



# Adsorción de azufrados del petróleo utilizando nanopartículas de oro soportadas en fique

Por *Maribel Castañeda Rodas, Alexander Guzmán Monsalve* y *Marianny Yajaira Combariza* (Ecopetrol SA)

El presente trabajo analiza la utilización de un material adsorbente novedoso realizado con nanopartículas de oro soportadas sobre fibras de fique, con el fin de adsorber y extraer compuestos azufrados de fracciones del petróleo, y efectuar su posterior análisis.

Dentro del petróleo, el azufre viene representado por una variedad de especies químicas. Estos compuestos son causantes de problemas operacionales en plantas y refinerías y deben ser retirados de los productos destilados del petróleo para cumplir con las regulaciones ambientales impuestas para los combustibles.

Según Abdel-Aal (2003), los compuestos azufrados típicos presentes en crudos son:

- **Mercaptanos (H-S-R):** el sulfuro de hidrógeno, H-S-H, se considera como la forma más simple de mercaptano. Presenta un olor muy desagradable, sin embargo las formas más complejas en la serie de los mercaptanos tienen olores más pungentes.
- **Sulfuros (R-S-R):** no son tan perceptibles olfativamente como los mercaptanos. Los sulfuros se pueden remover por técnicas de hidrotreamiento.

- **Polisulfuros (R-S-S-R):** compuestos azufrados más complejos que pueden descomponerse y, en algunos casos, depositar azufre elemental. Los polisulfuros también se pueden eliminar por hidrotratamiento.

En Colombia se ha incrementado la producción de crudos pesados, el crudo Castilla, mayor productor de crudo pesado en Colombia y primer campo de la operación directa de Ecopetrol, ha duplicado su producción entre el 2003 y el 2006; y un 50% más en 2009 (Gutiérrez, 2011). Otros crudos pesados como Rubiales, San Fernando, Teca, Nare y Jazmín aumentarán en el país, y con estos, destilados con mayor contenido de azufrados.

Contar con el conocimiento de las especies azufradas presentes en el crudo así como la presencia y la distribución de estos compuestos en las diferentes fracciones es de suma importancia para desarrollar y mejorar los procesos de exploración, producción y refinación del petróleo.

Analizar los compuestos azufrados presentes en el petróleo no es una tarea sencilla, ya que estas especies se encuentran inmersas en una mezcla de miles de compuestos químicos, en concentraciones relativamente bajas. El contenido de azufre en un crudo normalmente se encuentra entre 0,05 y 2,5% (Abdel-Aal and Mohamed, 2003).

Desde la década de 1960, se han desarrollado métodos analíticos con el objetivo de identificar y cuantificar las especies azufradas existentes en el crudo; estos se han basado principalmente en la separación inicial de las fracciones saturada y aromática del crudo y su posterior análisis utilizando técnicas como cromatografía de gases (GC) con detectores coulombométricos (Martin and Grant, 1965; Drushel, 1969), fotométrico de llama (FPD) y selectivo de masas (MSD), CG acoplada a espectrometría de masas con plasma con acoplamiento inductivo (ICPMS), espectrometría de resonancia magnética nuclear (NMR), espectrofotometría de infrarrojo (IR), y espectrometría de masas de alta resolución (ICR-MS), (Wang and Finigas, 1997; Mossner and Wise, 1999).

Todas estas técnicas presentan limitaciones asociadas principalmente con la complejidad del petróleo y en todos estos trabajos solamente se han logrado identificar ciertas fracciones, (Orr and Sinnighe, 1990). En los últimos años la espectrometría de masas de alta resolución ha logrado realizar especiación de compuestos azufrados del petróleo (Purcell et ál., 2007) pero aún esta técnica no está al alcance de todos debido al alto costo y a la complejidad del equipo; así como, al requerimiento de personal altamente calificado para su operación.

En los últimos años el florecimiento de la nanotecnología ha representado impactos significativos en el desarrollo de nuevas estrategias analíticas para la extracción y el análisis de compuestos de interés (Walczak et ál., 1991; Nuzzo et ál., 1987).

Las nanopartículas de metales nobles, en particular del oro, presentan interacciones características con grupos funcionales específicos que pueden ser usadas de manera ventajosa desde el punto de vista analítico. Muchas investigaciones se han enfocado en estudiar la adsorción de compuestos azufrados sobre nanopartículas de oro por ser este metal el mejor sustrato utilizado para la formación de monocapas autoorganizadas (SAMs) (Lustemberg et ál., 2008).

En este trabajo de investigación se utiliza un material adsorbente novedoso realizado con nanopartículas de oro soportadas sobre fibras de fique (biocomposito, Fique Au NPs) con el objetivo de utilizar las bondades de la nanotecnología y la afinidad del oro para adsorber y extraer específicamente compuestos azufrados de fracciones del petróleo y analizarlos de manera aislada.

## Desarrollo experimental

### Síntesis y caracterización del biocomposito

Se utilizaron fibras de fique modificadas con nanopartículas de oro (Au NPs). Las condiciones de síntesis y la caracterización fisicoquímica del material se encuentran reportados por Castellanos (2011). En resumen, el material biocomposito se obtiene mediante una síntesis in situ de nanopartículas de oro sobre las fibras de fique. Esta síntesis involucra una etapa inicial de cationización de la fibra e impregnación con aniones  $\text{AuCl}_4^-$ , seguida por una reducción con  $\text{NaBH}_4$  para formar las NPs.

Las Au NPs se soportaron sobre fibras de aproximadamente 15 cm de longitud. Para todos los análisis de adsorción, las fibras se cortaron y se llevaron a un tamaño aproximado 3 mm como se presenta en la figura 1, esto para facilitar su manipulación dentro de los recipientes de vidrio elegidos para todos los experimentos.

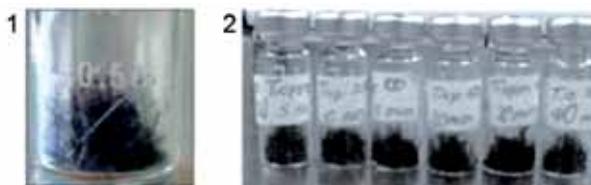


Figura 1. Biocomposito de fique y Au NPs.

Figura 2. Viales de 2 ml con biocomposito para experimento de cinética.

La caracterización de la fibra de fique en cuanto a estructura y morfología, y para el biocomposito en términos de tamaño y distribución superficial de las Au NPs; se realizó por microscopía electrónica. El contenido de Au en la fibra (relación w/w nanopartícula/fibra) se realizó mediante la técnica ICP-MS (*Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry*) utilizando el equipo ELAN 6000.

### Metodología analítica

Para la medición de la concentración inicial de cada una de las naftas y la concentración remanente después del proceso de adsorción, se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector específico de azufre por quimioluminiscencia SCD-355 y columna BP1 30 m x 0,32 mm x 4,0  $\mu\text{m}$  (metilpolisiloxano). Las condiciones de operación se basaron en la norma ASTM 5623 la cual permite cubrir todo el rango de ebullición de los compuestos azufrados presentes en las naftas.

### Cantidad de biocomposito a utilizar en las pruebas de adsorción

Para todos los experimentos se definió trabajar con viales de vidrio de 2 ml, en estas condiciones se hizo ne-

cesario establecer la cantidad de biocomposito a utilizar para obtener una buena adsorción y adecuada al recipiente elegido. Con este objetivo se prepararon cinco experimentos utilizando: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 y 0,05 gramos de biocomposito en cinco viales y se agregó en cada uno 1 ml de solución de nafta. La mezcla se dejó en contacto por 30 minutos a una temperatura de 20 °C. Una vez pasado este tiempo, se retiró la solución del vial y se analizó por GC-SCD para establecer la concentración remanente.

### Cinética de adsorción

Para definir el comportamiento de la adsorción sobre el biocomposito al variar el tiempo, para cada nafta se prepararon 6 viales con aproximadamente 0,04 gramos de biocomposito cada uno (figura 2), así como 6 viales utilizando 0,04 g de fique y 1 ml de nafta. Todos los experimentos se realizaron por triplicado para revisar la repetibilidad, y cada solución fue analizada por GC-SCD después de 5, 10, 15, 20, 30 y 40 minutos de contacto biocomposito-nafta y fique-nafta.

### Modelos cinéticos de adsorción

Para identificar el mecanismo controlante en la velocidad de adsorción de los compuestos azufrados sobre el biocomposito, se consideró que la adsorción se da con la transferencia de una molécula de la fase líquida hacia la

fase sólida y que se rige por las leyes de equilibrio entre la concentración de la fase líquida y la concentración de la fase sólida, sobre la superficie del material que actúa como adsorbente, (Vinod, V. P. and T. S. Anirudhan, 2003).

Para este propósito se utilizaron modelos cinéticos de adsorción reacción y adsorción difusión (Qiu, Hui. LV, Lu.; Pan, Bing-cai; Zhang, Qing-jian; Zhang, Wei-ming; Zhang, Quan-xing, 2009) Lagergren o modelo de pseudo-primer orden: la expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible ha sido utilizada en la bioadsorción de iones metálicos. Este modelo se basa en la suposición de que a cada ión metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como:

$$\text{Log } q_e - q_t = \log q_e - K_1 t / 2,303 \quad (1)$$

La ecuación (1) para definir este modelo se basa en una evolución de la carga respecto al tiempo:

Donde  $q_e$  y  $q_t$  denotan las cantidades adsorbidas en el equilibrio y a tiempo  $t$  respectivamente,  $K_1$  es la constante de la cinética de pseudoprimer orden.

**Pseudosegundo orden:** este modelo se define como:

$$t / q_t = 1 / K_2 q_e^2 + t / q_e \quad (2)$$

Donde  $K_2$  es la constante de pseudosegundo orden.

El modelo de pseudosegundo orden representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa en la superficie (IUPAC, por su sigla en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry, es decir, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

**Weber-Morris. Modelo de difusión intraparticular:** la difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, la pendiente es la velocidad de difusión intraparticular.

$$q_t = K d \sqrt{t} \quad (3)$$

**Elovich:** este modelo, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos (Cheung, 2001) y, por ello, exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.

La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha/\beta) + (1/\beta) \ln t \quad (4)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes del modelo.

Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Ozacar, 2005; Pérez, 2007).

**Difusión parabólica:** se define el comportamiento en que el fenómeno de difusión es la etapa controlante.

$$q_t / q_e = R d \cdot t^{(1/2)} \quad (5)$$

**Función potencial:** el modelo es empírico y se expresa como:

$$q_t = K v \quad (6)$$

Donde K y v son constantes, y v es positivo e inferior a uno.

**Cinéticas orden 0, orden 1, orden 2:** para estos modelos se asimila la adsorción como una reacción entre el adsorbato y el adsorbente que forman un complejo adsorbato-adsorbente.

Las expresiones que definen cada una de estas cinéticas son las siguientes:

$$\text{Cinética orden 0} \quad C_{eq} = C_0 - Kt \quad (7)$$

$$\text{Cinética orden 1} \quad \ln C_{eq} = \ln C_0 - Kt \quad (8)$$

$$\text{Cinética orden 2} \quad 1/C_{eq} = 1/C_0 + Kt \quad (9)$$

Donde K es la constante cinética para cada modelo.

### Isotermas de adsorción

La nafta pesada fue diluida al 75%, 50% y 25% en iso-octano para contar con diferentes concentraciones de compuestos azufrados y de esta manera obtener isotermas de adsorción de cada uno de sus compuestos azufrados. En todos los experimentos se emplearon 0,04 g del biocomposito, 1 cm<sup>3</sup> de nafta, empacada en un vial de vidrio de 2 cm<sup>3</sup>, y un tiempo de contacto de 30 minutos a 20 °C. La cantidad adsorbida se estableció como la diferencia entre la concentración inicial y la final.

Para conocer la cantidad máxima de compuesto susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración dada, se utilizaron modelos para buscar la relación teórica entre estos dos valores:  $C_e$  (concentración en equilibrio) y  $q_e$  (capacidad de carga).

Se graficó la cantidad adsorbida,  $q_e$ , en función de la

concentración de la disolución,  $C_e$ , como la isoterma de adsorción, cuya expresión general es:

$$q_e = K_d C_e \quad (10)$$

Donde  $K_d$  se llama *constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición*. Se utilizaron otras aproximaciones para describir la distribución entre el sólido y la disolución, las isothermas de Freundlich y Langmuir, (Smith, J. M. 1991).

Siendo la **forma lineal de Freundlich**:

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e \quad (11)$$

Y la **forma lineal de Langmuir**:

$$1/q_e = 1/K_b C_e + 1/b \quad (12)$$

## Resultados

### Caracterización del fique y del biocomposito

En el análisis realizado por microscopía electrónica equipo ZEISS Gemini FE-SEM a las fibras de fique con oro depositado en su superficie, se obtienen imágenes que permiten apreciar las nanopartículas de oro depositadas en la fibra y se estiman valores de tamaño de partícula que oscilan entre 20 y 80 nanómetros.

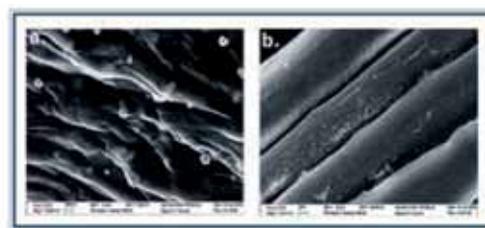


Figura 3. a. **Micrografía de una fibra con AuNPs, Kech SEM.**  
b. **Fibras con Au NPs**

Análisis microscópicos adicionales permiten ver con más detalle la estructura y distribución de las NPs sobre la superficie de la fibra. En la micrografía de la figura 3.a es posible apreciar una geometría octaédrica en las NPs. Esta característica se ha reportado previamente por Luedtke en 1996 y Templeton en 2000 para cristales de oro con diámetros mayores a 0,8 nm.

En el análisis de metales realizado tanto a las fibras de fique natural como a las fibras con nanopartículas de oro, se encuentra que el material adsorbente biocomposito (Fique-Au NPs) presenta un contenido de 9107,0 mg de oro por cada kg de fibra en el biocomposito. En las fibras naturales de fique no se detecta ningún metal.

### Adsorción variando la cantidad de biocomposito

Los resultados obtenidos de adsorción permiten encontrar que al aumentar el material adsorbente se au-

Compuestos azufrados en la nafta liviana (ppm-s)		Biocomposito utilizado				
		0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g
		Porcentaje de adsorción				
Disulfuro de carbono	2,7	14	100	100	100	100
Tiofeno	16,8	15	30	46	54	53
Dietildisulfuro	49,1	17	27	39	47	48
2metiltiofeno	71,7	17	22	34	41	44
Sulfuro de alilo	29,6	18	32	41	49	48
Dimetiltiofeno	224,7	18	24	35	42	40
Di-n-propilsulfuro	142,2	15	22	31	40	38
Di-n-butilsulfuro	40,3	22	41	59	59	61
Trimetiltiofeno	373,2	4	19	32	39	38
N-hepilmercaptano	26,7	16	36	47	49	55
Tetrametiltiofeno	141,9	14	29	45	48	50
Azufre total	1118,7	12	24	37	43	43

Tabla 1. Resultados de adsorción al variar cantidad de biocomposito en una nafta liviana. Condiciones: 20 °C y 30 minutos de contacto.

menta el porcentaje de adsorción para la mayoría de los compuestos azufrados presentes en la nafta (tabla 1), vemos que con 0,01 g del biocomposito tan solo se logra un 12% de adsorción del azufre total; cuando se trabaja con cuatro veces esta cantidad, es decir 0,04 g se logra un 43% de adsorción.

Teniendo en cuenta que el interés de este trabajo era adsorber el mayor porcentaje posible de compuesto azufrado, se definió trabajar para todos los demás experimentos con 0,04 g de biocomposito.

### Cinética de adsorción

En la figura 4 se presentan los resultados de adsorción variando el tiempo de contacto con el biocomposito. De manera general, se aprecia una etapa de adsorción con un descenso gradual de la concentración durante los pri-

meros 30 minutos de contacto, la cual tiende a presentar un equilibrio después de este tiempo. Estos resultados reflejan una rápida adsorción sobre el biocomposito, que difiere a lo encontrado en algunos trabajos donde la adsorción de compuestos como el tiofeno puede tardar hasta 15 horas, (Matsuura y Shimoyama).

Al realizar las pruebas de cinética utilizando la fibra base del biocomposito (fique), se encuentra una pequeña adsorción de los compuestos azufrados, pero estos pueden ser fácilmente retirados de la fibra por medio de lavado con solvente, cosa que no sucede con los compuestos adsorbidos sobre el biocomposito. Esto nos permite definir que la adsorción ocurrida sobre la fibra de fique se da como un proceso de fisiorción ya que se presenta una interacción débil entre adsorbato y adsorbente (Young and Crowell, 1962). Con el biocomposito se encuentra una interacción más fuerte como la que se da en los procesos de quimisorción (Hayward and Trapnell, 1964).

En la tabla 2 se puede observar la adsorción obtenida para cada compuesto azufrado de la nafta al aumentar el tiempo de contacto. Los mejores resultados de adsorción se obtienen a los 30 minutos y se alcanza un 42% para el compuesto con menor adsorción y 78% para el compuesto con mayor adsorción.

### Modelos cinéticos de adsorción

En la figura 5 se presentan los modelos cinéticos que mejor se ajustaron a los datos obtenidos para la adsorción del azufre total contenido en la nafta. El mejor ajuste se obtiene con el modelo de Elovich y el de Weber-Morris donde se tienen rectas de linealidad con  $r^2 > 0,9$ . El modelo de Elovich ha sido aplicado para determinar la cinética en procesos de quimisorción sobre sólidos heterogéneos (Rudzinski and Panczyk, 2000); el ajuste con el modelo de Weber-Morris nos representa que en la cinética de adsorción del azufre total en la nafta se tiene un paso determinante dado por la difusión intrapartícula del biocomposito.

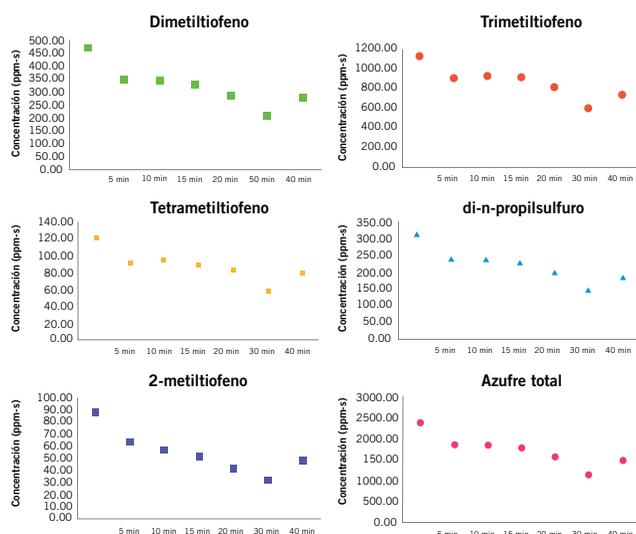


Figura 4. Cinética de adsorción de los principales compuestos azufrados de la nafta pesada utilizando 0,04 g de biocomposito a 20 °C.

Componentes azufrados de la nafta pesada	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min
<b>Porcentaje de adsorción</b>						
Sulfuro de hidrógeno	23	37	46	63	78	48
Disulfuro de carbono	26	39	49	57	72	54
Tiofeno	26	35	45	55	67	48
2metiltiofeno	27	35	41	53	64	44
3metiltiofeno	28	33	38	49	61	47
Sulfuro de alilo	26	32	37	47	61	36
Dimetiltiofeno	26	27	30	39	55	40
Di-n-propilsulfuro	23	24	27	36	54	41
Trimetiltiofeno	20	18	19	26	47	35
N-heptilmercaptano	4	11	4	2	42	25
Tetrametiltiofeno	25	21	27	32	52	34
Di-n-butilsulfuro	8	2	24	10	54	24
No identificados	15	22	32	42	54	19
Benzotiofeno	16	20	31	42	61	20
Azufre total	22	23	25	34	52	36

Tabla 2. Adsorción obtenida para la nafta pesada al variar el tiempo de contacto con el biocomposito.

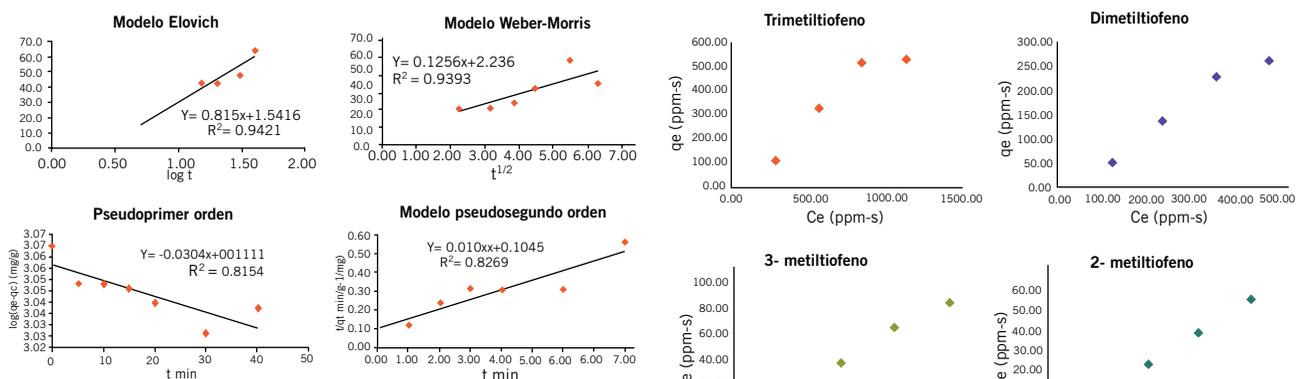


Figura 5. Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del azufre total en la nafta pesada.

### Isotermas de adsorción

En la figura 6 se presentan las isotermas de adsorción obtenidas para los compuestos azufrados de mayor concentración dentro de la nafta pesada; como se puede observar, se presenta un comportamiento lineal para los compuestos con concentración hasta 150 ppm-s como: 3-metiltiofeno, 2-metiltiofeno y sulfuro de alilo; para compuestos con alta concentración como es trimetiltiofeno, dimetiltiofeno y di-n-propilsulfuro, se aprecia linealidad tan solo en un rango de concentración.

Se encuentra que el modelo de isoterma de adsorción que mejor se ajusta a los datos experimentales obtenidos para la adsorción de compuestos azufrados de la nafta pesada es el modelo de Langmuir (figura 7).

En la tabla 3 se presenta la concentración inicial de cada uno de los compuestos presentes dentro de la nafta liviana y la concentración remanente que se obtiene después de tener contacto por 30 minutos con el biocomposito y con el fique. Se puede apreciar que todos los compuestos de la nafta liviana presentan adsorción en el biocomposito.

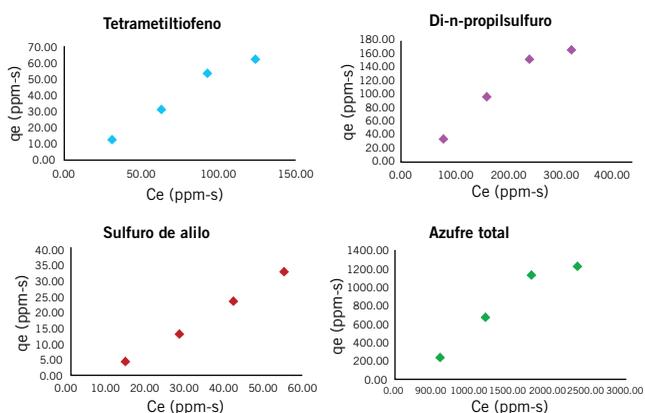


Figura 6. Isotermas de adsorción de los principales compuestos azufrados de la nafta pesada.

Al analizar los hidrocarburos principales de la nafta antes y después del contacto con el material adsorbente (tabla 4), se encuentra que estos no varían significativamente; el contenido de parafinas, isoparafinas, aromáticos, nafténicos y olefinas no disminuyen y se encuentran dentro de la repetibilidad de la norma ASTM 6729, esto

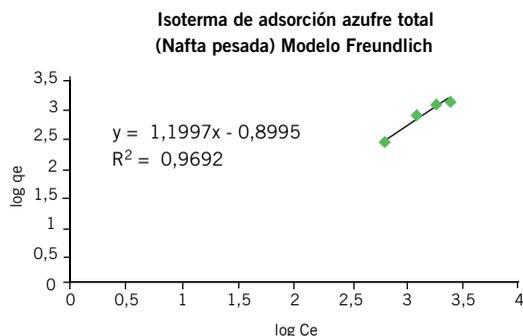
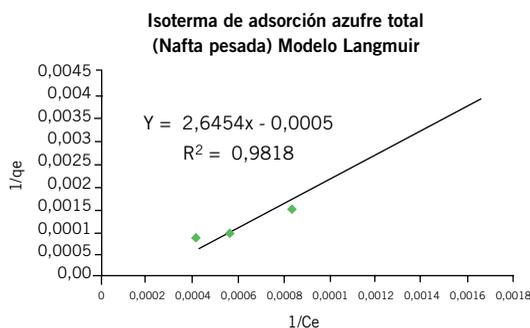


Figura 7. Isotermas de adsorción de los principales compuestos azufrados de la nafta pesada.

nos permite confirmar que la adsorción en el biocomposito se da de manera específica para compuestos azufrados.

Al realizar análisis comparativo de la adsorción obtenida para cada uno de los compuestos azufrados presentes en la nafta pesada; se encuentra que algunos compuestos como el sulfuro de hidrogeno y el disulfuro de carbono presentan mayor adsorción frente a los demás.

En la tabla 5 y la figura 8 se puede apreciar un alto porcentaje de adsorción obtenido para moléculas azufradas pequeñas como el sulfuro de hidrogeno y disulfuro de carbono. Estas presentan un porcentaje de adsorción del 78% y 72% respectivamente. Es notable también el alto porcentaje de adsorción obtenido para las moléculas azufradas y aromáticas como el tiofeno y el benzotiofeno.

Para moléculas de cadena larga como el heptilmercaptano y ramificadas como el tetrametiltiofeno se tiene la más baja adsorción; con esto se confirma que en la adsor-

Nafta liviana	Fique	Biocomposito
Concentración inicial (ppm-s)	Concentración remanente (ppm-s)	Concentración remanente (ppm-s)
Disulfuro de carbono	2,65	0,00
Tiofeno	16,79	7,68
Dietildisulfuro	49,10	25,91
2metiltiofeno	71,67	42,17
Sulfuro de anilo	29,58	15,06
Dimetiltiofeno	224,67	129,86
Di-n-propilsulfuro	142,19	85,95
Di-n-butilsulfuro	40,31	16,56
Trimetiltiofeno	373,15	227,89
N-heptilmercaptano	26,69	13,48
Tetrametiltiofeno	141,94	73,91
Azufre total	1118,73	638,47

Tabla 3. Adsorción de compuestos azufrados en nafta liviana utilizando fique y biocomposito, 0,04 g de material adsorbente, 20 °C y 30 min.

**Análisis de hidrocarburos. Norma ASTM 6729,09**

Compuestos por grupo	Nafta liviana inicial	Después de contacto con fique	Después de contacto con biocomposito
Grupo	Porcentaje peso		
Parafina	2,54	2,53	2,53
I-Parafinas	18,59	18,67	18,62
Aromáticos	60,24	60,26	60,28
Mono-Aromáticos	58,52	58,50	58,52
Naftalenos	0,01	0,01	0,01
Naftalenos/Olefinas-Benceno	0,07	0,07	0,07
Indanos	1,64	1,69	1,68
Naftenos	9,98	9,91	9,94
Mono-Naftenos	9,86	9,79	9,82
Olefinas	7,24	7,22	7,21
N-Olefinas	2,45	2,43	2,46
Iso-Olefinas	3,59	3,60	3,54
Nafteno-Olefinas	0,96	0,95	0,97
Di-Olefinas	0,12	0,12	0,12
No identificados	1,40	1,40	1,41
C12+	0,01	0,01	0,01

Tabla 4. Análisis de componentes principales en la nafta liviana después de adsorción con biocomposito.

ción de los compuestos azufrados predomina la forma, el tamaño y la ubicación del azufre dentro de la molécula, lo cual se ha establecido previamente en trabajos como el de Nuzzo y sus colaboradores en 1987.

Componentes azufrados de la nafta pesada	Conc. inicial (ppm-s)	Porcentaje de adsorción
Sulfuro de hidrógeno	2,08	78
Disulfuro de carbono	5,44	72
Tiofeno	26,49	67
2metiltiofeno	87,68	64
3metiltiofeno	140,36	61
Sulfuro de alilo	55,05	61
Dimiltiofeno	472,95	55
Di-n-propilsulfuro	315,37	54
Trimiltiofeno	1128,93	47
N-heptilmercaptano	10,45	42
Tetramiltiofeno	122,76	52
Di-n-butilsulfuro	5,99	54
No identificados	26,03	54
Benzotiofeno	10,72	61
Azufre total	2410,29	52

Tabla 5. Análisis de componentes principales en la nafta pesada después de adsorción con biocomposito.

## Conclusiones

- Sobre la base de los objetivos planteados, se pudo concluir que es posible realizar extracción de diferentes compuestos azufrados de un destilado del petróleo adsorbiéndolos en nanopartículas de oro soportadas en fibras de fique.

Cuadro comparativo de adsorción de compuestos azufrados en nafta pesada

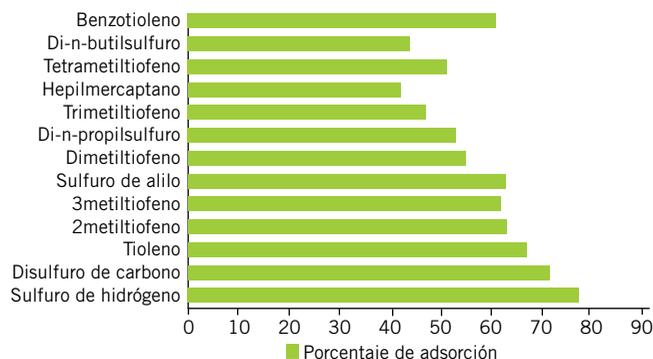


Figura 8. Comparativo de adsorción de compuestos azufrados utilizando 0,04 g de biocomposito en 1 ml de nafta pesada a 20 °C y 30 min de contacto.

- Al realizar adsorción de compuestos azufrados de nafta, se encuentra alta adsorción para compuestos pequeños como el sulfuro de hidrogeno y disulfuro de carbono, así como, para compuestos azufrados aromáticos como el tiofeno y el benzotiofeno. Compuestos de cadena larga como el heptilmercaptano y ramificados como el tetrametiltiofeno presentan baja adsorción, esto se encuentra relacionado con su peso molecular y el porcentaje de azufre dentro de cada compuesto.
- El modelo cinético que mejor describe la adsorción de los compuestos azufrados de la nafta pesada en el biocomposito es el de Elovich y las isoterma de adsorción se ajustan al modelo de adsorción de Langmuir, lo que es común en procesos de quimisorción.
- Se obtiene hasta un 52% de adsorción del azufre total contenido en las naftas al utilizar el biocomposito.
- Finalmente, se concluye que el proceso de adsorción empleando el material biocomposito se puede utilizar como una herramienta extractiva de laboratorio para aislar de manera sencilla los compuestos azufrados. ■

## Agradecimientos

Expresamos nuestra gratitud a la Universidad Industrial de Santander (UIS) de donde se obtuvo el biocomposito; al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de Ecopetrol S.A. por el soporte y la financiación de este trabajo; y, de manera especial, al laboratorio de Cromatografía de la Unidad de Servicios Técnicos y Laboratorios del ICP, donde se realizaron todos los experimentos de adsorción.

## Bibliografía

- ABDEL-AAL, H. K. and Mohamed Aggour, (2003). *Petroleum and Gas Field processing*. MARCEL DEKKER, INC. New York.
- ASTM 5504, (2008). *Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuel by gas chromatography and Chemiluminescence*.
- CASTELLANOS, L. J., (2011). *Síntesis in situ de nanopartículas de oro en fibras de fique y efecto*

*de la cationización superficial en la deposición de las nanopartículas*. Tesis de pregrado Fac. Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

- CHEUNG, C. W., J. F. Porter and G. McKay, (2001). *Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char*. *Water Research*, 35 (3), 605-612.
- GUTIÉRREZ PEMBERTY, J., (2011). "Innovación en los sectores de la minería y la energía". *Revista Ingeniería*. Universidad de los Andes.
- IUPAC. *Compendium of chemical terminology*. Second Edition 1997.62:2179
- HAYWARD, D. O. and B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, 2a. ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964
- LUEDTKE, W. D. and U. Landman, (1996). *Journal of Physical Chemistry*, 100.
- MATSUURA, T. and Y. Shimoyama, (2002). "Growth kinetics of self-assembled monolayers of thiophene and terthiophene on Au(111): An infrared spectroscopic study". *The European Physical Journal*.
- NUZZO, RALPH G.; Bernard R. Zegarski, and Lawrence H. Dubois, (1987). *Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces*. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 733-740.
- ÖZACAR, M. and I. A. Sengil, (2005). *A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust*. *Process Biochemistry*, 40 (2) 565-572.
- PÉREZ MARÍN A. B; Z.V. Meseguer; J. F. Ortuño; M. Aguilar; J. Sáez and M. Llórens, (2007). "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste". *Journal of Hazardous Material*, B139; 122-131.
- PURCELL, Jeremiah M.; Priyanka Juyal; Do-Gyun Kim; Ryan P. Rodgers; Christopher L. Hendrickson; Alan G. Marshall, (2007). *Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*. *Energy & Fuels*, 21, 2869-2874.
- QIU, HUI. LV, Lu.; Bing-cai Pan; Qing-jian Zhang; Weiming Zhang; Quan-xing Zhang, (2009). "Critical review in adsorption kinetic models". *Journal of Zhejiang University Science A*. 10(5):716-724.
- RUDZINSKI, W., and T. Panczyk, (2000). "Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces: a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport". *Journal of Physical Chemistry*, 104(39):9149-9162.
- SMITH, J. M., (1991). *Ingeniería de la cinética química*. McGraw-Hill. p. 364 – 369.
- VINOD, V. P. and T. S. Anirudhan, (2003). *Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay*. University of Kerala, Kariavattom. Department of Chemistry, India.
- YOUNG, D. M. and A. D. Crowell, (1962). *Physical Adsorption of Gases*. Butterworths & Co. (Editores), Londres.