el método más utilizado en la generación de O₂(¹Δ_g),

mediante un proceso físico, es la fotosensibilización. En el mecanismo tipo II (Sección I.4, Esquema I.4), el $O_2(^1\Delta_g)$ es generado vía un proceso de transferencia de energía durante la colisión del sensibilizador en estado excitado triplete ($^3Sens^*$) con el oxígeno molecular en su estado fundamental triplete ($O_2(^3\Sigma_g^-)$).

Entre las técnicas de detección y caracterización del $O_2(^1\Delta_g)$ se encuentra la detección de la fosforescencia resuelta en el tiempo (TRPD, del inglés Time-Resolved Phosphorescence Detection), que consiste en la irradiación de una muestra con pulsos cortos de láser para luego seguir la fosforescencia típica del $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm en función del tiempo.

Se investigó la capacidad del petróleo y sus fracciones para generar y desactivar $O_2(^1\Delta_g)$.

Determinación de los tiempos de vida (τ) de emisión de $O_2(^1\Delta_g)$

Se evaluaron los tiempos de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ generado por el petróleo y sus fracciones, para lo cual, se prepararon soluciones transparentes disolviendo cantidades apropiadas de petróleo crudo y sus fracciones en diferentes solventes orgánicos: el petróleo, los maltenos, aromáticos y asfaltenos se disolvieron en tolueno, las resinas en cloroformo y los saturados en n-pentano. Todas las soluciones se prepararon en el momento, antes de cada medición. Con el propósito de realizar estudios comparativos, además se empleó una muestra de petróleo crudo lista para ser embarcada y una muestra de petróleo crudo tipo Medanito, tal como se mencionó en la Sección II.1.1, ambas disueltas en tolueno. La solución de asfaltenos se preparó con una concentración inferior a $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ para evitar el fenómeno de agregación^{31, 32}.

Para confirmar la intervención de $O_2(^1\Delta_g)$ se realizaron experiencias en ausencia y presencia de desactivadores de $O_2(^1\Delta_g)$, para lo cual se registraron las señales de decaimiento de las soluciones anteriormente mencionadas en las siguientes condiciones: a) saturadas de aire, b) burbujeadas con argón (Ar) durante 15 min, y c) preparadas en presencia de 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano ($C_6H_{12}N_2$, DABCO), 20 mM. El DABCO (99 %) provisto por Sigma-Aldrich, se utilizó como desactivador de $O_2(^1\Delta_g)$ ³³.

Como fuente de excitación se utilizó un láser de Nd:YAG (SL404) con emisión a 355 nm, correspondiente a la tercer armónica, generando pulsos de 450 mJ de 8 ns de ancho de pulso (Figura II.4). El haz de luz incidió sobre una cubeta de fluorescencia de cuarzo de 1 cm de paso óptico con la solución. La radiación emitida (principalmente a 1270 nm) fue detectada perpendicularmente a la dirección del láser, usando un detector de germanio

(Judson J16/8sp), provisto de un sistema de filtros apropiados. La señal eléctrica proveniente del detector fue digitalizada por el osciloscopio (Agilent DSO6012A) y transferida, a través de una interfase IEEE, a una computadora personal para procesar las señales, con el programa adecuado.

La intensidad de la señal, I , alcanza el valor I_0 , luego del pulso del láser, y decae exponencialmente con un tiempo de vida τ , tal que:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (II.10)$$

donde I es directamente proporcional a la concentración de oxígeno singlete a cualquier tiempo t y τ es el tiempo de vida de fosforescencia de oxígeno singlete.

Generalmente, los puntos iniciales de decaimiento están perturbados por señales espurias provenientes de la fuente de excitación. En consecuencia, el análisis de las trazas de decaimiento se realizó a partir de $8 \mu\text{s}$.

Estos decaimientos no requieren métodos de deconvolución debido a que tanto el ancho del pulso del láser como el tiempo de respuesta del sistema de detección ($4 - 5 \mu\text{s}$) no interfieren en la medida de los tiempos de vida de oxígeno singlete (valores típicos $\geq 25 \mu\text{s}$).

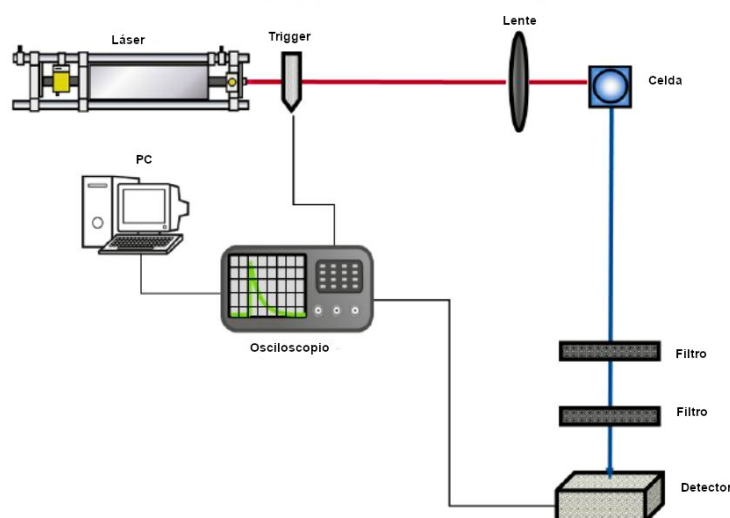


Figura II.4. Diagrama del equipo TRPD.

Determinación del rendimiento cuántico de generación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$

El rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete (Φ_Δ) se define como el número de moléculas de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ generadas por cada fotón absorbido por el fotosensibilizador.

La eficiencia de producción de $O_2(^1\Delta_g)$ por el petróleo crudo de pozo y sus fracciones (S), se determinó por un método comparativo³⁴, utilizando la siguiente ecuación³⁵:

$$\Phi_{\Delta}^S = \frac{I_{\Delta}^S \cdot \tau_{\Delta}^R}{I_{\Delta}^R \cdot \tau_{\Delta}^S} \cdot \Phi_{\Delta}^R \quad (II.11)$$

donde, el superíndice S se refiere a la muestra en estudio y el superíndice R se refiere a la referencia. Siendo I_{Δ} , Φ_{Δ} y τ_{Δ} , la intensidad de emisión, el rendimiento cuántico y el tiempo vida de $O_2(^1\Delta_g)$ en cada solvente empleado, respectivamente. Las gráficas de I (extrapolada a tiempo cero) versus la energía láser (% E) se ajustaron a líneas rectas, y los valores de I_{Δ} se obtuvieron de las pendientes correspondientes. El valor del Φ_{Δ} se obtuvo por comparación de las pendientes de los ajustes lineales de las gráficas I (extrapolada a tiempo cero) vs (%E), para S y R. La potencia del láser (% E) se varió usando soluciones de $KMnO_4$ a diferentes concentraciones.

Como fuente de excitación se utilizó el láser de Nd:YAG Spectron (SL 404) a 355 nm, mencionado en la sección anterior. El ancho típico del pulso del láser es de 8 ns. La radiación emitida a 1270 nm fue detectada en ángulo recto con un detector amplificador Judson J16/8Sp de germanio. La salida del detector fue acoplada a un osciloscopio digital y a una computadora que permitió el procesamiento de las señales.

Como referencia, se utilizaron soluciones de Zn-tetrafenil porfirina (ZnTPP) en dimetilformamida ($\Phi_{\Delta} = 0,74$)³⁶ ópticamente ajustadas al valor de absorción de las muestras ($A = 0,3$ a 355 nm).

Determinación de la constante de desactivación de oxígeno singlete (k_q)

Dado que el $O_2(^1\Delta_g)$ es una molécula en un estado electrónicamente excitado, resulta inestable respecto de su estado fundamental. En consecuencia una vez generada, puede sufrir distintos procesos espontáneos tendientes a desactivarla.

Se han postulado diferentes mecanismos para la desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$ por moléculas de solvente o de sustratos (S) presentes en el medio³⁷. Como se observa en el siguiente esquema cinético, se puede producir una desactivación física dada principalmente por mecanismos de transferencia de energía, una desactivación química con formación de productos o ambas.





El tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$, en ausencia de un sustrato (S), puede definirse como:

$$\tau_{\Delta}^0 = \frac{1}{(k_d + k_{dr})} = \frac{1}{k_D} \quad (\text{II.16})$$

En este caso la especie excitada es desactivada por interacciones con las moléculas de solvente, con una constante de velocidad k_D . En dicha desactivación, la molécula de oxígeno regresa a su estado fundamental, ($O_2(^3\Sigma_g^-)$), emitiendo calor o bien un fotón de 1270 nm (Ecuaciones II.12 y II.13). Mientras que en presencia del sustrato S, el tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ se define como:

$$\tau_{\Delta} = \frac{1}{(k_D + k_t[S])} \quad (\text{II.17})$$

donde $k_t = k_q + k_r$, es la constante de desactivación total de $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato S, presente en el medio.

Mediante TRPD, se evalúan los tiempos de vida de dicha especie en ausencia (τ_{Δ}^0) y en presencia (τ_{Δ}) de un sustrato fotooxidable (S). Luego, representando el cociente $\tau_{\Delta}^0/\tau_{\Delta}$ en función de la concentración de sustrato (S) en $g\ L^{-1}$ es posible, a partir de la pendiente y el valor de τ_{Δ}^0 , evaluar k_q (Ecuación II.18):

$$\frac{\tau_{\Delta}^0}{\tau_{\Delta}} = 1 + k_q \cdot \tau_{\Delta}^0 \cdot (S) \quad (\text{II.18})$$

Dividiendo la Ecuación II.18 por τ_{Δ}^0 , se obtiene una relación equivalente, pero independiente del valor de τ_{Δ}^0 al momento de evaluar k_q . Así los datos se grafican mediante un simple tratamiento de Stern-Volmer:

$$\frac{1}{\tau_{\Delta}} = \frac{1}{\tau_{\Delta}^0} + k_q \cdot (S) \quad (\text{II.19})$$

La representación de $1/\tau_{\Delta}$ versus (S) permitió la determinación de k_q a partir de la pendiente.

Para monitorear el decaimiento de $O_2(^1\Delta_g)$ se utilizó el equipo de TRPD mencionado anteriormente (Figura II.4) y la longitud de onda de excitación fue de 532 nm. El $O_2(^1\Delta_g)$ fue generado por fotosensibilización, utilizando Rubreno (Rb, $A = 0,5$ a 532 nm) como sensibilizador, debido a su alto coeficiente de absorción molar en el longitud de onda de excitación disponible y buena solubilidad en los solventes empleados. La absorbancia del Rb fue tal que aseguró que la luz incidente fuera predominantemente absorbida por el Rb. En la Figura II.5 se muestra una señal típica del decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm obtenida por excitación de Rb en tolueno a 532 nm.

Los sustratos S utilizados como desactivadores fueron el petróleo crudo de pozo y sus fracciones: maltenos, aromáticos y asfaltenos (todos disueltos en tolueno) y las resinas disueltas en cloroformo. A mayores concentraciones de S, se observa absorbancia en la región visible de los espectros, lo que limitó el rango de (S).

Se mantuvo constante la concentración de Rb y se varió la concentración de S. Se utilizaron soluciones saturadas de aire en todos los casos.

Los datos fueron analizados con el programa Origin Pro 8 SR0 de OriginLab Corporation.

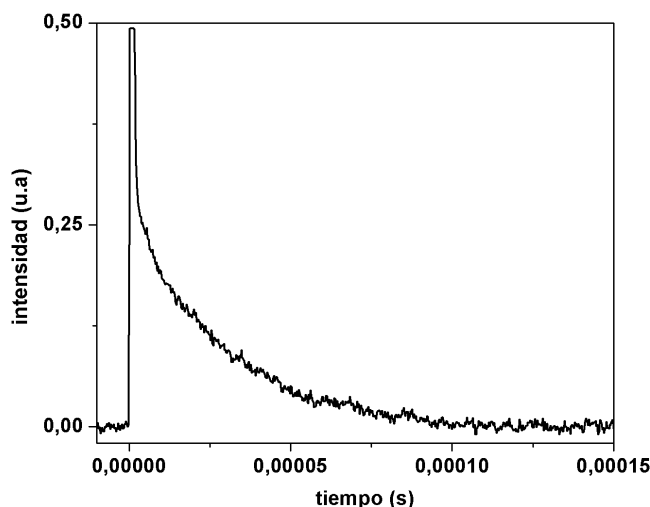


Figura II.5. Señal típica del decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm obtenida por excitación de Rb en tolueno a 532 nm.

II.2.2.3. LÁSER FLASH FOTÓLISIS

Láser flash fotólisis (LFF) es una técnica útil para el estudio espectroscópico y cinético de las especies transientes. Habitualmente, se utiliza un pulso corto de luz láser UV o visible para generar especies transientes en cantidad suficiente como para observarlas

espectroscópicamente³⁸.

En la Figura II.6 se muestra un diagrama de Jablonski en el que se representan las transiciones triplete-triplete habitualmente detectadas por la técnica de LFF³⁸. Inicialmente la molécula se encuentra en su estado de mínima energía, con una configuración electrónica propia del estado fundamental (S_0). Tras la excitación con el pulso del láser se genera una alta población de especies en el estado excitado singlete (S_1), que por cruce intersistemas (CIS) forman los estados excitados de tipo triplete (T_1)^{38 - 40}. Las moléculas en estado T_1 presentan un espectro de absorción (transiciones $T_1 \rightarrow T_n$) diferente al observado para las moléculas en su estado fundamental (transición $S_0 \rightarrow S_n$). Finalmente, el estado T_n puede desactivarse decayendo al estado S_0 o al estado T_1 y luego S_0 ^{38 - 39}. Todas estas vías ocurren en forma radiativa o no radiativa, generando una disminución en la absorción del estado triplete.

En cualquier instante de tiempo, la variación de la absorbancia con el tiempo se describe con la siguiente ecuación:

$$\Delta A(t) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (II.20)$$

Donde ΔA es la variación en la absorbancia, I_0 es la intensidad de luz medida antes del pulso del láser e I_t representa la intensidad de luz medida por el fotomultiplicador a un cierto tiempo t luego del pulso del láser.

Mediante esta técnica, se determinaron los tiempos de vida y los espectros de absorción resueltos en el tiempo para el petróleo y sus fracciones en sus estados excitados tripletes.

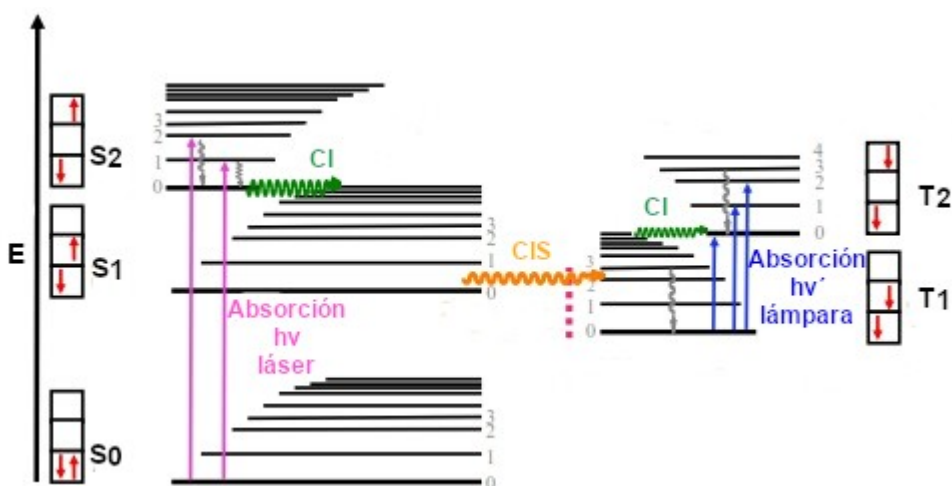


Figura II.6. Diagrama de Jablonski modificado³⁸.

Los experimentos de LFF se realizaron utilizando un aparato de láser flash fotólisis constituido por el láser de Nd:YAG, citado en la sección anterior. En todos los experimentos, las soluciones conteniendo petróleo o sus fracciones, se excitaron a 355 nm, correspondiente a la tercera armónica del láser.

El haz del láser se desfocalizó para cubrir totalmente el camino óptico (10 mm) del haz de análisis producido por una lámpara de Xe de 75W. Los haces de luz del láser y de la lámpara de análisis se disponen a 90° (Figura II.7). Con el fin de trabajar el tubo fotomultiplicador de forma pulsada y a fin de evitar la fotodegradación de la muestra por la absorción de la radiación de la lámpara analizadora, se colocó en el camino del haz de excitación un obturador (Shutter model T132 uniblitz) cuya apertura está sincronizada con la frecuencia de disparo del láser. La radiación transmitida por la muestra es recibida por el monocromador y detectada luego en el fotomultiplicador, donde es transformada a una señal eléctrica.

El sistema de detección comprende un monocromador PTI acoplado a un fototubo Hamamatsu R666 PM. Las señales se adquirieron y promediaron con un osciloscopio digital Agilent DSO6012A (100 MHz) y se transfirieron a una computadora para su posterior análisis.

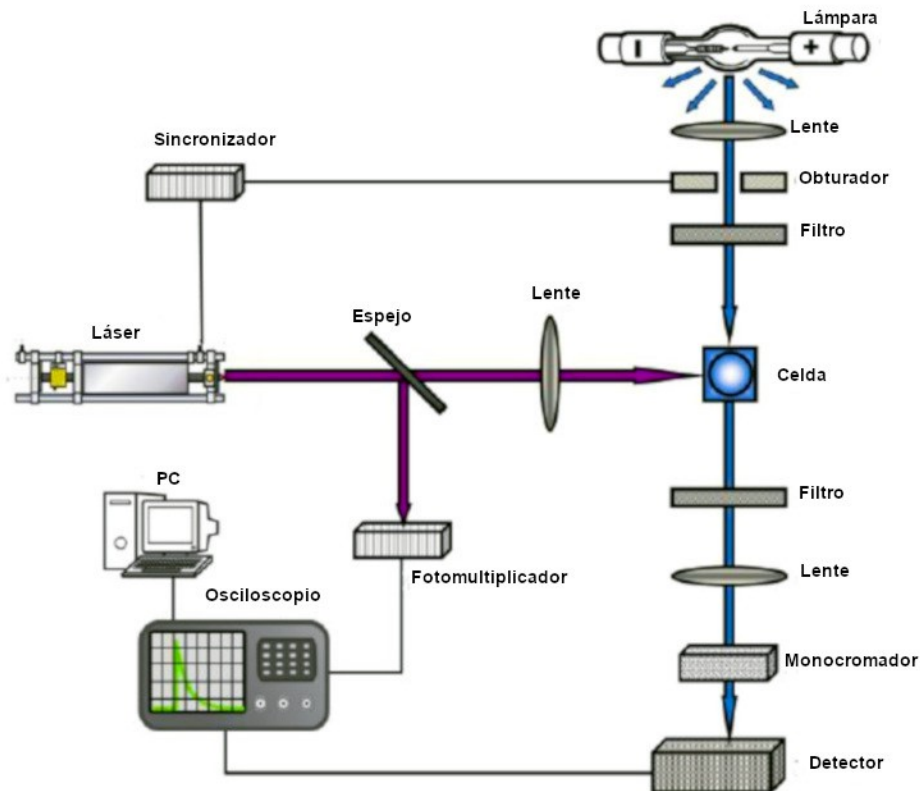


Figura II.7. Diagrama del equipo para Flash Fotólisis.

Decaimientos y espectros de especies transientes

Se prepararon soluciones de petróleo crudo de pozo y de sus fracciones en diferentes solventes orgánicos: el petróleo, los aromáticos y asfaltenos se disolvieron en tolueno, las resinas en cloroformo y los saturados en n-pentano, con una absorbancia entre 0,15 y 0,24 a la longitud de onda de excitación. Además se empleó una muestra de petróleo crudo lista para ser embarcada disuelta en tolueno.

Los espectros de absorción de los transientes se registraron cada 10 nm desde 300 a 720 nm. Los tiempos de vida del estado triplete del petróleo y sus fracciones se determinaron por medio de ajustes exponenciales de la señal de decaimiento de la especie obtenida a una longitud de onda dada. El análisis de las señales se realizó con el programa Origin Pro 8 SR0 de OriginLab Corporation.

II.2.2.4. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), conocida también como Resonancia de Espín Electrónico (ESR), es una técnica espectroscópica de alta resolución, que analiza el comportamiento de especies paramagnéticas sometidas a un campo magnético externo y a las que se les hace incidir una radiación electromagnética, normalmente en el rango de las frecuencias de microondas⁴¹⁻⁴³.

Esta técnica consiste en desdoblar los niveles de energía de espín de un átomo o molécula paramagnética con un campo magnético estático (B_0) e inducir transiciones entre esos niveles mediante la aplicación de un campo magnético oscilante débil (B_1) con frecuencia en el rango de las microondas ($\nu \sim 10^{10}$ Hz) y perpendicular a B_0 ⁴⁴. Las diferencias de energía que se analizan en EPR corresponden, predominantemente, a la interacción de los electrones desapareados presentes en la muestra con el campo magnético producido por un imán externo. Este fenómeno se conoce como efecto Zeeman. Debido a que el electrón tiene un momento magnético, actúa como una barra de imán cuando se coloca frente a un campo magnético, B_0 . Los estados de energía del electrón, al ser una partícula cuántica, están cuantificados y un electrón desapareado tiene solo dos estados de energía permitidos. En consecuencia, el electrón ocupará el nivel de menor energía cuando su momento magnético, μ , esté alineado con la dirección de B_0 y un nivel de mayor energía cuando μ esté alineado en la dirección contraria a B_0 . Estos dos estados energéticos se los denomina en términos de la proyección del momento de espín, m_s , en la dirección del campo magnético. Debido a que el electrón es una partícula con espín $\frac{1}{2}$, al

estado con orientación paralela se lo designa $m_s = -1/2$ y al estado de orientación antiparalela, $m_s = +1/2$. La diferencia entre las energías de estos dos estados, está dada por la Ecuación II.21:

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot \Delta m_s = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (\text{II.21})$$

donde g es una constante característica del sistema paramagnético denominado factor g , μ_B es el magnetón de Bohr, B_0 es el campo magnético aplicado y el cambio en el estado del espín es $\Delta m_s = \pm 1$.

En un experimento típico de EPR se irradia la muestra con una frecuencia fija de microondas mientras se varía el campo magnético externo aplicado. Cuando el desdoblamiento energético entre los estados $m_s = -1/2$ y $m_s = +1/2$ es de la misma magnitud que la energía de la radiación utilizada se satisface la condición de resonancia (ecuación II.22), donde h es la constante de Planck, la cual es registrada por el sistema de detección como una absorción de energía.

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B_0 = h \cdot \nu \quad (\text{II.22})$$

El espectrómetro debido a su arquitectura electrónica, registra la derivada de la línea de resonancia, lo que establece una característica distintiva de esta espectroscopia respecto de la mayoría que registran espectros de absorción. Los parámetros que caracterizan una señal de EPR son: el valor del campo magnético donde se da un pico de absorción (B_0), dato necesario para calcular el factor g ; la forma y el ancho de línea pico a pico de la resonancia (ΔB_{pp}) que está asociada al tiempo de relajación del espín.

El factor g (Ecuación II.21) es independiente de la frecuencia de microondas de irradiación, por lo que es una manera de caracterizar las señales y depende de la naturaleza de la muestra paramagnética. En consecuencia el valor del factor g ayuda a distinguir e indentificar tipos de muestras⁴² y en el caso del electrón libre su valor es 2,0023. Desviaciones de este valor se producen como consecuencia de interacciones tales como el acoplamiento espín-orbita entre el centro paramagnético y átomos vecinos, entre otras, lo cual aporta información acerca del entorno del electrón en estudio.

Descripción del instrumental y obtención de los espectros

Los espectrómetros de EPR están diseñados para inducir y observar transiciones magnéticas entre los estados Zeeman de los espines desapareados en presencia de un

campo magnético externo. En la mayoría de los equipos la fuente de radiación electromagnética y el detector se hallan en un accesorio que se denomina puente de microondas. La muestra se coloca en el interior de la cavidad, una caja metálica que permite amplificar las débiles repuestas que proporciona la muestra. La cavidad se sitúa entre los polos de un electroimán, que permite ajustar la diferencia energética entre los niveles electrónicos a la frecuencia de la radiación incidente. Finalmente, se dispone de un bloque control que permite coordinar las diferentes unidades y registrar los datos de salida⁴⁵.

En particular, el equipo de EPR opera en condiciones de frecuencia de microondas ν fija y barre un espectro de EPR modificando lentamente la intensidad del campo magnético estático aplicado hasta obtener la condición de resonancia. Cuando se cumple esa condición, se produce la absorción neta de energía por parte de la muestra.

Se utilizó la técnica de EPR para evaluar la presencia de especies químicas paramagnéticas en la muestra de petróleo crudo y sus fracciones. Para ello, se prepararon soluciones de petróleo crudo de pozo y de sus fracciones en diferentes solventes orgánicos: el petróleo, los aromáticos y asfaltenos se disolvieron en tolueno, las resinas en cloroformo y los maltenos y saturados en n-pentano, con una absorbancia entre 0,54 y 0,84 a la longitud de onda de excitación. Además se empleó, una muestra de petróleo crudo lista para ser embarcada disuelta en tolueno y sus respectivas fracciones en los solventes adecuados.

Los espectros EPR se midieron a temperatura ambiente en el espectrómetro ELEXYS E 500 (Bruker) (Figura II.8), utilizando la frecuencia de microondas de 9,75 GHz (banda X). Las soluciones a analizar se dispusieron en capilares de vidrio y se realizaron entre 3 y 5 escaneos para cada muestra. Mediante una computadora no solo se obtuvieron y procesaron las señales del campo magnético, sino que también se regularon los diferentes parámetros necesarios para el funcionamiento del equipo. El análisis de las señales se realizó con el programa Origin Pro 8 SR0 de OriginLab Corporation.

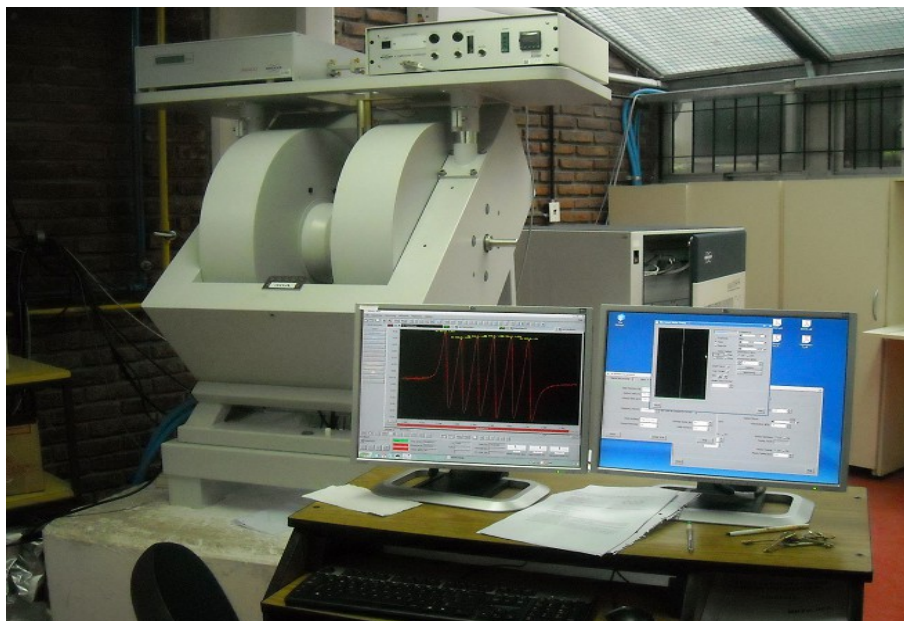


Figura II.8. Aspecto general del espectrómetro EPR ELEXYS E 500 (Bruker).

II.2.3. IRRADIACIÓN ESTACIONARIA

II.2.3.1. Preparación de las soluciones y sistema de irradiación

Las soluciones de las muestras de petróleo de pozo y sus fracciones en los solventes adecuados, se prepararon por pesada utilizando una balanza Denver Instruments con una precisión de $\pm 0,0001$ g. Cuando fue necesario se mantuvieron en agitación, colocadas en un baño ultrasónico Teslab modelo TB-04, por 5 min hasta disolución completa. Todas las soluciones fueron preparadas en el momento y los solventes utilizados en cada caso (descritos en la Sección II.1.2), se adecuaron a la composición química de cada muestra. Mediante el uso de matraces, se llevó la solución a volumen final y se trasvasó a frascos color caramelo para evitar la degradación que pudieran sufrir las muestras por exposición a la luz.

La concentración de las soluciones de petróleo y sus fracciones estudiadas, varió entre 2,5 y 3,5 ppm. Además, la concentración exacta de las soluciones empleadas en los distintos experimentos se determinó, mediante la curva de calibrado de PARAFAC (análisis de factores paralelos) como se describirá más adelante (Sección II.2.3.2.2.).

La primera condición que debe reunir una experiencia para poder estudiar una reacción

fotoquímica es encontrar una fuente que emita radiación capaz de ser absorbida por el compuesto de interés¹. Debido a que el petróleo y sus fracciones, presentan una absorción apreciable en la zona del UV-Vis se empleó una lámpara con emisión UV-A.

Las muestras para los ensayos de fotodegradación con luz UV-A fueron irradiadas en un reactor de fabricación propia (Figura II.9) con radiación de 360 nm e intensidad de $7 \cdot 10^{15}$ fotones s^{-1} . El reactor consiste en un conjunto de 6 lámparas fluorescentes (6 W cada una), dispuestas concéntricamente en el interior de un tubo de PVC. Además, el sistema posee un ventilador, para refrigerar los balastos que conectan en paralelo las lámparas y el cableado. La conexión a la fuente eléctrica está dada por medio de un transformador de potencia variable (de 3 a 12 V). En el interior del reactor, se ubica sobre un eje central un portaceldas que tiene capacidad para dos celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. La rotación del portaceldas, está dada por un sistema de dos poleas conectadas al eje central y un motor eléctrico. La posición relativa de la celda respecto de las lámparas, se mantuvo invariable entre los distintos experimentos, gracias al sistema de rotación fijo del reactor. Además, el sistema de irradiación se mantuvo cerrado, para evitar el ingreso de la luz proveniente desde el exterior.

El tiempo de irradiación fue medido con un cronómetro de disparo manual y en general el tiempo de irradiación total para cada muestra varió entre 2,5 h para las soluciones de petróleo, maltenos, asfaltenos y aromáticos y 5 h para las resinas. El volumen irradiado de cada solución fue el mismo en todos los experimentos, igual a 2,5 mL. Además, los ensayos se realizaron por duplicado para cada muestra. En paralelo muestras control, fueron almacenadas el tiempo que duraron los distintos ensayos en ausencia de luz.



Figura II.9. Fotografía del reactor utilizado para realizar las experiencias de fotólisis.

II.2.3.2. Análisis de las soluciones irradiadas

Para estudiar la evolución de los procesos fotoquímicos de las soluciones sometidas a irradiación continua, según lo expuesto anteriormente, se emplearon las siguientes técnicas: i) espectroscopia de absorción UV-Vis, ii) espectroscopia de emisión de estacionaria, en particular las matrices de excitación-emisión (MEEs) asociadas al análisis de factores paralelos (PARAFAC). Este conjunto de técnicas permitió estudiar la evolución de los procesos fotoquímicos de las soluciones irradiadas.

II.2.3.2.1. Espectroscopia de absorción UV-Vis

Se utilizó el espectrofotómetro de absorción UV-Vis Agilent 8453 E, descrito en la Sección II.2.2.1. Los espectros se realizaron utilizando como blanco, el solvente orgánico adecuado según la naturaleza de cada muestra.

Durante los experimentos de irradiación continua se registraron los espectros de absorción a los distintos tiempos de fotólisis. Cambios en los espectros de absorción durante un proceso indican inequívocamente una transformación química. Los datos obtenidos por esta técnica se utilizaron para evaluar el valor de la absorbancia en función del tiempo a una determinada longitud de onda.

II.2.3.2.2. Espectroscopia de emisión de fluorescencia estacionaria (MEEs) asociada al análisis paralelo de factores (PARAFAC)

Para realizar una calibración se pueden utilizar datos de diferentes estructuras dimensionales, es decir, datos puntuales o de orden cero, datos vectoriales o de orden uno y datos matriciales o de orden dos. Al emplear datos de orden dos, como por ejemplo las matrices de excitación-emisión (MEEs), es posible obtener la denominada ventaja de segundo orden, que permite la cuantificación del analito en presencia de interferentes y que no han sido modelados en la etapa de calibración.

Uno de los algoritmos quimiométricos que presenta la ventaja de segundo orden, es el análisis paralelo de factores (PARAFAC, del inglés Parallel Factor Analysis), el cual descompone los arreglos de datos en juegos de cargas (loadings) y puntuaciones (scores) para describirlos de una forma más condensada que la original⁴⁶.

Si consideramos que para una muestra dada, se obtienen datos experimentales en forma de matrices de $J \times K$, estamos en presencia de un arreglo de dos vías, en donde J y K

denotan el número de datos en la primera y la segunda dimensión, respectivamente. Si las I matrices de calibración y la matriz de la muestra incógnita se apilan, se genera un arreglo de tres vías \underline{X} , con dimensiones $[(I + 1) \times J \times K]$ (Figura II.10). De este modo, se agrega al sistema información sobre las posibles interferencias presentes en la muestra, aunque sin necesidad de identificarlas o conocer su concentración. Si \underline{X} sigue comportamiento trilineal, el modelo PARAFAC estará dado por tres matrices loadings A, B y C con elementos a_n , b_n y c_n que incluyen, respectivamente, la concentración relativa o scores $[(I + 1) \times 1]$, los perfiles en un sentido $(J \times 1)$ y los perfiles en el otro sentido $(K \times 1)$, para cada uno de los n componentes que la conforman. En fluorescencia, J corresponde a los perfiles de emisión mientras que K a los de excitación. La expresión específica para el modelo es ⁴⁶:

$$\underline{X} = \sum_{n=1}^N a_n \otimes b_n \otimes c_n + \underline{E} \quad (II.23)$$

en donde \otimes indica el producto de Kronecker, N es el número total de componentes y \underline{E} es una hipermatriz que contiene los residuos no ajustados por el modelo. La Ecuación II.23 se representa gráficamente en la Figura II.11 para un sistema con dos componentes.

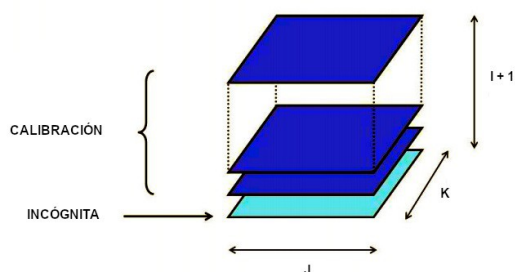


Figura II.10. Arreglo de tres vías \underline{X} formado por el apilamiento de las I matrices de calibración y la matriz de la muestra incógnita, de dimensiones $(I + 1) \times J \times K$.

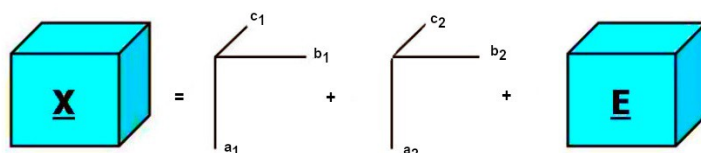


Figura II.11. Representación gráfica de un modelo PARAFAC de dos componentes.

A partir del modelo descrito por la Ecuación II.23 es posible obtener los perfiles

espectrales (B y C) y de concentración (A) de los componentes individuales de las (I + 1) muestras, a partir de la descomposición de \underline{X} . Esto es posible aún si los componentes son químicamente desconocidos, constituyendo la base de la ventaja de segundo orden.

El algoritmo aplicado en la presente tesis para la descomposición, es el de cuadrados mínimos alternantes (ALS)^{47, 48}, en el cual se asumen como conocidos los loadings en dos sentidos y se estiman los parámetros desconocidos del tercer loading, y así sucesivamente hasta alcanzar la convergencia.

Para obtener las concentraciones absolutas de analito es necesario realizar una calibración adecuada a partir de la cual se obtienen los valores relativos de A mediante la descomposición del arreglo de datos de tres vías. Una vez realizado el ajuste, se realiza una regresión entre los primeros I elementos de la columna a_n en función de las concentraciones conocidas de los estándares de calibración y para el analito n:

$$k = y^+ \cdot [a_{1n} | \dots | a_{in}] \quad (\text{II.24})$$

en donde + implica realizar la pseudoinversa.

Finalmente, la conversión de concentraciones relativas a absolutas de la muestra desconocida n se realiza a partir del último elemento de la columna, $a_n [a_{(I+1)n}]$, y la pendiente de la curva de calibración k:

$$y_u = a_{(I+1)n} / k \quad (\text{II.25})$$

Es importante resaltar que PARAFAC incluye tanto las muestras de calibración como la muestra incógnita en el ajuste del modelo, y que la introducción de la información de las concentraciones de los patrones se realiza posteriormente a través de un paso de calibración pseudounivariada.

Programa

Se utilizó la rutina descrita en la sección II.2.2.2.1 para eliminar las señales correspondientes a la dispersión Rayleigh y Raman de las matrices de excitación-emisión. El algoritmo PARAFAC se utilizó mediante la interfase gráfica del paquete MVC2 (Multivariate Calibration for Second Order) que esta disponible en internet⁴⁸.

Adquisición de datos de segundo orden

Las medidas de fluorescencia se registraron en el espectrofluorómetro Jasco FP 6200, descrito en la Sección II.2.2.2.1, empleando celdas de cuarzo de 1,00 cm y un ancho de ranura de emisión y excitación de 5,00 nm. Los parámetros para obtener las matrices de excitación-emisión fueron: longitud de onda de emisión de 300 a 570 nm (petróleo, maltenos aromáticos y resinas) y de 350 a 650 nm (asfaltenos) con un incremento de 1 nm, longitud de onda de excitación desde 280 a 450/500 nm con un incremento de 5 nm y un $\Delta\lambda$ de 10 nm, a una velocidad de 8000 nm min⁻¹.

Procedimiento experimental

Siguiendo la metodología descrita en II.2.3.1, se prepararon soluciones de las muestras de calibrado en un rango lineal de fluorescencia-concentración para cada caso. En la Tabla II.4 se describen los rangos de concentración, el número de soluciones empleadas en cada calibración (n) y el solvente utilizado para cada muestra, en particular. En adición se prepararon muestras de validación, empleando concentraciones de analitos diferentes a las usadas en la calibración.

La construcción de las curvas de calibración permitió estimar semicuantitativamente la concentración de las muestras sin fotolizar y fotolizadas.

Muestra	Solvente	Rango de concentración (mg L⁻¹)	n
Petróleo	tolueno	0,54 – 4,24	7
Maltenos	n-hexano	0,78 – 3,64	7
Aromáticos	tolueno	0,24 – 8,48	11
Resinas	n-hexano	0,69 – 4,95	7
Asfaltenos	tolueno	1,22 – 8,35	9

Tabla II.4. Parámetros para la curva de calibración de cada muestra.

II.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Mangani, A. del L. Fotodegradación de petróleo de la cuenca del Golfo San Jorge en agua de mar. Análisis de la fracción soluble en agua de mar. Tesis Magister en Ecología Marina Bentónica. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. (2010).
2. Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. CRC Press. (2007).
3. Zárate Zárate, G. Guías de prácticas para el laboratorio de crudos y aguas. Departamento de Ingeniería de petróleos. Universidad de América. (2005).
4. IRAM IAP A 6 904. Petróleos crudos en general. Conversión de densidades observadas en densidades a 15°C y conversión de volúmenes a 15°C para densidades a 15°C. (1988).
5. ASTM D 1250-80. Table 53 A: Generalized crude oils. Correction of observed density to density at 15 °C. (1980).
6. Lijó, J. A., Sotomayor, J. C. Los petróleos pesados en Argentina: Un encuentro entre las altas densidades, viscosidades y las macromoléculas. *G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros*. S. R. L. (2010).
7. ASTM. D 2007-03. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method. (2008).
8. ASTM. D 2549-02. Standard test method for separation of representative aromatics and nonaromatics fractions of high-boiling oils by elution chromatography. (2007).
9. ASTM. D 4124-09. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. (2009).
10. Pantoja, P. A., López-Gejo, J., Le Roux, G. A. C., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O. Prediction of crude oil properties and chemical composition by means of steady-state and time-resolved fluorescence. *Energy Fuels* **25**, 3598-3604 (2011).
11. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning (2008).
12. Bava, Y. B, Gerónes, M., Buceta, D., de la Iglesia Rodríguez, D., López-Quintela, M. A., Erben, M. F. Elucidation of the average molecular structure of argentinian asphaltenes. *Energy Fuels* **33**, 2950-2960 (2019).
13. Ghosh, A. K., Chaudhuri, P., Kumar, B., Panja, S. S. Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies. *Fuel*. **185**, 541-554 (2016).
14. Agilent 8453 UV-visible spectroscopy system operator's manual (2002).
15. Manual JASCO Fluorescence Spectrophotometer FP-6000 Series Spectrofluorometer (2003).

16. Sharma, A., Schulman, S. G. *Introduction to fluorescence spectroscopy*. J. Wiley & Sons (1999).
17. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer (2006).
18. Ellingsen, G., Fery-Forgues, S. Application de la spectroscopie de fluorescence à l'étude du pétrole: le défi de la complexité. *Oil Gas Sci. Technol.* **53**, 201-206 (1998).
19. Patra, D., Sireesha, K. L., Mishra, A. K. Determination of synchronous fluorescence scan parameters for certain petroleum products. *J. Sci. Ind. Res.* **59**, 300-305 (2000).
20. Phillip, J., Soutar, I. Identification of crude oils by synchronous excitation spectrofluorimetry. *Anal. Chem.* **48**, 520-524 (1976).
21. Gordon, D. C., Keizer, P. D., Hardstaff, W. R., Aldous, D. G. Fate of crude oil spilled on seawater contained in outdoor tanks. *Environ. Sci. Technol.* **10**, 580-585 (1976).
22. Christensen, J. H., Hansen, A. B., Mortensen, J., Andersen, O. Characterization and Matching of Oil Samples Using Fluorescence Spectroscopy and Parallel Factor Analysis. *Anal. Chem.* **77**, 2210-2217 (2005).
23. Eaton, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. *Pure Appl. Chem.* **60**, 1107-1114 (1988).
24. Dawson, W. R., Windsor, M. W. Fluorescence yields of aromatic compounds. *J. Phys. Chem.* **72**, 3251-3260 (1968).
25. Alberty, R. A., Daniels, F. *Fisicoquímica*. Versión S.I., CECSA (1984).
26. FluoroHub Single photon counting controller. User guide.
27. Zhang, H. T., Li, R., Yang, Z., Yin, C. X., Gray, M. R. and Bohne, C. Evaluating steady-state and time-resolved fluorescence as a tool to study the behavior of asphaltene in toluene. *Photochem. Photobiol. Sci.* **13**, 917-928 (2014).
28. DAS6. Fluorescence decay analysis software. User Guide.
29. Przyjalowski, M. A., Ryder, A. G., Feely, M., Glynn, T. J. Analysis of hydrocarbon-bearing fluid inclusions (HCFI) using time-resolved fluorescence spectroscopy. *Proc. of SPIE.* **5826**, 173-184 (2005)
30. Corfield, M. M., Hawkins, H. L., John, P., Soutar, I. Assessment of phosphorescence spectroscopy for crude oil identification. *Analyst.* **106**, 188-197 (1981).
31. Yokota, T., Striven, F., Montgomery, D. S., Strausz, O. P. Absorption and emission spectra of Athabasca asphaltene in the visible and near ultraviolet regions. *Fuel.* **65**, 1142-1149 (1986).
32. Goncalves, S., Castillo, J., Fernandez, A., Hung, J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behaviour of asphaltene-toluene solutions. *Fuel.* **83**,

- 1823–1828 (2004).
33. Scholz, M., Dedic, R., Hála, J., Nonell, S. Oxygen effects on tetrapropylporphycene near-infrared luminescence kinetics. *J. Mol. Struct.* **1044**, 303-307 (2013).
 34. Corrêa, R. J., Severino, D., da Silva Souza, R., de Santana, E. F., Mauro, L. L., Alvarenga, S. D. S., & Nicodem, D. E. The generation of singlet oxygen by petroleum and its fractions. *J. Photochem. Photobiol. A.* **236**, 9-13 (2012).
 35. Mathai, S. T., Smith, A., Ghiggino, K. P. Singlet oxygen quantum yields of potential porphyrin-based photosensitisers for photodynamic therapy. *Photochem. Photobiol. Sci.* **6**, 995-1002 (2007).
 36. Militello, M. P., Hernandez-Ramirez, R. E., Lijanova, I. V., Previtali, C. M., Bertolotti, S. G., Arbeloa, E. M. Novel PAMAM dendrimers with porphyrin core as potential photosensitizers for PDT applications. *J. Photochem. Photobiol. A.* **353**, 71–76. (2018)
 37. Lichtenthaler, R. G., Haag, W. R., Mill, T. Photooxidation of probe compounds sensitized by crude oils in toluene and as an oil film on water. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 39-45 (1989).
 38. Klee, T., Masterson, T., Miller, B., Barrasso, E., Bell, J., Lepkowicz, R., West, J., Haley, J. E., Schmitt, D. L., Flikkema, J. L., Cooper, T. M., Ruiz-Morales, Y., Mullins, O. C. Triplet electronic spin states of crude oils and asphaltenes. *Energy Fuels.* **25**, 2065–2075 (2011).
 39. Ruiz-Morales, Y., Mullins, O. C. Singlet–triplet and triplet–triplet transitions of asphaltene PAHs by molecular orbital calculations. *Energy Fuels.* **27**, 5017-5028 (2013).
 40. Ray, P. Z., Tarr, M. A. Formation of organic triplets from solar irradiation of petroleum. *Mar. Chem.* **168**, 135-139 (2015).
 41. Barbosa Guedes, C. L., Di Mauro, E., Antunes, V., Mangrich, A. S. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy. *Mar. Chem.* **84**, 105-112 (2003).
 42. Barbosa Guedes, C. L., Di Mauro, E., De Campos, A., Mazzochin, L. F., Bragagnolo, G. M., De Melo, F. A., Piccinato, M. T. EPR and fluorescence spectroscopy in the photodegradation study of arabian and colombian crude oils. *Int. J. Photoenergy.* **2006**, 1-6 (2006).
 43. Gafurov, M. R., Volodin, M. A., Rodionov, A. A., Sorokina, A. T., Dolomatov, M. Yu., Petrov, A. V., Vakhin, A. V., Mamin, G. V., Orlinskii, S. B. EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes aggregation. *J. Pet. Sci. Eng.* **166**, 363-368 (2018).
 44. Weil, J. A., Bolton, J. R. *Electron paramagnetic resonance. Elementary theory and*

practical applications. John Wiley & Sons (2007).

45. *Bruker User's manual: basic operations*. ELEXSYS E 500 (Bruker)
46. Bro, R. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **38**, 149-171 (1997).
47. Fatemeh S. Mirnaghi, Nicholas Soucy, Bruce P. Hollebone, Carl E. Brown. F.S. Rapid fingerprinting of spilled petroleum products using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor and principal component analysis. *Chemosphere* **208**, 185-195 (2018).
48. Olivieri, A. C., Wu, H. L., Yu, R. Q. MVC2: A MATLAB graphical interface toolbox for 728 second-order multivariate calibration. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **96**, 246–251. (2009). MVC2: programa para calibración multivariada de segundo orden en MATLAB disponible en: <http://www.iquir-conicet.gov.ar/esp/div5.php?area=12>.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se abordarán los aspectos relacionados a la caracterización del petróleo crudo y el fraccionamiento del mismo para la obtención de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA).

A continuación, se comentarán algunos de los resultados obtenidos aplicando técnicas de caracterización para la fracción de asfaltenos del petróleo.

El aspecto central de este capítulo, se refiere a la caracterización fotofísica y fotoquímica del petróleo crudo tipo Escalante proveniente de pozo (CE1) y sus fracciones, a través de distintos tipos de espectroscopia. Los resultados se dividen en varias secciones que incluyen la caracterización de los estados singletes y tripletes, la formación de radicales y por último un estudio de fotodegradación.

III.1. CARACTERIZACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DEL PETRÓLEO

Como se describió en el Capítulo II, para el desarrollo del trabajo de tesis se empleó principalmente una muestra de petróleo crudo tipo *Escalante* proveniente de pozo (CE1) y además con el propósito de realizar estudios comparativos, en algunos casos se empleó, una muestra de petróleo crudo tipo *Escalante* lista para ser embarcada (CE2) y una muestra de petróleo crudo tipo *Medanito* (CM). En la Tabla III.1 se describen las propiedades físicas obtenidas para los crudos estudiados.

Petróleo crudo	Densidad (g mL ⁻¹)	Gravedad API	Viscosidad (cP)
CE1	0,9307 ± 0,0001	20,54	1941 ± 24
CE2	0,9247 ± 0,0006	21,52	1766 ± 20
CM	0,8540 ± 0,0009	35,96	12,32 ± 0,17

Tabla III.1 Propiedades de los crudos estudiados.

Considerando la clasificación de crudos en base a los valores de gravedad API y densidad, descrita en la Tabla I.2 del Capítulo I, las muestras de crudo tipo *Escalante* (CE1 y CE2) se pueden clasificar como petróleos pesados; mientras que el crudo tipo *Medanito* (CM), se consideraría un petróleo convencional liviano.

A efectos de describir la composición química de los crudos, se seleccionó el análisis de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). Los resultados obtenidos durante el proceso de obtención de cada fracción de hidrocarburos de los crudos

analizados, se presentan a continuación (Tabla III.2):

Petróleo crudo	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
CE1	43,4	34,6	17,4	4,6
CE2	52,5	28,8	13,6	5,1
CM	35,0	48,5	15,1	1,4

Tabla III.2. Análisis SARA de los crudos.

Las fracciones de compuestos saturados, aromáticos y resinas se caracterizaron por ser líquidos transparentes, amarillo-naranja y marrón, respectivamente, en todos los casos. Mientras que por otro lado, los asfaltenos obtenidos fueron sólidos de color negro o marrón oscuro, para las muestras de petróleo crudo tipo *Escalante* y *Medanito*, en el orden descripto.

Como en la mayoría de los petróleos crudos, los hidrocarburos saturados son el grupo predominante de constituyentes para las muestras de petróleo crudo tipo *Escalante* (CE1 y CE2), seguido de los hidrocarburos aromáticos^{1, 2}. En contraste, para la muestra CM se observa que el grupo predominante de constituyentes está dado por la fracción de hidrocarburos aromáticos, seguida de los saturados. La cantidad total de resinas y asfaltenos en un petróleo crudo depende en gran medida de los procesos de obtención del petróleo². Dado que los métodos de laboratorio difieren considerablemente y la solubilidad de los asfaltenos varía con el tipo de n-alcano utilizado para precipitarlos, un mismo tipo de petróleo podría tener dos o más resultados SARA, dependiendo del precipitante.

Además puede observarse en la Tabla III.2, que el aumento en el contenido de resinas y asfaltenos se corresponde con el aumento de las densidades y viscosidades de los crudos analizados. Estructuralmente la viscosidad de un líquido no ionizable depende de las atracciones intermoleculares y es influenciada por la polaridad y el peso molecular siendo la primer propiedad la más relevante^{3, 1}. El origen de las altas viscosidades en los petróleos pesados proviene de la red de asfaltenos solvatados estabilizados por las moléculas de resinas. Por efectos estéricos las resinas rodean a los asfaltenos y previenen su asociación. Este fenómeno baja el efecto de los asfaltenos sobre la viscosidad. En adición, metales como el vanadio y el níquel, abundantes en los petróleos pesados y extrapesados⁴, están presentes en los mismos mayormente asociados a las porfirinas. Muchas propiedades físicas, como el flujo y la viscosidad dependen del arreglo geométrico del vanadio en la

estructura de los asfaltenos³.

Para los petróleos convencionales, el análisis SARA provee una indicación de la estabilidad del fluido con respecto a la precipitación de asfaltenos, consideración importante a la hora de diseñar esquemas o instalaciones de producción⁵. En relación a este punto, el Índice de Inestabilidad Coloidal (IIC) se utiliza como enfoque para determinar la inestabilidad del petróleo pesado y se basa en la composición química del petróleo crudo⁶. El IIC considera el petróleo crudo como una solución coloidal compuesta por los seudocomponentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, expresa la estabilidad de los asfaltenos en función de estas fracciones y se define como la relación de masa entre la suma de asfaltenos y saturados con respecto a la suma de resinas y aromáticos, en el petróleo crudo (Ecuación III.1)⁶⁻⁸:

$$IIC = \frac{\%Saturados + \%Asfaltenos}{\%Aromáticos + \%Resinas} \quad (III.1)$$

Se considera que a menor valor de IIC, mayor es la estabilidad de los asfaltenos en el medio, por lo tanto la estabilidad determinada, es relativa y permite evaluar si un petróleo es más o menos estable en relación a otro. Si el crudo tiene un $IIC \geq 0,9$, los asfaltenos son inestables en el medio, cuando $0,7 \leq IIC \leq 0,9$ hay incertidumbre sobre la estabilidad, y si $IIC < 0,7$, los asfaltenos son estables en el petróleo⁷.

En la Tabla III.3 se puede observar la relación entre asfaltenos y resinas (Asf./Res.) y entre saturados y aromáticos (Sat./Aro.), así como también los valores obtenidos para los IIC de los crudos analizados.

Petróleo crudo	Asf./Res.	Sat./Aro.	IIC
CE1	0,27	1,26	0,92
CE2	0,38	1,82	1,36
CM	0,09	0,73	0,58

Tabla III.3. Relación entre los grupos de hidrocarburos y valores de IIC obtenidos.

Al comparar los valores de IIC y en virtud de lo establecido anteriormente, las muestras CE1 y CE2 se consideran inestables ($IIC > 0,9$), mientras que CM se clasificaría como crudo estable ($IIC < 0,7$). Además, se puede inferir que el valor de IIC, sigue la misma tendencia que la relación entre hidrocarburos Sat./Aro. y Asf./Res.; lo que sugiere que cada una de estas fracciones influye en la estabilidad del petróleo crudo. En general se puede observar

(Figura III.1) que el aumento en la fracción de saturados y asfaltenos, aumentará el valor de IIC, como se observa para los crudos CE1 y CE2, respectivamente. En contraste, para el crudo CM, con menor tendencia a la deposición de asfaltenos, presenta un mayor contenido de hidrocarburos aromáticos y resinas⁸. Los valores más bajos de IIC indican una mayor estabilidad de asfaltenos debido al efecto dispersante de los compuestos aromáticos y saturados. Algunos autores han propuesto que los hidrocarburos saturados contribuyen de una manera negativa sobre la estabilidad coloidal del petróleo crudo⁹. En el petróleo que tiene un mayor contenido de hidrocarburos saturados la probabilidad de la disminución de la estabilidad se hace evidente⁶, lo que concuerda con los resultados obtenidos.

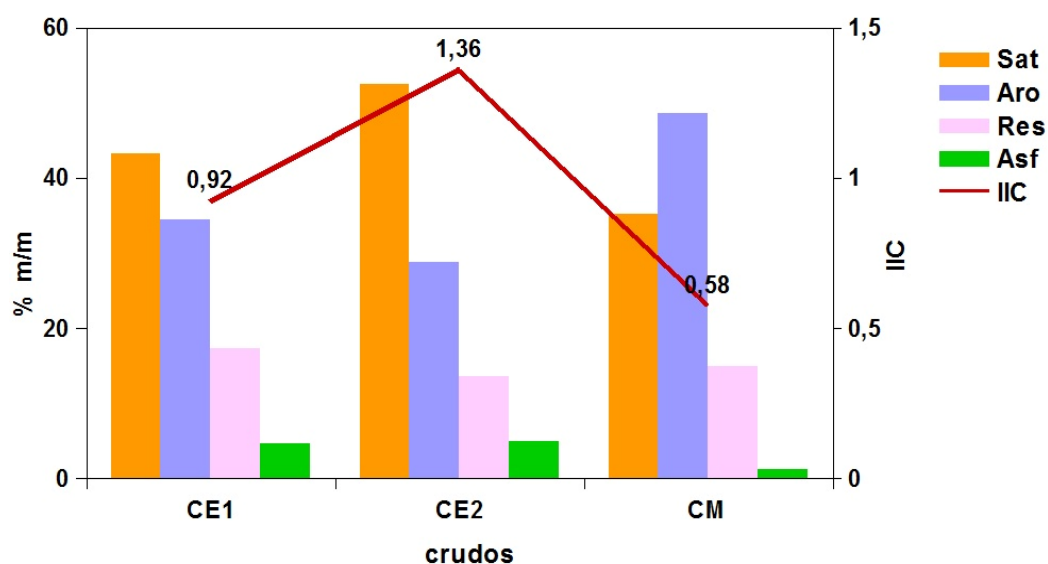


Figura III.1. Comparación de la composición SARA entre los crudos y relación entre los valores de IIC.

Una de las principales diferencias entre crudos estables e inestables corresponde a la marcada diferencia en el contenido de saturados y aromáticos, específicamente se ha reportado que crudos inestables poseen mayores cantidades de hidrocarburos saturados mientras que los crudos estables son ricos en aromáticos^{6, 10, 11}.

III.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS

III.2.1. Microscopía electrónica de barrido

La caracterización morfológica o superficial mediante microscopía electrónica de barrido

permite ver detalles en la superficie de los asfaltenos. En la Figura III.2 se muestra la micrografía obtenida para la muestra de asfaltenos provenientes de CE1, extraídos con n-pentano, en la cual se observa una estructura altamente porosa e indefinida similar a la observada por Nalwaya y colaboradores¹².

Estudios recientes demuestran que la morfología de los asfaltenos varía según el agente precipitante que se utiliza, esto se debe al cambio en el mecanismo de floculación de los mismos. Se ha reportado que los asfaltenos precipitados con n-hexano son sólidos compuestos por escamas superpuestas que se enlazan formando aglomerados, mientras que los obtenidos con n-pentano son sólidos de mayor porosidad, tal comportamiento se atribuye a los espacios libres que dejan las resinas cuando se cambia el agente precipitante¹³.

Si bien es posible que asfaltenos de diferente origen puedan presentar propiedades similares, las distintas morfologías obtenidas van a depender del origen, de los procesos geoquímicos involucrados en la formación del petróleo y de su composición química.

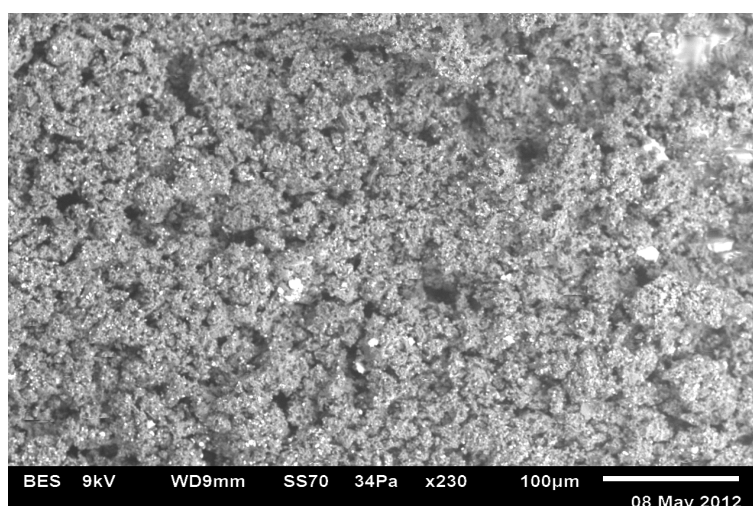


Figura III.2. Morfología de asfaltenos provenientes de CE1.

III.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Como se mencionó en el Capítulo I, la naturaleza molecular de los asfaltenos provenientes del petróleo ha sido tema de numerosas investigaciones, ya que son moléculas aromáticas muy complejas, rodeadas y unidas por cadenas alifáticas y heteroátomos¹⁴. Se han empleado una gran variedad de técnicas analíticas para investigar la estructura molecular de los asfaltenos. Entre ellas, la técnica de espectroscopia de infrarrojo ha

desmostrado ser una herramienta muy útil para caracterizar asfaltenos de diversos orígenes^{14, 15} o para estudiar cómo evoluciona la distribución de los grupos funcionales presentes en los asfaltenos durante la funcionalización oxidativa de los mismos¹⁶ o después de la exposición a la irradiación solar¹⁷.

Las asignaciones de las bandas más importantes que aparecen en las distintas regiones del espectro FT-IR normalizado de los asfaltenos provenientes de CE1, obtenidos por precipitación en n-pentano, se muestran en la Figura III.3. El espectro presenta bandas de absorción comunes a las reportadas por otros autores en trabajos previos para asfaltenos provenientes de la cuenca del Golfo San Jorge (Comodoro Rivadavia)¹⁵ y asfaltenos de otros orígenes^{12, 14, 15, 17, 18}.

La región de 4000 a 2500 cm^{-1} corresponde a absorciones ocasionadas por los movimientos de estiramiento de los enlaces sencillos N-H, C-H y O-H¹⁹. Los enlaces N-H y O-H absorben en el intervalo de 3500 a 3200 cm^{-1} , mientras que la banda a 3050 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H aromáticos^{18, 19} y su intensidad proporciona una estimación del hidrógeno aromático presente en la muestra. Las bandas a 2919 y 2849 cm^{-1} se deben principalmente a vibraciones de tensión asimétricas y simétricas de los enlaces C-H de los grupos CH_2 y CH_3 de la cadena hidrocarbonada¹⁸.

En la región del doble enlace (2000 - 1500 cm^{-1}) la presencia de una banda alrededor de 1600 cm^{-1} se asigna principalmente a vibraciones de tensión de enlaces aromáticos C=C, mientras que el hombro en 1698 cm^{-1} , podría corresponder a vibraciones de tensión de los enlaces C=O de los grupos carbonilo presentes en ácidos carboxílicos, cetonas y/o amidas^{19, 20}.

En la región de la huella dactilar (1500 - 600 cm^{-1}), las bandas de frecuencia 1372 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} corresponden a la flexión simétrica del enlace C-H en el grupo metilo y metileno y a la flexión asimétrica del enlace C-H en el grupo metilo y metileno, respectivamente. La banda en 1030 cm^{-1} se asocia a vibraciones de estiramiento dadas por grupos sulfóxidos (S=O), C-N o C-O, presentes en compuestos aromáticos, éteres aromáticos y aldehídos alifáticos²⁰. Igualmente se identificaron una serie de bandas alrededor de 867, 805 y 750 cm^{-1} (Figura III.3), que generalmente corresponden a vibraciones de deformación de los enlaces C-H aromáticos fuera del plano del anillo. La intensidad y el número de estas bandas, dependen del grado de sustitución del anillo aromático y de la posición relativa de los sustituyentes de dicho anillo. De este modo, una banda a $880 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ es característica de un sistema con un átomo de hidrógeno aislado; una banda a $830 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ es característica de un sistema con dos átomos de hidrógeno adyacentes; una banda a $780 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, tres átomos de hidrógeno adyacentes; una banda a $740 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, cuatro átomos de hidrógeno

adyacentes; y una banda a $700 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, cinco átomos de hidrógeno adyacentes^{20, 21}. Además se observó una banda alrededor de 719 cm^{-1} que generalmente indica la presencia de grupos con largas cadenas alquílicas, $(\text{CH}_2)_n$, $n \geq 4$ ^{16, 20}.

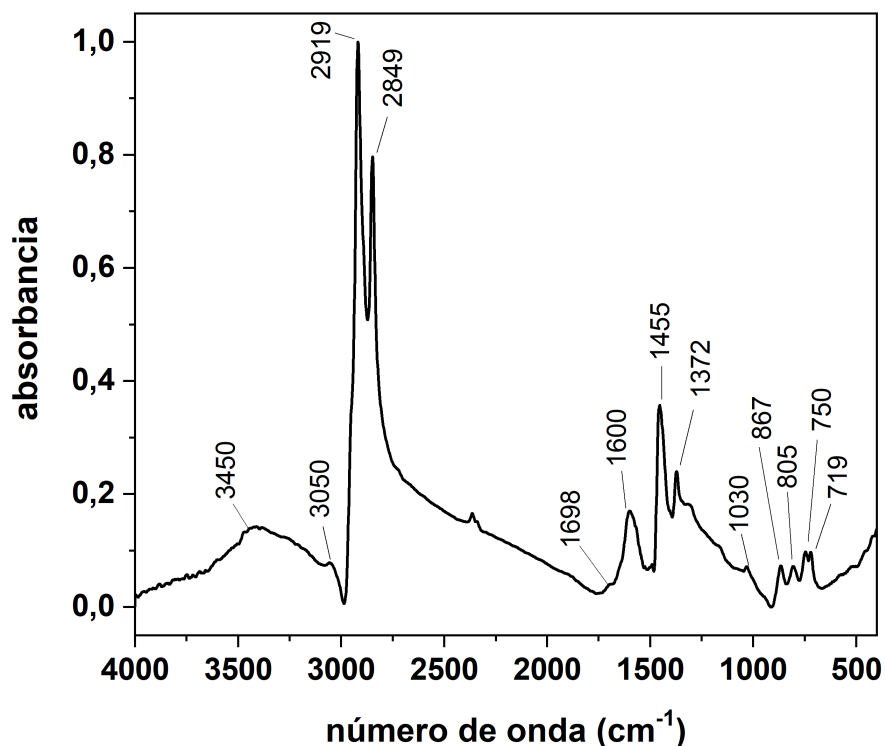


Figura III.3. Espectro FT-IR normalizado de asfaltenos provenientes de CE1.

Con la intención de obtener más información sobre la estructura de los asfaltenos que se pueda comparar con lo reportado en bibliografía, a partir de la deconvolución y determinación de las áreas bajo determinadas bandas del espectro, fue posible calcular la serie de índices que se detalla en la Tabla III.4. Estos índices, se calcularon después de la normalización y corrección de la línea de base del espectro^{14, 22}.

La relación CH_2/CH_3 , se determinó a partir de las intensidades de las bandas a 2919 cm^{-1} y 2953 cm^{-1} , asignadas al estiramiento C-H, de los grupos CH_2 y CH_3 , respectivamente. Esta relación es proporcional a la longitud de las cadenas de grupos alquilo laterales y en general el valor encontrado se encuentra dentro del rango 4,60 a 6,74, reportado para asfaltenos precipitados en n-pentano¹⁵.

El parámetro molecular, llamado índice W, relacionado con el grado de condensación y la sustitución de los anillos aromáticos¹⁴, se obtuvo a partir de la relación entre la intensidades de la bandas situadas a 867 cm^{-1} y 747 cm^{-1} , relacionadas con los enlaces C-H aromáticos

fuera del plano del anillo.

El índice de aromaticidad, f_a , refleja la abundancia relativa del carbono aromático versus el carbono alifático y puede calcularse mediante la relación entre la intensidad de la banda asignada a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H aromáticos (3042 cm^{-1}) y la suma de las intensidades de los estiramientos de los enlaces C-H aromáticos y alifáticos. El grado de índice de condensación, calculado como A_{3042}/A_{1600} , es proporcional a la relación del enlace C-H aromático y el enlace C=C aromático. El valor encontrado (0,27) es mayor al reportado para asfaltenos provenientes de Argentina (0,07 - 0,20)¹⁵, debido probablemente a una mayor abundancia de enlaces C-H aromáticos.

parámetros	ecuación	valor estimado
CH ₂ /CH ₃	A_{2919}/A_{2953}	4,70
W	A_{867}/A_{747}	1,22
grado de condensación	A_{3042}/A_{1600}	0,27
aromaticidad	$A_{3042}/A_{(2850+2890+2919+2953+3041)}$	0,03
índice C=O	$A_{1670}/A_{(1670+1600)}$	0,06

Tabla III.4. Parámetros estructurales de los asfaltenos provenientes de CE1, obtenidos del espectro FT-IR.

El índice de carbonilo (índice C=O), relacionado con el contenido de grupos carbonilo presentes en los asfaltenos, se obtuvo a partir de la relación entre las intensidades de las bandas de carbonilo ubicadas 1670 cm^{-1} y la suma de las bandas C=O y C=C. El valor observado para este parámetro, es relativamente bajo, dado que la intensidad de las bandas en el rango de 1600 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} son generalmente de baja intensidad^{14, 23}.

III.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Dado que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único, los métodos de rayos X de polvo cristalino son los adecuados para la identificación cualitativa. La identificación de especies a partir del diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ), y en sus intensidades relativas²⁴. A partir de la información proporcionada por el difractograma de los asfaltenos, es posible calcular diferentes parámetros estructurales^{15, 25 - 27}, dado que los mismos tienen unidades aromáticas repetitivas con tendencia a apilarse en láminas, como en el caso del carbono y el grafito¹.

Se ha reportado que la banda ubicado a $2\theta \sim 25^\circ - 26^\circ$ corresponde a la distancia interplanar de las láminas aromáticas en los asfaltenos con orientación (002)^{26, 28} y para la distancia entre las cadenas saturadas corresponde a $2\theta \sim 19^\circ$ ¹⁵. Los valores encontrados en este trabajo corresponden a $25^\circ - 26^\circ$ para los anillos aromáticos y a $19,5^\circ$ para las cadenas alifáticas (γ), como se observa en el difractograma de asfaltenos provenientes de CE1 (Asf-CE1) (Figura III.4.A) y de asfaltenos provenientes de CM (Asf-CM) (Figura III.4.B). En adición, una tercer banda de difracción (001) situada alrededor de 42° , puede ser atribuída al orden espacial de los núcleos de grafito en los agregados de asfaltenos¹⁵.

Otro rasgo que se puede visualizar en el difractograma de Asf-CE1, es la presencia de picos agudos, bien separados, debido en general a la aparente presencia de largas cadenas de n-parafinas cristalizadas, que pueden coprecipitar con los asfaltenos, en algunos casos. La presencia de la banda a 719 cm^{-1} en el espectro FT-IR (Figura III.3), está relacionada con la formación de cristales ordenados de largas cadenas de alquilo^{27, 28}.

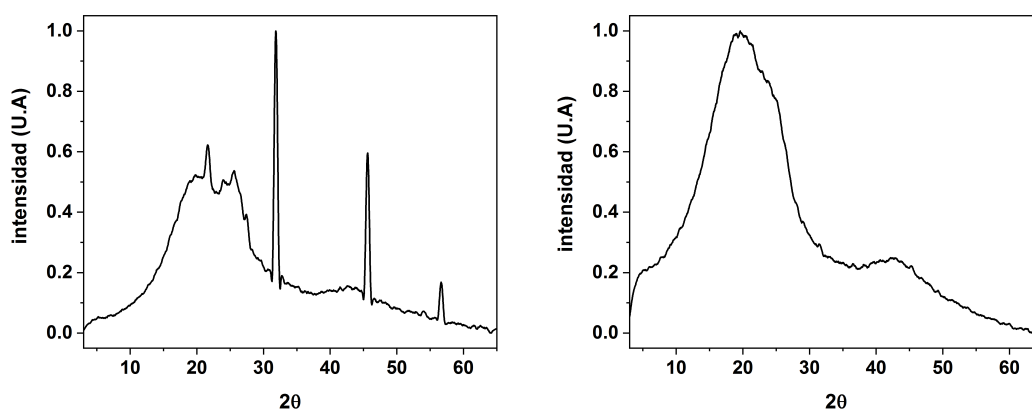


Figura III.4. Difractogramas normalizados de Asf-CE1 (izquierda) y de Asf-CM (derecha).

Asumiendo una microestructura formada por láminas aromáticas, como se ilustra en la Figura III.5 para una molécula modelo de asfalto²⁹, la distancia entre dos láminas aromáticas (d_m , Å) puede estimarse a partir de la posición 2θ del máximo de la banda del grafito (002) usando la relación de Bragg (Ecuación III.2), donde la longitud de onda (λ) es $1,54056 \text{ Å}$ con una radiación $K\alpha$ de Cu ²⁵:

$$d_m = \frac{\lambda}{2 \text{sen} \theta (002)} \quad (\text{III.2})$$

La distancia entre dos cadenas alifáticas de la molécula (d_γ , Å) se puede calcular a partir de la Ecuación III.3, para la posición 2θ del máximo de la banda γ :

$$d_{\gamma} = \frac{5\lambda}{8 \sin \theta(\gamma)} \quad (\text{III.3})$$

Se puede estimar la altura promedio del apilamiento de las láminas aromáticas perpendicular al plano del agregado molecular ($L_c, \text{Å}$) (Ecuación III.4), donde B es el ancho de la banda a mitad de altura en radianes.

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta(002)} \quad (\text{III.4})$$

De donde resulta la Ecuación III.5, a partir de la cual se puede obtener el número promedio de láminas aromáticas (M), apiladas por grupo.

$$M = \frac{L_c}{d_M} + 1 \quad (\text{III.5})$$

En adición, el diámetro promedio de la lámina aromática ($L_a, \text{Å}$) a partir de la banda (001) se puede estimar a través de la Ecuación III.6¹:

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{B \cos \theta(001)} \quad (\text{III.6})$$

Además de los parámetros mencionados, cuando se procesan difractogramas es habitual determinar el llamado factor de aromaticidad (f_a), a través de la Ecuación III.7, donde A_{002} y A_{γ} son las áreas de las bandas 002 y γ (Figura III.4).

$$f_a = \frac{A_{(002)}}{(A_{002} + A_{\gamma})} \quad (\text{III.7})$$

Los parámetros necesarios para calcular las propiedades estructurales se obtuvieron a partir de la deconvolución de las señales observadas en los difractogramas, utilizando una gaussiana con ajuste mediante el software Origin Pro 8 SR0 de OriginLab Corporation. Cabe señalar, que previamente se corrigió la línea de base de cada difractograma. En base a la información obtenida a partir de la deconvolución de las bandas de difracción γ , 002 y 001, se estimaron los parámetros del cristalito y aromaticidad que se detallan en la Tabla III.5.

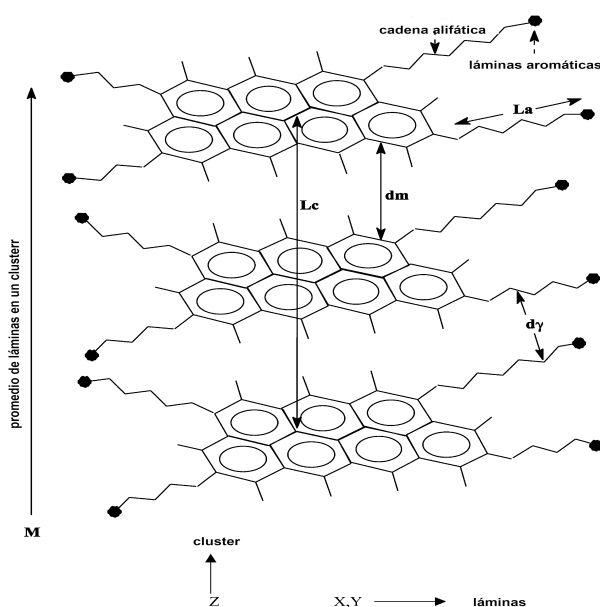


Figura III.5. Sección transversal de una molécula modelo de asfalteno y esquema que ilustra los tipos de grupos que dan lugar a las bandas DRX²⁹.

muestra	$2\theta_{(\gamma)}$	$2\theta_{(002)}$	$2\theta_{(001)}$	d_m (Å)	d_γ (Å)	L_a (Å)	L_c (Å)	f_a	M	R_a
Asf-CE1	19,5	26,0	42,3	3,42	5,68	9,02	14,18	0,27	5	3
Asf-CM	19,5	25,0	42,5	3,56	5,68	10,27	12,23	0,04	4	4

Tabla III.5. Parámetros del cristalito y aromaticidad, obtenidos a partir de la deconvolución de los difractogramas de las muestras Asf-CE1 y Asf-CM.

En relación a los resultados obtenidos, tanto la distancia entre láminas aromáticas, d_m , como la distancia intercadena, d_γ , muestran valores que son característicos de asfaltenos sólidos provenientes de petróleo y ligeramente menores que los informados para la fracción de resinas^{25, 29}. Se ha reportado que el grafito tiene una d_m de 3,35 Å, mientras que para el carbono amorfo el valor d_m es de 3,55 Å. Este último valor puede disminuir a 3,44 Å, como consecuencia de un tratamiento térmico²⁷. Por lo tanto, la distancia entre láminas aromáticas estimada para los asfaltenos, está en el rango de materiales amorfos.

Los parámetros de macroestructura, L_c y M , se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura para asfaltenos provenientes de crudos argentinos¹⁵ y de otros orígenes²⁵. Con respecto a el índice de aromaticidad, f_a , se obtuvo un valor de 0,27 para Asf-CE1, comparable con el rango de 0,26 a 0,53 reportado por Yen y colaboradores, para asfaltenos de otras procedencias²⁶; mientras que por otro lado f_a para Asf-CM (~0,04) es

mucho menor. En ambos casos, la baja aromaticidad, está dada probablemente por una importante contribución de grupos saturados a la banda γ .

El número promedio de anillos aromáticos por lámina (R_a), se estimó a partir de la relación entre L_a y el ancho de una unidad aromática (2,667 Å), dando un valor de 3,38 y 3,85, para Asf-CE1 y Asf-CM, respectivamente. Si bien ambos valores siguen la misma tendencia que lo reportando por varios autores^{15, 25, 26}, el valor de R_a obtenido para Asf-CE1, concuerda con el número promedio de entre 3 a 4 anillos aromáticos fusionados por cada lámina aromática, propuesto para el modelo estructural tipo archipiélago para asfaltenos provenientes de la cuenca del golfo San Jorge, Comodoro Rivadavia¹⁵, como se mencionó en el Capítulo I.

III.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

Los métodos de espectroscopia de absorción se utilizan cada vez más para el análisis del petróleo crudo debido a que ofrecen una alternativa de prueba rápida, de bajo costo y no destructiva, deseables para el estudio de muestras de interés ambiental y el análisis del petróleo con fines de exploración y controles de procesos³⁰.

En primer lugar se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras de crudos y sus fracciones diluidas en los solventes adecuados, utilizando la metodología descrita en la sección II.2.2.1.

El petróleo absorbe la luz en todo el rango del espectro solar, teniendo un máximo de absorción en la región UV. En la Figura III.6 se presentan los espectros de absorción UV-Vis de CE1 y CM diluidos en tolueno, con una concentración de 25 mg L⁻¹. Como puede observarse, la forma del perfil de absorción es muy similar en cada caso, sin embargo la posición del máximo de absorción se mueve hacia mayores longitudes de onda, a medida que el crudo se vuelve más pesado (menor gravedad API), y aumenta la distribución y el número de cromóforos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) generalmente absorben luz en el rango de 200 a 400 nm y también fluorescen fuertemente. Se ha reportado, que la absorción en la región espectral entre 254 y 300 nm es característica de PAHs con 1 o 2 anillos aromáticos conjugados, la región entre 270 y 450 nm es característica de la absorción de PAHs con 2 a 3 anillos aromáticos conjugados y entre 264 y 550 nm absorben principalmente los PAHs con 3 a 4 anillos aromáticos conjugados²². Para los espectros de la Figura III.6 se observa una absorción en el rango descrito para PAHs con 2 a 4 anillos aromáticos conjugados entre los componentes del crudo. En contraste, a medida que aumenta la densidad del

crudo, contiene más compuestos aromáticos pesados y aumenta la absorción.

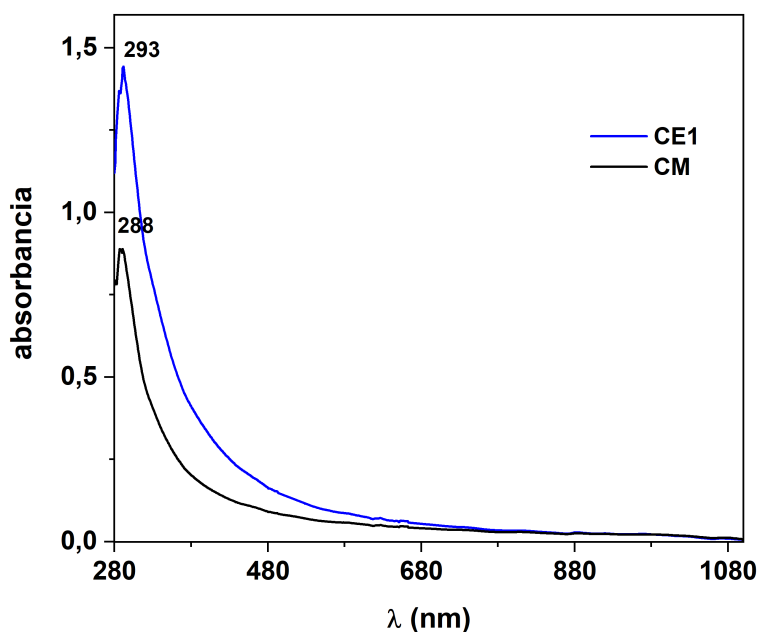


Figura III.6. Espectros de absorción de CE1 y CM en tolueno (25 mg L^{-1}). Camino óptico= 50 mm.

La posición del máximo de absorción también varía según la concentración, debido a la formación de agregados moleculares en el estado fundamental³¹. En la Figura III.7.A se presentan los espectros de absorción de CE1 diluido en tolueno a dos concentraciones diferentes. Como se puede observar, CE1 presenta absorción en el espectro ultravioleta con un máximo de absorción alrededor de 290 nm, seguido de una larga cola. Además, la forma del espectro no cambia con la concentración, en las condiciones estudiadas. Por otra parte, en la Figura III.7.B se puede observar que a 290 nm, que es la longitud de onda de excitación que se utilizó para la obtención de los espectros de emisión de fluorescencia, la absorbancia varía proporcionalmente con la concentración, en un rango de $1,26 \text{ mg L}^{-1}$ a $35,81 \text{ mg L}^{-1}$. El ajuste lineal observado ($R=0,9994$), de acuerdo con la ley de Lambert-Beer, indica que los cromóforos absorbentes no se alteran con la dilución de la muestra.

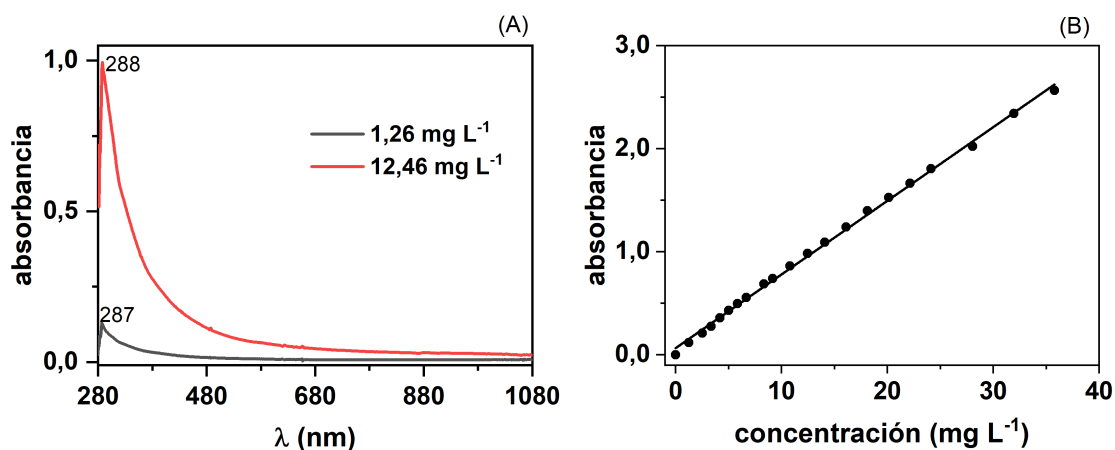


Figura III.7. (A) Espectros de absorción de CE1 en tolueno. Camino óptico= 50 mm. (B) Variación entre la absorbancia a 290 nm de CE1 disuelto en tolueno y la concentración (mg L⁻¹).

La fracción de hidrocarburos saturados (Sat) provenientes de CE1 en n-pentano, exhibe una absorbancia máxima alrededor de 270 nm (Figura III.8.A) y en general se observa que esta fracción absorbe fuertemente por debajo de 350 nm, lo que concuerda con lo reportado por otros autores³². En este caso, con el propósito de obtener valores de absorbancia que nos permitieran posteriormente realizar las medidas de fluorescencia, se estudió la variación de la absorbancia a 300 nm en función de la concentración en un rango de 116 a 1030 mg L⁻¹ (Figura III.8.B), observándose un ajuste lineal con un R=0,9987.

El espectro de absorción de la fracción de aromáticos (Aro) provenientes de CE1 en tolueno, exhibe un máximo de absorbancia alrededor de 290 nm (Figura III.9.A), con un perfil espectral similar a CE1 y una fuerte absorción por debajo de 480 nm. Por otro lado, al estudiar la variación de la absorbancia a 290 nm en función de la concentración (Figura III.9.B), se observa que la absorbancia aumenta linealmente con la concentración (R=0,9993) hasta 16,90 mg L⁻¹.

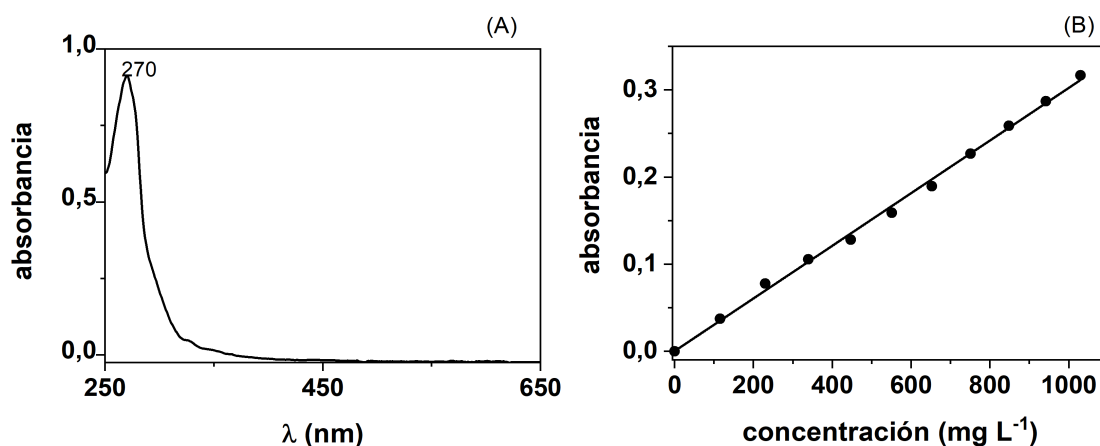


Figura III.8. (A) Espectro de absorción de Sat provenientes de CE1 en n-pentano (800,93 mg L⁻¹). Camino óptico= 50 mm. (B). Variación de la absorbancia a 300 nm de Sat provenientes de CE1 en n-pentano y la concentración (mg L⁻¹).

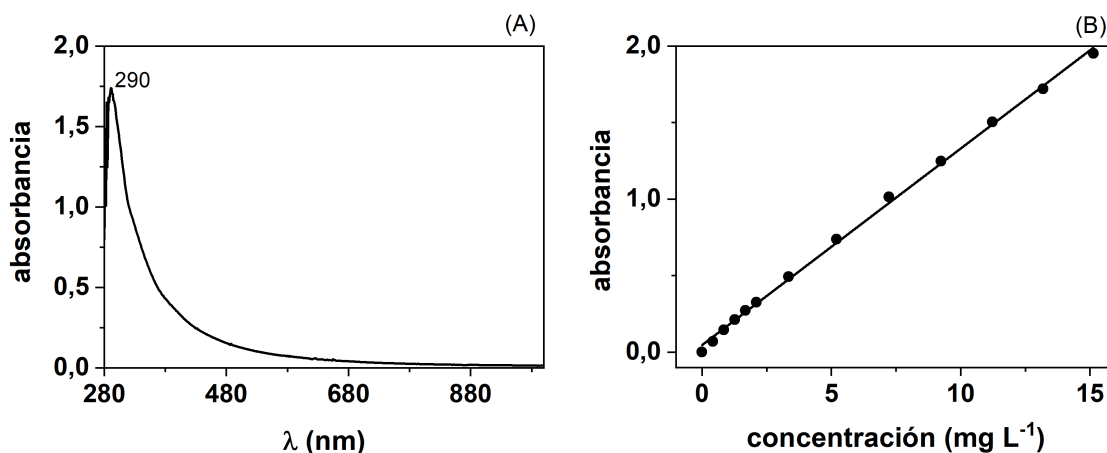


Figura III.9. (A) Espectro de absorción de Aro provenientes de CE1 en tolueno (13,19 mg L⁻¹). Camino óptico= 50 mm. (B) Variación de la absorbancia a 290 nm de Aro provenientes de CE1 en tolueno y la concentración (mg L⁻¹).

La Figura III.10.A muestra el espectro de absorción de la fracción de resinas (Res) provenientes de CE1, en n-hexano. En el perfil se evidencia una banda con un máximo en 214 nm, que se sugiere corresponde a transiciones realizadas por hidrocarburos con heteroátomos y funciones tiol y tioéter, al igual que la banda aproximadamente centrada alrededor de 264 nm asignada a compuestos que cuentan con dobles enlaces conjugados³³. La absorción en la zona de 230 a 270 nm, corresponde a las bandas de anillos bencénicos y

nafténicos. Además, la Figura III.10.B, presenta la variación de la absorbancia de las disoluciones de resinas en n-hexano a 300 nm, en función de la concentración (mg L^{-1}), observándose un ajuste lineal ($R=0,9953$) en el rango estudiado.

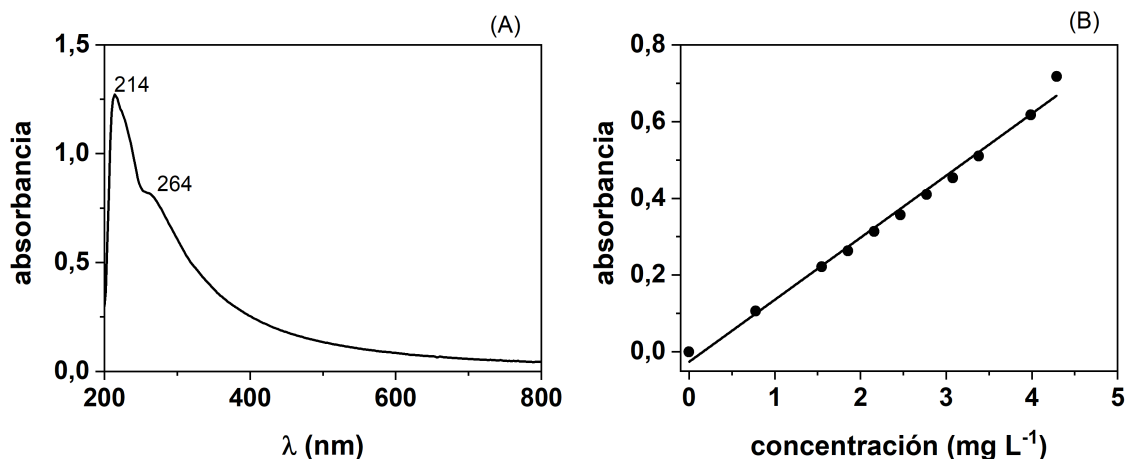


Figura III.10. (A) Espectro de absorción de Res provenientes de CE1 en n-hexano ($3,98 \text{ mg L}^{-1}$). Camino óptico= 50 mm. (B) Variación de la absorbancia a 300 nm de Res provenientes de CE1 en n-hexano y la concentración (mg L^{-1}).

El espectro de absorción de la fracción de asfaltenos (Asf) proveniente de CE1 en tolueno (Figura III.11.A), exhibe un máximo de absorbancia alrededor de 284 nm, con un perfil espectral similar a CE1. Al analizar los gráficos de absorbancia a 340 nm en función de la concentración, hasta 61 mg L^{-1} (Figura III.11.B), se observó en el rango de concentraciones empleado que se cumple la ley de Lambert-Beer ($R=0,9996$).

El espectro de absorción de la fracción de maltenos (Mal) provenientes de CE1 en n-hexano (Figura III.12.A), exhibe un máximo de absorbancia alrededor de 260 nm. Al analizar la absorbancia a 290 nm en función de la concentración, hasta $62,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura III.12.B), se observó en el rango de concentraciones empleado que se cumple la ley de Lambert-Beer ($R=0,9998$).

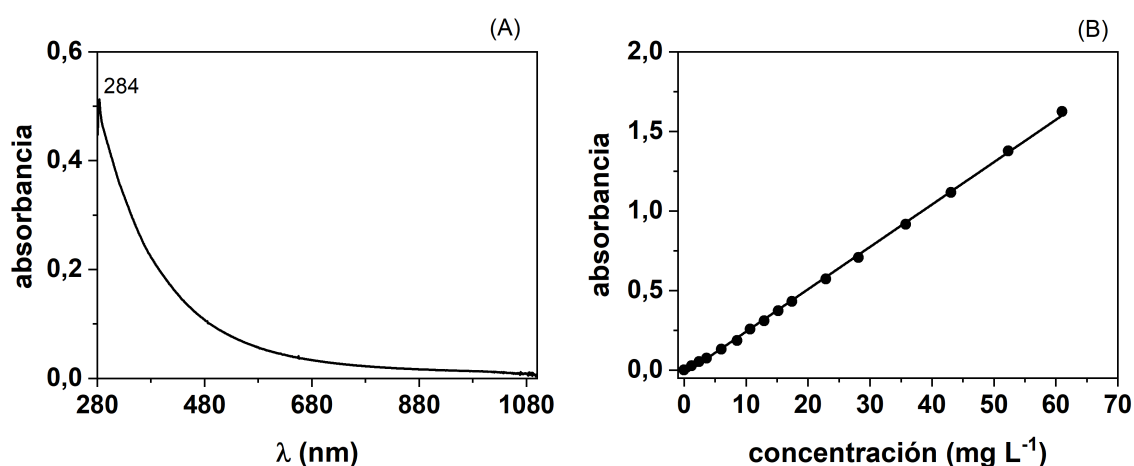


Figura III.11. (A) Espectro de absorción de Asf provenientes de CE1 en tolueno (12,90 mg L⁻¹). Camino óptico= 10 mm. (B) Variación de la absorbancia a 340 nm de Asf provenientes de CE1 en tolueno y la concentración (mg L⁻¹).

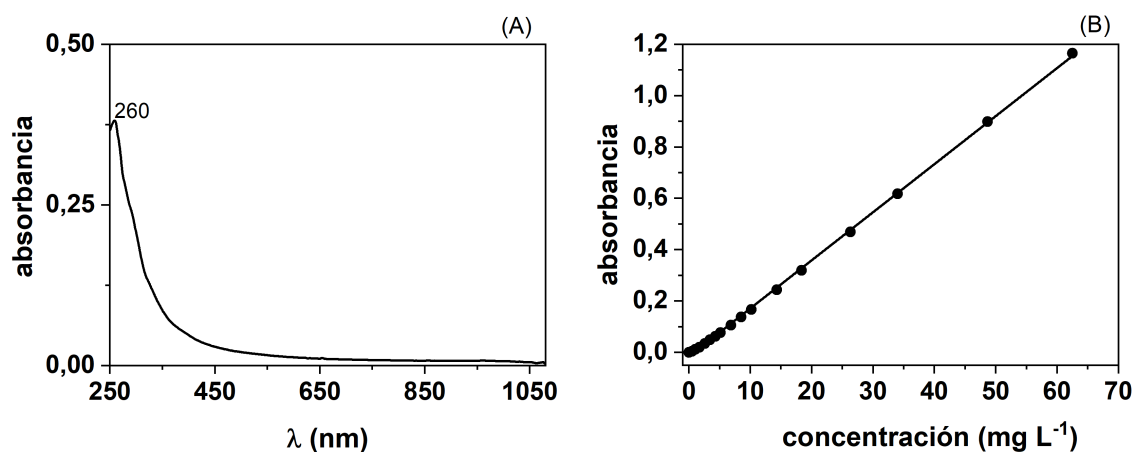


Figura III.12. (A) Espectro de absorción de Mal provenientes de CE1 en n-hexano (14,33 mg L⁻¹). Camino óptico= 10 mm. (B) Variación de la absorbancia a 290 nm de Mal provenientes de CE1 en n-hexano y la concentración (mg L⁻¹).

III.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTADOS SINGLETES DEL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES

III.4.1. ESTUDIOS DE FLUORESCENCIA ESTÁTICA

Como se mencionó en el Capítulo I, la fluorescencia del petróleo crudo ha sido atribuída a

la multitud de diferentes hidrocarburos aromáticos que lo componen y está fuertemente influenciada por la composición química y las propiedades físicas del mismo. Además, la naturaleza de la emisión de fluorescencia se ve afectada por la compleja interacción entre los procesos de reabsorción, transferencia de energía y desactivación, causados por las altas concentraciones de fluoróforos y desactivadores presentes en el petróleo³⁴.

III.4.1.1. Espectros de emisión de fluorescencia

La dilución del petróleo en solventes, produce cambios en los espectros de emisión y en los tiempos de vida de fluorescencia, y al examinar estos cambios, es posible estudiar los efectos de los procesos de transferencia de energía y desactivación. En esta sección se exponen los resultados de cómo la dilución y la selección de la longitud de onda de excitación influyen en la emisión de fluorescencia del petróleo crudo y sus fracciones. Si bien la influencia de la dilución en los espectros de emisión de fluorescencia se ha discutido en numerosos trabajos^{32, 35 - 37}, no hay información sobre los crudos y fracciones estudiados.

Análisis de las muestras de petróleo

Para comenzar con el estudio de la emisión de fluorescencia, se realizaron ensayos preliminares a efectos de seleccionar los distintos parámetros experimentales para comparar los resultados con otros trabajos realizados en la caracterización de crudos de distinto origen y sus fracciones^{31, 32, 35, 37, 38}.

En la Figura III.13 se pueden observar los espectros de emisión de fluorescencia (en unidades arbitrarias) de los crudos CE1, CE2 y CM diluídos en tolueno (500 mg L^{-1}), excitando a 337 nm, en un rango entre 350 y 650 nm. En general, se observan bandas de emisión no estructuradas características del petróleo crudo, con máximos alrededor de 387 nm y 403 nm y un hombro menos pronunciado entre 460 nm y 500 nm, en el rango estudiado. Dada la presencia de diferentes cromóforos, las bandas de emisión se superponen en el espectro, lo que no permite establecer bandas de emisión de compuestos específicos presentes en la muestra. Sin embargo, existe una clara correlación entre la intensidad y la ubicación de la emisión máxima y el valor de °API. En este sentido, los crudos más pesados (CE1 y CE2) exhiben una emisión menos intensa que el crudo más liviano (CM), debido en general a procesos de desactivación, similar a lo reportado por otros autores^{32, 36, 37}. Al normalizar los espectros de emisión de fluorescencia (Gráfico inserto de Figura III.13), se observa un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de los

perfiles de emisión al pasar del crudo más liviano al más pesado, debido probablemente a procesos de desactivación o de transferencia de energía.

Para el petróleo crudo puro, Downare y colaboradores³⁶, estimaron que para longitudes de onda de excitación cortas, el 90 % de la emisión proviene de la transferencia de energía, mientras que para longitudes de onda de excitación cercanas a las de la radiación IR, la contribución de la transferencia de energía disminuye a 0 %.

En la Figura III.14 A y B, se muestra el efecto de la dilución de CE1 y CM en tolueno, en la emisión de fluorescencia, excitando a 337 nm. En ambos casos, es posible ver que el aumento a partir de un valor dado de concentración representa una disminución de la intensidad de emisión de fluorescencia. En el caso de CE1 (Figura III.14.A), se observa un incremento inicial del 72 % de la intensidad de fluorescencia a 403 nm, en el intervalo de 15 a 100 mg L⁻¹ y posteriormente un descenso importante de la misma, a partir de la solución cuya concentración es igual a 500 mg L⁻¹. Por otro lado, para CM (Figura III.14.B), se observa un incremento inicial del 64 % de la intensidad de fluorescencia a 403 nm, en el intervalo de 15 a 500 mg L⁻¹, seguido de un descenso de la misma para la solución cuya concentración es de 1000 mg L⁻¹, en las condiciones estudiadas. Tal tendencia, es de esperar, debido a que a mayor concentración del crudo, existe mayor dificultad para que la luz penetre la muestra. Cuando la radiación de una longitud de onda es absorbida por una molécula con la estructura molecular adecuada, puede ser remitida a una mayor longitud de onda (menor energía). Estas evidencias, son consistentes con procesos de transferencia de energía y/o de desactivación, dependientes de la concentración.

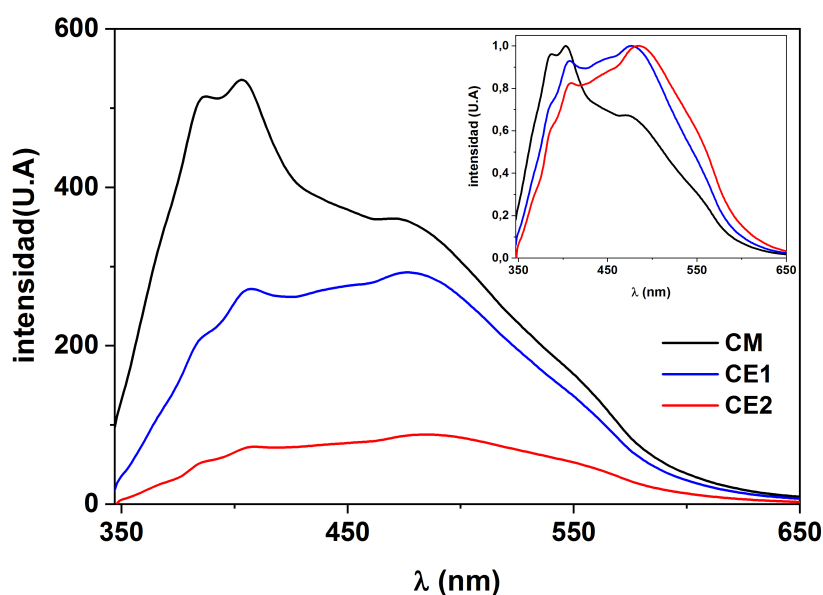


Figura III.13. Espectros de emisión de fluorescencia de CE1, CE2 y CM en tolueno (500 mg L⁻¹), $\lambda_{exc} = 337$ nm. Gráfico inserto: Espectros normalizados.

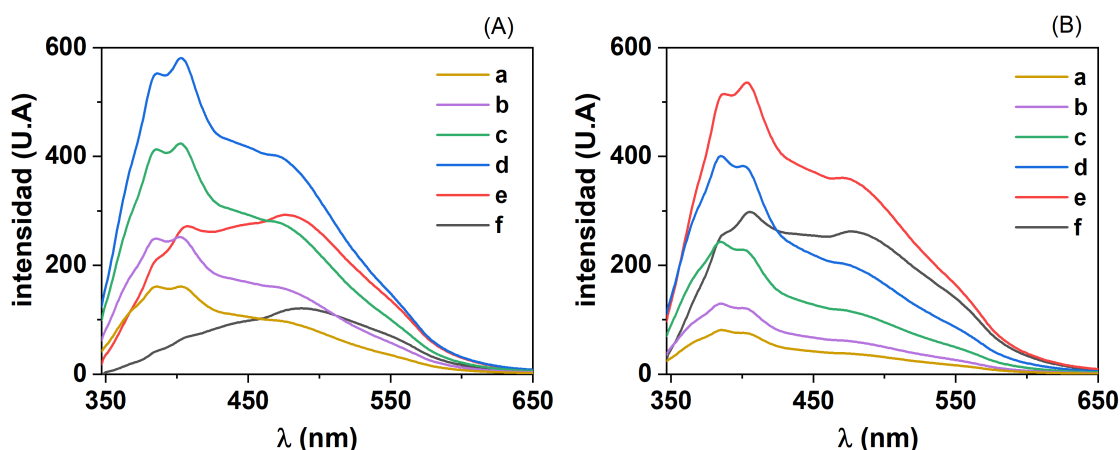


Figura III.14. Espectros de emisión de fluorescencia de CE1 (A) y CM (B) en tolueno ($\lambda_{exc} = 337\text{nm}$) a diferentes concentraciones: 15 (a), 25 (b), 50 (c), 100 (d), 500 (e) y 1000 (f) mg L^{-1} .

Si bien la excitación a la longitud de onda de 337 nm se ha utilizado ampliamente por razones prácticas y técnicas, también se ha reportado la obtención de los espectros de emisión de fluorescencia para crudos de distinto origen, fijando la longitud de onda de excitación y el rango de emisión en diferentes valores^{36, 39}. La Figura III.15 muestra los espectros de emisión de fluorescencia de los crudos para varias longitudes de onda de excitación (290, 325, 400 y 470 nm) y en diferentes rangos de emisión. La Figura III.15.A muestra los espectros de emisión de fluorescencia para soluciones de CE1 diluídas en tolueno a diferentes concentraciones (15 a 1000 mg L^{-1}), mientras que en la Figura III.15.B se muestran los espectros para soluciones de CM en tolueno, en el mismo rango de concentraciones que para CE1.

Cuando se excita a 290 nm, en un rango de emisión entre 300 y 570 nm, los perfiles de emisión para CE1 y CM son diferentes, observándose una emisión máxima alrededor de 404 nm para CE1 y de 363 nm para CM. En ambos casos se observa un incremento de la intensidad de emisión de fluorescencia, en el rango entre 25 y 100 mg L^{-1} , de 60 % para CE1 y de 71 % para CM, en 404 nm y 363 nm, respectivamente. Además, se observa un desplazamiento del máximo de emisión hacia mayores longitudes de onda y un descenso de la emisión de fluorescencia a partir de 500 mg L^{-1} .

Para las diferentes muestras excitadas a 325 nm, en un rango de emisión entre 335 nm y 570 nm, las emisiones máximas aparecen alrededor de 385 nm y 404 nm para CE1 y en 384 nm para CM. Si bien se observa un incremento inicial de la intensidad de emisión de fluorescencia del 70 % para CE1 en 404 nm, en el rango entre 25 y 100 mg L^{-1} , y del 79 %

para CM en 384 nm, en el rango entre 25 y 500 mg L⁻¹; en ambos casos las soluciones exhiben menor intensidad de fluorescencia que cuando se excita a 290 nm. Igualmente, se observa un desplazamiento del máximo de emisión hacia mayores longitudes de onda y un descenso de la intensidad de emisión de fluorescencia a partir de 500 mg L⁻¹ y 1000 mg L⁻¹ para CE1 y CM, respectivamente.

Al analizar los espectros de emisión para CE1 y CM, excitando a 400 nm, en un rango de emisión entre 410 nm y 600 nm, se observa que los perfiles de emisión son similares para ambos crudos con una emisión máxima alrededor de 436 nm. En ambos casos, se exhibe menor fluorescencia que cuando se excita a 290 nm y 325 nm. Para CE1, se observa un desplazamiento del máximo de emisión hacia mayores longitudes de onda a partir de la solución con concentración de 500 mg L⁻¹ y un descenso de la emisión de fluorescencia a partir de 1000 mg L⁻¹. Por otro lado, para CM, si bien se observa el mismo comportamiento, la disminución de intensidad de emisión de fluorescencia para la solución de concentración igual a 1000 mg L⁻¹ es casi despreciable. Para la emisión de fluorescencia de las muestras CE1 y CM, excitando a 470 nm, en un rango de emisión entre 480 y 730 nm, nuevamente se observa que los perfiles de emisión son similares para ambos crudos con una emisión máxima alrededor de 510 nm. El desplazamiento de este máximo de emisión hacia mayores longitudes de onda fue de alrededor de 3 nm y sólo se observó disminución de la emisión de fluorescencia para la solución de CE1 en tolueno de 1000 mg L⁻¹.

Los espectros de emisión de fluorescencia obtenidos, muestran que hay una gran variedad de fluoróforos involucrados en la producción de fluorescencia de los petróleos crudos en solución. Se observa además, una gran diferencia entre los espectros de emisión de las soluciones de petróleo crudo menos y más concentradas, para excitaciones a longitudes de onda corta. Además, las diferencias entre los perfiles de emisión de CE1 y CM, disminuyen con el aumento del valor de la longitud de onda de excitación.

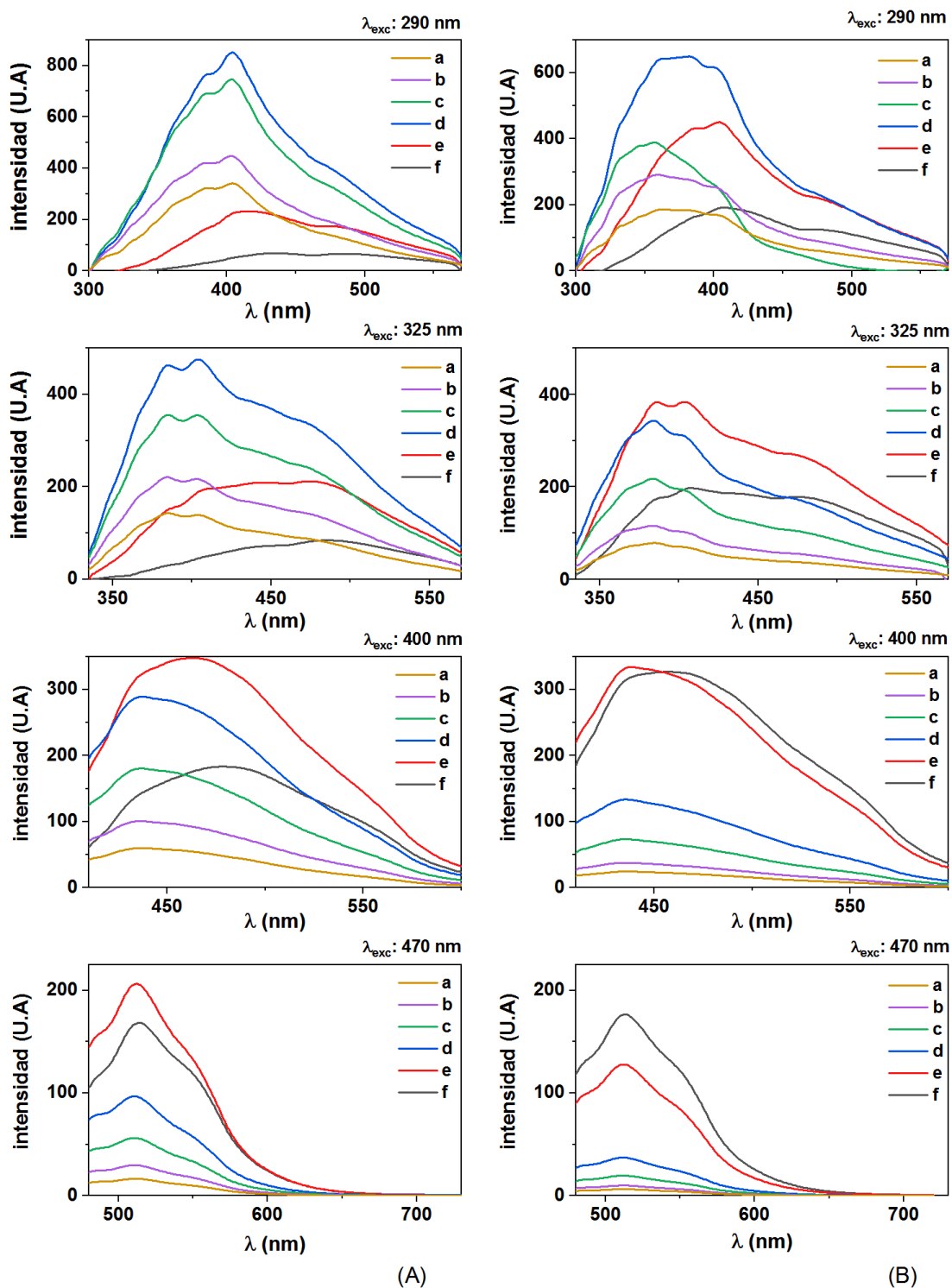


Figura III.15. Espectros de emisión de fluorescencia de CE1 (A) y CM (B) disueltos en tolueno a diferentes concentraciones: 15 (a), 25 (b), 50 (c), 100 (d), 500 (e) y 1000 (f) mg L⁻¹, obtenidos a las siguientes λ_{exc} = 290 nm, 325 nm, 400 nm y 470 nm.

La distribución particular de los fluoróforos y su concentración afecta fuertemente los perfiles espectrales de fluorescencia³⁶. El aumento en la concentración de las soluciones de petróleo crudo y, por lo tanto, de cromóforos, da como resultado un aumento en la transferencia de energía por colisión, como se puede observar en la Figura III.16 para las soluciones de CE1 y CM en tolueno. El desplazamiento del máximo de emisión hacia mayores longitudes de onda, al pasar de las soluciones de crudos de 15 a 1000 mg L⁻¹, es evidente para las longitudes de onda de excitación de 290 nm, 325 nm y 400 nm, mientras que por otro lado a 470 nm no se observa el mismo comportamiento y además los perfiles de emisión son similares.

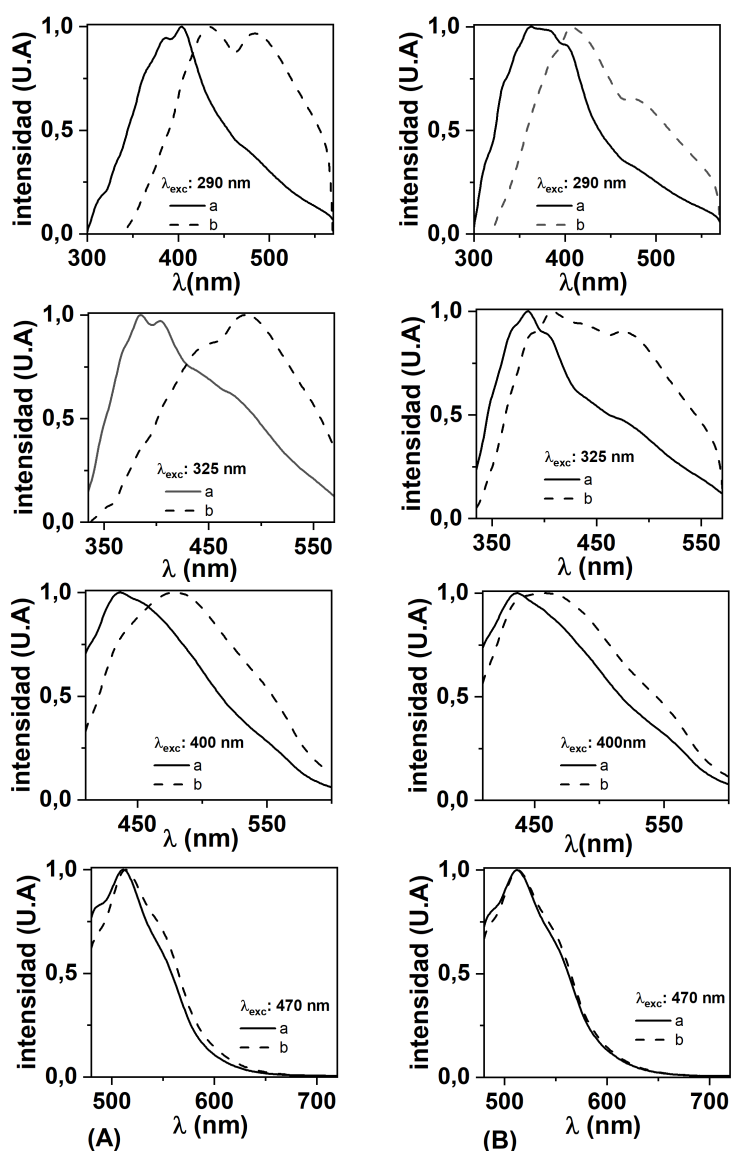


Figura III.16. Espectros de emisión de fluorescencia normalizados de CE1 (A) y CM (B) en tolueno: 15 mg L⁻¹ (a) y 1000 mg L⁻¹ (b), a diferentes λ_{exc} = 290 nm, 325 nm, 400 nm y 470 nm.

Continuando con el estudio de la emisión de fluorescencia en función de la longitud de onda de excitación, se procedió a comparar los espectros de emisión de fluorescencia normalizados para las soluciones de CE1, CE2 y CM disueltas en tolueno (15 mg L^{-1}), obtenidos a diferentes longitudes de onda de excitación y rangos de emisión (Figura III.17). Se puede observar que los espectros de emisión normalizados para cada muestra son en general bastante similares, independientemente de la longitud de onda de excitación. Sin embargo, a medida que aumenta el valor de la longitud de onda de excitación, la banda de emisión se estrecha y el desplazamiento de Stokes se reduce.

Con una excitación de 290 nm, los crudos de menor °API, CE1 y CE2, exhiben un mayor desplazamiento de Stokes ($\sim 113 \text{ nm}$), frente al crudo más liviano (CM) que por otro lado exhibe un desplazamiento de Stokes mucho menor ($\sim 73 \text{ nm}$). Esta variación espectral a longitudes de onda de excitación menores, depende de la probabilidad con que sucedan los procesos de transferencia de energía.

Los procesos de transferencia de energía ocurren para todos los crudos a longitudes de onda de excitación cortas. Sin embargo, para concentraciones más elevadas de cromóforos, se ha postulado que múltiples interacciones de transferencia de energía causan un mayor desplazamiento de la emisión de fluorescencia hacia longitudes de onda más largas³⁶.

Por otro lado, para la excitación a 400 nm y 470 nm, los espectros de los tres crudos son casi idénticos y, por lo tanto, independientes de la concentración de fluoróforo. Una vez más, hay evidencia que se produce una transferencia de energía significativa a longitudes de onda de excitación menores y en menor medida a longitudes de onda de excitación mayores.

A partir del comportamiento observado para CE1, con respecto a la variación de la emisión de fluorescencia en función de la concentración (Figura III.15), se construyó una curva de calibrado a efectos de definir el rango de concentraciones donde existe una relación lineal entre respuesta y concentración. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.18. Se puede observar que dentro del rango de trabajo (aproximadamente 2,36 a $112,38 \text{ mg L}^{-1}$), existe una relación lineal ($R=0,9963$) entre la intensidad de fluorescencia a 403 nm y la concentración para soluciones de CE1 en tolueno de hasta $23,37 \text{ mg L}^{-1}$. Además, los perfiles de emisión mantienen la misma forma y el máximo de emisión se mantiene en 403 nm.

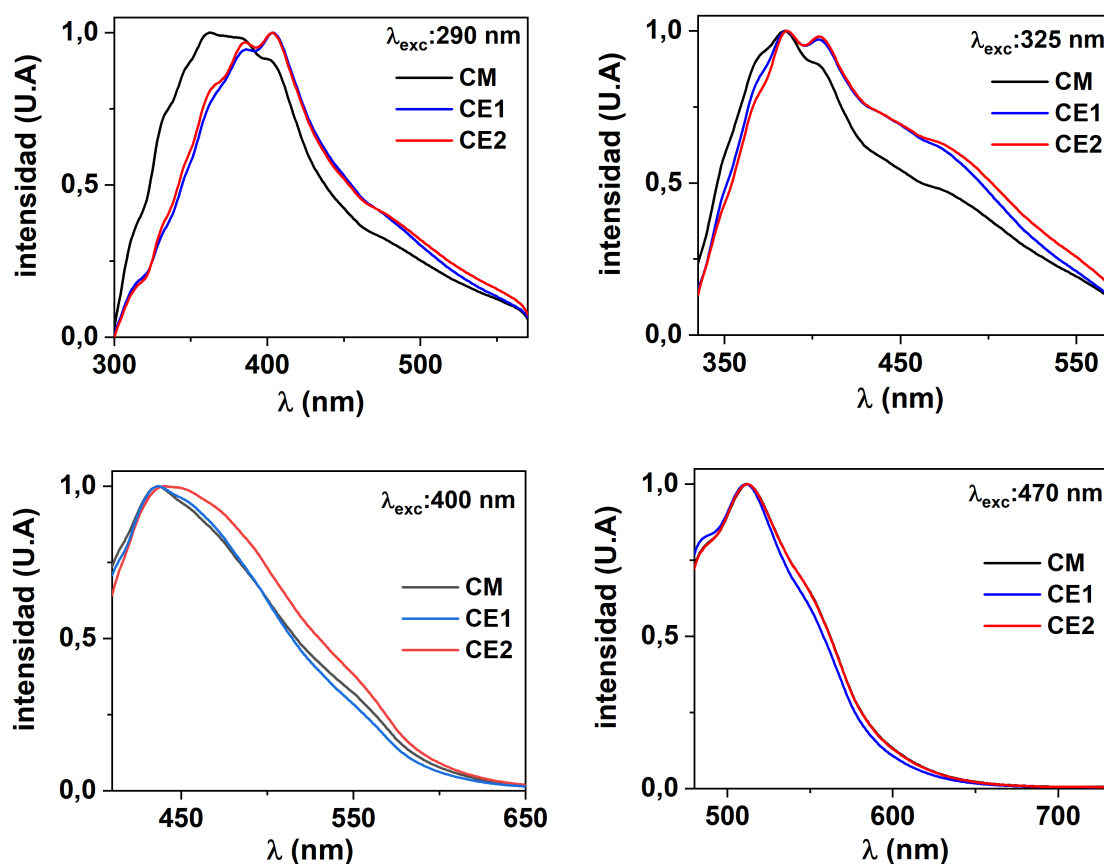


Figura III.17. Espectros de emisión de fluorescencia normalizados de CE1, CE2 y CM en tolueno (15 mg L^{-1}) a diferentes $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$, 325 nm , 400 nm y 470 nm .

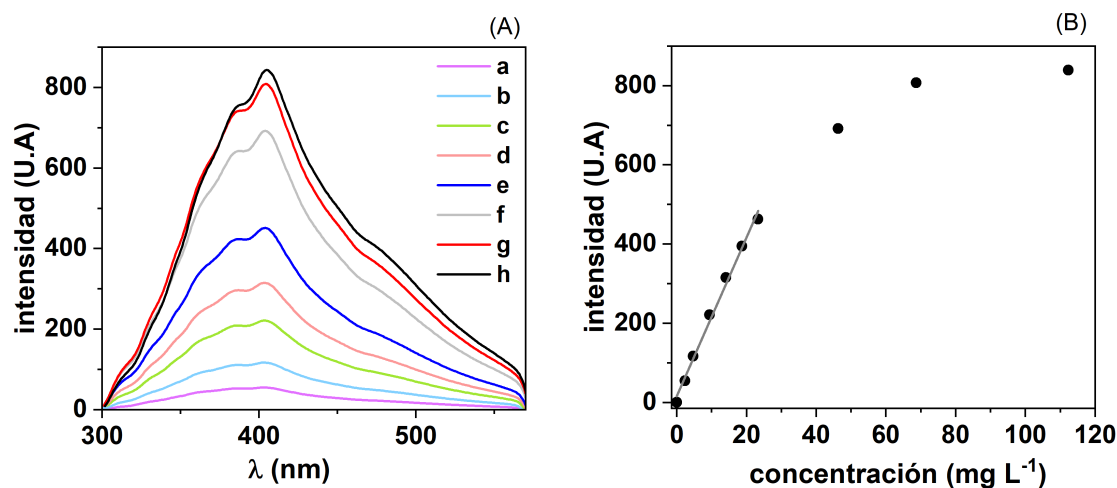


Figura III.18. (A) Espectros de emisión de fluorescencia de CE1 en tolueno: 2,36 (a), 4,71 (b), 9,40 (c), 14,08 (d), 23,37 (e), 46,27 (f), 68,34 (g) y 112,38 (h) mg L^{-1} ; $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$. (B) Variación entre la intensidad de fluorescencia a 403 nm de CE1 en tolueno y la concentración (mg L^{-1}).

Análisis de las fracciones de petróleo crudo tipo Escalante proveniente de pozo (CE1)

Las propiedades de fluorescencia del petróleo crudo dependen principalmente del tipo y concentración de moléculas aromáticas en relación con la concentración de compuestos alifáticos. De igual modo que para el petróleo crudo, los espectros de emisión de fluorescencia de las fracciones, representan una combinación de la superposición de espectros de los muchos cromóforos contenidos dentro de cada una de las ellas. La ubicación espectral de la emisión de fluorescencia está relacionada con el tamaño del cromóforo. Al seleccionar la longitud de onda de excitación y emisión, se puede seleccionar un subconjunto de cromóforos. Por ejemplo, la Tabla III.6 da una lista de las longitudes de onda de excitación y emisión para algunos hidrocarburos aromáticos^{40, 41}. Esta información aporta una guía para la interpretación de los espectros de emisión de fluorescencia, como se expondrá más adelante. En adición, se puede observar que la detección de cromofóforos pequeños se ve favorecida a longitudes de onda excitación menores.

Hidrocarburo aromático	número de anillos	excitación (nm)	emisión máxima (nm)
benceno	1	265	280
naftaleno	2	300	320
antraceno	3	380	390
tetraceno	4	475	485
pentaceno	5	580	590

Tabla III.6. Número de anillos, longitud de onda de excitación y longitud de onda de emisión máxima de fluorescencia para algunos hidrocarburos aromáticos en n-heptano⁴⁰.

La fracción de compuestos saturados disueltos en n-pentano (Figura III.19), presenta un perfil con una emisión máxima alrededor de 343 nm, donde se detecta poca emisión para CE1 y el resto de las fracciones. Sin embargo, esta fracción tiene un efecto significativo en la absorción, especialmente en longitudes de onda cortas, y potencialmente sobre la eficiencia de la transferencia de energía entre las otras fracciones³².

La emisión de la fracción de aromáticos en tolueno (Figura III.19), tiene una forma muy similar a la del espectro de emisión de CE1, con una emisión máxima alrededor de 402 nm, lo que sugiere que los hidrocarburos aromáticos son las principales especies emisoras en el crudo.

Por otro lado, las resinas disueltas en n-hexano (Figura III.19), presentan una emisión que se extiende sobre la misma región espectral que CE1, aromáticos y maltenos, con una intensidad máxima alrededor de 404 nm. Y al igual que estas fracciones, muestra emisión en la región espectral correspondiente a compuestos con una reducida cantidad de anillos.

Los asfaltenos disueltos en tolueno (Figura III.19), presentan emisión entre 325 nm y 550 nm, con un máximo alrededor de 476 nm y una intensidad de fluorescencia significativa hasta 550 nm. Además, se observa poca emisión en la región donde emiten los compuestos aromáticos constituidos por 1 ó 2 anillos (325 nm) y máxima emisión entre 450 nm y 500 nm, donde emiten los compuestos aromáticos con 4 a 10 anillos⁴¹. Se ha demostrado que muchos sistemas de anillos aromáticos con 7 a 11 anillos y sin heteroátomos fluorescen con máximos en el rango de 430 nm a 500 nm. El único efecto que suele observarse por la sustitución del C por heteroátomos normalmente da lugar a un desplazamiento del máximo de fluorescencia hacia mayores longitudes de ondas⁴².

Al comparar los perfiles de emisión de CE1 y sus fracciones (Figura III.19), se observa un desplazamiento del máximo de intensidad de fluorescencia desde 343 nm hasta 476 nm, en el siguiente orden: saturados, maltenos, CE1 igual a aromáticos, resinas y asfaltenos, en concordancia con el aumento del tamaño de las moléculas aromáticas, según lo propuesto por Ralston y colaboradores⁴¹.

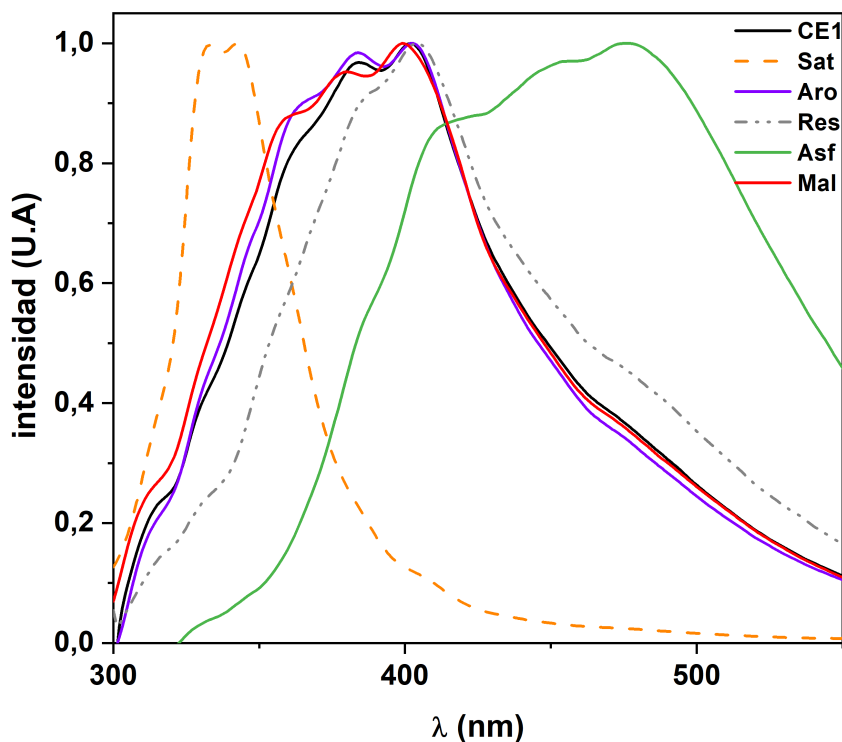


Figura III.19. Espectros de emisión de fluorescencia normalizados de CE1 y sus fracciones: saturados (Sat), aromáticos (Aro), resinas (Res), asfaltenos (Asf) y maltenos (Mal), $\lambda_{exc} = 290$ nm.

La fluorescencia del petróleo crudo responde a su composición SARA de una manera compleja⁴³. Por ejemplo, al comparar el espectro de emisión de fluorescencia en estado estacionario de CE1 con el espectro resultante de la suma de asfaltenos y maltenos (Figura III.20.A), se puede observar que si bien la suma de las fracciones individuales tiene una forma similar al espectro de CE1, no reconstituye de forma completa el espectro del petróleo, probablemente como consecuencia de las interacciones moleculares, nuevamente proporcionando una clara indicación de la contribución de los procesos de desactivación y de transferencia de energía³². La misma tendencia, pero en menor grado se observa al comparar, el espectro de emisión de fluorescencia en estado estacionario de los maltenos con el espectro resultante de la suma de saturados, aromáticos y resinas (Figura III.20.B).

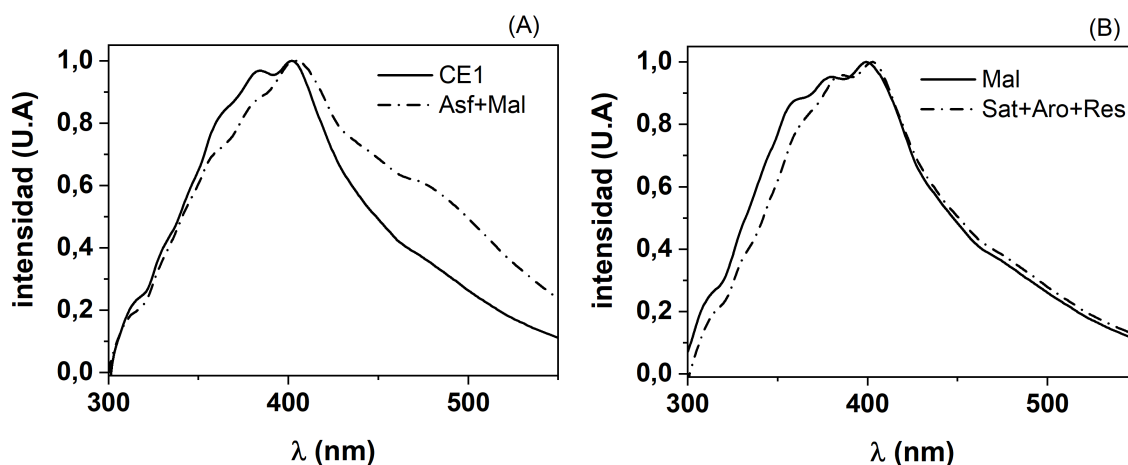


Figura III.20. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia normalizados de: (A) CE1 y la suma de las fracciones de asfaltenos y maltenos (Asf+Mal) y (B) maltenos y la suma de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas (Sat+Aro+Res); $\lambda_{exc} = 290$ nm.

Simultáneamente se investigó el efecto en la emisión de fluorescencia de las fracciones de CE1 para varias longitudes de onda de excitación (Figura III.21). En general se observa que los perfiles de emisión se vuelven más estrechos pero mantienen una forma similar independientemente de la longitud de onda de excitación, además la intensidad de emisión de fluorescencia disminuye y el máximo de emisión se desplaza hacia mayores longitudes de onda, a medida que el valor de la longitud de onda de excitación aumenta.

La fracción de saturados en n-pentano, exhibe los máximos de emisión alrededor de 333 nm y 347 nm, para valores de longitudes de onda de excitación de 290 nm y 325 nm, respectivamente.

Los aromáticos en tolueno y los maltenos en n-hexano, muestran un comportamiento

similar a CE1 en tolueno, ya que exhiben los máximos de emisión alrededor de 402 nm, 384 nm, 436 nm y 511 nm, a las longitudes de onda de excitación de 290 nm, 325 nm, 400 nm y 470 nm, respectivamente.

Para las resinas en n-hexano por otro lado se observan máximos alrededor de 405 nm, 386 nm y 433 nm, para las longitudes de onda de excitación de 300 nm, 325 nm y 400 nm.

La máxima intensidad de emisión de fluorescencia para los asfaltenos en tolueno, se encuentra en 475 nm, 480 nm, 472 nm y 512 nm a las longitudes de onda de excitación de 290 nm, 340 nm, 400 nm y 470 nm, respectivamente. Para esta fracción fijar la longitud de onda de excitación a 340 nm, con un rango de emisión entre 350 y 650 nm permitió visualizar un perfil más amplio y similar al reportado por otros autores^{35, 40, 41}. Además, nuevamente la característica distintiva del espectro de emisión de fluorescencia de los asfaltenos es la falta de emisión en la región de menores longitudes de onda.

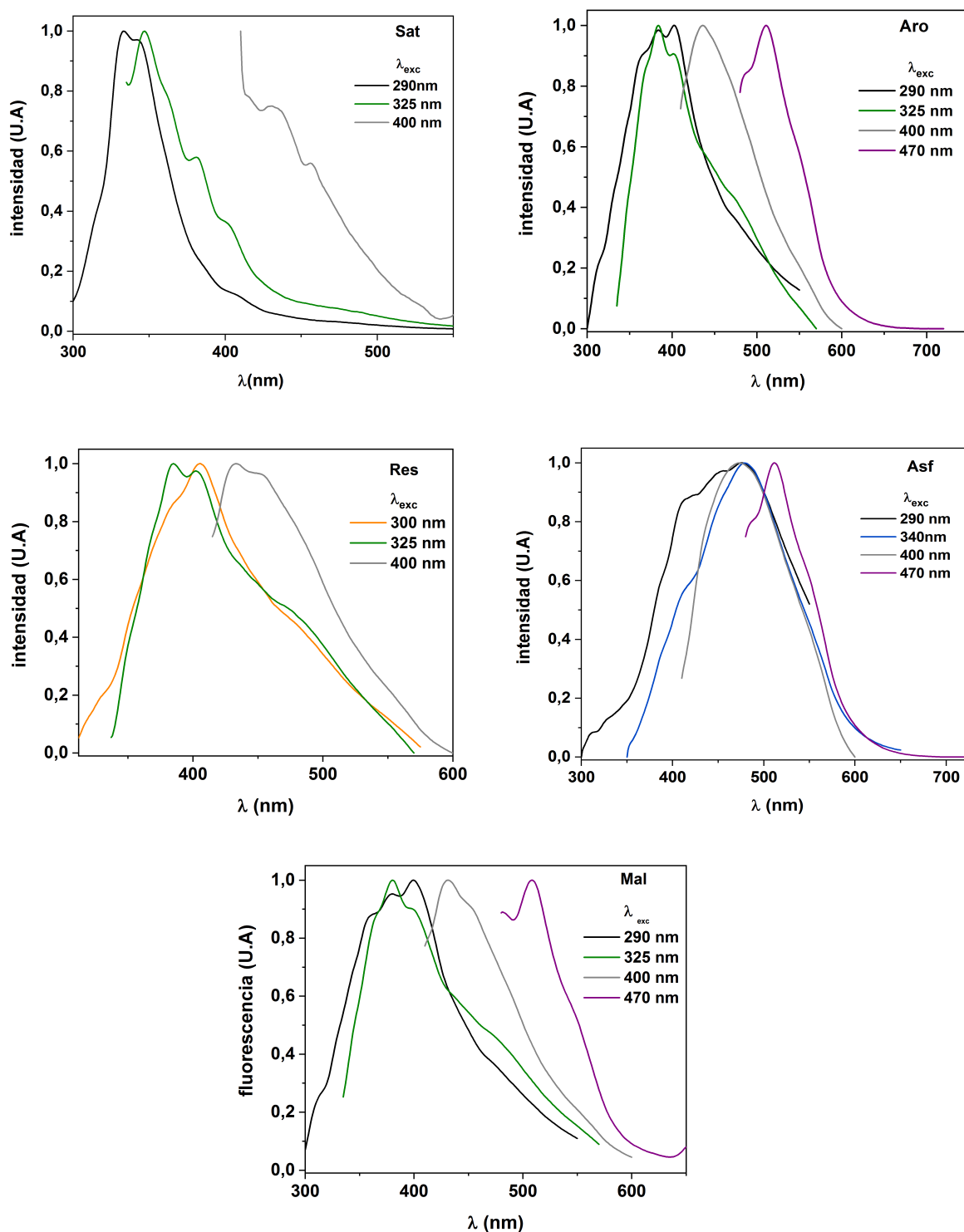


Figura III.21. Espectros de emisión de fluorescencia normalizados de las fracciones de CE1: Sat, Aro, Res, Asf y Mal, a diferentes longitudes de onda de excitación (λ_{exc}).

En relación al estudio del efecto de la concentración en la emisión de fluorescencia de las fracciones de CE1, la Figura III.22.B muestra la variación de la emisión de fluorescencia a 343 nm en función de la concentración para la fracción de saturados en n-pentano. Se observa una tendencia lineal para soluciones entre 228 y 289 mg L⁻¹ (R=0,9972) y los perfiles mantienen la misma forma (Figura III.22.A).

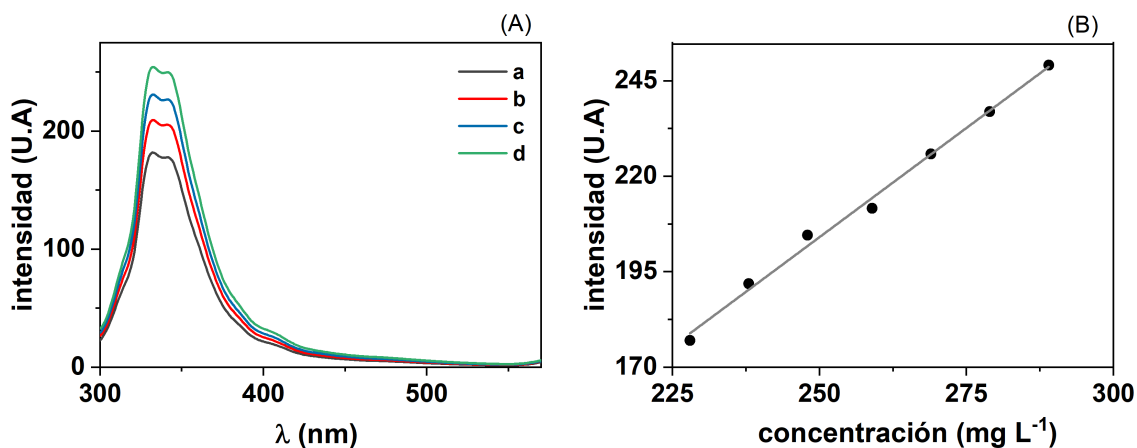


Figura III.22. (A) Espectros de emisión de fluorescencia de Sat provenientes de CE1 en n-pentano: 228 (a), 248 (b), 269 (c) y 289 mg L⁻¹ (d); $\lambda_{exc} = 290$ nm. (B) Variación entre la intensidad de fluorescencia a 343 nm de Sat provenientes de CE1 en n-pentano y la concentración (mg L⁻¹).

Por otra parte, al analizar la fracción de aromáticos en tolueno, la variación de la emisión de fluorescencia a 406 nm en función de la concentración, presenta una tendencia lineal para soluciones de hasta 9,21 mg L⁻¹ (R=0,9933) (Figura III.23.B). Además, el máximo de emisión se mantiene en 406 nm (Figura III.23.A) y los perfiles mantienen la misma forma, para todas las soluciones.

Con respecto a las resinas, se registró la emisión de fluorescencia entre 310 y 550 nm, excitando a 300 nm, para soluciones en n-hexano en un rango de concentraciones entre 1,62 y 44,71 mg L⁻¹. La Figura III.24.B presenta la variación de la intensidad de fluorescencia a 407 nm en función de la concentración, pudiéndose observar una relación lineal para soluciones de hasta 10,80 mg L⁻¹ (R=0,9912). Por otro lado, el máximo de emisión se mantiene alrededor de 407 nm en todos los espectros de las soluciones ensayadas y los perfiles mantienen su forma (Figura III.24.A).

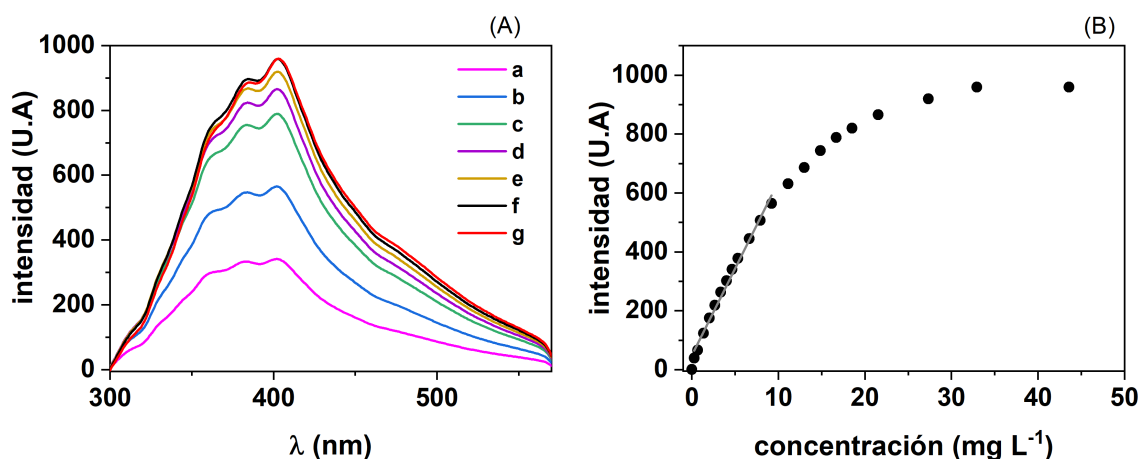


Figura III.23. (A) Espectro de emisión de fluorescencia de Aro provenientes de CE1 en tolueno: 4,00 (a), 9,21 (b), 16,71 (c), 21,52 (d), 27,34 (e), 32,95 (f) y 43,57 (g) mg L⁻¹; $\lambda_{exc} = 290$ nm. (B) Variación entre la intensidad de fluorescencia a 406 nm de Aro provenientes de CE1 en tolueno y la concentración (mg L⁻¹).

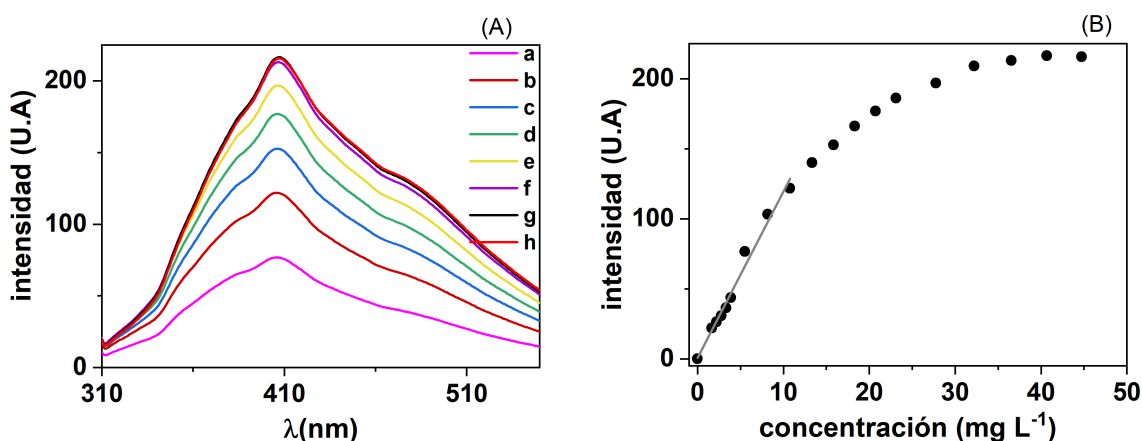


Figura III.24. (A) Espectro de emisión de fluorescencia de Res provenientes de CE1 en n-hexano: 5,49 (a), 10,77 (b), 15,85 (c), 20,74 (d), 27,75 (e), 36,52 (f), 40,68 (g) y 44,71 (h) mg L⁻¹; $\lambda_{exc} = 300$ nm. (B) Variación entre la intensidad de fluorescencia a 407 nm de Res provenientes de CE1 en n-hexano y la concentración (mg L⁻¹).

Como se mencionó anteriormente, el espectro de emisión de fluorescencia de los asfaltenos provenientes de CE1, exhibe un máximo de emisión alrededor de 480 nm, cuando se excita a 340 nm, entre 350 y 650 nm. En relación al efecto de la concentración en la emisión de fluorescencia, se observa una disminución de la misma para soluciones en

tolueno por encima de 60 mg L^{-1} (Figura III.25.A). Esta tendencia puede deberse a cambios en la estructura de los asfaltenos, debido al fenómeno de agregación. Los agregados formados actúan como desactivadores, disminuyendo la intensidad de fluorescencia³⁸. En estas condiciones, se establece una relación lineal entre la intensidad de emisión de fluorescencia a 480 nm y la concentración, para soluciones de asfaltenos en tolueno de hasta $8,35 \text{ mg L}^{-1}$ ($R=0,9956$) (Figura III.25.B).

En adición, el espectro de emisión de fluorescencia de las muestras se desplaza a energías menores cuando aumenta la concentración de la solución de asfaltenos. Este desplazamiento se observa cuando las concentraciones de la soluciones alcanzan los 40 mg L^{-1} .

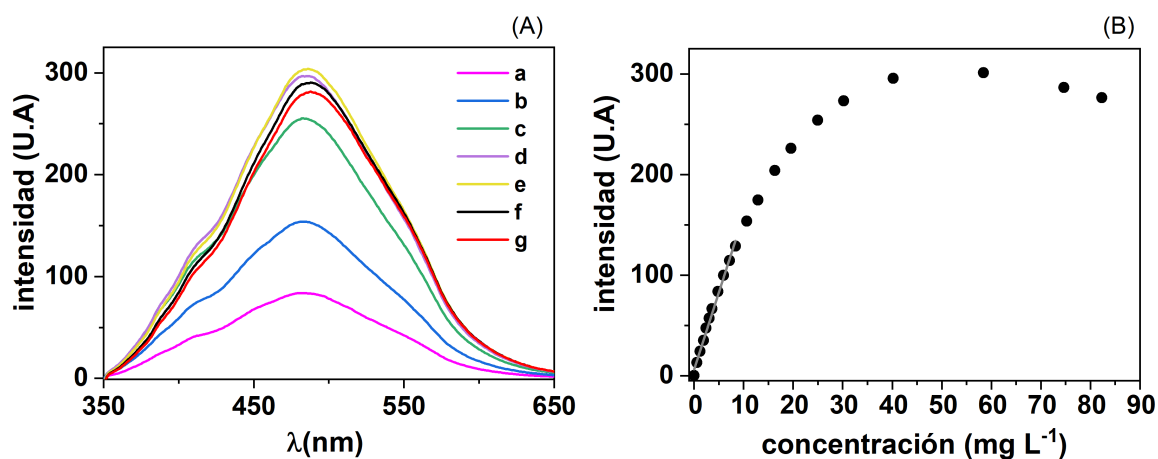


Figura III.25. (A) Espectros de emisión de fluorescencia de Asf provenientes de CE1, en tolueno: 4,82 (a), 10,67 (b), 25,00 (c), 40,20 (d), 58,40 (e), 74,70 (f) y 82,30 (g) mg L^{-1} ; $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$. (B) Variación entre la intensidad de fluorescencia a 480 nm de Asf provenientes de CE1 en tolueno y la concentración (mg L^{-1}).

Por otro lado, para la fracción de maltenos en n-hexano, se registraron los espectros de emisión de fluorescencia entre 300 y 570 nm , excitando a 290 nm , para soluciones cuya concentración varió entre $0,51$ y $75,55 \text{ mg L}^{-1}$. Algunos de los espectros se muestran en la Figura III.26.A, donde además se puede observar que si bien los perfiles mantienen la misma forma, la intensidad de emisión presenta un descenso para soluciones cuya concentración está por encima de $62,52 \text{ mg L}^{-1}$. Dentro de este marco, se encontró una tendencia lineal ($R=0,9967$) entre la intensidad de fluorescencia a 400 nm y la concentración, para soluciones de maltenos en n-hexano de hasta $14,33 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura III.26.B).

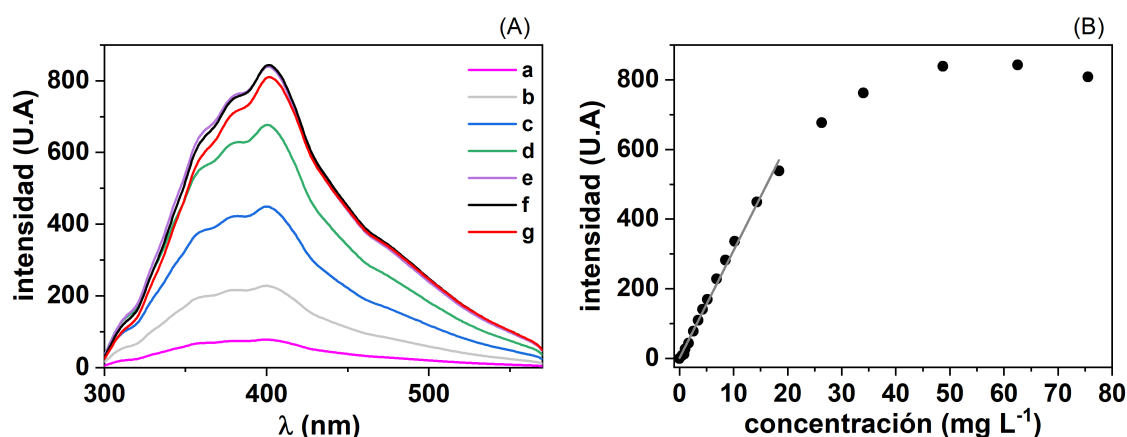


Figura III.26. (A) Espectros de emisión de fluorescencia de Mal provenientes de CE1, en n-hexano: 2,59 (a), 6,84 (b), 14,33 (c), 26,33 (d), 48,70 (e), 62,52 (f) y 75,55 (g) mg L^{-1} ; $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm. (B) Variación entre la intensidad de fluorescencia a 400 nm de Mal provenientes de CE1 en n-hexano y la concentración (mg L^{-1}).

III.4.1.2. Espectros de excitación de fluorescencia

Como se mencionó en el capítulo anterior, la primer etapa en la generación de la emisión fluorescente es la absorción de radiación para crear los estados excitados, por lo tanto se obtuvieron los espectros de excitación para CE1 y sus fracciones en los solventes adecuados y en las condiciones de trabajo mencionadas en la sección II.2.2.2.1 (Capítulo II). En la Figura III. 27, se observan los espectros de excitación normalizados, correspondientes a cada muestra. Los máximos de excitación para los espectros registrados, se observan alrededor de 331 nm, 272 nm, 331 nm, 251 nm, 331 nm y 331 nm, para CE1 y las fracciones de saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y maltenos, respectivamente, en las condiciones estudiadas. Estos valores coinciden con la posición de los máximos observados para los espectros de absorción, como en el caso de los saturados y las resinas, sin embargo para CE1 y el resto de las muestras se encuentran desplazados hacia mayores longitudes de onda.

El perfil del espectro de excitación para un compuesto puro, es generalmente muy similar a su espectro de absorción³⁵ y no varía con la longitud de onda de emisión³⁹. Para petróleo diluido en ciclohexano, Ellingsen y colaboradores observaron cambios importantes en la forma del espectro de excitación dependiendo de la longitud de onda de emisión utilizada para registrar los mismos. Además, ninguno de estos espectros fue comparable al espectro

de absorción, que es la suma de todo lo que absorbe la muestra y se presenta como un pico intenso en torno a 300 nm, seguido de una larga cola hasta el visible³⁹. Por otro lado, para asfaltenos diluïdos en tolueno, a diferentes concentraciones, Yokota y colaboradores sugieren que los espectros de excitación para asfaltenos en tolueno (60 mg L⁻¹) son muy diferentes a los perfiles de absorción, debido al efecto de filtro interno, mientras que para soluciones de 3,0 mg L⁻¹, los perfiles son comparables³⁵.

En nuestro caso, los perfiles de excitación obtenidos son en general comparables a los perfiles de absorción. Dado que el espectrofotómetro con que se registraron los espectros de absorción tiene una resolución de 1 nm, y por otro lado el espectrofluorómetro tiene una resolución de 5 nm, la concordancia entre los máximos en los espectros de absorción y de excitación es aceptable. Esto indica que casi todas las especies excitadas singlete están participando en los procesos de fluorescencia bajo estas condiciones y que ninguna cantidad significativa de dispersión estaría afectando el espectro de absorción de las muestras³⁵, en las condiciones estudiadas.

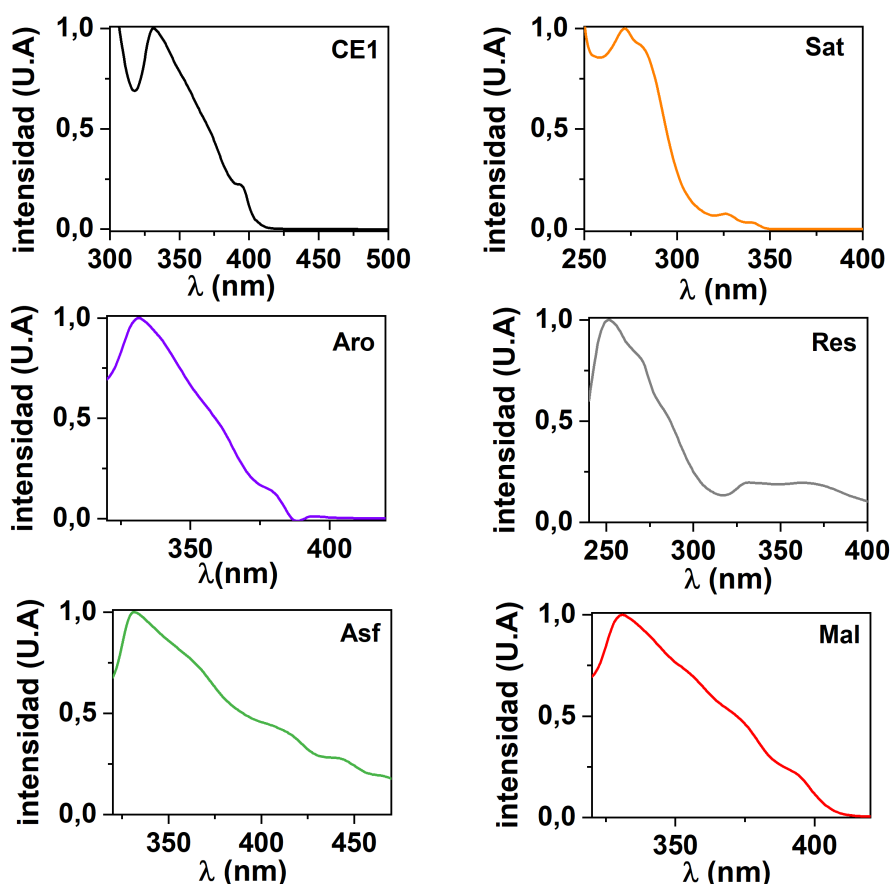


Figura III.27. Espectros de excitación normalizados de soluciones de CE1 y sus fracciones: Sat, Aro, Res, Asf y Mal.

III.4.1.3. Espectros Sincrónicos

La técnica de fluorescencia sincrónica, implica el escaneo continuo de las longitudes de onda de excitación y emisión, con una diferencia fija entre ellas ($\Delta\lambda$). Se observa una señal únicamente cuando $\Delta\lambda$ coincide con el intervalo entre una banda de absorción y una banda de emisión^{39, 44}. Los espectros de fluorescencia sincrónica presentan la ventaja de resolver parcialmente el solapamiento de las bandas de los componentes del petróleo y sus fracciones. Las principales características de estos espectros son el estrechamiento de la banda espectral, la simplificación de los espectros de emisión y la alta selectividad^{45, 46}.

Los espectros de fluorescencia sincrónica se registraron variando la diferencia de longitud de onda, $\Delta\lambda$, a valores seleccionados entre 10 nm y 40 nm, para CE1 y sus fracciones, disueltas en los solventes adecuados. Dado que un valor de $\Delta\lambda$ pequeño favorecería emisiones de estructuras aromáticas con transiciones 0-0 fuertes, mientras que un $\Delta\lambda$ relativamente grande favorecería estructuras sin este tipo de transiciones, se seleccionó el valor de $\Delta\lambda$ que se consideró adecuado para diferenciar las muestras.

La Figura III.28.A muestra los espectros de fluorescencia sincrónica normalizados ($\Delta\lambda = 40$ nm) para CE1 y las fracciones que se obtienen en la primer etapa del fraccionamiento del petróleo (maltenos y asfaltenos), mientras que la Figura III.28.B, muestra los espectros de fluorescencia sincrónica normalizados ($\Delta\lambda = 40$ nm) de CE1 y las fracciones que se obtienen al completar la segunda etapa del fraccionamiento SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Los perfiles presentan formas diferentes y en general están más resueltos que los espectros de emisión tradicionales (Figura III.19). Se observan picos bien diferenciados situados alrededor de 305 nm (dibenzofurano), 312 nm (naftaleno), 326 nm (2-naftol, dibenzotiofeno), 355 nm (fenantreno), 380 nm (antraceno), 404 nm (benzo(a)pireno), 445 nm (perileno)³⁹. Además, el análisis de los mismos sugiere que la fracción aromática es rica en compuestos que comprenden de 1 a 4 núcleos, ya que el espectro está centrado entre 305 y 450 nm. Por el contrario, las resinas tendrían una gran cantidad de compuestos aromáticos de mayor tamaño molecular y prácticamente muy poco de compuestos aromáticos livianos, ya que muestran un perfil entre 350 y 500 nm mientras que el pico por debajo de 330 nm es muy bajo. En los asfaltenos la distribución de fluoróforos es mucho más amplia.

Las diferencias espectrales se pueden explicar por pequeñas variaciones en las cantidades relativas de componentes aromáticos en cada muestra. La fracción de aromáticos está enriquecida con hidrocarburos de dos núcleos (pico a 312 nm), mientras que los hidrocarburos pesados están poco representados. En cambio, éstos ocupan un lugar importante en las demás fracciones (resinas y asfaltenos).

Nuevamente, los perfiles parecen estar desplazados hacia mayores longitudes de onda de acuerdo al tamaño molecular de los compuestos aromáticos que constituyen cada fracción: 304 nm para la fracción de saturados en n-pentano, 308 nm para los maltenos en n-hexano, 329 nm para CE1 en tolueno, 355 nm para la fracción de aromáticos en tolueno, 404 nm para las resinas en cloroformo y 445 nm para los asfaltenos en tolueno.

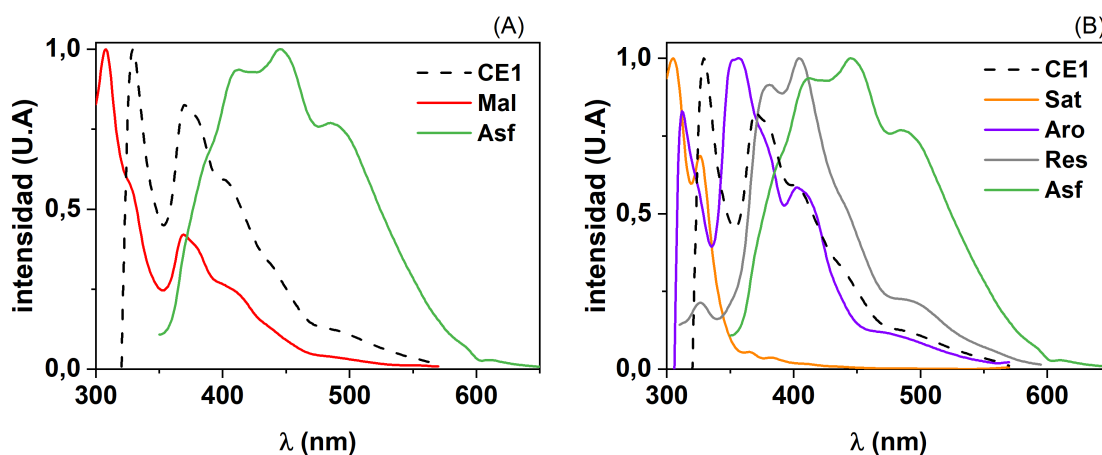


Figura III.28. (A) Espectros de fluorescencia sincrónicos normalizados ($\Delta\lambda = 40$ nm) de: CE1, Mal y Asf. (B) Espectros de fluorescencia sincrónicos normalizados ($\Delta\lambda = 40$ nm) de CE1 y las fracciones SARA.

III.4.1.4. Matrices de excitación-emisión (MEE)

Como se mencionó anteriormente, en sistemas complejos como el petróleo y sus fracciones, el espectro de excitación puede diferir del de absorción y la longitud de onda de máxima emisión es dependiente de la longitud de onda de excitación por lo cual los espectros convencionales tienen limitada utilidad. Por el contrario las matrices de excitación-emisión, permiten visualizar el par de longitudes de onda (o rango de longitudes de onda) donde la excitación y la emisión son máximas y este parámetro es identificatorio de los fluoróforos en cuestión. En particular, las matrices de excitación-emisión pueden utilizarse para caracterizar las sustancias fluorescentes que componen cada petróleo y generar una huella digital que permita identificarlo.

Entre las aplicaciones de las matrices de excitación-emisión, se ha reportado por ejemplo el estudio de petróleo disperso en agua, la evolución química de la degradación de petróleo en condiciones de laboratorio y el análisis de mezclas diesel-querosene⁴⁷⁻⁴⁹. Sin embargo, son escasas las aplicaciones en el análisis de las fracciones de petróleo crudo⁵⁰.

En primer lugar se obtuvieron las matrices de excitación-emisión para los crudos CE1, CE2 y CM, todos disueltos en tolueno (500 mg L^{-1}), utilizando un rango de emisión entre 300 nm y 570 nm y una excitación entre 280 nm y 500 nm. Posteriormente se procesaron según la metodología descrita en la sección II.2.2.2.1 (Capítulo II). Los perfiles obtenidos se representan en las curvas de nivel de la Figura III.29. En general se observa que las intensidades máximas de las matrices de excitación-emisión se desplazan a menores longitudes de onda a medida que la muestra de petróleo posee mayor °API, desde un máximo de emisión centrado alrededor de $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$, 385 nm/460 nm y 375 nm/478 nm para CE1 (20,54 °API) y CE2 (21,52 °API), respectivamente, hasta un máximo de emisión más amplio y centrado en 345m/406 nm para CM (35,96 °API). La naturaleza de los fluoróforos presentes en cada caso y la menor contribución por parte de procesos de desactivación para la emisión de fluorescencia resultan en una mayor fluorescencia para el petróleo de °API superior.

La fluorescencia es un proceso complejo en las mezclas multicomponentes, dado que tanto los procesos de desactivación, como los efectos de filtro interno y los procesos de transferencia de energía se combinan para producir las emisiones de fluorescencia resultantes. Los efectos de estos procesos dependen principalmente de la concentración de la muestra y se pueden reducir mediante la dilución de la misma⁵¹. Vinculado a este concepto, para la obtención de las matrices de excitación-emisión para cada una de las fracciones SARA de los crudos arriba descritos, en todos los casos se prepararon soluciones con valores de absorbancia menor a 0,10 en el rango de longitud de onda de excitación.

En la Figura III.30 se muestran las curvas de nivel correspondientes a CE1 y sus fracciones, obtenidas en las condiciones mencionadas anteriormente.

Como se puede observar, para la solución de CE1 en tolueno, en una concentración de $7,12 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura III.30), la emisión máxima de fluorescencia esta centrada en 289 nm y 403 nm, para la excitación y emisión respectivamente, zona donde la fluorescencia es característica de los PAHs con una reducida cantidad de anillos aromáticos. Además se observa un segundo pico alrededor del par $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ igual a 332 nm/394 nm.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, la solución de CE1 en tolueno, en una concentración de 500 mg L^{-1} (Figura III.29) presenta una emisión máxima centrada en 385 nm para la excitación y 460 nm para la emisión, pero además se observan dos picos situados alrededor de los pares $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 290 nm/420 nm y 450 nm/494 nm.

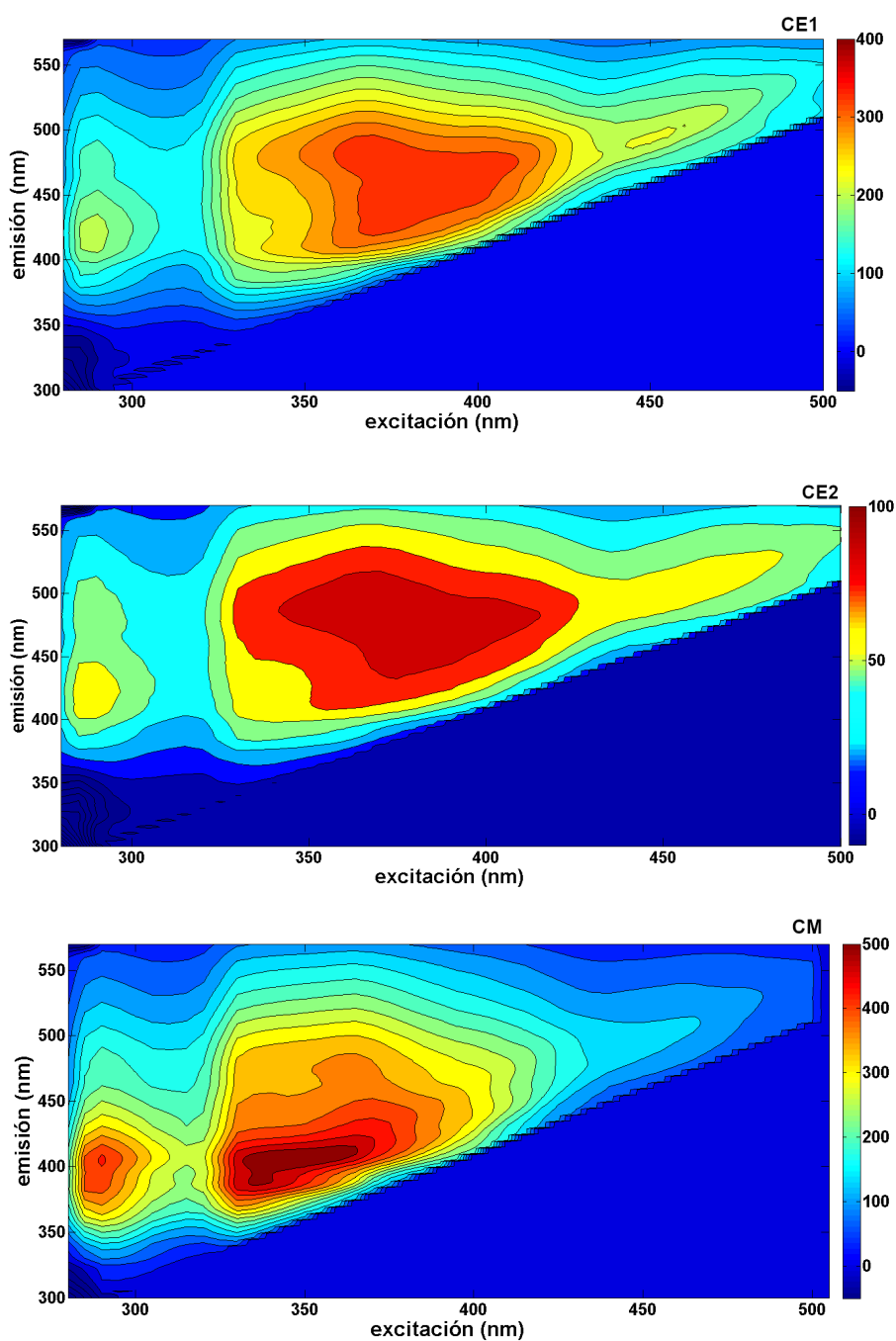


Figura III.29. Curvas de nivel de CE1, CE2 y CM, en tolueno (500 mg L^{-1}).

Al comparar las curvas de nivel obtenidas para CE1 en tolueno, en una concentración de $7,12 \text{ mg L}^{-1}$ y 500 mg L^{-1} , se puede inferir que al aumentar la concentración de CE1 en tolueno, los máximos de emisión de fluorescencia sufren un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda, localizándose picos en zonas características de la emisión de PAHs con un gran número de anillos. La misma tendencia se observó al comparar las curvas de nivel

de CE2 (8,66 mg L⁻¹) y CM (14 mg L⁻¹), en tolueno, con las correspondientes curvas de nivel obtenidas para las soluciones de 500 mg L⁻¹. Como se mencionó anteriormente, en general la variación observada, se atribuye a la variedad de compuestos aromáticos, que causan los fenómenos de autoabsorción, atenuación de la luz, desactivación y agregación molecular.

La fracción de saturados en n-pentano (1088 mg L⁻¹) presenta una fuerte emisión en longitudes de onda de excitación cortas (entre 280 y 290 nm), con un máximo de emisión situado alrededor de 325 nm para una excitación de 280 nm. Con respecto a los aromáticos en tolueno (3,34 mg L⁻¹) muestran una emisión más amplia en longitudes de onda de excitación más largas (entre 280 y 400 nm), con un máximo de emisión alrededor de 380 nm para una excitación de 288 nm. Las resinas en cloroformo (3,80 mg L⁻¹), también exhiben una emisión máxima a longitudes de onda de excitación entre 280 y 300 nm, pero muestran una emisión mucho más amplia que los saturados y aromáticos, centrada entre 400 y 500 nm, con un máximo situado alrededor de 415 nm para una excitación en 280 nm.

Por otro lado, los asfaltenos en tolueno (3,26 mg L⁻¹), muestran una emisión intensa entre 400 y 550 nm, centrada alrededor de 480 nm para una excitación en 298 nm. Así mismo, se puede observar en general que esta fracción presenta emisión para todo el rango de excitación (280 a 500 nm), a diferencia del resto.

En adición, la muestra de maltenos provenientes de CE1, en n-hexano (3,12 mg L⁻¹), presenta un perfil similar a CE1 y a la fracción de aromáticos, con una emisión máxima centrada alrededor de 379 nm para una excitación en 280 nm.

Al comparar las curvas de nivel de cada una de las fracciones anteriormente mencionadas con las curvas de nivel de CE1 (Figura III.29), nuevamente y en concordancia con los resultados obtenidos a partir de los espectros de emisión de fluorescencia convencionales, se observa que la fracción de compuestos aromáticos contribuye en gran parte a la fluorescencia de CE1 en las condiciones estudiadas, dada la similitud de sus perfiles. Este comportamiento se observó para todos los crudos.

Como se puede inferir, las curvas de nivel enfatizan las diferencias en las características de fluorescencia de las fracciones mucho más claramente que los espectros de emisión convencionales. La información obtenida a partir de las matrices de excitación-emisión, no sólo permitió caracterizar cada muestra, sino que también sirvió de base para estudiar la evolución de los procesos fotoquímicos, durante los estudios de irradiación estacionaria de las muestras, como se expondrá más adelante (Sección III.7).

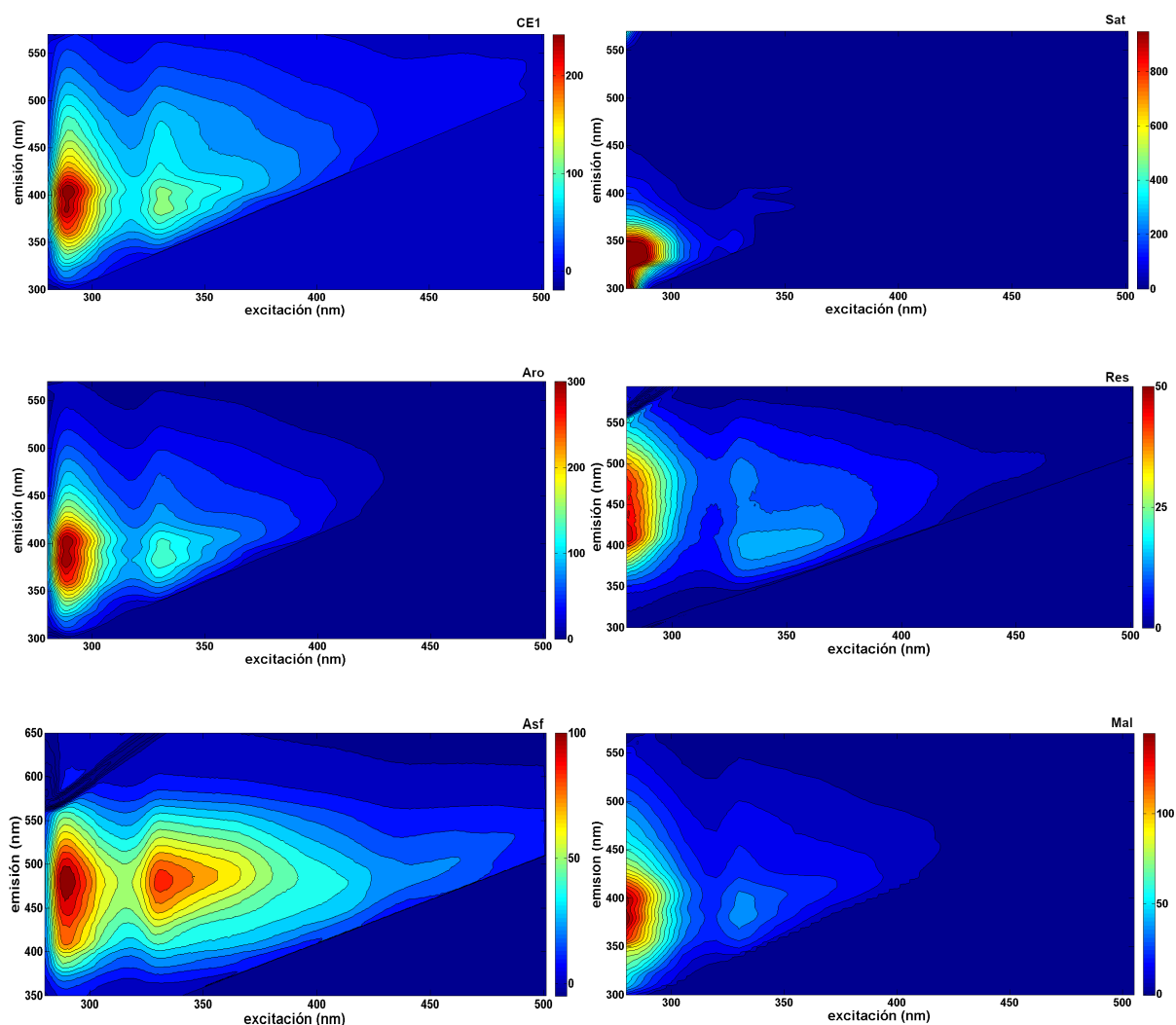


Figura III.30. Curvas de nivel de CE1 en tolueno y sus fracciones: Sat en n-pentano, Aro en tolueno, Res en cloroformo, Asf en tolueno y Mal en n-hexano.

III.4.1.5. Rendimiento cuántico de fluorescencia

Como se comentó en el Capítulo II, para la determinación de los rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ_F) de CE1 y sus fracciones en los solventes adecuados, se analizaron las soluciones en dos condiciones diferentes: a) saturadas de aire y b) saturadas con N_2 . Cabe señalar, que las soluciones se prepararon con un valor de absorbancia menor a 0,05, a la longitud de onda de excitación correspondiente. Dado que las soluciones de resinas en cloroformo se evaporaban al burbujear con N_2 , se determinó el rendimiento cuántico de fluorescencia de esta fracción en n-hexano. Los resultados se listan en la Tabla III.7.

muestra	λ_{exc} (nm)	emisión (nm)	Φ_F (aire)	Φ_F (N₂)
CE1 ^a	290	300-570	0,15 ± 0,02	0,33 ± 0,03
Sat ^b	290	300-570	0,42 ± 0,02	0,77 ± 0,06
Aro ^a	290	300-570	0,17 ± 0,02	0,36 ± 0,02
Res ^c	300	310-570	0,013 ± 0,001	nd
Res ^d	300	310-550	0,05 ± 0,01	0,10 ± 0,01
Asf ^a	340	350-650	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Mal ^d	290	300-570	0,13 ± 0,03	0,38 ± 0,04

(a) en tolueno, (b) en n-pentano, (c) cloroformo y (d) en n-hexano. nd: no determinado

Tabla III.7. Rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ_F) de CE1 y sus fracciones.

En relación a las determinaciones realizadas en las soluciones saturadas de aire, se observa que la fracción de saturados presenta el mayor valor de rendimiento cuántico de fluorescencia (0,42), mientras que por otro lado tanto CE1, como la fracción de aromáticos y maltenos exhiben rendimientos cuánticos similares, en el rango de 0,13 a 0,17. En general, los sistemas de anillos más pequeños, presentes en estas muestras, favorecen los rendimientos cuánticos de fluorescencia más elevados que el resto de las fracciones⁴¹. Las resinas y asfaltenos exhiben los rendimientos cuánticos de fluorescencia significativamente más bajos, en el rango de emisión investigado. Ambas fracciones, carecen de poblaciones significativas de las estructuras aromáticas más pequeñas en relación con los sistemas de anillos aromáticos más grandes, por lo que se caracterizan por exhibir rendimientos cuánticos de fluorescencia bajos.

Además, en la Tabla III.7 se pueden apreciar diferencias significativas entre los valores de rendimiento cuántico de fluorescencia obtenidos en las dos condiciones estudiadas. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia de las soluciones burbujeadas con N₂ son mayores que los correspondientes a los obtenidos con las soluciones saturadas de aire. Nuevamente las resinas y asfaltenos exhiben los valores más bajos, además el valor del rendimiento cuántico de fluorescencia para los asfaltenos en N₂ es ligeramente mayor que el correspondiente para la solución saturada de aire. Mientras que por otro lado, los valores de Φ_F , obtenidos para CE1 y el resto de las fracciones (saturados, aromáticos, resinas y maltenos) en el rango que va desde 0,10 hasta 0,77, representan el doble de valor que el correspondiente para las soluciones saturadas de aire. Al comparar estas evidencias, puede apreciarse que la emisión de fluorescencia de CE1 y sus fracciones, es afectada por la presencia de O₂. Los resultados obtenidos, indican que los estados excitados singletes de

CE1 y sus fracciones, son desactivados significativamente por el O₂. Este comportamiento es similar al descrito por otros autores⁵².

La Figura III.31, presenta los espectros de emisión de fluorescencia corregidos para CE1 y sus fracciones en las dos condiciones estudiadas. Claramente, se puede observar el incremento de la emisión de fluorescencia para las soluciones saturadas con N₂. Cabe resaltar que los perfiles espectrales mantuvieron su forma y además la posición de los máximos de emisión, se mantuvo constante para cada muestra, en las dos condiciones estudiadas.

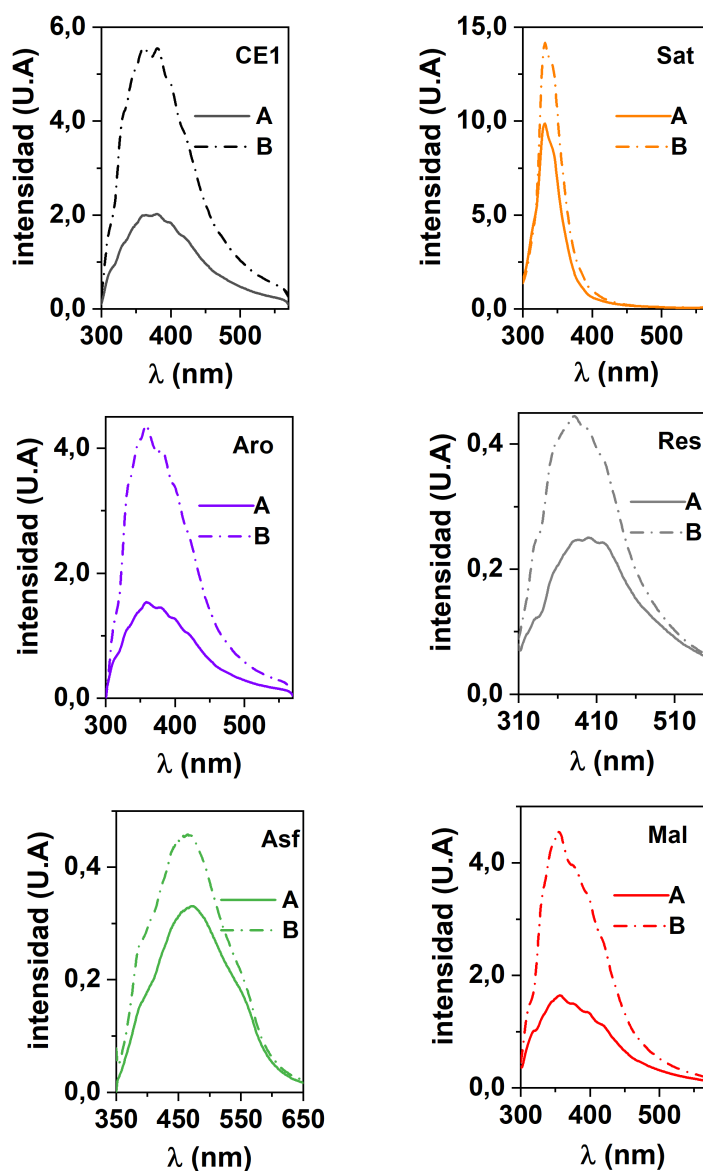


Figura III.31. Espectros de emisión de fluorescencia corregidos de CE1 y sus fracciones: Sat, Aro, Res, Asf y Mal. A: solución saturada con aire, B: solución saturada con N₂.

III.4.2. ESTUDIOS DE FLUORESCENCIA RESUELTA EN EL TIEMPO

III.4.2.1. Tiempos de vida fluorescencia

Como se mencionó en la sección II.2.2.2.2 del Capítulo II, mediante la técnica de TCSPC se analizó la evolución de la intensidad de fluorescencia como una función del tiempo, para soluciones de CE1 y sus fracciones, con el fin de determinar los tiempos de vida de fluorescencia (τ_F). Las trazas experimentales fueron analizadas con el programa DAS6 mediante ajustes no lineales luego de realizar la deconvolución de la señal de la lámpara. Dada la complejidad química del petróleo, los diferentes cromóforos que lo constituyen, tendrán diferentes tiempos de vida de fluorescencia y por lo tanto los decaimientos de emisión de fluorescencia representan una combinación de los muchos decaimientos de fluorescencia individuales. Estos decaimientos complejos, pueden ser ajustados mediante modelos multiexponenciales que conducen a la determinación de un tiempo de vida de fluorescencia. Sin embargo, el valor del tiempo de vida determinado, depende en gran medida de las condiciones experimentales y del método de cálculo utilizado.

Los decaimientos de fluorescencia de CE1 y sus fracciones, fueron analizados utilizando un modelo tri-exponencial, de acuerdo a la Ecuación II.9 (Sección II.2.2.2.2 del Capítulo II), utilizando el valor de χ^2 y la gráfica residual, para evaluar la bondad del ajuste. La Figura III.32, a modo de ejemplo, presenta: la respuesta instrumental, la traza registrada para CE1 en tolueno a 400 nm ($\lambda_{exc}=340$ nm), el ajuste de la señal experimental a un decaimiento tri-exponencial y en la parte inferior los residuos del modelo. Además en la Figura III.33, se presentan los decaimientos registrados para las fracciones provenientes de CE1.

Los resultados de los ajustes se presentan en la Tabla III.8, donde se detalla el conjunto de factores pre-exponenciales (α_i), los tiempos de vida de fluorescencia individuales para el ajuste tri-exponencial (τ_i) y los tiempos de vida de fluorescencia promedio ($\tau_{F\text{ prom}}$) para CE1 y sus fracciones, obtenidos excitando a 340 nm y a diferentes longitudes de onda de emisión (400 nm, 450 nm y 480 nm).

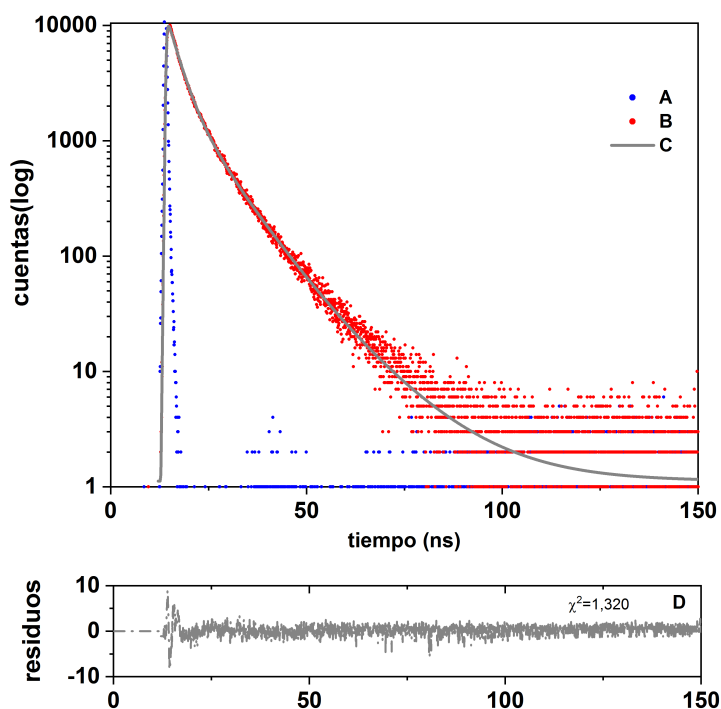


Figura III.32. Variación de la intensidad de fluorescencia de CE1 en tolueno en función del tiempo: (A) respuesta del instrumento, (B) decaimiento experimental, (C) ajuste de la señal experimental a un decaimiento tri-exponencial y (D) residuos.

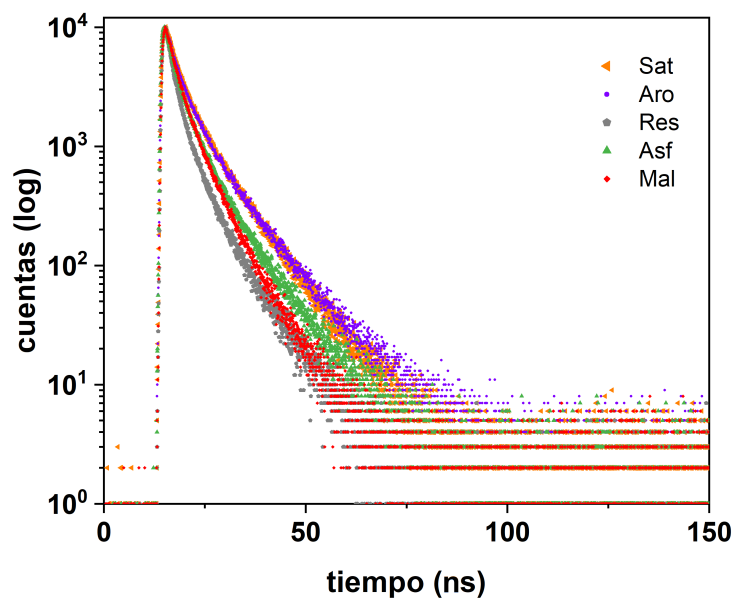


Figura III.33. Variación de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo para: Sat, Aro, Res, Asf y Mal.

muestra	λ_{emi} (nm)	α_1	τ_1 (ns)	α_2	τ_2 (ns)	α_3	τ_3 (ns)	$\tau_{F\ prom}$ (ns)	χ^2
CE1 ^a	400	0,75	2,87	0,23	8,32	0,02	15,34	4,38	1,32
	450	0,79	3,30	0,19	9,75	0,01	28,21	4,69	1,38
Sat ^b	400	0,72	2,99	0,25	8,77	0,03	10,66	4,68	1,29
	450	0,78	3,34	0,21	8,94	0,01	29,77	4,85	1,35
Aro ^a	400	0,67	2,86	0,24	6,89	0,09	12,28	4,66	1,35
	450	0,62	3,04	0,31	6,74	0,07	14,63	5,02	1,38
Res ^c	400	0,78	1,89	0,17	4,66	0,06	8,74	2,73	1,09
	450	0,76	2,68	0,17	5,93	0,07	10,65	3,77	1,29
Asf ^a	400	0,70	2,44	0,22	5,79	0,07	10,16	3,76	1,13
	480	0,54	1,70	0,40	4,28	0,07	11,20	3,37	1,03
Mal ^d	400	0,40	1,94	0,47	3,89	0,13	7,74	3,60	1,36
	450	0,47	1,84	0,46	4,91	0,06	11,91	3,94	0,70

(a) en tolueno, (b) en n-pentano, (c) en cloroformo y (d) n-hexano.

Tabla III.8. Factores pre-exponenciales (α_i), tiempos de vida individuales (τ_i) para un ajuste tri-exponencial, tiempos de vida promedio (τ_{Fprom}) y parámetro estadístico chi cuadrado (χ^2) para CE1 y sus fracciones, obtenidos a diferentes longitudes de onda de emisión (λ_{emi}) para una excitación a 340 nm.

Analizando los datos de la Tabla III.8, a 400 nm se observaron decaimientos de emisión de fluorescencia tri-exponenciales, con un componente de tiempo de vida τ_1 (< 3 ns), un componente τ_2 ($\sim 4-9$ ns) y un componente τ_3 (> 8 ns). Mientras que a 450 nm se observaron los tres grupos en los siguientes rangos: τ_1 ($< 3,5$ ns), τ_2 ($\sim 5-10$ ns) y τ_3 ($> 10,7$ ns). De modo que cuando la emisión de fluorescencia se monitorea a 450 nm, se observa un incremento en los valores de los tres componentes de tiempos de vida, consistente con lo reportado por otros autores³⁹. En el caso de los asfaltenos a 480 nm, solo se observó esta tendencia para la componente τ_3 . Por otro lado, los valores obtenidos para los factores pre-exponenciales α_1 y α_2 , en el rango de 0,17 a 0,75, muestran que gran parte de la fluorescencia se debe a especies con tiempos de vida cortos o medios, en consecuencia al comparar los τ_F obtenidos a 450 nm con respecto a los obtenidos a 400 nm, el incremento que se observa es pequeño.

Al comparar los resultados obtenidos para CE1 y sus diferentes fracciones, se observa en general que a las longitudes de onda de emisión estudiadas, la fracción de resinas,

maltenos y asfaltenos, exhiben los menores valores de τ_{Fprom} , mientras que por otro lado los saturados y aromáticos exhiben valores similares a CE1.

Diversos trabajos han publicado resultados de ajustes bi o tri-exponenciales para el estudio de los τ_F de petróleo crudo^{53, 54} o diluido en solventes orgánicos como benceno, n-heptano³¹, hexano⁵⁵ o ciclohexano³⁹, mientras que para asfaltenos diluidos en tolueno, las señales experimentales se ajustaron a funciones bi-exponenciales⁵⁶ o de cuarto orden⁵⁷. Dado que en este estudio se usaron diferentes longitudes de onda de excitación y emisión, no es posible realizar comparaciones significativas, sin embargo los resultados concuerdan en que el análisis de la distribución de los tiempos de vida, a partir de las señales experimentales obtenidas puede ajustarse a un número finito de tiempos de vida.

III.4.2.2. Espectros de emisión con resolución temporal

Los espectros de emisión resueltos en el tiempo (TRES) para cada una de las muestras, se obtuvieron utilizando una longitud de onda de excitación de 340 nm y se analizaron en un rango de emisión entre 360 y 560 nm, cada 10 nm.

Los datos obtenidos se ajustaron globalmente a un modelo tri-exponencial, con los tiempos de vida que se informan en la Tabla III.9. En algunos casos, fue necesario fijar el valor de algunos de los tiempos de vida, para obtener un ajuste razonable de los datos, con valores de $\chi^2 \leq 2,50$.

muestra	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)
CE1	2,62	5,62	11,24
Sat	2,33	5,80	11,60
Aro	2,13	5,51	13,86
Res	1,85	4,63	9,26
Asf	2,76	5,53	19,25
Mal	2,20	5,26	15,08

Tabla III.9. Tiempos de vida de fluorescencia obtenidos a partir del análisis global, para CE1 y sus fracciones: Sat, Aro, Res, Asf y Mal.

La variación de la amplitud de la tres componentes: τ_1 , τ_2 y τ_3 , para la muestra de CE1 en tolueno en función del rango de emisión, se muestra en la Figura III.34. La amplitud máxima de τ_1 se encuentra a 380 nm, con un hombro alrededor de 450 nm, mientras que para τ_2 y τ_3 ,

la amplitud máxima se encuentra alrededor de 420 nm y 410 nm, respectivamente.

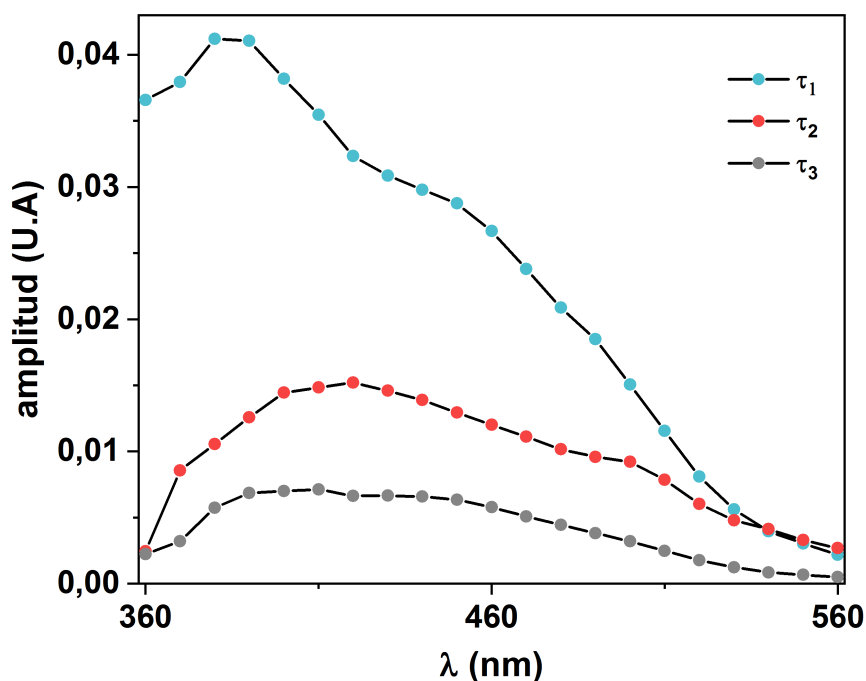


Figura III.34. Variación de las amplitudes de cada uno de los componentes con la λ_{emi} , para CE1 en tolueno ($8,60 \text{ mg L}^{-1}$).

La Figura III.35 presenta la variación de la amplitud normalizada de la componente τ_1 y τ_2 en función del rango de emisión, para CE1 y sus fracciones, para permitir una comparación más fácil entre los espectros.

La fracción de maltenos exhibe una amplitud máxima de τ_1 alrededor de 380 nm, mientras que las resinas y asfaltenos muestran un desplazamiento hacia mayores de longitudes de onda con respecto de CE1 exhibiendo sus máximas amplitudes alrededor de 400 nm y 460 nm, respectivamente. Por otro lado, los saturados y aromáticos exhiben sus máximas amplitudes de τ_1 alrededor de 360 nm.

La máxima amplitud de τ_2 para los saturados, se encuentra desplazada hacia menores longitudes de ondas (370 nm) con respecto de CE1 y el resto de las fracciones. Por otro lado, en el otro extremo, la amplitud máxima de τ_2 para las resinas y asfaltenos, se encuentra desplazada hacia longitudes de onda de alrededor de 460 nm, en ambos casos, con perfiles amplios. Para CE1, la amplitud máxima de τ_2 , se encuentra centrada alrededor de 420 nm, con un hombro alrededor de 500 nm y un perfil amplio en el rango de emisión estudiado. Las fracciones de aromáticos y maltenos exhiben un comportamiento similar a

CE1, con los máximos de amplitud de τ_2 situados alrededor de 400 y 410 nm, respectivamente.

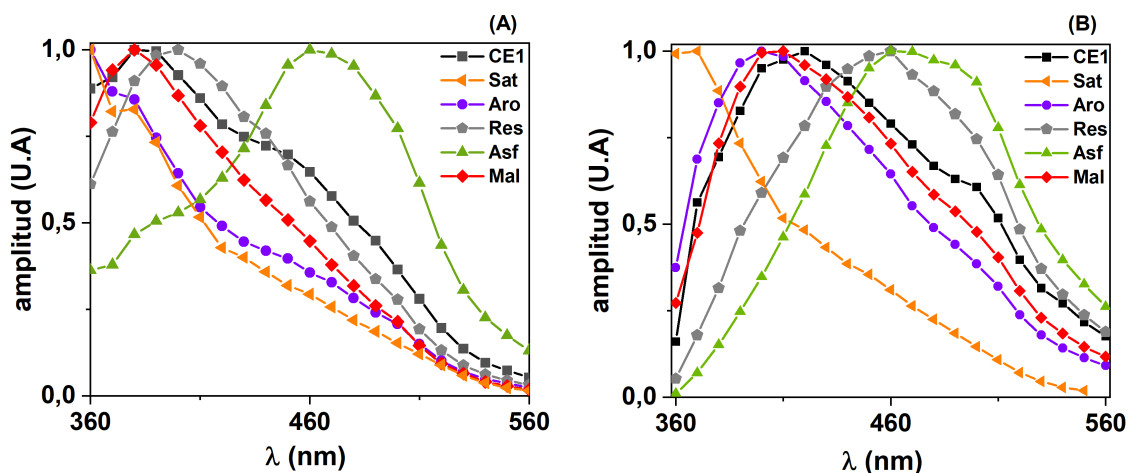


Figura III.35. Variación de las amplitudes normalizadas de: τ_1 (A) y τ_2 (B) con la λ_{emi} , para CE1 y sus fracciones: Sat, Aro, Res, Asf y Mal.

Los tiempos de vida de fluorescencia promedio (τ_{Fprom}) de CE1 y sus fracciones, obtenidos a partir del análisis global para cada longitud de onda de emisión, se representan en la Figura III.36.

En general se observa que los tiempos de vida de fluorescencia sufren un incremento a medida que aumenta el valor de la longitud de onda⁵⁸ para todas las muestras, con valores de τ_{Fprom} entre 2,00 ns y 5,80 ns.

La forma general de las curvas para CE1 y las fracciones de saturados, aromáticos y asfaltenos son similares, con un incremento de los τ_{Fprom} entre 360 nm y 410 nm, una zona relativamente constante entre 410 nm y 490 nm y un incremento leve ($\sim 0,5$ ns) a partir de 500 nm. Por otro lado los maltenos y las resinas, muestran un incremento continuo de los τ_{Fprom} en el rango estudiado.

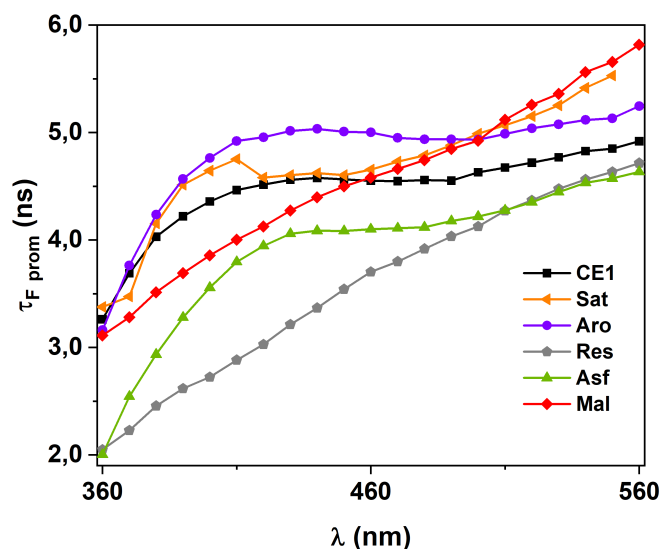


Figura III.36. Variación de los tiempos de vida de fluorescencia promedio (τ_{Fprom}) con la λ_{emi} , para CE1 y sus fracciones: Sat, Aro, Res, Asf y Mal.

III.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTADOS EXCITADOS TRIPLETES DEL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de los estados excitados tripletes de CE1 y sus fracciones. El estudio de las especies transientes generadas por estos compuestos y su velocidad de decaimiento se llevó a cabo utilizando la técnica de láser flash fotólisis (Sección II.2.2.3 del Capítulo II). Además se estudiaron las propiedades fosforescentes a baja temperatura en experimentos de estado estacionario y resolución temporal, para este mismo grupo de compuestos.

III.5.1. Caracterización de especies transientes por láser flash fotólisis

III.5.1.1. Espectros de absorción de transientes

La Figura III.37 muestra los espectros de diferencia de absorción de soluciones de CE1 y sus fracciones SARA, con pulsos láser de 355 nm y de 2, 5, 10, 20, 50 y 100 μ s de duración, inmediatamente después del pulso. A modo de comparación, se muestra el espectro de diferencia de absorción de CE2, estudiado en las mismas condiciones. Todos los espectros se registraron entre 300 y 720 nm, cada 10 nm.

Al analizar los espectros de diferencia de absorción de las soluciones de CE1 y CE2 en

tolueno, se observa que exhiben el mismo comportamiento, con un máximo centrado alrededor de 500 nm y un hombro en 600 nm. Los perfiles son similares a los obtenidos por otros autores para crudos pesados de distinto origen^{59, 60}, con una absorción apreciable de T_1-T_n en el rango de 450 a 650 nm.

El espectro de diferencia de absorción de la fracción aromática, disuelta en tolueno, es similar a CE1 con un máximo centrado en 510 nm y un hombro alrededor de 590 nm.

Por otro lado, los saturados disueltos en n-pentano, exhiben dos bandas centradas alrededor de 420 y 500 nm, con un hombro en 530 nm. El perfil de esta fracción, presenta una estructura diferente con respecto al resto de las muestras, debido probablemente a su composición química.

Las resinas, disueltas en cloroformo, si bien presentan un perfil similar a CE1, en este caso se observa una absorción mucho más amplia entre 380 y 720 nm, con un máximo alrededor de 500 nm.

Los asfaltenos, en tolueno, muestran un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda en comparación con los crudos (CE1 y CE2) y el resto de las fracciones, exhibiendo un máximo alrededor de 600 nm.

Los espectros de absorción obtenidos para el petróleo crudo y sus fracciones, muestran que hay una gran variedad de cromóforos involucrados en la transición T_1-T_n , siendo los PAHs los de mayor predominancia⁶⁰.

Klee y colaboradores, al estudiar la absorción de transientes de petróleo crudo de distinto origen y de asfaltenos por la técnica de láser flash fotólisis, observaron que al excitar soluciones de estas muestras en tolueno a 355 nm, los espectros de absorción de los crudos más livianos exhiben un desplazamiento hacia menores longitudes de onda en comparación con los de los crudos más pesados, mientras que los asfaltenos exhiben el mayor corrimiento hacia longitudes de onda mayores. Como se mencionó en las secciones anteriores, en particular, los asfaltenos son deficientes en PAHs de menor peso molecular y en consecuencia los espectros de los tripletes estarán desplazados hacia longitudes de onda más grandes⁶⁰. Probablemente PAHs constituidos por 5 a 7 anillos aromáticos fusionados (FAR), presentes en los asfaltenos, sufran el cruce intersistema al estado excitado triplete T_1 , a la longitud de onda de excitación de 355 nm⁶⁰.

Estudio fotoquímico de las fracciones de petróleo crudo de la cuenca del Golfo San Jorge

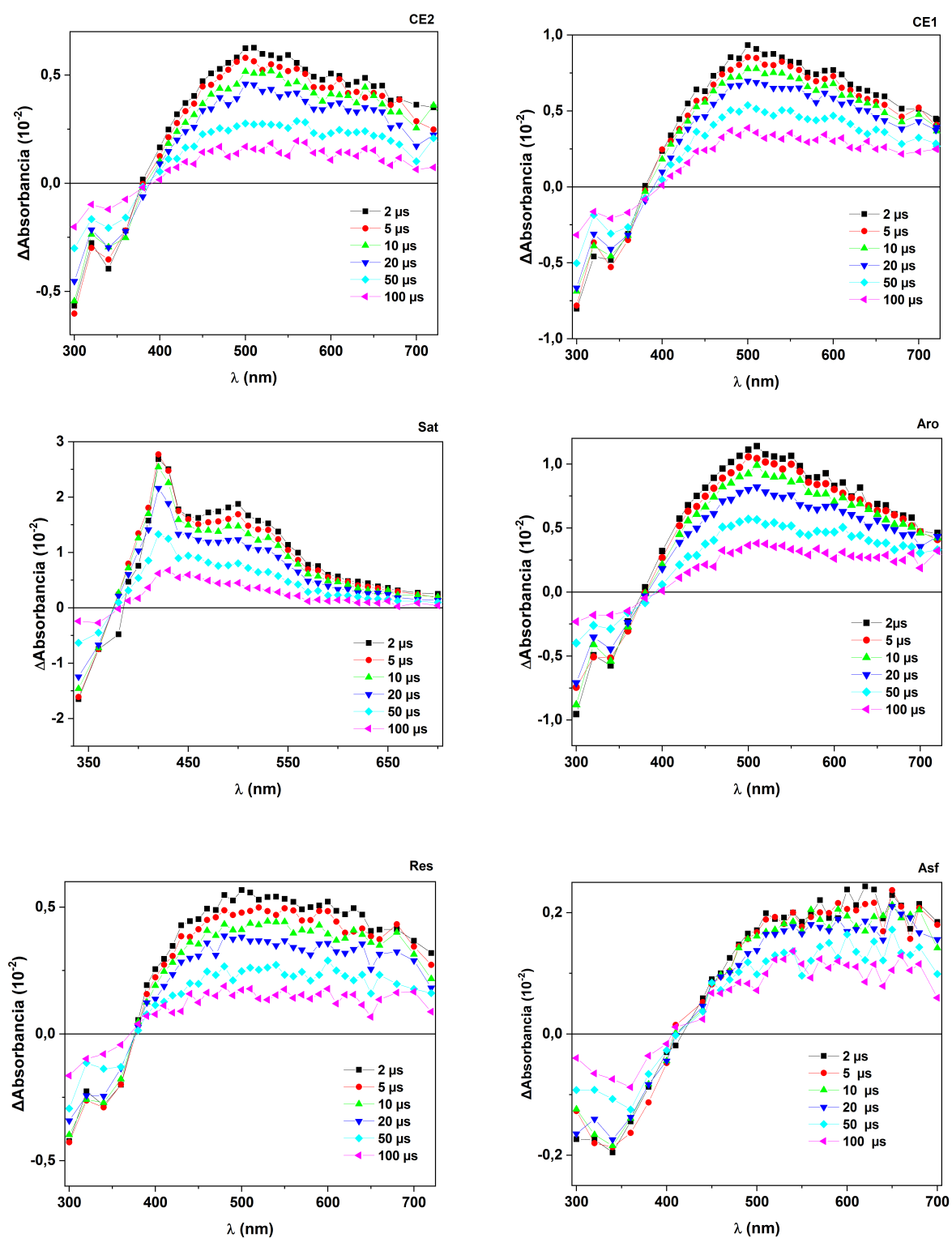


Figura III.37. Espectros de absorción diferencial de especies transientes de soluciones de CE2, CE1 y sus fracciones: saturados (Sat), aromáticos (Aro), resinas (Res), asfaltenos (Asf).

Algunos de los PAHs que presentan un valor máximo de absorbancia entre 400 y 650 nm

y que se han descrito que se encuentran en el petróleo crudo y sus fracciones son: antraceno (3 FAR, $\lambda_{\text{máx}}$: 430 nm), criseno (4 FAR, $\lambda_{\text{máx}}$: 554,90 nm), pireno (4 FAR, $\lambda_{\text{máx}}$: 410, 520 nm), tetraceno (4 FAR, $\lambda_{\text{máx}}$: 470 nm), perileno (5 FAR, $\lambda_{\text{máx}}$: 486 nm), benzo[g,h,i]perileno (6 FAR, $\lambda_{\text{máx}}$: 481,84 nm), coroneno (7 FAR, $\lambda_{\text{máx}}$: 462 nm), benzo[a]coroneno (8 FAR, $\lambda_{\text{máx}}$: 463, 630 nm)^{59, 61}.

III.5.1.2. Tiempos de vida de los estados excitados tripletes

Al analizar los decaimientos de las muestras estudiadas, se observa que presentan un comportamiento mono o bi-exponencial en el rango estudiado. En la Figura III.38 se presentan los decaimientos con la longitud de onda de análisis (λ_{anal}) igual a 500 nm de las soluciones de cada una de las muestras con el correspondiente ajuste exponencial y la distribución de residuos.

La Tabla III.9 presenta los valores de los tiempos de vida de los estados excitados tripletes (τ_T), obtenidos luego del ajuste. Para todas las muestras se probaron ajustes mono y biexponenciales, analizando el valor de R^2 y la distribución de los residuos para su comparación.

muestras	τ_{T1} (μs)	τ_{T2} (μs)
CE1 ^a	8,40	78,80
CE2 ^a	17,85	81,56
Sat ^b	8,35	64,45
Aro ^a	9,81	77,76
Res ^c	9,31	60,27
Asf ^a	46,27	

a) en tolueno, (b) en n-pentano, (c) en cloroformo

Tabla III. 9. Tiempos de vida de los estados excitados tripletes (τ_T), para CE2, CE1 y sus fracciones SARA.

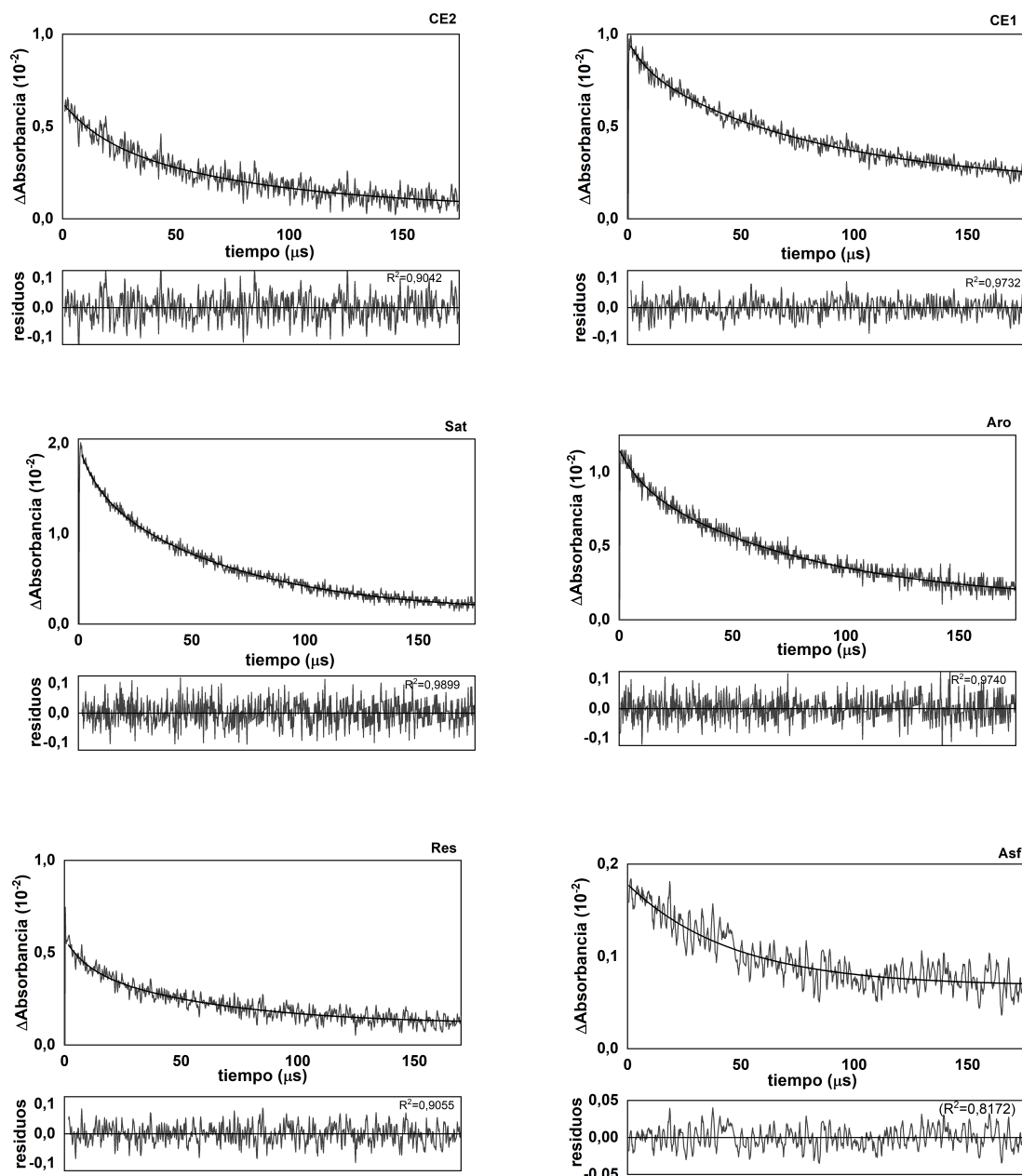


Figura III.38. Variación de Δ Absorbancia con el tiempo (μ s) y distribución de los residuos del ajuste de cada señal con una función mono o bi-exponencial, para soluciones de CE2, CE1 y sus fracciones SARA. $\lambda_{exc} = 355$ nm y $\lambda_{anal} = 500$ nm

III.5.2. Estudios de fosforescencia a 77 K

Con el fin de ampliar la caracterización de los estados excitados tripletes de CE1 y sus

fracciones, se realizaron experimentos de emisión de fosforescencia a baja temperatura en estado estacionario y resuelto en el tiempo. Se registraron los espectros de emisión fosforescente y se midieron los tiempos de vida de fosforescencia (τ_p), según la metodología descrita en la Sección III.2.2.2.3 del Capítulo II.

III.5.2.1. Espectros de emisión de fosforescencia

En la Figura III.39 se muestran los espectros de emisión de fosforescencia normalizados, para soluciones de CE1 y sus fracciones en los solventes adecuados (Tabla III.10) registrados a 77 K. La longitud de onda de excitación (300 o 340 nm) se seleccionó según la muestra de interés y el rango de emisión varió entre 360 y 600 nm, cada 10 nm.

En general CE1 y sus fracciones, presentan bandas de emisión con máximos centrados en longitudes de onda (λ_p) con valores mayores a 400 nm (Tabla III.10).

Los perfiles de emisión de CE1, y la fracción de aromáticos y asfaltenos exhiben la misma forma. Si bien CE1, presenta un máximo centrado alrededor de 430 nm, se observan también picos de menor intensidad a 400, 460 y 500 nm, y un hombro alrededor de 550 nm, aproximadamente. La misma tendencia se observa para los aromáticos y asfaltenos, sin embargo los picos de menor intensidad están desplazados hacia longitudes de onda menores con respecto a CE1, situándose alrededor de 395, 455, 490 y 525 nm, aproximadamente.

Para una excitación a 300 nm, se han reportado máximos de emisión situados a 438, 466, 492 y 500 nm⁶², para soluciones de petróleo de distinto origen en una mezcla de solventes (dietileter, isopentano y etanol), lo que es comparable con los resultados obtenidos.

Por otro lado, los saturados exhiben una emisión mucho más amplia, entre 400 y 600 nm, con un perfil poco estructurado. De igual manera, las resinas presentan un comportamiento similar, pero la emisión en este caso inicia en 360 nm hasta 600 nm, en las condiciones estudiadas.

Los maltenos presentan un perfil con un máximo alrededor de 505 nm, un pico de menor intensidad alrededor de 470 nm y un hombro en 540 nm. La emisión de esta fracción es amplia y se inicia en 400 nm al igual que los saturados, pero se encuentra desplazada hacia mayores longitudes de onda, con respecto al resto de las muestras estudiadas.

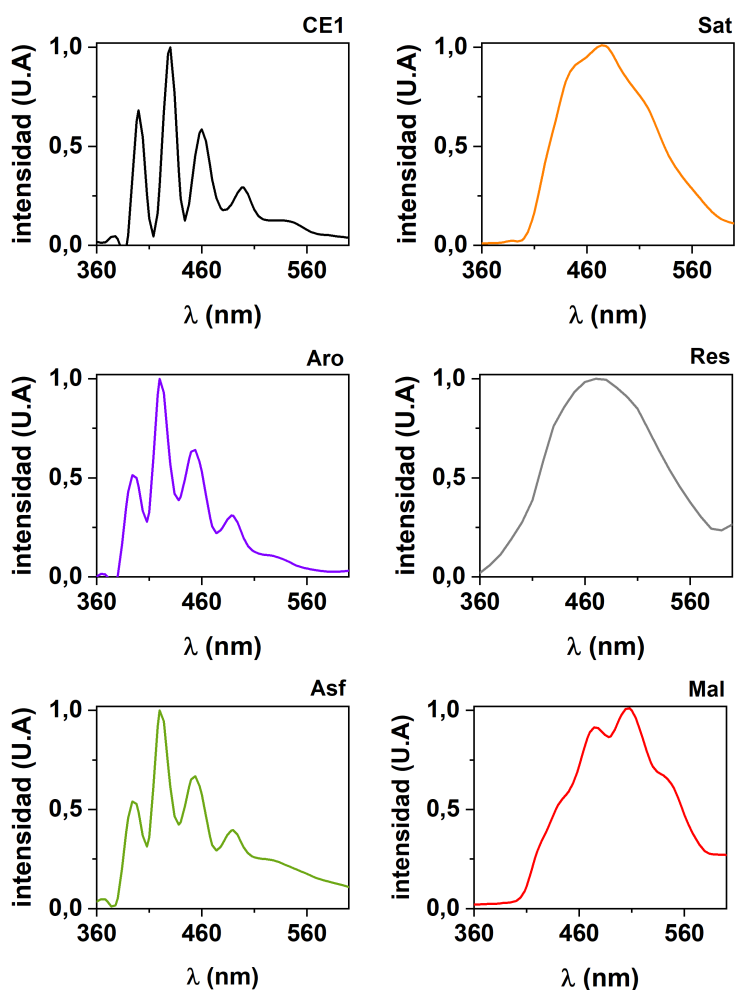


Figura III.39. Espectros de emisión de fosforescencia a 77 K de soluciones de CE1 y sus fracciones: Sat, Aro, Res, Asf y Mal.

muestras	λ_{exc} (nm)	λ_p (nm)	τ_{P1} (ms)	τ_{P2} (ms)
CE1^a	300	430	1,25	5,47
Sat^b	300	470	530,60	
Aro^a	300	420	1,71	
Res^c	300	470	105,81	788,02
Asf^a	340	420	1,44	7,46
Mal^d	300	505	1178,90	

a) en tolueno, (b) en n-pentano, (c) en cloroformo y (d) n-hexano.

Tabla III.10. Longitud de onda de excitación (λ_{exc}), longitud de onda en el máximo de emisión de fosforescencia (λ_p) y tiempos de vida de emisión de fosforescencia (τ_P), para CE1 y sus fracciones: SARA y Mal.

La composición del petróleo crudo y sus derivados está dada principalmente por las series homólogas de naftaleno, fenantreno, fluoreno, criseno, y dibenzotifeno⁶³. Cada uno de estos grupos comprende un gran número de compuestos individuales, que difieren en el grado y posición de alquilación. Por lo tanto, las propiedades generales de fosforescencia dentro de cada grupo son similares. En un estudio de diferentes crudos provenientes del sur de Argentina, combinando el algoritmo PARAFAC con las matrices de excitación-emisión de fosforescencia a temperatura ambiente, al comparar los espectros de los PAHs anteriormente mencionados con los perfiles de emisión recuperados por el algoritmo, Arancibia y colaboradores⁶³ demostraron que los mismos describen verdaderos constituyentes químicos del petróleo.

III.5.2.2. Tiempos de vida fosforescencia

Para la obtención de los espectros resueltos en el tiempo, la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) y los solventes utilizados, se describen en la Tabla III.10, mientras que la longitud de onda de emisión se seleccionó a partir de las posiciones de los máximos de emisión de los espectros de fosforescencia de cada una de las muestras. Las emisiones para CE1, para saturados, resinas y maltenos y para asfaltenos y aromáticos se registraron a 430, 470 y 420 nm, respectivamente.

En la Figura III.40 se muestran los decaimientos de la emisión de fosforescencia y la distribución de los residuos correspondientes para cada ajuste, de las soluciones de CE1 y sus fracciones, en los solventes adecuados (Tabla III.10) a 77 K. La mayoría de ellos presenta una cinética mono o bi-exponencial.

Los tiempos de vida de fosforescencia (τ_P) obtenidos a partir de los ajustes, se presentan en la Tabla III.10.

En general se observa, que CE1 y la fracción de asfaltenos exhiben dos tiempos de vida similares, uno corto y otro más largo, con valores entre 1,25 - 5,47 ms y 1,44 - 7,46 ms, respectivamente. Por otro lado, la fracción de aromáticos posee un tiempo de vida del orden de 1,71 ms, un poco mayor a la componente más corta de CE1 y los asfaltenos.

En el otro extremo, se encuentra la fracción de maltenos, con un tiempo de vida del orden de los 1,18 s, mucho mayor al resto de las fracciones. En segundo lugar, con dos tiempos de vida del orden de los 0,10 y 0,78 s, le siguen las resinas, mientras que los saturados exhiben un tiempo del orden de los 0,53 s.

Los tiempos de vida de fosforescencia, obtenidos a 77 K, en el orden de los ms o s son mucho más largos que los tiempos de vida de fluorescencia, obtenidos a temperatura

ambiente (en el orden de los ns).

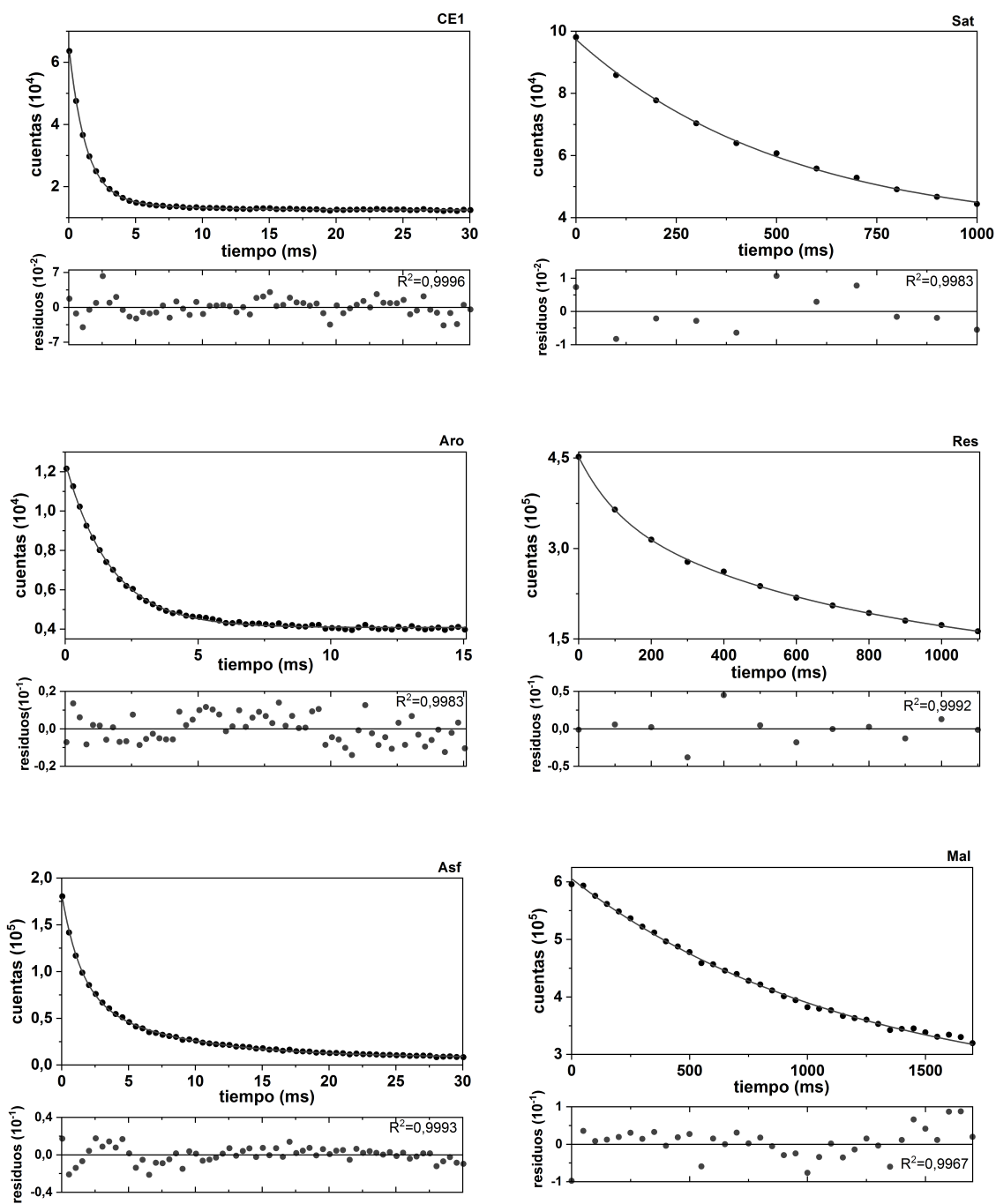


Figura III.40. Decaimientos de emisión de fosforescencia a 77 K, ajustes de las señales a una función exponencial y distribución de los residuos, para soluciones de CE1 y sus fracciones: saturados (Sat), aromáticos (Aro), resinas (Res), asfaltenos (Asf) y maltenos (Mal).

III.5.3. Generación y desactivación de oxígeno singlete

Cuando el petróleo crudo y productos relacionados se exponen a la luz, es posible la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como el oxígeno singlete molecular ($O_2(^1\Delta_g)$)⁶⁴⁻⁶⁶. Se han publicado diversos estudios sobre el papel que desempeña esta especie en la fotooxidación del petróleo crudo y derivados del mismo^{17, 64, 67 - 70}.

Corrêa y col. demostraron la formación de $O_2(^1\Delta_g)$ cuando muestras de petróleo crudo provenientes de Brasil, México, Arabia y Venezuela fueron expuestas a la luz solar y determinaron los correspondientes rendimientos cuánticos de generación de oxígeno singlete (Φ_Δ)⁷¹. De igual modo Lichtenthaler y col. estimaron los Φ_Δ para petróleos crudos provenientes de Oriente Medio, Mar del Norte y África⁶⁴. Ray y Tarr emplearon petróleo crudo del Golfo de México, incluyendo muestras del derrame de Deepwater Horizon y materiales de referencia del NIST para medir la cantidad total de $O_2(^1\Delta_g)$ en películas de petróleo crudo en agua⁶⁶.

III.5.3.1. Rendimiento cuántico de generación de $O_2(^1\Delta_g)$

La capacidad de las distintas muestras de petróleo crudo y de las fracciones de CE1 para generar $O_2(^1\Delta_g)$, se investigó mediante la metodología descrita en el Capítulo II.

En una primera serie de experimentos se registraron los decaimientos de la emisión de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm de las soluciones de petróleo crudo y de las fracciones en los solventes adecuados. Estos experimentos se realizaron para soluciones: a) saturadas de aire, b) burbujeadas con Ar y c) preparadas en presencia de DABCO.

En general y en las condiciones estudiadas, los decaimientos obtenidos siguieron una cinética de primer orden (Figura III.41) y se ajustaron con la Ecuación II.10 (Capítulo II). A partir de estos ajustes, se obtuvieron los tiempos de vida de oxígeno singlete (τ_Δ), con valores que se encuentran dentro de lo esperado para el solvente correspondiente, en cada caso.

Además, las señales de decaimiento se redujeron después de burbujear Ar a las soluciones. Para los casos en que la señal no se inhibió por completo, lo más probable es que el O_2 no se haya eliminado por completo de las soluciones saturadas de aire. La adición de DABCO a las soluciones, un conocido desactivador de $O_2(^1\Delta_g)$, resultó también en una disminución significativa de las señales.

En la Figura III.41 se puede observar la señal de decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm obtenida por excitación a 355 nm de CE1 y de la fracción de aromáticos, ambos disueltos en tolueno. Además, en el inserto se presenta la señal de decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ para soluciones CE1 en tolueno saturada de aire, y en presencia de Ar y DABCO.

Para la fracción de asfaltenos en tolueno, la señal obtenida fue muy pobre, cerca del límite de detección, lo que hizo imposible observar un efecto sobre el tiempo de vida de $O_2(^1\Delta_g)$ en presencia de Ar o DABCO, lo que sugiere que la desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$ por asfaltenos es el proceso predominante. Además, las señales probablemente incluyan una contribución de la emisión de tripletes de baja energía de los asfaltenos, que podrían mostrar un corrimiento al rojo más allá de la emisión de algunos crudos^{59, 72}, por lo que el rendimiento cuántico no se calculó para los asfaltenos.

La determinación de los Φ_{Δ} , se llevó a cabo por el método comparativo descrito en la sección II.2.2.2.4 (Capítulo II). De este modo, se obtuvieron líneas rectas cuando se trazó $\ln I$ (extrapolada a tiempo cero) versus la energía láser (Figura III.42), y los valores de Φ_{Δ} se obtuvieron de las pendientes correspondientes según la ecuación II.11 (Capítulo II).

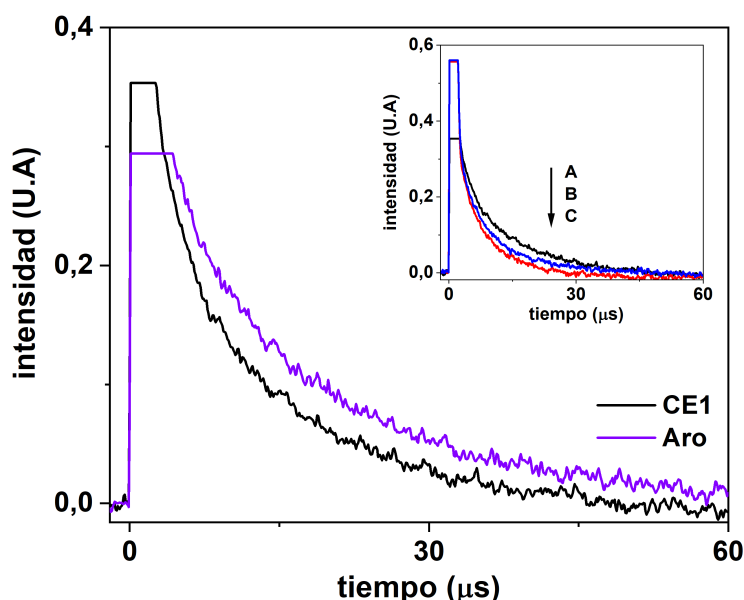


Figura III.41. Señal de decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm obtenida por excitación a 355 nm de CE1 y la fracción de aromáticos (Aro) en tolueno. Inserto: Señal de decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ para soluciones de CE1 en tolueno saturada de aire (A) y en presencia de Ar (B) y DABCO (20 mM) (C).

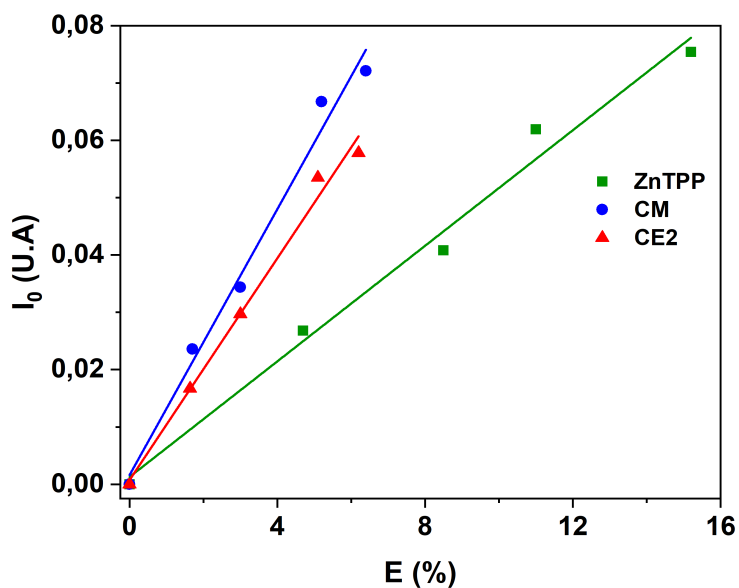


Figura III.42. Emisión de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm versus la energía láser para soluciones de ZnTPP en DMF, CM y CE2 en tolueno. $\lambda_{exc} = 355$ nm.

Los valores de Φ_Δ obtenidos (Tabla III.11), son similares a los reportados por Lichtenthaler y colaboradores⁶⁴ para una serie de petróleos crudos y superiores a los reportados por Corrêa y colaboradores⁷¹.

Debido a las diferencias en las propiedades de los crudos estudiados en cada caso y a los métodos utilizados para obtener los rendimientos cuánticos, realizar una comparación directa es difícil⁷¹. Sin embargo, se pueden hacer las siguientes observaciones generales: (i) claramente, todos los petróleos crudos en soluciones diluídas generan $O_2(^1\Delta_g)$ con rendimientos cuánticos apreciables (valores entre 0,15 y 0,80) a pesar de su origen geográfico; (ii) los petróleos crudos con densidades más bajas se espera que tengan un mayor valor de rendimiento cuántico; (iii) los maltenos son los responsables de la mayor parte de generación de $O_2(^1\Delta_g)$, lo cual puede estar relacionado con el contenido de aromáticos; (iv) observaciones similares con respecto a la generación de $O_2(^1\Delta_g)$ y a la dependencia con la densidad fueron hechas por Ray y Tarr en películas de petróleo crudo en agua⁶⁶, lo cual representa información valiosa para comprender los procesos que sufre el petróleo crudo derramado y expuesto a la luz solar.

La formación de $O_2(^1\Delta_g)$ por los diferentes tipos de petróleos crudos analizados, muestra que existe una dependencia indirecta entre los valores Φ_Δ y la concentración de asfaltenos

(Figura III.43). Por lo tanto, el crudo con mayor contenido de asfaltenos se considera que es un pobre generador de $O_2(^1\Delta_g)$ y un mejor desactivador del mismo. Si el proceso de fotodegradación comienza con la oxidación de compuestos aromáticos, para iniciar la cadena de radicales, dicho petróleo tendrá una fotodegradación más lenta⁷³.

Con respecto a la capacidad de la fracción de saturados para generar $O_2(^1\Delta_g)$, no se encontró evidencia de que haya sido descrita hasta ahora en la bibliografía. Dado que Corrêa y colaboradores observaron que la fracción alifática de petróleo crudo proveniente de Brasil, no absorbió a 355 nm, no evaluaron la capacidad de la misma para generar $O_2(^1\Delta_g)$ ⁷¹. Según los resultados obtenidos en este estudio, la fracción de saturados tiene la capacidad de generar $O_2(^1\Delta_g)$, con un valor de Φ_Δ estimado en 0,24 (Tabla III.11). Como se comentó en el Capítulo I, esta fracción no se absorbe en la columna cromatográfica, es la primer fracción eluída de los maltenos, y está compuesta principalmente por alcanos lineales, ramificados y cíclicos; sin embargo, pueden estar presentes en la misma compuestos aromáticos con cadenas laterales largas que probablemente son los responsables de la generación de $O_2(^1\Delta_g)$.

muestras	Φ_Δ *	k_q (10^5 L g⁻¹ s⁻¹) *
CE1^a	0,75	1,49
CE2^a	0,71	nd
CM^a	0,86	nd
Sat^b	0,24	nd
Aro^a	0,66	0,49
Res^c	0,11	0,32
Asf^a	nd	5,65
Mal^a	0,72	0,28

(a) en tolueno, (b) en n-pentano y (c) en cloroformo. * Error estimado \pm 10 %. nd: no determinado

Tabla III.11. Rendimientos cuánticos de generación de oxígeno singlete (Φ_Δ) a 355 nm y constantes de desactivación (k_q) para CE1 y sus fracciones, CE2 y CM.

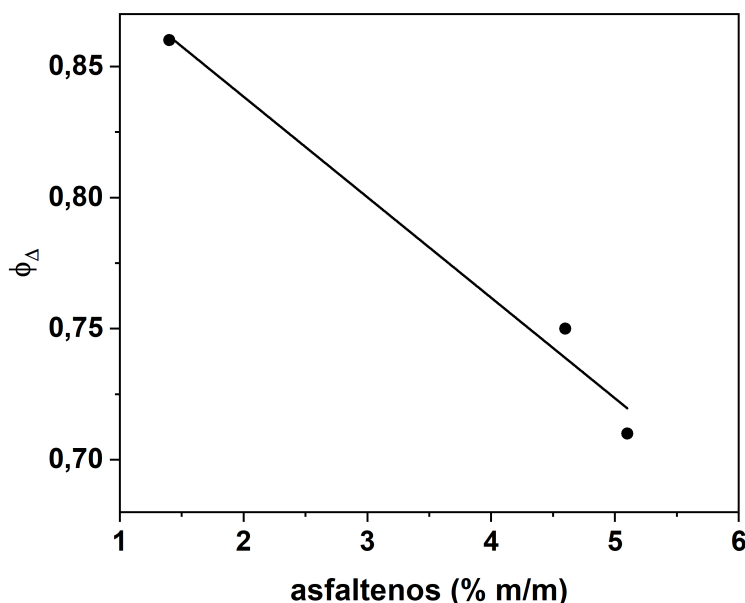


Figura III.43. Relación entre el rendimiento cuántico de generación de oxígeno singlete (Φ_{Δ}) y el contenido de asfaltenos en los petróleos crudos: CM (1,36 %), CE1 (4,63 %) y CE2 (5,09 %).

III.5.3.2. Determinación de las constantes de desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$

Dado que el petróleo crudo es una mezcla compleja de componentes, cuando está expuesto a la luz además de generar $O_2(^1\Delta_g)$, también es posible que algunos componentes del mismo puedan actuar como desactivadores de $O_2(^1\Delta_g)$. Se han realizado diversos estudios del tipo fotooxidativos, mediante métodos indirectos o directos, para evaluar el rol del petróleo y sus derivados como desactivadores de $O_2(^1\Delta_g)$. Por ejemplo, Larson y colaboradores observaron que la fotooxidación de un fueloil fue inhibida en presencia de betacaroteno, un desactivador de $O_2(^1\Delta_g)$, proponiendo en base a estos resultados la participación de $O_2(^1\Delta_g)$ en la reacción⁶⁸. Nicodem y colaboradores estudiaron el efecto desactivador de las fracciones de petróleo crudo proveniente de Brasil sobre el $O_2(^1\Delta_g)$ y estimaron las constantes de desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$ ⁷⁰. Corrêa y colaboradores, estimaron las constantes de desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$ por petróleo crudo proveniente de Brasil y sus fracciones (maltenos, polares, aromáticos y asfaltenos)⁷¹.

Para estudiar la desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$, soluciones de un sensibilizador (Rb) en presencia de CE1 y sus fracciones fueron irradiadas, de acuerdo a la metodología descrita

en la sección II.2.2.2.4, del Capítulo II.

La constante bimolecular de desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por Rb (k_q en Ecuación II.18), la concentración de Rb (S) y la constante de velocidad de primer orden de desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$ en el disolvente ($1/\tau_{\Delta}^0$ en la Ecuación II.18) fueron del orden de $10^7 M^{-1} s^{-1}$, $10^{-5} M$ y $10^4 s^{-1}$ ⁷⁴, respectivamente, por lo que se considera que el efecto de la desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por Rb esta dentro de la incertidumbre de los valores de k_q reportados.

Al irradiar las soluciones de Rb en presencia de CE1 y sus fracciones, se observó una disminución en el tiempo de vida de $O_2(^1\Delta_g)$ generado por Rb. La Figura III.44 muestra la señal de decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm obtenida por excitación de Rb en tolueno a 532 nm, en ausencia y en presencia de CE1 ($1,78 \cdot 10^{-1} g L^{-1}$).

Las señales obtenidas en presencia de concentraciones variadas de CE1 y sus fracciones se ajustaron a un decaimiento monoexponencial como se comentó en la sección II.2.2.2.4. Se realizaron gráficos como los presentados en la Figura III.45 y las constantes de desactivación (k_q) se determinaron a partir de las pendientes de los gráficos obtenidos de acuerdo a la Ecuación II.18 (Capítulo II).

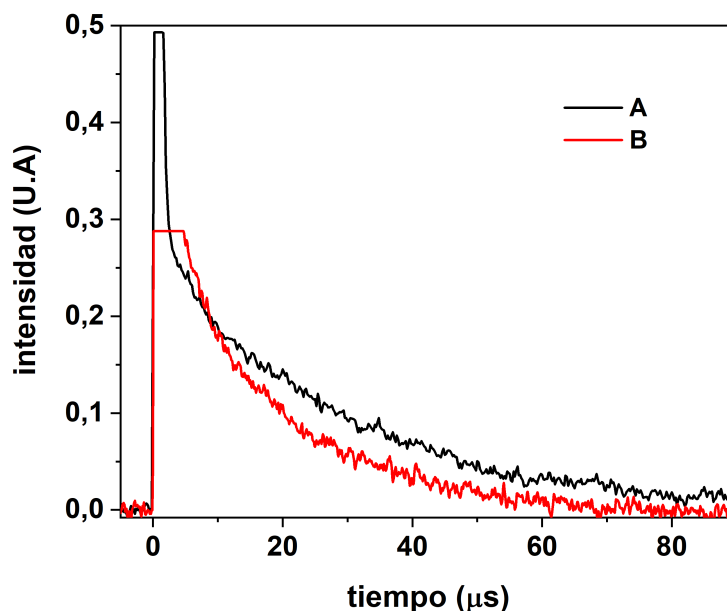


Figura III.44. Señal de decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm obtenida por excitación de Rb en tolueno a 532 nm. A: en ausencia y B: en presencia de CE1 $1,78 \cdot 10^{-1} g L^{-1}$.

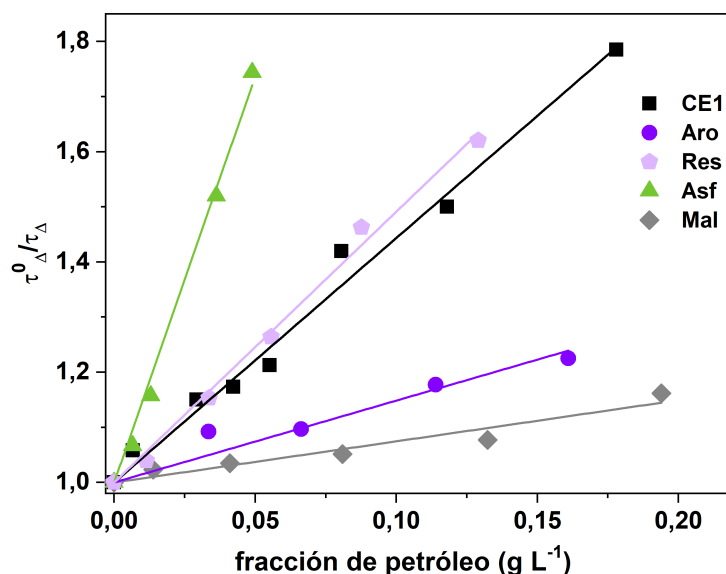


Figura III.45. Gráficos de Stern-Volmer para la desactivación de la luminiscencia de $O_2(^1\Delta_g)$ por CE1 y sus fracciones. Sensibilizador Rb, $\lambda_{exc}= 532$ nm.

Como se puede observar en la Figura III.45, los datos obtenidos ajustan a una recta obtenida por regresión lineal, lo cual es evidencia de la validez del tratamiento cinético utilizado para deducir la expresión matemática (Ecuación II.18) que fue representada en forma gráfica. Los valores de k_q obtenidos (Tabla III.11), muestran que CE1 y sus fracciones son desactivadores del $O_2(^1\Delta_g)$, en las condiciones estudiadas.

La fracción de asfaltenos muestra un valor de k_q casi cuatro veces mayor que el valor para CE1 y es diez a veinte veces mayor que para las otras fracciones. Estos resultados muestran un comportamiento similar al reportado por Corrêa y colaboradores, con los valores de k_q más altos para los asfaltenos, seguido del petróleo crudo⁷¹.

Como se mencionó anteriormente, los asfaltenos son la fracción más pesada del petróleo crudo, que consiste en una mezcla compleja de PAHs sustituidos con cadenas alifáticas, heteroátomos (O, N y S) y trazas de metales (principalmente Ni y V). Estas características, junto con la presencia de tripletes de menor energía⁵⁹ podrían explicar la observación de que los asfaltenos son los desactivadores más eficientes del $O_2(^1\Delta_g)$.

De los valores de k_q presentados en la Tabla III.11, se puede observar también una gran diferencia en el valor de k_q al eliminar los asfaltenos, ya que por ejemplo CE1 con solo un

4,63 % de asfaltenos tiene una k_q que es cinco veces mayor que la observada para la fracción de maltenos. Estos resultados, siguen la misma tendencia que los reportados por otros autores⁷¹, con valores de k_q mayores.

III.6. FORMACIÓN DE ESPECIES RADICALARIAS

Análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Se utilizó la técnica de EPR para evaluar la presencia de especies químicas paramagnéticas en la muestra de petróleo crudo y sus fracciones. Para ello, se prepararon soluciones de CE1, CE2 y sus fracciones en diferentes solventes orgánicos adecuados. Entre los parámetros que caracterizan una señal de EPR, se determinaron el valor del campo magnético donde se da un pico de absorción (B_0), dato necesario para calcular el factor g; la forma y el ancho de línea pico a pico de la resonancia (ΔB_{pp}) que está asociada al tiempo de relajación del espín.

Los compuestos paramagnéticos presentes en el petróleo, en general son moléculas heteroatómicas, caracterizadas por la presencia de átomos de N, O y S en sus estructuras, también conocidas como radicales libres, y por iones de metales de transición, como las especies de vanadilo (VO^{2+})^{75, 76}. En diversos estudios se ha observado que los espectros EPR de petróleos crudos exhiben señales características de dos centros paramagnéticos diferentes: el grupo vanadilo y el radical libre^{75, 77 - 79}.

Los espectros EPR para CE1 y CE2 (Figura III.46), presentan una sola señal referida a radicales libres^{80, 81}, mientras que no se detecta la especie VO^{+2} , en las condiciones estudiadas. El radical libre por ser una especie química que tiene un electrón desapareado localizado y que no interactúa con ningún núcleo, tiene una sola línea en el espectro de EPR. Esta línea se debe al cambio de orientación de los espines por la absorción de microondas. El radical libre da lugar a una única línea correspondiente a la transición entre el espín $+1/2$ y $-1/2$.

En la Tabla III.12 se presentan los valores del factor g y ΔB_{pp} determinados para los radicales libres de CE2, CE1 y sus fracciones. Los valores del factor g determinados para CE1 ($2,0037 \pm 0,0001$) y CE2 ($2,0036 \pm 0,0001$), se encuentran dentro del rango (2,0030 a 2,0045) reportado por otros autores para crudos de distinto origen^{75, 77, 78, 82}. Dado que los valores de g se asemejan a ciertos tipos de radicales neutros de C y N (por ejemplo: p, p'-benzidridifenil éter 2,0031; N-picril-9-aminocarbacilo 2,0036; tris-p-nitrofenilmetilo 2,0037;

1,1-difenil-2-picrilhidrazilo 2,0036) y C negro (2,0019 a 2,0041)^{83, 84}, esta correlación puede sugerir la naturaleza de los radicales presentes en las muestras de petróleo crudo^{77, 82, 83}.

La señal de radicales libres en los espectros EPR de petróleos crudos consiste en una línea sin resolver con un ΔB_{pp} aproximado de 4 a 6 Gauss^{75, 77, 85, 86}. No se observa estructura hiperfina (hf)⁸⁶. El ΔB_{pp} de la señal EPR de radicales libres es de $5,20 \pm 0,05$ y $5,04 \pm 0,05$ Gauss para CE1 y CE2, respectivamente (Tabla III.12). El ensanchamiento de la línea se debe a la interacción dipolar de los espines. La alta viscosidad de un crudo puede facilitar la interacción dipolar de los espines, creando así una línea de mayor ancho para la señal del radical presente en CE1 (1941 cP) con respecto a la señal de CE2 (1766 cP)⁸².

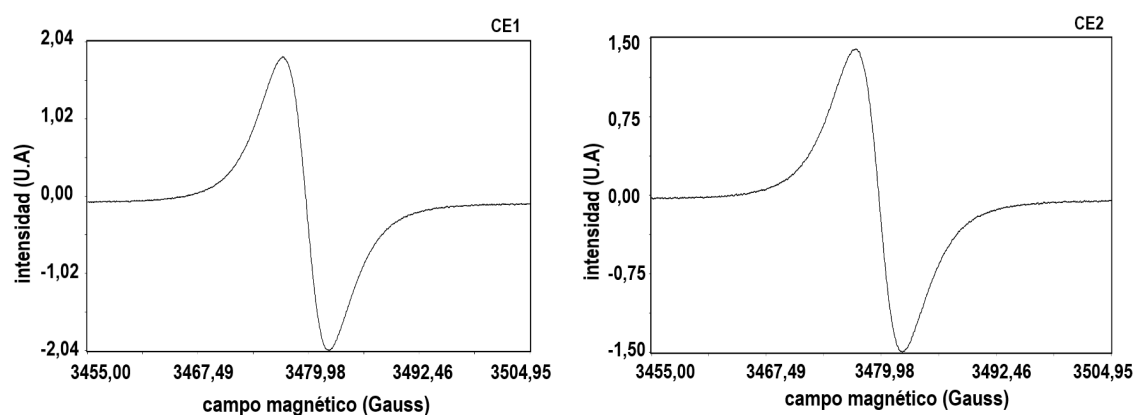


Figura III.46. Espectros EPR de CE1 y CE2 en tolueno.

muestras	valor de factor g	ΔB_{pp} (Gauss)
CE1 ^a	2,0037	5,20
CE2 ^a	2,0036	5,04
Aro ^a	2,0036	nd
Res ^b	2,0037	4,64
Asf ^a	2,0036	5,56
Mal ^c	2,0037	5,08
electrón libre ⁸³	2,0023	

(a) en tolueno, (b) en cloroformo, (c) en n-pentano y nd: no determinado.

Tabla III.12. Valores para los parámetros g y ΔB_{pp} de los radicales libres para CE2, CE1 y sus fracciones.

En los espectros EPR obtenidos para las fracciones de CE1 (aromáticos, resinas,

asfaltenos y maltenos), se observó una línea de resonancia correspondiente a radicales libres⁷⁹, mientras que no se detectó la especie VO⁺². La fracción de compuestos saturados de CE1, no presenta ningún tipo de señal paramagnética, dada su composición química no polar⁷⁶. El mismo comportamiento se observó para las fracciones de CE2.

La evaluación del factor g de los radicales libres de las fracciones de CE1 (Figura III.47), muestra similitud entre sus valores y con respecto al crudo de origen (Tabla III.12).

Los radicales libres presentes en los asfaltenos están asociados a un sistema π no localizado y estabilizado por resonancia en los centros poliaromáticos⁸¹. Los valores del parámetro g reportados en bibliografía para radicales libres de asfaltenos provenientes de petróleo oscilan entre 2,0028 y 2,0036⁸³, mientras que los valores de ΔB_{pp} se encuentran entre 5,40 y 8,50 Gauss⁸³. Estos valores de g son más altos que los valores de g reportados para iones radicales de hidrocarburos aromáticos ($g \sim 2,0025 - 2,0029$)^{81, 83} y más bajos que los de radicales libres en semiquinonas ($g \sim 2,0041 - 2,0047$)⁸³. En los asfaltenos el N está presente en anillos aromáticos de pirrol o piridina, mientras que la mayor parte del S se encuentra presente en grupos del tipo tiofeno, sulfuro y generalmente una pequeña fracción de sulfóxido⁸⁷. Los radicales libres que contienen S tienen un $g \sim 2,0080$ y estos valores suelen ser superiores a los encontrados para la mayoría de los radicales en los asfaltenos⁷⁵. Una posible interpretación de los valores g observados para los asfaltenos de CE1 y el resto de las fracciones que presentaron señal paramagnética corresponde igualmente a radicales neutros de C o N^{83, 75}.

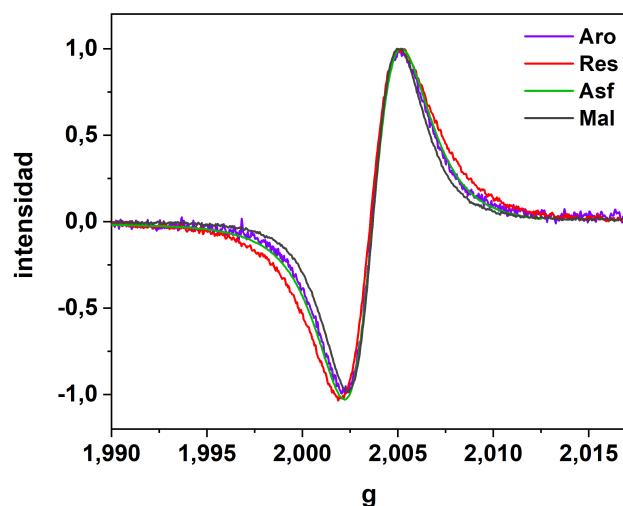


Figura III.47. Variación del factor g para las fracciones de CE1.

III.7. IRRADIACIÓN ESTACIONARIA DEL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES

Como se mencionó en el Capítulo II, el efecto de la luz UV-A sobre muestras de CE1 y sus fracciones (maltenos, aromáticos, resinas y asfaltenos) se analizó a través de técnicas como la espectroscopia de absorción UV-Vis y principalmente utilizando espectroscopia de emisión de fluorescencia.

III.7.1. Análisis por espectroscopia de absorción UV-Vis y espectroscopia de emisión de fluorescencia convencional.

Al comparar los espectros de absorción de soluciones CE1 en tolueno sin irradiar e irradiada por 2,5 h (Figura III.48), se observa que la forma de los perfiles de absorción permanece relativamente constante, sin embargo la intensidad aumenta ligeramente después la irradiación. Estos resultados sugieren la presencia de procesos de evaporación de los componentes con bajo punto de ebullición⁸⁸, lo que daría lugar a un aumento de la concentración de aquellos componentes con absorción más allá de 280 nm.

En la Figura III.49.A se muestran los espectros de emisión de fluorescencia de soluciones de CE1 en tolueno sin irradiar, a distintos tiempos de irradiación y almacenada en la oscuridad. Al analizar los perfiles de emisión ($\lambda_{exc} = 290$ nm) en el rango entre 300 y 570 nm en función del tiempo de irradiación se observa que la intensidad de fluorescencia disminuye principalmente en el rango entre 350 y 450 nm, mientras que por otro lado en los extremos de los perfiles se evidencian cambios menos significativos. La muestra que se mantuvo en la oscuridad durante el tiempo que duró la experiencia (control oscuro) se mantuvo relativamente constante. La variación de la intensidad de la fluorescencia a 402 nm con el tiempo de irradiación (Figura III.49.B) no es lineal, lo que indica la presencia de componentes más reactivos que experimentan una fotodegradación más rápida, seguida de una estabilización y posterior disminución de la fluorescencia. Similares resultados fueron reportados por Severino y colaboradores⁷³, para muestras de crudo brasilero en clorobenceno ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) que se sometieron a irradiación solar durante 4,2 h.

El cambio en el porcentaje del área de fluorescencia bajo los perfiles de emisión en función del tiempo de fotólisis se representó en la Figura III.50, donde puede observarse un descenso inicial del 17,6 % para la primer media hora de fotólisis, continuando con descensos entre un 5 y 10 % aproximadamente cada media hora hasta cumplirse el tiempo total de fotólisis de 2,5 h. En las condiciones estudiadas, se estimó una disminución prácticamente exponencial del área de fluorescencia de aproximadamente un $42,27 \pm 0,64$

% del valor inicial. Como se mencionó anteriormente, en el mismo período de tiempo se observó un ligero aumento en la absorción, por lo que la reducción de la fluorescencia no estaría dada por una disminución de la absorción. Este comportamiento podría deberse a que gran parte de los compuestos fluorescentes presentes en el petróleo se hayan transformado en compuestos co-absorbentes y relativamente no emisores⁸⁸. La reducción de la intensidad de fluorescencia ha sido atribuida a distintos efectos, entre ellos, la formación de derivados oxigenados menos fluorescentes mediante la vía oxidativa con la participación del $O_2(^1\Delta_g)$, o la fototransformación de compuestos aromáticos por vías no oxidativas. En esta última posibilidad, los compuestos aromáticos como el antraceno y el benzantraceno presentes en el petróleo se dimerizan en productos menos fluorescentes^{73, 88}.

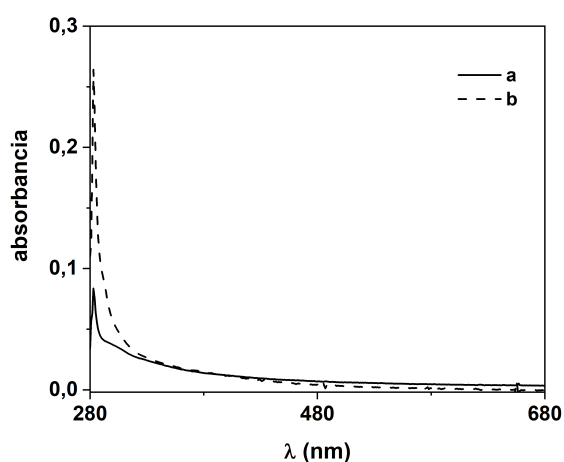


Figura III.48. Espectros de absorción de CE1 en tolueno (2,78 mg L⁻¹). Muestra sin irradiar (a) e irradiada con luz UV-A durante 2,5 h (b).

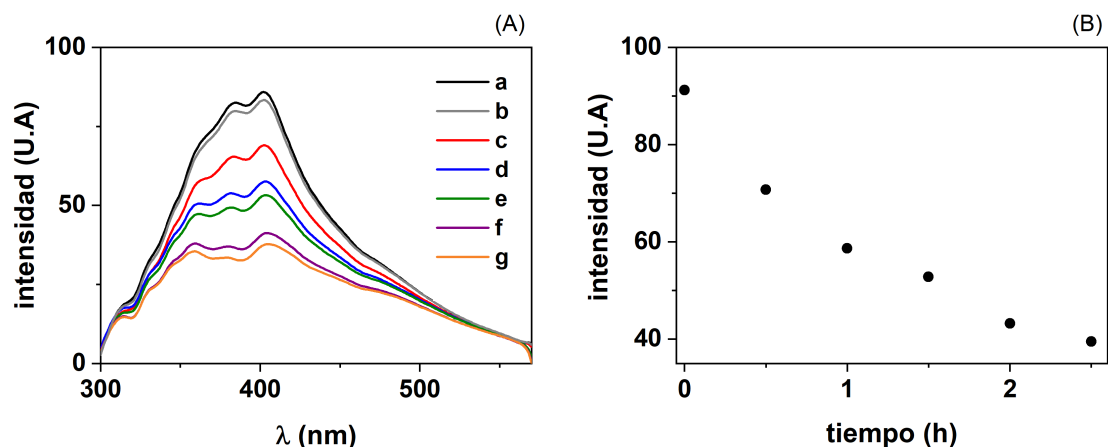


Figura III.49. A. Espectros de emisión de fluorescencia de CE1 en tolueno (2,78 mg L⁻¹). Muestra sin irradiar (a), control oscuro (b) e irradiada con luz UV-A durante 0,5 (c), 1,0 (d), 1,5 (e), 2,0 (f) y 2,5 (g) h. B. Variación de la intensidad de fluorescencia a 402 nm de CE1 en tolueno con el tiempo de irradiación (h).

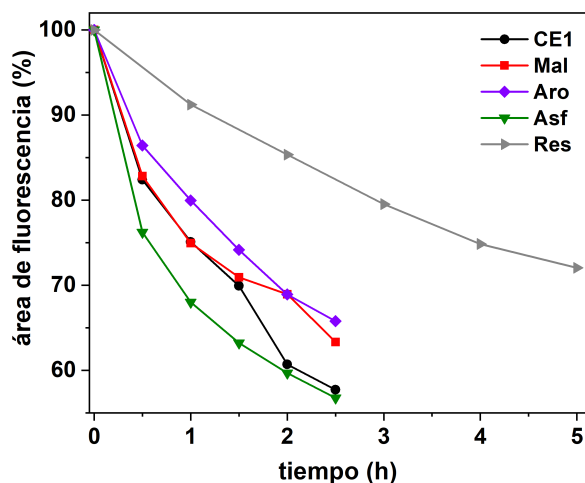


Figura III.50. Variación de las áreas de los espectros de fluorescencia (%) de CE1 y sus fracciones con el tiempo de irradiación (h).

De igual modo que para CE1, al analizar los perfiles de emisión ($\lambda_{exc} = 290$ nm) en el rango entre 300 y 570 nm en función del tiempo de irradiación para soluciones de maltenos en n-hexano (Figura III.51.A) y soluciones de aromáticos en tolueno (Figura III.52.A) se observó que la intensidad de fluorescencia disminuye principalmente en el rango entre 350 y 450 nm, mientras que las muestras control permanecieron relativamente constantes. El

decaimiento de la intensidad de fluorescencia a 402 nm presenta la tendencia representada en las Figura III.51.B para los maltenos y en la Figura III.52.B para los aromáticos, estimándose un descenso de aproximadamente un $49,80 \pm 0,51$ % y $48,41 \pm 1,26$ % para los maltenos y aromáticos, respectivamente. El cambio en el porcentaje de área de fluorescencia bajo los perfiles de emisión en función del tiempo de fotólisis sigue la tendencia representada en Figura III.50, con una disminución prácticamente exponencial de aproximadamente un $36,68 \pm 0,84$ % para los maltenos y un $34,21 \pm 0,43$ % para los aromáticos, respecto del valor inicial. El cambio observado en la fracción de maltenos podría atribuirse a la formación de fotoproductos como consecuencia de la apertura de uno o dos anillos aromáticos⁸⁹.

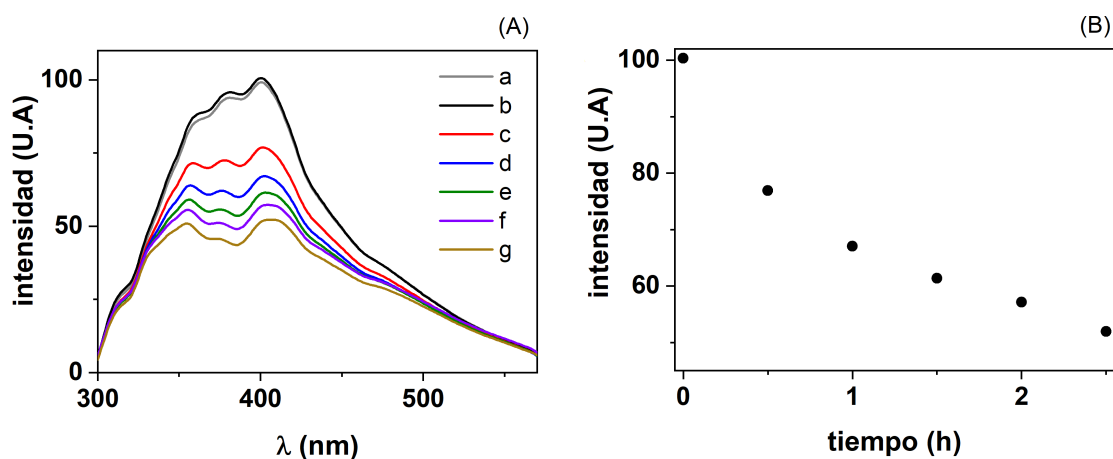


Figura III.51.A. Espectros de emisión de fluorescencia de Mal en n-hexano ($2,76 \text{ mg L}^{-1}$). Muestra sin irradiar (a), control oscuro (b) e irradiada con luz UV-A durante 0,5 (c), 1,0 (d), 1,5 (e), 2,0 (f) y 2,5 (g) h. B. Variación de la intensidad de fluorescencia a 402 nm de Mal en n-hexano con el tiempo de irradiación (h).

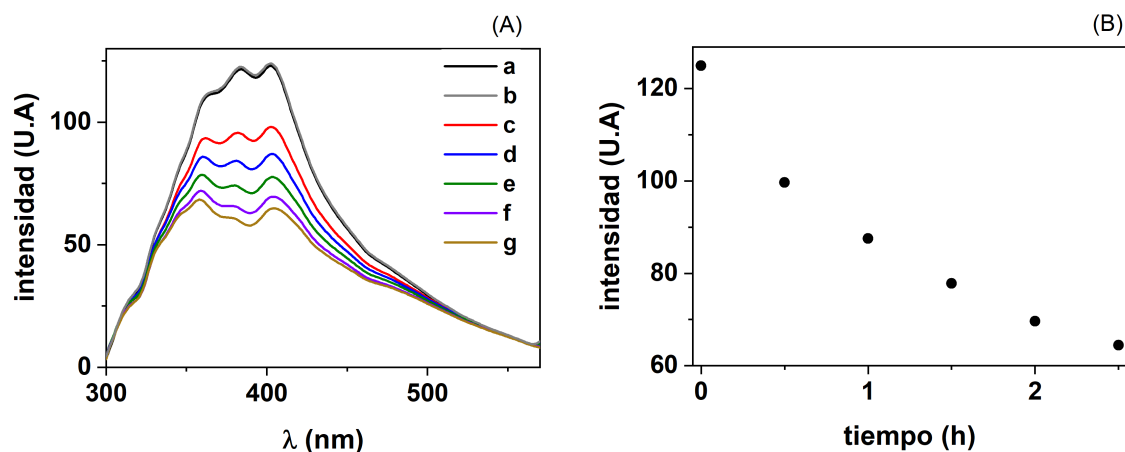


Figura III.52.A. Espectros de emisión de fluorescencia de Aro en tolueno ($1,30 \text{ mg L}^{-1}$) irradiados con luz UV-A. Muestra sin irradiar (a), control oscuro (b) y después de 0,5 (c), 1,0 (d), 1,5 (e), 2,0 (f) y 2,5 (g) h de irradiación. B. Variación de la intensidad de fluorescencia a 402 nm de Aro en tolueno con el tiempo de irradiación (h).

La intensidad de fluorescencia de soluciones de asfaltenos en tolueno disminuye notoriamente con el tiempo de irradiación (Figura III.53.A), en el rango entre 350 y 500 nm, mientras que en el rango de 500 a 650 nm hay evidencia de cambios menos significativos. Otro rasgo de los perfiles de emisión, es el estrechamiento de las bandas espectrales a medida que el tiempo de irradiación se incrementa, con un considerable corrimiento hacia mayores longitudes de onda del máximo de emisión ($\sim 10 \text{ nm}$). Al comparar los espectros obtenidos con los de una muestra control que fue resguardada a luz durante el mismo período de tiempo, no se observan cambios significativos. La intensidad de fluorescencia en 480 nm se redujo un $39,25 \pm 3,36 \%$ (Figura III.53.B) después de 2,5 h de irradiación. En las condiciones estudiadas, la fracción de asfaltenos fue la más afectada por la luz UV-A con una disminución del área de fluorescencia bajo el perfil de emisión igual a un $43,24 \pm 3,36 \%$ en comparación con CE1 y el resto de las fracciones (Figura III.50).

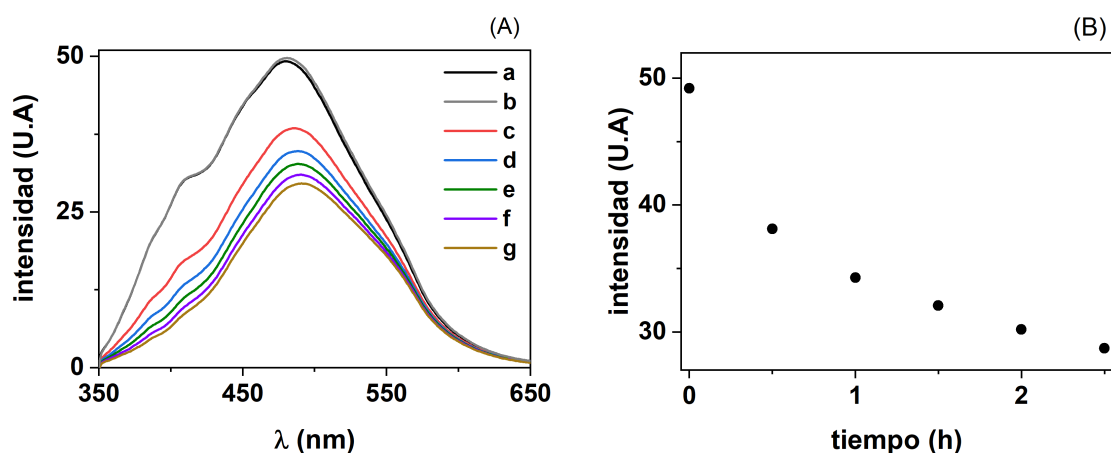


Figura III.53. A. Espectros de emisión de fluorescencia de Asf en tolueno ($2,50 \text{ mg L}^{-1}$) irradiados con luz UV-A. Muestra sin irradiar (a), control oscuro (b) y después de 0,5 (c), 1,0 (d), 1,5 (e), 2,0 (f) y 2,5 (g) h de irradiación. B. Variación de la intensidad de fluorescencia a 480 nm de Asf en tolueno con el tiempo de irradiación (h).

Al analizar los perfiles de emisión para las resinas en n-hexano a una λ_{exc} de 300 nm y en el rango entre 310 y 550 nm en función del tiempo de irradiación (Figura III.54.A) se observa que la intensidad de fluorescencia disminuye principalmente en el rango entre 350 y 470 nm. Al cabo de 5 horas de irradiación, se observó una disminución en el área bajo los espectros de emisión de un $27,95 \pm 3,38 \%$ (Figura III.50). La intensidad de fluorescencia a 405 nm se redujo en un $38,63 \pm 4,39 \%$, mostrando la tendencia representada en la Figura III.54.B.

Si bien las resinas y los asfaltenos son recalcitrantes a la degradación, se ha demostrado que ambas fracciones están considerablemente influenciadas por la irradiación, cambiando tanto sus características químicas como físicas^{17, 90}. Para asfaltenos provenientes de una muestra de petróleo crudo brasilero que ha sido expuesta a la luz solar, la disminución de la emisión de fluorescencia ha sido atribuida a la formación de compuestos oxigenados no fluorescentes y a la destrucción de estructuras poliaromáticas como consecuencia de procesos fotoquímicos. Entre los procesos fotoquímicos (Esquema III.1) que se han postulado que pueden sufrir los asfaltenos se encuentran las reacciones de Diels-Alder, la adición de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ a compuestos presentes en los asfaltenos y la fotogeneración de especies radicales¹⁷.

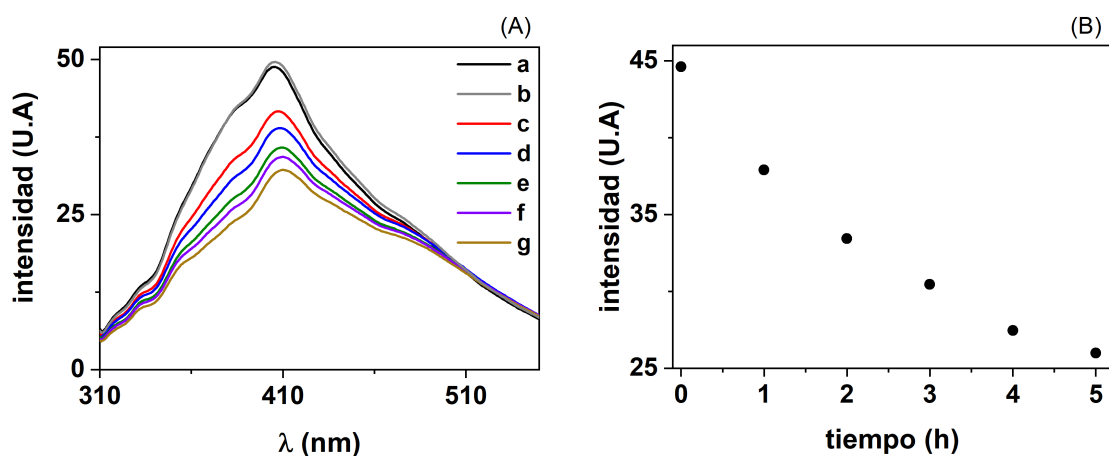
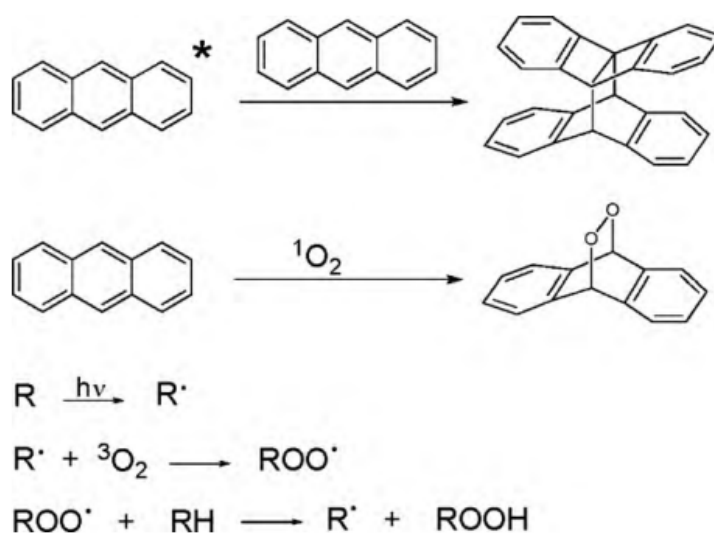


Figura III.54.A. Espectros de emisión de fluorescencia de Res en n-hexano (4,02 mg L⁻¹) irradiados con luz UV-A. Muestra sin irradiar (a), control oscuro (b) y después de 1,0 (c), 2,0 (d), 3,0 (e), 4,0 (f) y 5,0 (g) h de irradiación. B. Variación de la intensidad de fluorescencia a 405 nm de Res en n-hexano con el tiempo de irradiación (h).



Esquema III.1. Posibles procesos que pueden sufrir los asfaltenos por interacción con la luz¹⁷.

III.7.2. Análisis por matrices de excitación-emisión asociadas a PARAFAC

La interpretación de los espectros de fluorescencia de CE1 y sus fracciones es compleja debido principalmente al solapamiento de los componentes de las muestras. Para minimizar

la superposición de espectros de emisión de mezclas complejas han resultado de gran utilidad la espectroscopia de fluorescencia sincrónica (EFS) y los espectros de luminiscencia total, que han permitido analizar mezclas complejas de varios componentes como los hidrocarburos de petróleo en muestras de interés ambiental⁹¹.

Los datos experimentales se obtuvieron registrando las matrices de excitación-emisión para las muestras de calibración y validación comentadas en la sección II.2.3 del Capítulo II. En la Figura III.55 se muestran los gráficos en tres dimensiones de las señales de fluorescencia en función de las longitudes de onda de excitación y emisión, para la muestra de CE1 sin irradiar, irradiada por 2,5 h y guardada en la oscuridad durante el tiempo que duró la experiencia (control oscuro). Se observa una disminución significativa en la intensidad de emisión de CE1 debido al efecto de la luz UV-A.

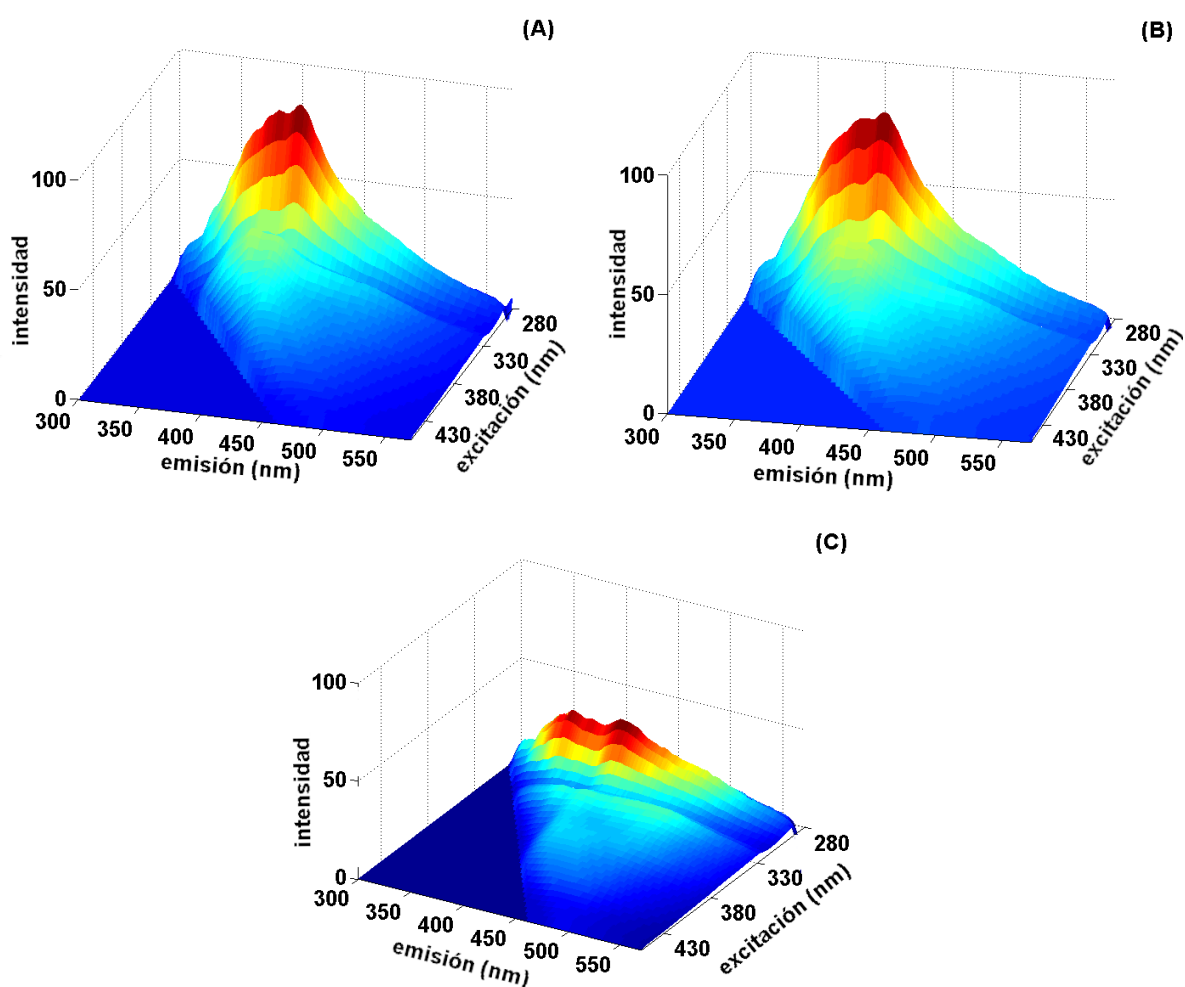


Figura III.55. Variación de la intensidad de fluorescencia en función de las longitudes de onda de excitación y emisión para CE1 en tolueno: sin irradiar (A), control oscuro (B) e irradiada por 2,5 h (C).

Similares resultados se observaron al comparar los gráficos en tres dimensiones de las señales de fluorescencia en función de las longitudes de onda de excitación y emisión, para las soluciones de maltenos (Figura III.56), aromáticos (Figura III.57), asfaltenos (Figura III.58) y resinas (Figura III.59) sin irradiar e irradiadas durante un determinado tiempo. Al igual que para CE1, se produce una disminución significativa en la intensidad de emisión debido al efecto de la luz UV-A.

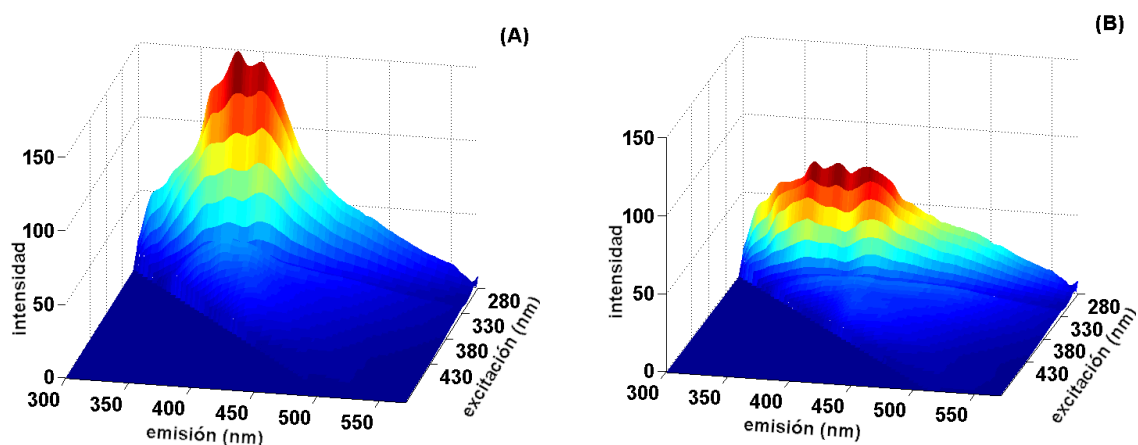


Figura III.56. Variación de la intensidad de fluorescencia en función de las longitudes de onda de excitación y emisión para Mal en n-hexano sin irradiar (A) e irradiado por 2,5 h (B).

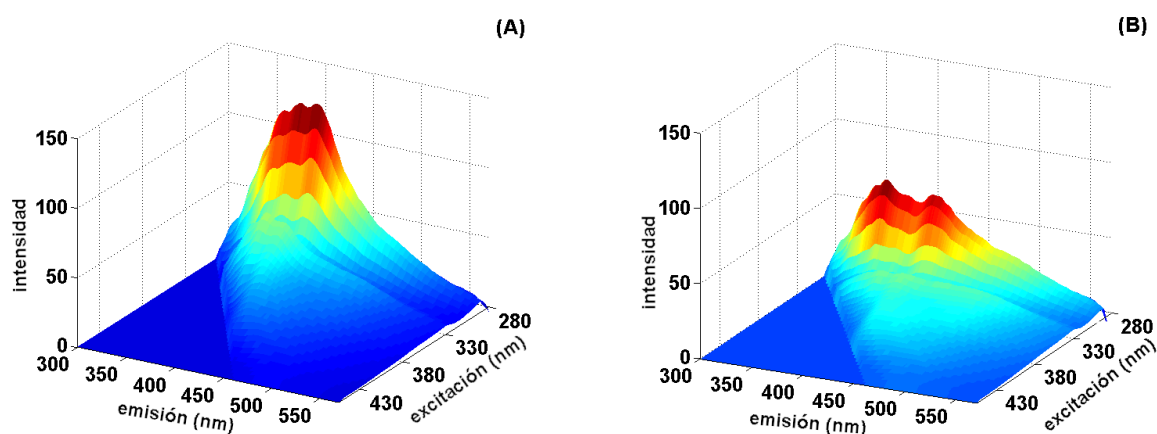


Figura III.57. Variación de la intensidad de fluorescencia en función de las longitudes de onda de excitación y emisión para Aro en tolueno: sin irradiar (A) e irradiado por 2,5 h.

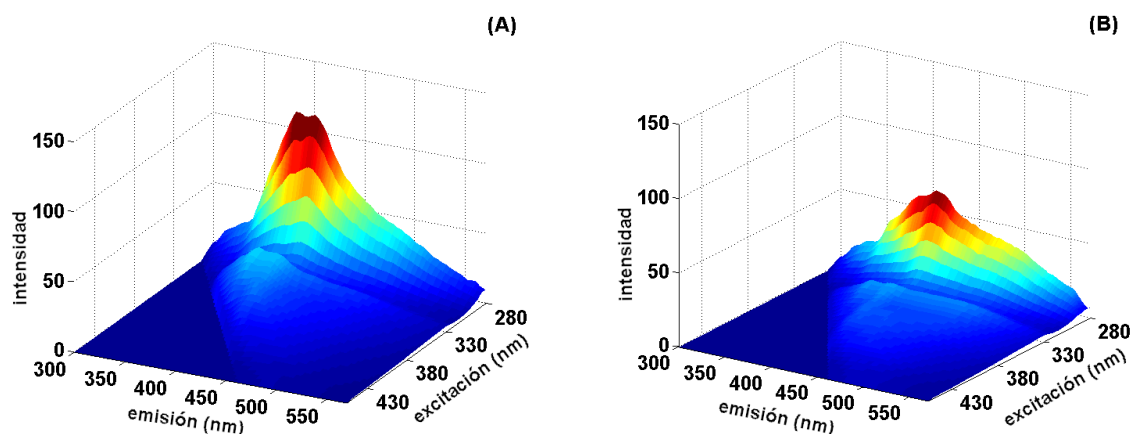


Figura III.58. Variación de la intensidad de fluorescencia en función de las longitudes de onda de excitación y emisión para Res en n-hexano: sin irradiar (A) e irradiado por 5 h.

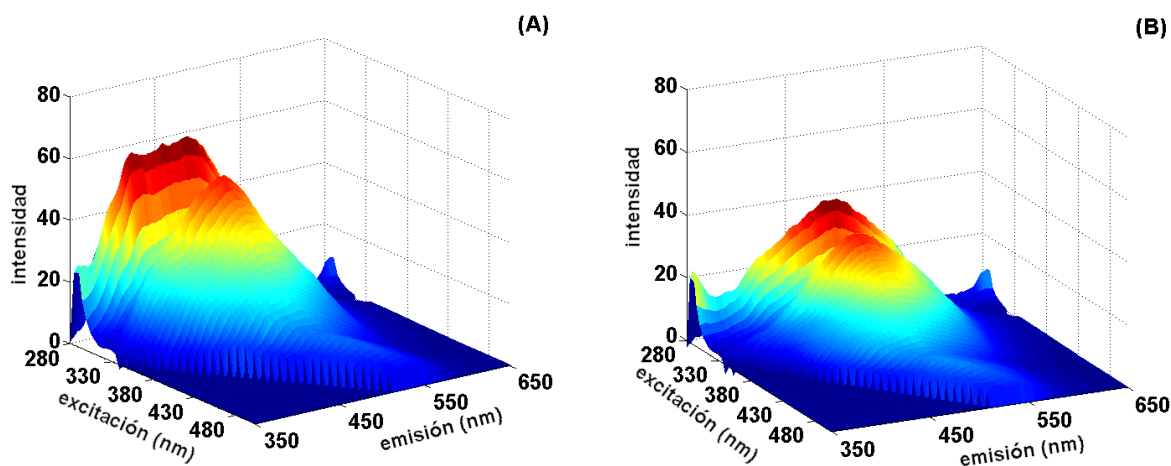


Figura III.59. Variación de la intensidad de fluorescencia en función de las longitudes de onda de excitación y emisión para Asf en tolueno: sin irradiar (A) e irradiado por 2,5 h.

Los pasos más importantes para realizar un análisis PARAFAC de manera adecuada son: la selección del modo de inicialización, la elección del número de componentes y aplicar restricciones adecuadas durante la fase de ajuste de mínimos cuadrados.

Se seleccionó como modo de inicialización el modelo que brinda el mejor ajuste luego de realizar una serie de pequeñas ejecuciones a partir de valores DTLD (descomposición trilineal directa) y varios conjuntos aleatorios de cargas (loadings). También se aplicó la restricción de no-negatividad en los tres modos, lo que permite recuperar perfiles de componentes físicamente reconocibles. Ambas opciones están disponibles en la interfase gráfica del paquete MVC2 (Multivariate Calibration for Second Order) disponible en internet

que se mencionó en el Capítulo II y son fácilmente aplicables⁹².

Los criterios empleados para estimar el número de componentes fueron: el desvío estándar residual, la varianza explicada y la prueba de consistencia del núcleo, los cuales proveen una medida de la variabilidad de los datos experimentales reflejados por el modelo. En la Tabla III.13 se presentan los valores obtenidos para cada uno de estos parámetros en el caso del análisis mediante PARAFAC de una muestra de prueba de CE1. Se observa que conforme aumenta el número de componentes, el valor del desvío estándar residual (s_{fit}) disminuye hasta estabilizarse en un cierto valor considerado como óptimo. Por otro lado la varianza explicada sufre un incremento, sin embargo no se observa una diferencia significativa entre el porcentaje de ajuste de 2 a 7 componentes. Se ha sugerido que el número correcto de componentes se alcanza cuando la consistencia del núcleo cae significativamente por debajo de un valor de 50⁹³. Evaluando los resultados presentados en la Tabla III.13, este valor corresponde al número de componentes igual a 2. Cuando se usan más de 3 componentes, en general se observa que el valor de la consistencia del núcleo se vuelve muy bajo, lo que indica que el modelo está sobreajustado o es inestable⁹⁴. Si bien con 4 componentes, se observa un incremento de la consistencia del núcleo por encima de 50, los perfiles espectrales obtenidos en este caso tienen un alto grado de acoplamiento, perdiendo significado físico. En base a este análisis se estableció que el modelo PARAFAC de 2 componentes es confiable para la calibración de CE1, con un valor de consistencia del modelo superior a 90 y un valor del 98,12 % para la variabilidad presente en los datos. Similares resultados se obtuvieron al realizar el análisis mediante el modelo de 2 componentes para las fracciones de CE1 (aromáticos, asfaltenos, resinas y maltenos). A partir de este modelo, se pudo obtener la proporción de cada componente en cada muestra, así como también los perfiles de excitación y emisión que los caracterizan. En todos los casos los perfiles de calibración en modo emisión y en modo excitación luego de aplicar el modelado PARAFAC, fueron concordantes con los perfiles determinados experimentalmente para CE1 y sus fracciones en la sección III.4.1.1 de este Capítulo. Tal como se observa en la Figura III.60, los perfiles para la primer componente de PARAFAC corresponden al espectro de CE1 (con excitación entre 280-380 nm y emisión entre 300-500 nm), mientras que los perfiles para la segunda componente de PARAFAC se consideran un interferente. Además, los valores de concentración predichos para las muestras de validación mediante este modelo, fueron comparables con las concentraciones nominales de CE1 y sus fracciones.

	número de componentes						
	1	2	3	4	5	6	7
S_{fit}^a	4,74	2,53	1,99	1,46	1,23	1,04	0,98
varianza explicada (%)	93,4	98,12	98,83	99,40	99,60	99,65	99,7
consistencia del núcleo	100	93,36	18,04	54,77	17,28	8,06	1,16

^a en unidades arbitrarias de fluorescencia. S_{fit} : desvío estándar de los residuales

Tabla III.13. Número de componentes estimados, desvío estándar de los residuos de ajuste (s_{fit}), varianza explicada (%) y valor de consistencia del núcleo en los modelos obtenidos para una muestra de prueba de CE1.

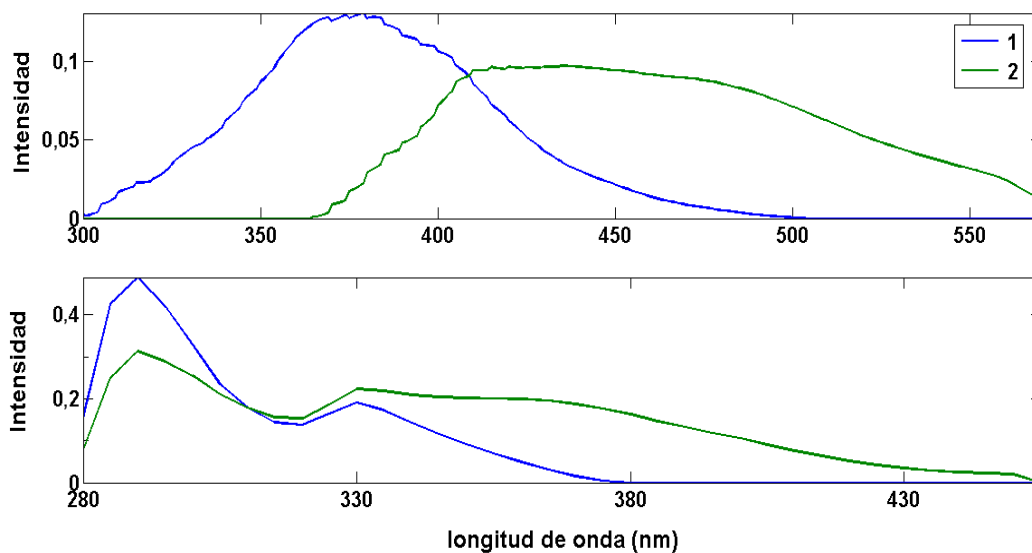


Figura III.60. Espectros de emisión (parte superior) y espectros de excitación (parte inferior) predichos por PARAFAC utilizando un modelo de 2 componentes para CE1 en tolueno sin fotolizar.

A continuación en la Tabla III.14 se presentan los resultados de predicción obtenidos al aplicar el modelo de 2 componentes a las muestras de CE1 y sus fracciones sin irradiar e irradiadas.

	CE1	Aro	Res	Asf	Mal
muestras sin irradiar					
concentración (mg L ⁻¹)	2,78(±0,03)	1,30 (±0,04)	4,01 (±0,09)	2,49 (±0,05)	2,76 (±0,07)
SEN (U.A)	435	1551	334	397	566
SEL	0,94	0,96	0,87	0,96	0,88
γ (mg ⁻¹ L)	181	328	173	147	291
LOD (mg L ⁻¹)	0,15	0,17	0,43	0,31	0,33
LOQ (mg L ⁻¹)	0,46	0,53	1,30	0,93	1,01
R ²	0,9985	0,9981	0,9923	0,9969	0,9942
muestras irradiadas					
concentración (mg L ⁻¹)	1,09(±0,03)	0,66 (±0,04)	1,71 (±0,07)	1,73 (±0,06)	1,35 (±0,06)
SEN (U.A)	441	1387	314	401	553
SEL	0,94	0,93	0,96	0,98	0,92
γ (mg ⁻¹ L)	178	290	165	153	276
LOD (mg L ⁻¹)	0,15	0,18	0,41	0,31	0,33
LOQ (mg L ⁻¹)	0,45	0,56	1,23	0,93	0,99
R ²	0,9986	0,9978	0,9931	0,9969	0,9943

SEN: sensibilidad, SEL: selectividad, γ: sensibilidad analítica, LOD: límite de detección, LOQ: límite de cuantificación.

Tabla III.14. Resultados estadísticos y cifras de mérito obtenidas para CE1 y sus fracciones en muestras sin irradiar e irradiadas.

Analizando los valores presentados, se observa que las cifras de mérito para la calibración de CE1 y sus fracciones resultan adecuadas, indicando el correcto modelado de las señales generadas por las distintas concentraciones de las soluciones de calibrado desde el punto de vista de la sensibilidad, LOD y LOQ. Además, los valores para la bondad del ajuste (R²) en el rango entre 0,9920 y 0,9986, permiten trabajar con el modelo PARAFAC para la calibración de CE1 y sus fracciones. La Figura III.61 presenta las curvas de calibración para una muestra de CE1 en tolueno sin irradiar e irradiada por 2,5 h, con los correspondientes gráficos de distribución de los errores. La distribución del error al azar, permite trabajar con el modelo PARAFAC para la calibración de esta muestra.

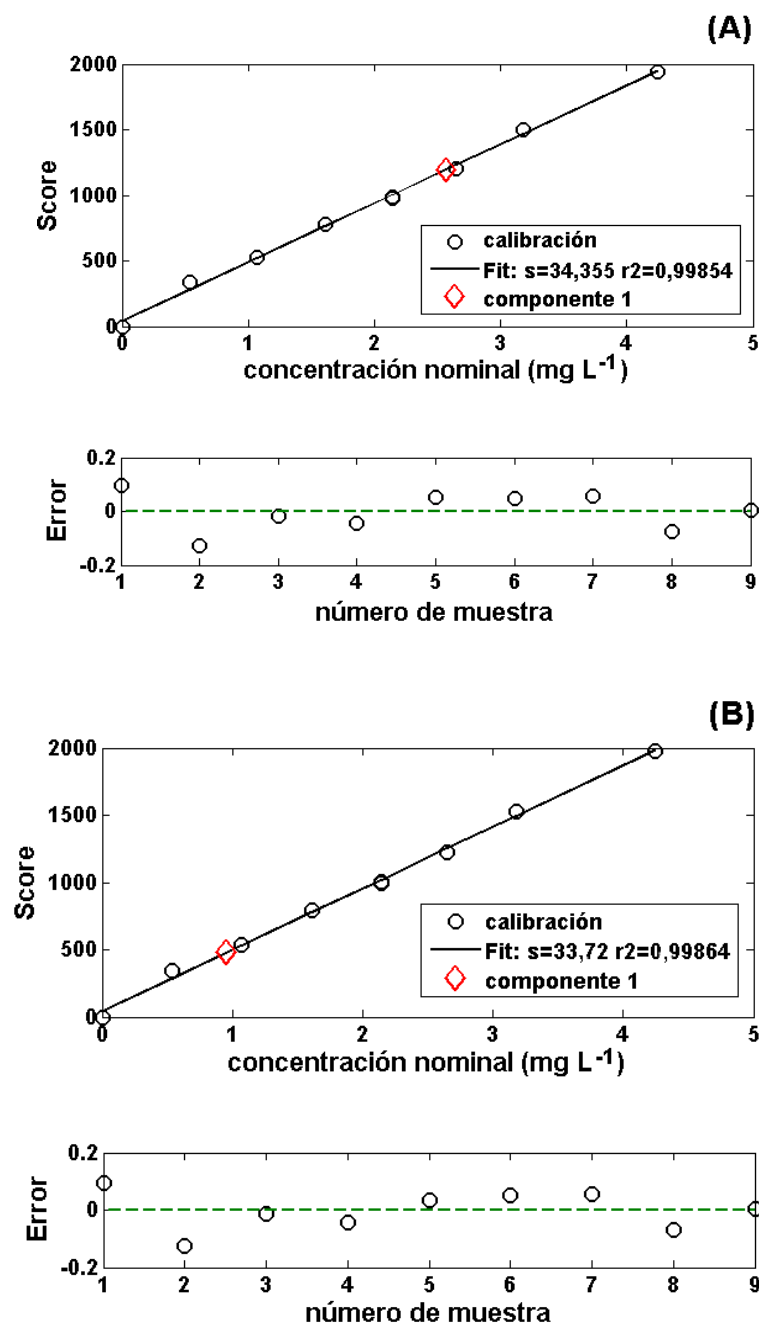


Figura III.61. Curvas de calibración y distribución de los errores para CE1 en tolueno usando un modelo de 2 componentes por PARAFAC: (A) muestra sin irradiar y (B) muestra irradiada por 2,5 h.

A partir de la calibración, se estimó un descenso del 61% en el contenido de CE1 en la muestra sin irradiar ($2,78 \pm 0,03$ mg L⁻¹) con respecto a la muestra irradiada ($1,09 \pm 0,03$ mg L⁻¹). Del mismo modo, al comparar las concentraciones predichas por el modelo para las

fracciones de CE1 sin irradiar e irradiadas (Tabla III.14) se estimó un descenso del 51 %, 49 %, 57 % y 30 % en el contenido de maltenos, aromáticos, resinas y asfaltenos, respectivamente. Por otro lado, las concentraciones predichas por el modelo para las muestras sin irradiar y para las muestras que se mantuvieron en la oscuridad durante el tiempo que duró cada experiencia (control oscuro) fueron similares, registrándose una variabilidad con un rango entre el 2 y 5%.

En las condiciones experimentales empleadas, los asfaltenos en tolueno son los que presentan un menor descenso en su contenido como consecuencia de la exposición a la luz UV-A durante 2,5 h. Por otra parte, las resinas en n-hexano necesitan el doble de tiempo (5 h) para alcanzar un porcentaje comparable con el obtenido para los aromáticos y maltenos por exposición a la luz UV-A durante 2,5 h.

Estos resultados sugieren que la fotodegradación de los constituyentes fluorescentes de CE1 y sus fracciones, se puede estudiar a través de la combinación de las MEEs con herramientas quimiométricas.

Como se ha mencionado, la determinación individual de los componentes de CE1 y sus fracciones resulta difícil, por tratarse de mezclas complejas y requiere de técnicas combinadas. Un aumento en el conjunto de datos, en futuros estudios, en complemento con técnicas como la cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa (GC-MS), nos brindaría información más detallada sobre la composición de CE1 y sus fracciones. El fraccionamiento de petróleos crudos y su posterior análisis por GC-MS ha permitido caracterizar alrededor de 300 componentes que comprenden hidrocarburos aromáticos, alifáticos y biomarcadores⁹⁵.

III.8. BIBLIOGRAFÍA

1. Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. CRC Press (2007). Sydnese, L. K. Oil, water, ice and light. *Polar Res.* **10**, 609-618 (1991).
2. Sydnese, L. K. Oil, water, ice and light. *Polar Res.* **10**, 609-618 (1991).
3. Lijó, J. A., Sotomayor, J. C. Los Petróleos Pesados en Argentina: Un encuentro entre las altas densidades, viscosidades y las macromoléculas. *G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros. S. R. L.* (2010).
4. Akmaz, S., Iscan, O., Gurkaynak, M. A., Yasar, M. The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of Batiraman crude oil. *Pet. Sci. Technol.* **29**, 160-171 (2011).
5. Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B., Skeates, C., Baker, A., Palmer, D., Pattison, K., Beshry, M., Krawchuk, P., Brown, G., Calvo, R., Cañas Triana, J. A., Hathcock, R., Koerner, K., Hughes, T., Kundu, D., López de Cárdenas, J., West, C. La importancia del petróleo pesado. *Oilf. Rev.* **18** (2006).
6. Ashoori, S., Sharifi, M., Masoumi, M., Salehi, M. M. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egypt. J. Petrol.* **26**, 209-213 (2017).
7. Asomaning, S. Test methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Pet. Sci. Technol.* **21**, 581-590 (2003).
8. Sinnathambi, C. M., Nor, N. M. Relationship between SARA fractions and crude oil fouling. *J. Applied Sci.* **12**, 2479-2483 (2012).
9. Chamkalani, A. Correlations between SARA fractions, density, and RI to investigate the stability of asphaltene. *ISRN Anal. Chem.* **2012**, 1-6 (2012).
10. León, O., Rogel, E., Espidel, J., Torres, G. Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy Fuels*, **14**, 6- 10 (2000).
11. Rogel, E., León, O., Contreras, E., Carbognani, L., Torres, G., Espidel, J., Zambrano, A. Assessment of asphaltene stability in crude oils using conventional techniques. *Energy Fuels*. **17**, 1583-1590 (2003).
12. Nalwaya, V., Tantayakom, V., Piumsomboon, P., Fogler, S. Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 964-972 (1999).
13. Vega Torres, D., Sulroca González, Y. Estudio morfológico comparativo de asfaltenos en crudos cubanos al utilizar n-pentano y n-hexano como agente precipitante. *Rev. Cuba. Ing.* **VI**, 2, 43-48 (2015).
14. Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., Montanari, L. Structural characterization of asphaltenes of different origins. *Energy Fuels*. **9**, 225-230 (1995).

15. Bava, Y. B., Gerónes, M., Buceta, D., de la Iglesia Rodríguez, D., López-Quintelea, M. A., Erben, M. F. Elucidation of the average molecular structure of argentinian asphaltenes. *Energy Fuels*. **33**, 2950-2960 (2019).
16. Ignatenko, V. Y., Kostina, Y. V., Antonov, S. V., Ilyin, S. O. Oxidative functionalization of asphaltenes from heavy crude oil. *Russ. J. Appl. Chem.* **91**, 1626-1632 (2018).
17. Pesarini, P. F., de Souza, R. G. S., Corrêa, R. J., Nicodem, D. E., de Lucas, N. C. Asphaltene concentration and compositional alterations upon solar irradiation of petroleum. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **214**, 48-53 (2010).
18. Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S. I., García-Martínez, J. A., Lira-Galena, C. Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media. *Energy Fuels*. **16**, 732-741 (2002).
19. Mc Murry, J. *Química Orgánica*. 7ma. Ed. Cengage Learning (2008).
20. Hannisdal, A. V., Sjöblom, J. Group-type analysis of heavy crude oils using vibrational spectroscopy in combination with multivariate analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 1349-1357 (2005).
21. Yen, T. F., Wu, W. H., Chilingar, G. V. A Study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by infrared spectroscopy. *Energy Sources*, 7(3), 203-205 (1984).
22. Abbas, O., Dupuy, N., Rebufa, C., Vrielynck, L., Kister, J. y Permanyer, A. Prediction of source rock origin by chemometric analysis of Fourier transform infrared attenuated total reflectance spectra of oil petroleum: evaluation of aliphatic and aromatic fractions by self-modeling mixture analysis. *Appl. Spectrosc.* **60**, 304-314 (2006).
23. Scotti, R., Montanari, L. Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR. En: *Structures and dynamics of asphaltenes*. Springer Science+Business Media New York (1998).
24. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*. 6ta Ed. Cengage Learning (2008).
25. Kamyranov, V. F., Bodraya, N. V., Sivirilov, P. P., Unger, F. G., Filimonova, T. A., Chernyavskii, V. N. X-ray diffraction analysis of the resinous-asphaltene components of west siberian crude oil. *Petrol. Chem.* **29**, 1-13 (1989).
26. Yen, T. F., Erdman J. G., Pollack, S. S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. *Anal. Chem.* **33**, 1587-1594 (1961).
27. Andersen, S. I., Jensen, J. O., Speight, J. G. X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*. **19**, 2371-2377 (2005).
28. Andersen, S. I. Association of petroleum asphaltenes and the effect on solution properties. En: *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. Birdi, K. 3rd Ed. CRC Press (2009).

29. Siddiqui, M. N., Ali, M. F., Shirokoff, J. Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions. *Fuel*. **81**, 51-58 (2002).
30. Sanyal, S., Singh, K. A., Parekh, H., Chokshi, V., Bhui, U. K. Interaction study of clay-bearing amphibolite-crude oil-saline water: Water level implications for enhanced oil recovery during low saline water flooding. *J. Earth Syst. Sci.* **127**, 112-122 (2018).
31. Wang, X., Mullins, O. C. Fluorescence lifetimes studies of crude oils. *Appl. Spectrosc.* **48** 977-984 (1994).
32. Pantoja, P. A., López-Gejo, J., Le Roux, G. A. C., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O. O. Prediction of crude oil properties and chemical composition by means of steady-state and time-resolved fluorescence. *Energy Fuels*. **25**, 3598-3604 (2011).
33. Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M. UV/Vis Spectroscopy. En: *Structure determination of organic compounds*. Springer, Berlin, Heidelberg (2009).
34. Ryder, A. G., Glynn, T. J., Feely, M., Barwise, A. J. G. Characterization of crude oils using fluorescence lifetime data. *Spectrochim. Acta (A)*. **58**, 1025-1037 (2002).
35. Yokota, T., Scriven, F., Montgomery, D. S., Strausz, O. P. Absorption and emission spectra of Athabasca asphaltene in the visible and near ultraviolet regions. *Fuel*. **65**, 1141-1149 (1986).
36. Downare, T. D., Mullins, O. C. Visible and near-infrared fluorescence of crude oils. *Appl. Spectrosc.* **49**, 754-764 (1995).
37. Ryder, A. G. Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectroscopy. En: *Reviews in fluorescence*. **2**, 169-198 (2005).
38. Goncalves, S., Castillo, J., Fernández, A., Hung, J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions. *Fuel*. **83**, 1823-1828 (2004).
39. Ellingsen, G., Fery-Forgues, S. Application de la spectroscopie de fluorescence à l'étude du pétrole: le défi de la complexité. *Oil Gas Sci. Technol.* **53**, 201-206 (1998).
40. Groenzin, H., Mullins, O. C. Asphaltene molecular size and structure. *J. Phys. Chem. A*. **103**, 11237-11245 (1999).
41. Ralston, C. Y, Mitra-Kirtley, S., Mullins, O. C. Small population of one to three fused-aromatic ring moieties in asphaltenes. *Energy Fuels*. **10**, 623-630 (1996).
42. Mullins, O. C. Optical interrogation of aromatic moieties in crude oils and asphaltenes. En: *Structures and dynamics of asphaltenes*. Eds: Mullins, O. C., Sheu, E. Y. Springer, Boston, MA, 21-77 (1998).
43. Riveros, L., Jaimes, B., Ranaudo, M. A., Castillo, J., Chirinos, J. Determination of asphaltene and resin content in venezuelan crude oils by using fluorescence spectroscopy and partial least squares regression. *Energy Fuels*. **20**, 227-230 (2006).

44. Patra, D., Mishra, A. K. Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis. *Trends Anal. Chem.* **21**, 787-798 (2002).
45. Philip, J., Soutar, I. Identification of crude oils by synchronous excitation spectrofluorometry. *Anal. Chem.* **48**, 520-524 (1976).
46. Patra, D., Mishra, A. K. Total synchronous fluorescence scan spectra of petroleum products. *Anal. Bioanal. Chem.* **373**, 304-309 (2002).
47. Bugden, J. B. C., Yeung, C. W., Kepkay, P. E., Lee, K. Application of ultraviolet fluorometry and excitation-emission matrix spectroscopy (EEMS) to fingerprint oil and chemically dispersed oil in seawater. *Mar. Pollut. Bull.* **56**, 677-685 (2008).
48. Zhou, Z., Liu, Z., Guo, L. Chemical composition of Macondo crude oil during laboratory degradation as characterized by fluorescence EEMs and hydrocarbon composition. *Mar. Pollut. Bull.* **66**, 164-175 (2013).
49. Divya, O., Mishra, A. K. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-kerosene mixtures: A comparative study. *Anal. Chim. Acta.* **592**, 82-90 (2007).
50. Mirnaghi, F. S., Soucy, N., Hollebone, B. P., Brown, C. E. Rapid fingerprinting of spilled petroleum products using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor and principal component analysis. *Chem.* **208**, 185-195 (2018).
51. Christensen, J. H., Hansen, A. B., Mortensen, J., Andersen, O. Characterization and Matching of Oil Samples Using Fluorescence Spectroscopy and Parallel Factor Analysis. *Anal. Chem.* **77**, 2210-2217 (2005).
52. Owens, P. Time-resolved fluorescence spectroscopy of crude petroleum oils. PhD. Thesis, National University of Ireland (2010).
53. Ryder, A. G. Quantitative analysis of crude oils by fluorescence lifetime and steady state measurements using 380 nm excitation. *Appl. Spectrosc.* **56**, 107-116 (2002).
54. Ryder, A. G., Glynn, T. J., Feely, M. Influence of chemical composition on the fluorescence lifetimes of crude petroleum oils. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **4876**, 1188-1195 (2003).
55. Holmes-Smith, A. S., Uttamlal, M., McCormick, C., Hepburn, D. M., Graham, A., Faichnie, D. Fingerprinting of crude oil using fluorescence spectrometry. Proc. Of SPIE. **8372**, Ocean Sensing and Monitoring IV. 83720D (2012).
56. da Silva Souza, R., Nicodem, D. E., Garden, S. J, Correa R. J. Study of the asphaltene aggregation structure by time-resolved fluorescence spectroscopy. *Energy Fuels.* **24**, 1135-1138 (2010).
57. Zhang, H. T., Li, R., Yang, Z., Yin, C. X., Gray, M. R., Bohne, C. Evaluating steady-state and time-resolved fluorescence as a tool to study the behavior of asphaltene in toluene. *Photochem. Photobiol. Sci.* **13**, 917-928 (2014).

58. Camagni, P., Colombo, A., Koechler, C., Omenetto, N., Qi, P., Rossi, G. Fluorescence response of mineral oils: spectral yield vs absorption and decay time. *Appl. Opt.* **30**, 26-30 (1991).
59. Ruiz Morales, Y., Mullins, O. C. Singlet-triplet and triplet-triplet transitions of asphaltene PAHs by molecular orbital calculations. *Energy Fuels.* **27**, 5017-5028 (2013).
60. Klee, T., Masterson, T., Miller, B., Barraso, E., Bell, J., Lepkowicz, R. *Energy Fuels.* **25**, 2065-2075 (2011).
61. Carminchael, I., Gordon, L. H. Triplet-triplet absorption spectra of organic molecules in condensed phases. *J. Phys chem. Ref. Data.* **15**, 1 (1986).
62. Corfield, M. M., Hawkins, H. L., John, P., Soutar, I. Assessment of phosphorescence spectroscopy for crude oil identification. *Analyst.* **106**, 188-197 (1981).
63. Arancibia, J. A., Boschetti, C. E., Olivieri, A. C., Escandar, G. M. Screening of oil samples on the basis of excitation-emission room-temperature phosphorescence data and multiway chemometri techniques. Introducing the second-order advantage in a classification study. *Anal. Chem.* **80**, 2789-2798 (2008).
64. Linchtenthaler, R. G., Haag, W. R., Mill, T. Photooxidation of probe compounds sensitized by crude oils in toluene and as an oil film on water. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 39-45 (1989).
65. Ray, P. Z., Tarr, M. A. Petroleum films exposed to sunlight produce hydroxyl radical. *Chemosphere* **103**, 220-227 (2014).
66. Ray, P. Z., Tarr, M. A. Solar production of singlet oxygen from crude oil films on water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **286**, 22-28 (2014).
67. Larson, R. A., Hunt, L. L., and Blankenship, D. W. Formation of toxic products from a #2 fuel oil by photooxidation. *Environ. Sci. Technol.* **11**, 492-496 (1977).
68. Larson, R. A. & Hunt, L. L. Photooxidation of a refined petroleum oil: Inhibition by β -carotene and role of singlet oxygen. *Photochem. Photobiol.* **28**, 553-555 (1978).
69. Nicodem, D. E., Fernandes, M. C. Z., Guedes, C. L. B., Correa, R. J. Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochemistry* **39**, 121-138 (1997).
70. Nicodem, D. E., Guedes, C. L. B., Conceição, M., Fernandes, Z., Severino, D., Correa, R. J., Coutinho, M. C., Silva, J. Photochemistry of Petroleum. *Prog. React. Kinet. Mech.* **26**, 219-238 (2001).
71. Correa, R. J., Severino, D., da Silva Souza, R., de Santana, E. F., Mauro, L. L., Alvarenga, S. D. S., Nicodem, D. E. The generation of singlet oxygen by petroleum and its fractions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **236**, 9-13 (2012).

72. Mullins, O. C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A. E., Barré, L., Andrews, A. B., Ruiz-Morales, Y., Mostowfi, F., McFarlane, R., Goual, L., Lepkowitz, R., Cooper, T., Orbulescu, J., Leblanc, R. M., Edwards, J., Zare, R. N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model. *Energy Fuels*. **26**, 3986-4003 (2012).
73. Severino, D. Fotoquímica e fotofísica de oxigênio singlete em petróleo. Tese de doutorado em Química Orgânica, Instituto de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil (2001).
74. Wilkinson, F., Helman, W. P., Ross, A. B. Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **24**, 663-1021 (1995).
75. Guedes, C. L. B., Di Mauro, E., Antunes, V., Sálvio Mangrich, A. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy. *Mar. Chem.* **84**, 105–112 (2003).
76. De Abreu, C. R., de Souza, E. S., Martins, L. L., Cordeiro, T. C., Carrasquilla, A. A. G., Guimarães, A. O. Application of the electron spin resonance technique in the characterization of brazilian oils: Correlation with their biodegradation level and polar composition. *Energy Fuels*. **34**, 13837-13848 (2020).
77. Guedes, C. L. B., Di Mauro, E., De Campos, A., Mazzochin, L. F., Bragagnolo, G. M., De Melo, F. A., Piccinato, M. T. EPR and fluorescence spectroscopy in the photodegradation study of arabian and colombian crude oils. *Int. J. Photoenergy*. **2006**, 1-6 (2006).
78. Gafurov, M. R., Volodin M. A., Rodionov A. A., Sorokina, A. T., Dolomatov, M. Yu., Petrov, A. V., Vakhin, A. V., Mamin, G. V., Orlinskii, S. B. EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes aggregation. *J. Pet. Sci. Eng.* **166**, 363–368 (2018).
79. Saraceno, A. J., Fanale, D. T., Coggeshall, N. D. An electron paramagnetic resonance investigation of vanadium in petroleum oils. *Anal. Chem.* **33**, 500-505 (1961).
80. Malhotra, V. M., Buckmaster, H. A. 34 Ghz e.p.r. Study of vanadyl complexes in various asphaltenes: Statical correlative model of the coordinating ligands. *Fuel*. **64**, 335-341 (1985).
81. Montanari, L., Clericuzio, M., Del Piero, G., Scotti, R. Asphaltene radicals and their interaction with molecular oxygen: an EPR probe of their molecular characteristics and tendency to aggregate. *Appl. Magn. Reson.* **14**, 81–100 (1998).
82. Piccinato, M. T., Barbosa Guedes, C. L., Di Mauro, E. (2012). Crude oil by EPR. En:Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization, Prof. Manar El-Sayed Abdul-Raouf (2012).
83. Yen, T. F., Erdman J. G., Saraceno, A. J. Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance. *Anal. Chem.* **34**, 694-700 (1962).

84. Eaton, G., Eaton, S. S., Barr, D. P., Weber, R. T. *Quantitative EPR*. Springer Wien (2010).
85. Scotti, R., Montanari, L., Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FI-IR, NMR, EPR. En: *Structures and dynamics of asphaltenes*. Eds: Mullins, O. C., Sheu, E. Y. Springer, Boston, MA, 79-113 (1998).
86. Piccinato, M. T., Guedes, C. L. B., Mauro, E. D. ESR characterization of organic free radicals in crude oil and by-products. En: *Analytical characterization methods for crude oil and related products*, Ed: Shukla, A. K. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 77-99 (2017).
87. Mullins, O. C. The asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, **4(1)**, 393-418 (2011).
88. Nicodem, D. E., Guedes, C. L. B., Correa, R. J. Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a brazilian intermediate crude oil. *Mar. Chem.* **63**, 93-104 (1998).
89. Taghvaei Ganjali, S., Nahnri Niknafs, B., Khosravi, M. Photooxidation of crude petroleum maltenic fraction in natural simulated conditions an structural elucidation of photoproducts. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, **4 (1)**, 37-42 (2007).
90. Boukir, A., Aries, E., Guilliano, M., Asia, L., Doumenq, P., Mille, G. Subfractionation, characterization and photooxidation of crude oil resins. *Chemosphere*. **43**, 279-286 (2001).
91. Mangani, A. del L. Fotodegradación de petróleo de la cuenca del Golfo San Jorge en agua de mar. Análisis de la fracción soluble en agua de mar. Tesis Magister en Ecología Marina Bentónica. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (2010).
92. Olivieri, A. C., Wu, H. L., Yu, R. Q. MVC2: A MATLAB graphical interface toolbox for 728 second-order multivariate calibration. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **96**, 246-251. (2009). MVC2: programa para calibración multivariada de segundo orden en MATLAB disponible en: <http://www.iquir-conicet.gov.ar/esp/div5.php?area=12>.
93. Olivieri, A. C., Escandar, G. M. Practical three-way calibration. Elseiver (2014).
94. Bosco, M. V., Callao, M. P., Larrechi, M. S. Simultaneous analysis of the photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Anal. Chim. Acta.* **576**, 184-191 (2006).
95. Dutta, T. K., Haramaya, S. Fate of crude oil by the combination of photooxidation and biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 1500-1505 (2000).

CAPÍTULO IV

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta un análisis de las características fotofísicas y fotoquímicas del petróleo crudo y sus fracciones, para muestras provenientes de la cuenca del Golfo San Jorge.

Los resultados obtenidos permiten generalizar las siguientes conclusiones:

I. El método de análisis SARA es una herramienta útil para caracterizar el petróleo crudo y pronosticar la composición del mismo de acuerdo a cuatro clases de hidrocarburos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

II. La difracción de rayos X, la espectroscopia de infrarrojo por transformada de fourier y la resonancia paramagnética electrónica, son técnicas complementarias para el análisis de la composición de los asfaltenos provenientes de petróleo crudo.

III. Es posible correlacionar los resultados obtenidos a partir de la prueba composicional SARA y de las propiedades físicas del petróleo crudo tales como la densidad, gravedad API y viscosidad con varios aspectos del comportamiento fluorescente del petróleo crudo para determinar el origen del mismo.

IV. La matrices de excitación-emisión (MEEs) son de particular utilidad para el análisis de mezclas complejas como el petróleo crudo, ya que representan una alternativa rápida y económica para obtener información sobre el origen del mismo. El estudio de las fracciones SARA mediante esta metodología muestra que la fracción de compuestos aromáticos contribuye en gran parte a la fluorescencia del mismo en las condiciones estudiadas.

V. Si bien es necesario realizar estudios más detallados, utilizando una gama mucho más amplia de longitudes de onda de excitación y emisión y un mayor número de muestras, los resultados obtenidos para los tiempos de vida de fluorescencia y de fosforescencia, y para los tiempos de vida de los estados excitados tripletes, aportan información de base para el petróleo crudo extraído de la cuenca del Golfo San Jorge. Los métodos descritos en este trabajo de tesis muestran que se puede obtener una gran cantidad de información para los crudos y sus fracciones utilizando métodos espectrales estáticos y de resolución temporal.

VI. Especies reactivas de oxígeno actúan como intermediarios en la fotodegradación del petróleo crudo y sus fracciones en las condiciones estudiadas. La fotooxidación es una vía importante para la degradación del petróleo y sus fracciones.

VII. La espectroscopia de emisión de fluorescencia combinada con técnicas de calibración multivariada de segundo orden permite disponer de una metodología analítica alternativa para estudiar el efecto de la luz UV-A sobre muestras de petróleo crudo y sus

fracciones. Los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo de fotodegradación es complejo y que es necesario profundizar el conocimiento del mismo y de sus productos de degradación, utilizando técnicas complementarias como la cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa.