

Reducción de metales pesados en el crudo ligero cubano con el uso de zeolita

Reduction of heavy metals in Cuban light crude oil with the use of zeolite

Marian Rigñack-Delgado^{1*}, <https://orcid.org/0000-0001-7710-6047>

Ana Mary Sánchez-Rodríguez², <https://orcid.org/0000-0003-2714-7929>

Aymeé Reyes-Dalmau¹, <https://orcid.org/0000-0003-4405-4273>

Ramón Arias-Gilart³, <https://orcid.org/0000-0003-2050-9712>

¹Facultad de Ingeniería Química y Agronomía. Universidad de Oriente. Cuba

²Empresa Azucarera. Santiago de Cuba. Cuba

³Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado (CNEA). Universidad de Oriente, Cuba

*Autor para la correspondencia. Correo electrónico: marian@uo.edu.cu

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de la zeolita natural para reducir el contenido de metales pesados en el crudo ligero cubano, para de esta forma aplicarla a las aguas emulsionadas con crudo. Se realizó un análisis granulométrico de la zeolita, el mayor porcentaje de la muestra quedó retenido en los tamices con tamaños de partículas de 3,35 y 1 mm; con las que fueron realizados todos los experimentos. Según la caracterización química de la misma, utilizando ICP-AES, se obtuvo una relación molar Si /Al de 5,43 típico de zeolitas con un alto contenido de sílice, gran estabilidad térmica, hidrofóbicas y estables frente a soluciones ácidas lo que le confieren aplicación práctica. Los elementos minoritarios detectados fueron Ba, Zn, V y Mo. Los experimentos de adsorción aplicando zeolita natural con crudo mostraron la capacidad del material de

adsorber metales pesado como Pb y Hg que no se encontraban en su estructura natural, en el caso del Cr la menor granulometría favoreció una adecuada superficie de transferencia para la adsorción de este compuesto, el Ca^{2+} fue otro ion retenido en la zeolita, lo que es favorable en la eliminación de la dureza del agua contaminada con crudo.

Palabras clave: crudo ligero cubano; zeolita; metales pesados.

ABSTRACT

In this work we investigated the ability of natural zeolite to reduce the content of heavy metals in Cuban light crude oil in order to apply it to water emulsified with crude oil. A granulometric analysis of the zeolite was performed, the highest percentage of the sample was retained in sieves with particle sizes of 3,35 and 1 mm; with which all experiments were performed. According to its chemical characterization, using ICP-AES, a Si/Al molar ratio of 5,43 typical of zeolites with a high silica content, high thermal stability, hydrophobic and stable against acidic solutions was obtained, which confer it practical application. The minor elements detected were Ba, Zn, V and Mo. Adsorption experiments applying natural zeolite with crude oil showed the ability of the material to adsorb heavy metals such as Pb and Hg that were not in their natural structure, in the case of Cr, the lower granulometry favored an adequate transfer surface for the adsorption of this compound, Ca^{2+} was another ion retained in the zeolite, which is favorable in eliminating the hardness of water contaminated with crude.

Key words: light Cuban crude; zeolite; heavy metals.

Recibido: 19/11/2019

Aceptado: 20/03/2020

Introducción

Los metales son contaminantes no biodegradables y se acumulan fácilmente en los organismos vivos, causando enfermedades graves. ⁽¹⁾ Estos elementos metálicos pueden ser tóxicos para los seres vivos cuando están presentes en sistemas ambientales, a concentraciones superiores a ciertos niveles, aunque algunos son nutrientes esenciales para las plantas y los animales. ⁽²⁾

El petróleo crudo está compuesto por elementos metálicos a niveles traza, dependiendo del origen del petróleo la concentración de éstos puede superar los 100 y 1000 ppm, respectivamente. ^(3,4) Estos metales se encuentran en los compuestos carboxilatos, porfirínicos y no porfirínicos presentes en las fracciones pesadas del petróleo, ⁽³⁾ las cuales son las responsables de algunos los problemas que se generan durante la extracción, el almacenamiento, el transporte y la refinación, ^(5,6) además, sus emisiones causan contaminación ambiental así como efectos mutagénicos y cancerígenos, por lo que sus niveles son regulados en muchos países. ⁽⁷⁾

Existen diferentes métodos para la reducción de metales pesados en la industria petrolera, ya sea del crudo o de los derivados del proceso de refinación. Algunos autores ⁽⁸⁾ plantean que la combustión de fuel oil genera cenizas volátiles y escoria con altas concentraciones de V y Ni, los cuales son altamente contaminantes y pueden ser valoradas por calcinación y lixiviación. La escoria con 8% Ni; 28 % V fue tratada con lixiviación agitada con H₂SO₄ lo cual permitió recuperar 22% Ni y 75% V en solución.

Algunos autores estudiaron ⁽⁹⁾ la adsorción de Ni y V de los crudos y coques venezolanos a partir de soluciones ácidas mediante ligninas, se utilizó un carbón activado comercial como referencia.

Otro autor ⁽¹⁰⁾ aisló los complejos metaloporfirínicos del crudo Ayacucho, que es donde se encuentran estos metales, mediante extracción Soxhlet con acetonitrilo como solvente. Se tomó una muestra de 10,221 g de dicho crudo obteniéndose 6,223 g del residuo generado posterior a la evaporación del solvente de extracción, lo que representa un 60%. Todos estos métodos resultan atractivos, pero poco viables al utilizar soluciones ácidas y materiales poco comunes.

Actualmente existen investigaciones relacionadas con la reducción de metales pesados utilizando materiales porosos como son los carbones activados y la zeolita, este último es de origen natural y nuestro país cuenta con un gran número de formaciones de este mineral distribuidas en todo el país. Por lo que sería una opción de grandes ventajas económicas y tecnológicas. ^(11,12)

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos que destacan por su capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente. Son sólidos con una estructura cristalina tridimensional relativamente abierta construida a partir de los elementos aluminio, oxígeno y silicio, con metales alcalinos o alcalinotérreos (como el Na, K y Mg) más moléculas de agua atrapadas en los huecos entre ellos. ^(13,14)

Este mineral es aplicado en la reducción de metales pesados en diferentes ámbitos, estudiándose los efectos de la tasa de flujo, el tamaño de las partículas (0,8-1,7 mm), la concentración y el enriquecimiento con Na⁺ de la clinoptilolita natural en la eficiencia de remoción de metales pesados en soluciones acuosas.

⁽¹⁵⁾ La eficiencia de remoción aumenta al disminuir el tamaño de partícula y la concentración. Con la modificación de la muestra natural se logró el aumento de la eficiencia de remoción en un 32 a un 100%. Logrando el orden de eficiencia de eliminación siguiente: $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} \geq Cu^{2+}$.

También fue investigado el intercambio de algunos iones metálicos en solución acuosa sobre cuatro muestras de minerales zeolíticos, constituidas principalmente por zeolita natural clinoptilolita. Para los iones metálicos Cr (III), Pb (II), Cd (II), y Zn (II) se reportan porcentajes de remoción que varían de 3,82 a 74,5 %. Otros autores⁽¹²⁾ plantearon que la remoción de material contaminante en orden descendente es dureza (Ca^{+2} y Mg^{+2}) > NH^{4+} > material coloidal (materia orgánica).

En la industria petroquímica la zeolita se utiliza como catalizadores para el hidromejoramiento del craqueo catalítico en lecho fluido (FCC, según sus siglas en inglés) de gasolina y en la desulfuración profunda de los combustibles diésel.

^(16,17) De esta forma constituiría una novedad su aplicación en el crudo ligero cubano para reducir metales pesados, para de esta manera aplicarla en las aguas contaminadas con crudo.

Teniendo en cuenta la importancia de reducir los contenidos de metales pesados en el crudo ligero cubano y las propiedades de adsorción e intercambio iónico en las zeolitas se propone valorar la aplicación de la misma

Materiales y métodos

Los materiales usados en la investigación fueron zeolita del yacimiento de San Andrés del tipo clinoptilolita y crudo ligero cubano. Las muestras de zeolita fueron obtenidas de la Planta de Procesamiento de zeolitas naturales en Loma Blanca, de la Unidad Empresarial Minera (UEB) Geominera Holguín.

El petróleo crudo ligero utilizado en la experimentación proviene de uno de los yacimientos ubicados en la costa norte de La Habana y Matanzas. Fue caracterizado tanto física como químicamente en el Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba. Para la caracterización química se utilizó el procedimiento OXFORD y para la física como los °API y densidad la norma ASTM-D 1298/99.

Las muestras de zeolitas naturales comprenden su caracterización desde la química y la física hasta la mineralógica y la granulométrica. En esta investigación solo fue realizada la primera en el laboratorio Elio Trincado de la Empresa Geominera Oriente, Santiago de Cuba y la última en laboratorio de Operaciones Unitarias (OPU) de Universidad de Oriente.

Las muestras de zeolita para la caracterización granulométrica se lavaron con agua destilada durante 5 repeticiones para eliminar el polvo. Luego fueron dispuestas en bandejas para eliminar la humedad y se sometieron a secado durante 3 h a temperatura constante de 110°C. Se pesaron 460 g de zeolita con una balanza analítica Sartorius y se tamizaron de acuerdo a las diferentes clases para determinar donde se encontraba la mayor fracción en peso.

Cada muestra de zeolita fue analizada por ICP-AES (Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado) en su estado natural y una vez

puesta en contacto con el crudo. Las mediciones se efectuaron en un Spectroflame Modula, secuencial de la firma alemana SPECTRO. ⁽¹⁸⁾

A partir de los datos obtenidos de concentración en %, se calculó el porcentaje en óxido de los elementos mayoritarios según ecuación 1: ⁽¹⁹⁾

$$\% \text{ óxido} = \frac{\% \text{ elemento} \cdot \text{masa óxido}}{\text{masa elemento}} \dots\dots\dots (1)$$

Experimentos de zeolita con crudo

Para evaluar la capacidad de la zeolita para captar metales pesados del crudo se pusieron ambos en contacto teniendo en cuenta los parámetros siguientes: granulometría y relación sólido líquido (S/L), por un tiempo de 18h.

Las granulometrías utilizadas fueron las retenidas en los tamices malla 6 y 18 que reportaron los mayores porcentajes en peso de la muestra.

En la tabla 1 se muestran las relaciones S/L utilizadas. Fueron tomadas teniendo en cuenta que se realizará a pequeña escala y que en las referencias consultadas manejan diferentes relaciones desde 2 hasta 700, siendo una variable de influencia en los procesos de adsorción. ⁽²⁰⁾

Tabla 1- Relación sólido líquido del experimento

Experimentos	1	2	3	4
Zeolita (g)	2	5	10	20
Crudo (ml)	10	15	20	30
S/L	200	333	500	667

Los experimentos se realizaron según figura 1. El número de los erlenmeyers que se muestra se refiere, el primero a la granulometría (3,35 o 1 mm) y el segundo al experimento con diferentes relaciones S/L.

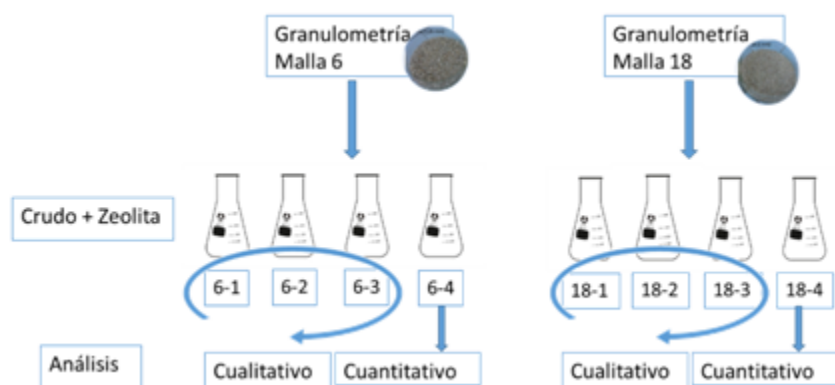


Fig.1- Procedimiento experimental de crudo en contacto con la zeolita

Los análisis cualitativos fueron analizados según la retención de crudo en el lecho de zeolita para las 2 granulometrías analizadas luego del contacto con el crudo.

Los análisis cuantitativos se le realizaron a la zeolita por la técnica de ICP-AES donde se obtuvo la concentración de metales en la zeolita como son: V, Pb, Hg, Ba, Fe.

Resultados y discusión

Análisis granulométrico

Los resultados del análisis granulométrico de la zeolita se muestran en la tabla 2. Reflejan que la mayor cantidad de la muestra original se encuentran entre las fracciones $(-4,75+3,35)$ mm y $(-1,7;+1)$ mm con un 37,83 % y el 32,09 % en peso de respectivamente. De esta forma los experimentos con el crudo y la zeolita se realizaron con ambas granulometrías para valorar la influencia que puede tener esta variable en la remoción de compuestos.

Tabla 2- Análisis granulométrico de la muestra de zeolita

Fracción (mm)	Malla	Peso de cada Fracción (g)	% en Peso	% en Peso Acumulado
+4,75	4	0	0	37,83
(-4,75;+3,35)	6	174,02	37,83	37,96
(-3,35;+2,36)	8	0,59	0,13	54,81
(-2,36;+1,7)	12	77,53	16,85	86,90
(-1,7;+1)	18	147,62	32,09	96,69
(-1;+0,85)	20	45	9,78	96,69
-0,85		15,24	3,31	100
Total		460	100	

La representación del porcentaje de masa retenido por cada tamiz más utilizada es en forma de histograma, en el eje de abscisas (eje x) los intervalos de tamaño y el porcentaje de masa retenido por cada tamiz en el eje de las ordenadas (eje y). La figura 2 muestra el comportamiento de la distribución granulométrica y confirma que el mayor porcentaje de la muestra queda retenido en los tamices mallas 6 y 18.

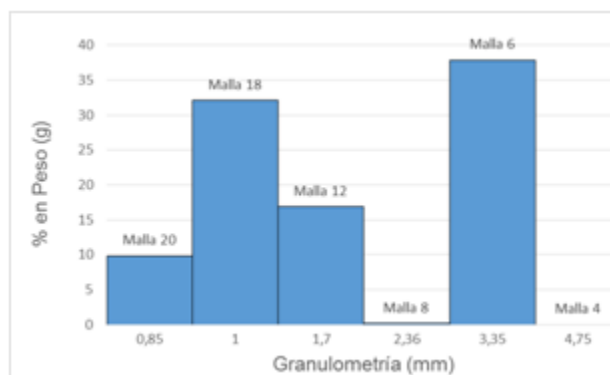


Fig. 2- Distribución granulométrica de las zeolitas

Composición química de la zeolita natural

Los resultados del análisis mayoritario y minoritario por ICP-AES se presentan en las tablas 3 y 4. Demuestran una correspondencia bastante cercana con los valores reportados en la literatura. ^(21,22)

Se puede observar en la tabla 3 el porcentaje en óxido de elementos mayoritarios, siendo los de mayores valores el SiO₂ y el Al₂O₃ propio de los aluminosilicatos,

presentando una relación molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,43; típico de zeolitas con un alto contenido de sílice. Este valor permite esperar una mayor estabilidad térmica, marcadamente hidrofóbicas y estables frente a soluciones ácidas lo que tiene indiscutible valor práctico. Le sigue con valores que no sobrepasan el 5% los óxidos de Fe, Ca, Mg y Cr (III).

Para los elementos minoritarios presentados en la tabla 4 destaca el Ba y el Sr, seguido del cobre y el zinc y en menor concentración el vanadio y el molibdeno.

Tabla 3- Porcentaje de óxidos de los elementos mayoritarios analizados por ICP-AES.

% en óxido	Fe_2O_3	Al_2O_3	<u>MgO</u>	Cr_2O_3	SiO_2	CaO
<u>Zeo-N</u>	3,574	21,692	0,547	0,029	66,663	1,777

Tabla 4- Concentraciones en ppm de elementos minoritarios analizados por ICP-AES.

ppm	Ba	Cu	Mo	Sr	Zn	V
<u>Zeo-N</u>	800,463	78,205	0,048	468,111	63,629	8,645

Composición física y química del crudo cubano

Los resultados de la composición física y química se muestran en las tablas 5 y 6. Es un crudo ligero porque tiene baja viscosidad y densidad. Es ácido porque su pH es de 3. En su composición química se destaca la presencia de azufre y no contiene Zn y Cr. La relación V/Ni se utiliza para identificar el origen y la edad del petróleo, en este caso la relación es de 2 lo que indica que es un petróleo crudo joven y en condiciones reductoras.

Tabla 5- Características físicas del petróleo crudo cubano

Parámetros	Valor
Densidad, 15 °C, g/cm ³	0,8271
°API	39,5
BSW, %	3,4
Asfaltenos, %	0,97
Viscosidad Cinemática a 25°C, (cSt)	2,85
pH	3

Tabla 6- Elementos químicos de petróleo crudo cubano

Elementos	Contenidos (%m/m)	Elementos	Contenidos (ppm)
magnesio	0,067	hierro	35
aluminio	0,011		
fósforo	0,129		
cloro	0,114		
calcio	0,013	níquel	18
cobre	0,002		
molibdeno	0,004		
zinc	0,000		
estaño	0,004	vanadio	36
plomo	0,001		
cromo	0,000		
Azufre total	0,648		

Análisis experimentos de zeolita con crudo

Los experimentos de crudo en contacto con la zeolita se realizaron para evaluar la capacidad de la zeolita de captar determinados elementos químicos como metales pesados de importancia medioambiental, así como evaluar la propiedad de retención del lecho.

Análisis cualitativo

El contacto de la zeolita del yacimiento de San Andrés con el crudo cubano permitió con el análisis de 2 granulometrías, demostrar una mayor retención del lecho de menor granulometría, resultado que puede ser valorado para uso industrial, como el tratamiento de residuales.

En la figura 3 se muestra el resultado del crudo luego del contacto con la zeolita, el número 6 y 18 se refiere a la granulometría del experimento y el 2 a que ambos se realizaron bajo la misma relación S/L de 333. Se observa que el experimento 18-2 tiene un menor volumen de crudo lo que evidencia mayor retención de la zeolita de menor granulometría. Esto se debe a que cuanto menor es el tamaño de las partículas, mayor es el área disponible o la superficie de contacto.



Fig. 3- Crudo resultante del experimento con zeolita

Análisis cuantitativo

Al realizar el análisis químico por ICP-AES de la zeolita en contacto con el crudo de los experimentos 6-4 y 18-4 se obtuvieron los siguientes resultados.

En la tabla 7 se muestran los valores de la composición química en base a óxido de la zeolita tanto natural (Zeo-N) y de las 2 granulometrías estudiadas luego del

contacto con el petróleo crudo (Zeo- 6-4 y Zeo- 18-4). Se observa además que se produce una disminución del contenido de MgO, esto corrobora que el proceso de intercambio estuvo dado por los iones Mg^{2+} que intercambió con los iones metálicos presentes en el crudo y no por los iones Ca^{2+} que aumentaron su concentración. En el caso de los iones K^+ y Na^+ aunque no fueron determinados en estos experimentos, existe la posibilidad de que alguno esté involucrado en el proceso de intercambio iónico.

El aumento del contenido de CaO, muestra que el ion Ca^{2+} pasa a la zeolita quedando retenida en ella, resultado favorable porque evidencia la aplicación de la zeolita en la eliminación de la dureza del agua contaminada con crudo. El porcentaje de Fe_2O_3 disminuyó en señal de que la zeolita cedió este metal.

Tabla 7- Composición química en base a óxido de la zeolita de 2 granulometrías tratadas con crudo

% en óxido	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	Cr_2O_3	SiO_2	CaO
<u>Zeo-N</u>	3,574	21,692	0,547	0,029	66,663	1,777
<u>Zeo- 6-4</u>	3,317	22,523	0,497	0,029	69,722	1,973
<u>Zeo- 18-4</u>	3,374	23,090	0,497	0,380	71,327	1,861

En la figura 4 se muestra el comportamiento de la granulometría en cuanto a la adsorción de los compuestos mayoritarios. Se dividieron en 2 gráficas por las diferencias de concentraciones. Se pudo corroborar lo anteriormente expuesto en el análisis cualitativo de que, a menor granulometría, mayor retención del lecho. En este caso las mayores retenciones del lecho (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2) están dada para las muestras de menor granulometría, excepto para el CaO en el cual la mayor retención estuvo dada por la zeolita de mayor granulometría.

Anteriormente en la caracterización química del crudo se expuso que el crudo no contiene Cr, sin embargo la zeolita captó este metal (figura 8), esto puede estar dado por la sensibilidad de las técnicas de análisis, en el caso del ICP es de mayor precisión.

El resultado obtenido con el Cr_2O_3 fue expuesto por otros autores. ⁽²³⁾ donde con tamaños de partículas de 0,85 mm, fue el adecuado para proporcionar una adecuada superficie de transferencia para la adsorción de este compuesto. Este proceso ocurre por adsorción específica polar de los iones cromato sobre la superficie externa del mineral.

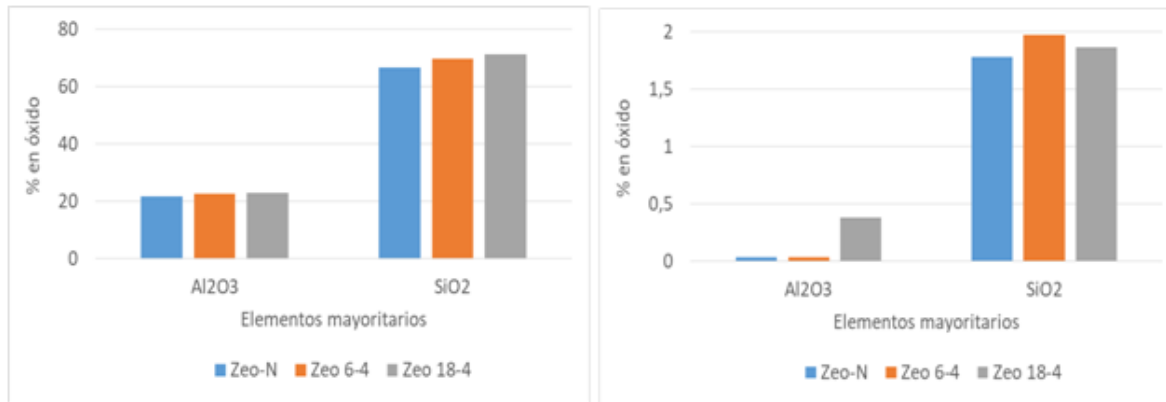


Fig. 4- Comportamiento de los elementos mayoritarios adsorbidos para las 2 granulometrías estudiadas

En la tabla 8 se muestran los resultados de la composición química de los elementos minoritarios de la zeolita tratada con crudo. Como se puede apreciar ocurre una disminución en la concentración de estos elementos.

El caso del Ba la zeolita cede este metal, por liberación de 236 ppm para la menor granulometría. Lo mismo ocurre para el Cu, Mo, Sr, Zn y V debido a que los 5 cationes forman parte de la composición de la zeolita, pero en menor cantidad que el Ba, estos cationes son sustituidos como cationes compensantes de la carga negativa de la estructura zeolítica por protones hidratados, dado el pH bajo del crudo. ⁽²⁴⁾

En esta tabla también se muestran las composiciones de los metales que la zeolita captó pero no formaban parte de su estructura como son el caso de Pb y el Hg. Existen numerosos reportes de esta selectividad por otros autores. ^(25,26) En el caso del Pb la alta selectividad se debe a su radio hidratado pequeño que le

permite entrar a los canales de la zeolita, factor importante para que ocurra este proceso de adsorción.

Tabla 8- Composición química de los elementos minoritarios de la zeolita de 2 granulometrías tratadas con crudo

ppm	Ba	Cu	Mo	Sr	Zn	V	Pb	Hg
Zeo-N	800,463	78,205	0,048	468,111	63,629	8,645	0	0
Zeo-6-4	633,930	40,185	0	426,270	54,843	6,752	3,426	0,462
Zeo-18-4	564,674	50,367	0	401,398	55,547	7,331	3,340	0,444

En la figura 5 se muestra el comportamiento de la granulometría en cuanto a la adsorción de los compuestos minoritarios, como son el caso del Pb y el Hg. En este caso, a mayor granulometría ocurrió una mayor adsorción de estos compuestos, aunque las diferencias no son tan marcadas.

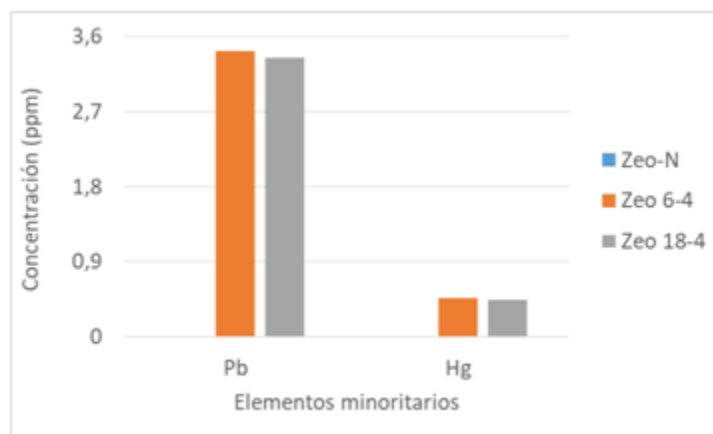


Fig. 5- Comportamiento de la adsorción de los elementos minoritarios para las 2 granulometrías estudiadas

Estos resultados son satisfactorios porque debido a la no biodegradabilidad típica de los metales pesados, su eliminación es necesaria, aunque se encuentren en

niveles muy bajos (trazas), porque se acumulan y con el tiempo pueden alcanzar magnitudes perjudiciales donde son depositados.

En los resultados de ICP se puede apreciar que hay elementos metálicos de interés como el Cu, Zn y V que la muestra de zeolita ya tenía en su composición inicial. Esto puede afectar de manera negativa a la hora del intercambio de la zeolita con la disolución, ya que al tener presentes elementos en su estructura que se desean eliminar en la disolución, dicho intercambio puede ser en sentido contrario.

Conclusiones

1- El análisis granulométrico de la zeolita del yacimiento de San Andrés, mostró que el mayor porcentaje de la muestra quedó retenido en los tamices malla 6 y 18, con tamaños de partículas de 3,35 y 1 mm respectivamente, por lo que con ellas fueron realizados todos los experimentos.

2- La caracterización química de la zeolita fue realizada utilizando ICP-AES, se obtuvo una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,43 típico de zeolitas con un alto contenido de sílice, gran estabilidad térmica, hidrofóbicas y estables frente a soluciones ácidas lo que le confieren aplicación práctica, los elementos minoritarios fueron Ba, Zn, V y Mo.

3- Los experimentos de adsorción aplicando zeolita natural con crudo mostraron la capacidad del material de adsorber metales pesado como Pb y Hg que no se encontraban en su estructura natural, en el caso del Cr la menor granulometría favoreció una adecuada superficie de transferencia para la adsorción de este compuesto, el Ca^{2+} fue otro ion retenido en la zeolita y a pesar de no ser un metal pesado es favorable en la eliminación de la dureza del agua contaminada con crudo.

Referencias bibliográficas

1. VALDEZ PADRÓN, P.A., Ensayo Toxicológico de efluentes líquidos de refinación de oro y la posible remoción de metales pesados Cobre (Cu) y

- Plomo (Pb) mediante el empleo de Zeolita natural. Tesis de maestría. Universidad de Cuenca, Ecuador, 2018.
2. GARCÍA-MONTAÑO, J., *et al.*, The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal. *Journal of hazardous materials*, 2008. **154**(1-3): p. 484-490. ISSN 0304-3894.
 3. YIN, Z.-G., *et al.*, Depressing behaviors and mechanism of disodium bis (carboxymethyl) trithiocarbonate on separation of chalcopyrite and molybdenite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017. **27**(4): p. 883-890. ISSN 1003-6326.
 4. SPADA, N.J., *et al.*, “Decreasing Vanadium Footprint of Bunker Fuel Emissions”. *Environmental science & technology*, 2018. **52**(20): p. 11528-11534. ISSN 0013-936X.
 5. MARTÍNEZ-PALOU, R., *et al.*, Study of the formation and breaking of extra-heavy-crude-oil-in-water emulsions—A proposed strategy for transporting extra heavy crude oils. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015. **98**: p. 112-122. ISSN 0255-270.
 6. BEN TAYEB, K., *et al.*,” Applications of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to the Identification of Vanadyl Complexes in Asphaltene Molecules”. Part 1: Influence of the Origin of the Feed. *Energy & fuels*, 2015. **29**(7): p. 4608-4615. ISSN 0887-0624.
 7. AKINLUA, A., *et al.*, “Rare earth element geochemistry of petroleum source rocks from northwestern Niger Delta”. *Marine and Petroleum Geology*, 2016. **77**: p. 409-417. ISSN 0264-8172.
 8. DE LA TORRE, E., A. GUEVARA, AND P. IBUJÉS, “Recuperación de níquel y vanadio de residuos de la combustión de fueloil, mediante lixiviación con ácido sulfúrico y carbonato de sodio”, *Revista politécnica*, 2009.
 9. GONZÁLEZ, N., Estudio de adsorción de níquel y vanadio por ligninas. Trabajo de Grado de Licenciatura en Química, Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, Venezuela, 2005.

- 10.ESCOBAR, O., Extracción y caracterización de petroporfirinas del Crudo Ayacucho, 2018. Disponible en: <https://steemit.com/stem-espanol/@oscardice/extraccion-y-caracterizacion-de-petroporfirinas-del-crudo-ayacucho>.
- 11.RAMOS, R.L., *et al.*, "Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales". *Revista internacional de contaminación ambiental*, 2001. **17**(3): p. 129-136. ISSN 0188-4999.
- 12.LOSADA, L.M., *et al.*, Estudio preliminar de la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo faujasita. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 2016. **11**(2): p. 114-123. ISSN 2500-5316.
- 13.COSTAFREDA MUSTELIER, J.L., Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales, *Fundación Gómez Oardo*, 2011. ISBN 8469444816
- 14.LÓPEZ, C.M., *et al.*, Tamices moleculares que combinan micro y meso porosidad: una revisión. *Avances en Química*, 2009. **4**(3): p. 113-125. ISSN 1856-5301.
- 15.INGLEZAKIS, V. AND H. GRIGOROPOULOU, Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of hazardous materials*, 2004. **112**(1-2): p. 37-43. ISSN 0304-3894.
- 16.DUAN, A., *et al.*, Synthesis of a novel zeolite W and application in the catalyst for FCC gasoline hydro-upgrading. *Catalysis today*, 2015. **245**: p. 163-171. ISSN 0920-5861.
- 17.ISMAGILOV, Z.R., *et al.*, Deep desulphurization of diesel fuels on bifunctional monolithic nanostructured Pt-zeolite catalysts. *Catalysis today*, 2009. **144**(3-4): p. 235-250. ISSN 0920-5861.
- 18.PEÑA, E.A., *et al.*, Validación de la determinación de fósforo en cementos por ICP-AES. *Revista Cubana de Química*, 2005. **17**(1): p. 17. ISSN 0258-5995.
- 19.REYES DALMAU, A., *et al.*, Evaluación del comportamiento de la tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés en el tratamiento del residual WL de la

- Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba. *Tecnología Química*, 2020. **40**(1): p. 201-216. ISSN 2224-6185.
20. MEJIA-ZAMUDIO, F., *et al.*, Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 2009. **25**(4): p. 217-227. ISSN 0188-4999.
21. COSTAFREDA MUSTELIER, J.L., *et al.*, Las zeolitas naturales de Iberoamérica. *Fundación Gómez Pardo*, 2018. ISBN 840900125X.
22. PÉREZ RODRÍGUEZ, Y., Evaluación de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín para su utilización como puzolana natural en la construcción. *Ciencia & Futuro*, 2011. **1**(4): p. 41-51. ISSN 2306-823X.
23. VALDUVINA, C.R., L.R. GARCELL PUYÁNS Y I. RODRÍGUEZ IZNAGA, Remoción del cromo de residuales alcalinos con zeolita natural, en una columna de adsorción de lecho fijo. *Tecnología Química*, 2018. **38**(2): p. 210-222. ISSN 2224-6185.
24. CHAVES, S., *Ensayo de intercambio catiónico de zeolitas naturales con elementos de tierras raras*. Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Madrid, 2017.
25. PANAYOTOVA, M. Y B. VELIKOV, Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2002. **37**(2): p. 139-147. ISSN 1093-4529.
26. INGLEZAKIS, V., M. LOIZIDOU, Y H. GRIGOROPOULOU, Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water research*, 2002. **36**(11): p. 2784-2792. ISSN 0043-1354.

Conflicto de interés

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

Contribución de autores

MSc. Marian Rigñack Delgado, Ing. Ana Mary Sánchez Rodríguez: diseño de experimentos de crudo en contacto con la zeolita.

MSc. Marian Rigñack Delgado, MSc. Aymée Reyes Dalmau: análisis de los resultados.

MSc. Ramón Árias Gilart facilitó las muestras de crudo ligero cubano.