

# Estudio de recuperación de vanadio y níquel en un crudo pesado y en su fracción de asfaltenos y maltenos por ICP-OES

*Gusdanis Campos<sup>1</sup>, Edwin Rivas<sup>1</sup>, Ligbel Sánchez<sup>1</sup>, Ana Cáceres<sup>1\*</sup>, Bélgica Bravo<sup>2</sup>, Gerson Chávez<sup>2</sup>, Freddy Ysambertt<sup>2</sup>, Nelson Márquez<sup>2</sup> y Sócrates Acevedo<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Laboratorio de Desarrollo de Métodos de Análisis. Dpto. de Química. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo 4011. Venezuela. <sup>2</sup>Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes. Dpto. de Química. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo 4011. Venezuela. <sup>3</sup>Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 40756. Caracas 1053, Venezuela.

Recibido: 30-06-11 Aceptado: 31-01-12

## Resumen

Se evaluaron las posibles pérdidas de V y Ni durante el tratamiento aplicado a muestras de crudo, asfaltenos y maltenos, para su posterior análisis por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Las muestras se calcinaron y digirieron con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) en recipientes de politerafluoroetileno (PTFE) colocados en una carcasa de acero inoxidable tipo autoclave. El estudio de recuperación en crudo se realizó por dos procedimientos: (1) se agregó una cantidad de V y Ni a una muestra de crudo y se homogeneizó, tomando alícuotas de ésta para el análisis y (2) se adicionó una cantidad de los metales directamente a las alícuotas. Las recuperaciones en crudo total por el primer procedimiento dieron bajos rendimientos (76% V y 46% Ni) en comparación a las obtenidas con el segundo (98% V y 102 % Ni) razón por la cual la recuperación en los asfaltenos y maltenos se realizó aplicando el segundo procedimiento, arrojando valores entre 98 y 99% lo que demuestra que las pérdidas de los analitos son mínimas. La precisión del método expresada como desviación estándar relativa (DER) no superó el 3%. Se encontraron límites de detección y cuantificación a niveles de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Estos resultados indican que el método resulta confiable para la cuantificación de metales trazas en crudo total y sus fracciones.

**Palabras clave:** Determinación de vanadio y níquel, estudio de recuperación, crudo, asfaltenos, maltenos.

## Recovery study of vanadium and nickel in a heavy crude oil an their asphaltenes and maltenes fraction by ICP-OES

### Abstract

In this work, the possible losses of V and Ni were evaluated during the process of treatment applied to samples of total crude oil, asphaltenes and maltenes fractions from Boscan oil field, by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The samples were calcined and digested with nitric acid (HNO<sub>3</sub>) in polytetrafluorethylene (PTFE) vassel mounted in a stainless

\* Autor para la correspondencia: anacaceres7@gmail.com

steel pressure autoclave. The recovery in total crude oil was made by two procedures: (1) an amount of V and Ni was added to a crude oil sample and homogenized, taking aliquot from this one for the analysis and (2) an amount of metals was added directly to each aliquot of crude oil one. The recoveries in total crude oil by the first procedure gave low yields (76% V and 46% Ni) in comparison to the obtained ones with the second (98% V and 102% Ni), reason by which the recovery in asphaltenes and maltenes was made applying the second procedure, yielding values between 98 and 99% what demonstrates that the losses of V and Ni are minimum. The precision of the method expressed as relative standard deviation (DER) was lower than 3%. The limits of detection and quantification were at levels of  $\mu\text{g L}^{-1}$ . These results indicate that the applied method is reliable for the quantification of trace metals in crude oil and their fractions.

**Key words:** Vanadium and nickel determination, Recovery, crude oil, asphaltenes, maltenes.

## Introducción

Los elementos metálicos a niveles traza más abundantes en el petróleo son el V y Ni. Dependiendo del origen del petróleo la concentración de éstos puede superar los 1000 y 100 ppm, respectivamente (1, 2). Estos metales se encuentran en los compuestos carboxilatos, porfirínicos y no porfirínicos presentes en las fracciones pesadas del petróleo (1-5), las cuales son las responsables de los problemas que se generan durante la extracción, el almacenamiento, el transporte, la refinación (6-12), además sus emisiones causan contaminación ambiental así como efectos mutagénicos y cancerígenos, por lo que sus niveles son regulados en muchos países (13-15). Por estos motivos el contenido metálico se emplea como indicador de la calidad del petróleo y además permite clasificarlo, cotizarlo y hacer una mejor planificación y aprovechamiento de sus fracciones (16, 17). Por ello resulta importante para la industria petrolera venezolana conocer la proporción en la que se distribuyen los metales a niveles traza entre la fracción de asfaltenos (más pesada y de menor aplicación) y maltenos (más liviana, de mayor demanda y aplicabilidad) de estos crudos, por ser Venezuela un país con grandes reservas de crudos pesados y extrapesados (18). Por otra parte, los elementos metálicos también son utilizados, como indicadores geoquímicos para predecir el origen del pe-

tróleo, establecer correlaciones crudo-crudo, crudo-roca madre, procesos de alteración térmica, desafaltación, biodegradación, lavado por aguas, entre otros (10, 12, 15, 16, 19).

La cuantificación de metales traza en el petróleo y sus fracciones ha sido ampliamente reportada empleando técnicas como la espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) (20, 21), la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) (10-14), la espectrometría de fluorescencia de Rayos X (XRFS) (19), la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (3, 5, 14, 22) y la espectrometría de masas (ICP-MS) con plasma inducido por acoplamiento (15, 23), entre otras.

El empleo de técnicas espectroscópicas sofisticadas y sensibles a la materia orgánica como la ICP-OES y la ICP-MS, ha implicado el desarrollo de métodos analíticos que involucran un tratamiento de la muestra para adecuar el analito a la técnica espectroscópica (1, 10, 15, 24, 25) o la preparación de emulsiones para introducción directa con flujo auxiliar de oxígeno y otra serie de dispositivos que hacen que se complete la oxidación de la materia orgánica, lo cual hace que el procedimiento sea más costoso. En este sentido, los métodos más empleados son la calcinación y la digestión con ácidos inorgánicos. Sin embar-

go, éstos por lo general requieren un tiempo prolongado y pueden generar pérdidas del analito (1, 13, 14, 15, 24) por tal motivo que se hace imprescindible estudiar la recuperación del analito para garantizar el valor reportado, y al mismo tiempo evaluar la exactitud y precisión del método a establecer, ya que ésta técnica puede ser empleada para evaluar la exactitud cuando no se dispone de materiales certificados de referencia, que es como generalmente se evalúa dicho parámetro.

En este trabajo se describe un método basado en la técnica de calcinación y digestión ácida para la cuantificación de V y Ni por ICP-OES en crudo total y en la fracción de asfaltenos y maltenos de un crudo pesado venezolano, con el propósito de evaluar las posibles pérdidas de los analitos por volatilización a través de un estudio de recuperación.

## Parte experimental

### Muestras

Las muestras empleadas en el trabajo las suministró PDVSA y corresponden al crudo del campo Boscan (10,4°API), ubicado a 40 km al suroeste de la ciudad de Maracaibo, Venezuela.

### Reactivos

Para la digestión se empleó ácido nítrico (65%, Fluka); para la recuperación se utilizó sulfato de níquel hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, Fischer) y metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Baker Analyzed). La fracción de asfaltenos se obtuvo por precipitación con *n*-heptano (Burdick & Jackson, 99%). Las soluciones patrones para las curvas de calibración se prepararon a partir de estándares certificados de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Merck) en matriz de  $\text{HNO}_3$ . Se utilizó agua desionizada para la preparación de las soluciones (Milli-Q, resistencia específica  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

### Equipos

La incineración de las muestras se realizó con un mechero Bunsen y la calcinación en un horno mufla (Heatech, USA). La digestión de las cenizas se llevó a cabo empleando recipientes de PTFE colocados en una carcasa de acero inoxidable tipo autoclave en una estufa (VWR, USA). La cuantificación de los analitos se realizó empleando un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) con modo de observación axial, Varian modelo Liberty AX, controlado a través del software ICP Expert, provisto de un sistema de introducción de muestra a través de una bomba peristáltica, una cámara ciclónica y un nebulizador de tubo concéntrico de cuarzo (Varian). Las condiciones de operación se muestran en la tabla 1.

La cuantificación de V y Ni por ICP-OES en las muestras de crudo Boscan y sus fracciones, se llevó a cabo empleando dos longitudes de onda para cada metal. Se seleccionó la longitud de onda para la línea de emisión de Ni a  $341,476 \text{ nm}$  y para V  $294,457 \text{ nm}$ , tomando en cuenta la intensidad y simetría de la línea de emisión, más adecuada para cada metal de forma de tener un mayor intervalo dinámico lineal en la curva de calibración.

Tabla 1

Condiciones de operación del ICP-OES axial

Parámetros	Valor
Potencia	1,20 kW
Flujo de plasma	$15,0 \text{ L min}^{-1}$
Flujo auxiliar	$1,50 \text{ L min}^{-1}$
Presión de nebulizador	200 kPa
Voltaje PMT	650 V
Velocidad de Bomba peristáltica	15 rpm
Longitudes de onda seleccionadas (nm):	
Ni	341,476
V	294,457

### Separación de la fracción de asfaltenos y maltenos

Siguiendo el método ASTM D 6560-05 (26), se trató una porción de 10 g crudo Boscan con *n*-heptano para precipitar los asfaltenos, los cuales una vez obtenidos se lavaron con *n*-heptano para eliminar las pequeñas cantidades de maltenos que pudieran haber quedado en los asfaltenos. Finalmente se secaron y almacenaron en atmósfera de argón. La fracción de los maltenos se obtuvo por evaporación del *n*-heptano.

En todos los casos se pesaron 10 réplicas en crisoles de porcelana de 50 mL, seguidamente se incineraron con un mechero Bunsen y se sometieron a calcinación en un horno mufla empleando una rampa de calentamiento a intervalos de 100°C cada 20 minutos y las cenizas obtenidas se disolvieron con 4 mL de HNO<sub>3</sub> al 50% y se transfirieron al recipiente de PTFE el cual posteriormente se colocó en una carcasa de acero inoxidable tipo autoclave para su digestión a 150°C. Las soluciones digeridas se aforaron a 10 mL con agua desionizada y de éstas se prepararon las respectivas diluciones para el análisis por ICP-OES. En la tabla 2 se indica la cantidad de muestra, la temperatura, el tiempo de calcinación, el tiempo de digestión y el factor de dilución para todas las muestras.

### Estudio de recuperación

Las posibles pérdidas de los analitos a lo largo del tratamiento aplicado tanto a

las muestras de crudo total como a las fracciones de asfaltenos y maltenos, se evaluaron a través de un estudio de recuperación siguiendo las recomendaciones de la IUPAC (27) que involucran el enriquecimiento de la muestra con una cantidad conocida del analito y definen el término como:

$$\text{Recuperación} = \frac{CA_{rec} - CA_{mtra}}{CA_{ad}} \times 100$$

donde *CA<sub>rec</sub>* es la concentración del analito recuperado de la muestra enriquecida; *CA<sub>mtra</sub>* es la concentración del analito en la muestra original y *CA<sub>ad</sub>* es la concentración del analito adicionado (valor de referencia) a la muestra. En base a esta definición a continuación se describen los procedimientos aplicados.

### Crudo total

Procedimiento 1. Consistió en pesar 2 porciones de 7 g de muestra de crudo Boscán en un beaker, una se enriqueció con una masa de 14 mg de la sal de níquel y la otra se enriqueció con la misma masa de la sal de vanadio. Seguidamente la mezcla se sometió a agitación magnética y calentamiento (70°C) durante 24 horas para homogeneizarlas. De estas muestras enriquecidas se tomaron 5 alícuotas de 1 g y se sometieron al tratamiento de calcinación y digestión ácida descrito para el crudo total.

Tabla 2  
Condiciones del método para crudo Boscán, asfaltenos y maltenos

Muestra	Cantidad (g)	Calcinación		Digestión* Tiempo (h)	Factor de Dilución
		Temperatura (°C)	Tiempo (h)		
Crudo	1,00	450	1,0	3,0	20
Asfaltenos	0,15	420	3,0	4,0	20
Maltenos	0,50	420	2,0	1,0	10

\*Temperatura de Digestión: 150°C.

Procedimiento 2. Consistió en pesar 2 porciones de 1 g de crudo Boscán en crisoles de porcelana de 25 mL, una se enriqueció con 2 mg de la sal de Ni y de igual forma la otra se enriqueció con 2 mg de la sal de V. Seguidamente las muestras se sometieron al tratamiento de calcinación y digestión ácida descrito para el crudo total. Este procedimiento se repitió por deaplicado para cada elemento.

### Procedimiento para maltenos y asfaltenos de crudo Boscán

Se tomaron 10 porciones para cada fracción utilizando el procedimiento 2. Seguidamente las muestras se sometieron al tratamiento de calcinación y digestión ácida descrito anteriormente.

## Resultados y discusión

### Concentración de V y Ni en las muestras de crudo total, en la fracción de asfaltenos y en la de maltenos de crudo Boscán

Los resultados de la cuantificación de V y Ni por ICP-OES en las muestras de crudo total y en la fracción de asfaltenos y maltenos de crudo Boscán, así como las cifras de mérito, se presentan en la tabla 3. Allí puede observarse que en el crudo total el V se encuentra en mayor concentración, lo cual es una de las principales características del crudo del Campo Boscán. Las concentraciones de V y Ni obtenidas en crudo total en

este trabajo se validaron por comparación con las reportadas por Márquez y col. (21), empleando digestión ácida del crudo y la técnica de FAAS ( $1150,0 \text{ mg V kg}^{-1}$  y  $94,0 \text{ mg Ni kg}^{-1}$ ). De igual forma, se puede notar que la mayor proporción de ambos elementos se concentran en la fracción más polar o más pesada del crudo que, de acuerdo con Escobar y col., (3) es un indicativo de que la mayor parte de estos elementos se encuentran en forma de compuestos porfirínicos, no porfirínicos y sales de ácidos nafténicos.

En la tabla 3, también se muestra que la precisión del método, expresada como desviación estándar relativa (DER), es adecuada ya que los valores son inferiores al 3% para ambos metales, encontrándose también límites de detección ( $LD=3x\sigma_{\text{blanco}}$ ) (28) y cuantificación ( $LC=10x\sigma_{\text{blanco}}$ ) (28) a niveles de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Estos parámetros indican una elevada calidad del método analítico aplicado a la determinación de V y Ni en crudo y sus fracciones (28).

### Evaluación de las posibles pérdidas

Con el propósito de verificar la certeza de los valores reportados en este trabajo y al mismo tiempo evaluar las posibles pérdidas de los analitos durante la aplicación de las etapas del método, se llevó a cabo un estudio de recuperación para cada elemento. Los valores de recuperación de V y Ni en crudo total, la fracción de asfaltenos y la de maltenos, se presentan en la tabla 4. El estudio de recuperación de V y Ni en crudo total se llevó

Tabla 3

Concentración de V y Ni crudo total, fracción de asfaltenos y maltenos de crudo Boscán por ICP-OES

Muestra	V			Ni				
	mg kg <sup>-1</sup>	DER %	LD $\mu\text{g kg}^{-1}$	LC $\mu\text{g kg}^{-1}$	mg kg <sup>-1</sup>	DER %	LD $\mu\text{g kg}^{-1}$	LC $\mu\text{g kg}^{-1}$
Crudo	1142,92±22,82	1,99	0,10	0,40	105,65±3,14	2,97	0,30	0,96
Asfaltenos	4802,04±6,01	0,13	0,15	0,50	427,75±4,67	1,01	0,30	0,91
Maltenos	532,27±2,02	1,09	0,21	0,71	56,42±0,69	1,22	0,20	0,70

DER: desviación estándar relativa; LD: límite de detección; LC: límite de cuantificación.

Tabla 4  
Recuperación de Ni y V en crudo total, fracción de asfaltenos y maltenos de crudo Boscán por ICP-OES

Metal	Crudo total		Asfaltenos (%)	Maltenos (%)
	Procedimiento 1 (%)	Procedimiento 2 (%)		
V	73,33±11,16	98,75±3,72	98,60±3,75	97,89±4,69
Ni	46,45±25,53	102,37±4,17	98,73±0,88	98,25±2,18

a cabo por dos procedimientos. Los resultados demuestran que las pérdidas con el procedimiento 1 son muy elevadas y se observa una gran dispersión, mientras que para el procedimiento 2 se aprecian valores con una mayor recuperación. Esta diferencia se atribuye a una distribución poco homogénea de la sal adicionada a la matriz del crudo (27), que a pesar de haber permanecido durante un periodo de tiempo prolongado en agitación y calentamiento para lograr una mayor fluidez de forma de lograr una buena homogeneización, sin embargo ésta no es eficiente, razón por la cual las recuperaciones son bajas y la dispersión de los resultados muy elevada. De esta forma se evidencia que la forma más recomendable de llevar a cabo el estudio de recuperación es adicionar directamente una cantidad conocida de la sal a cada alícuota de crudo.

En base a lo anterior, el estudio de recuperación de Ni y V en la fracción de asfaltenos y maltenos de crudo Boscán se llevó a cabo por la adición directa de la sal de los metales sobre las alícuotas de cada fracción. Los resultados se muestran en la tabla 3 y evidencian que el método aplicado resulta adecuado para el análisis de elementos a niveles trazas tanto en crudo total como en las fracciones de crudos pesados, debido a que los valores de recuperación se encuentran entre 98 y 102%. En este sentido, se puede decir que el método desarrollado en este trabajo, representan una alternativa confiable para la industria petrolera en cuanto a la certificación de los niveles de estos metales tanto en crudo total como en las fracciones

de los crudos pesados, a efectos de establecer los parámetros de calidad del crudo.

Un aspecto resaltante del método desarrollado, es que a lo largo de las etapas del protocolo de tratamiento de las muestras, se va destruyendo o eliminando progresivamente la materia orgánica del crudo o las fracciones a través del proceso de combustión y calcinación, logrando la completa destrucción de la matriz remanente en las cenizas obtenidas por medio de una digestión cerrada en medio ácido. Esto permite obtener los analitos en solución acuosa completamente incolora, lo cual se emplea como criterio de eliminación total de la materia orgánica (29). Esto hace que el método sea muy atractivo para el análisis de elementos a niveles traza en matrices complejas por técnicas altamente sensibles a la materia orgánica, como lo son la ICP-OES y ICP-MS; evitando así el empleo de sistemas de introducción de muestra más sofisticados y costosos, o la introducción directa de muestra que implica la utilización de un flujo auxiliar de oxígeno junto con el gas plasmógeno, para minimizar o evitar la formación de depósitos de carbón en la antorcha y el cono del instrumento.

Otra ventaja del método es que al obtener las cenizas del crudo o de las fracciones, los volúmenes de HNO<sub>3</sub> que se requieren para disolver el residuo y lograr la completa eliminación de la materia orgánica, son bajos, a diferencia de las cantidades de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> que se emplean en el método ASTM D5708 (30) con el fin de descomponer la ma-

teria orgánica y disolver las cenizas en la determinación de V, Ni y Fe en crudo y sus fracciones por ICP-OES. Esto favorece el análisis desde el punto de vista instrumental, ya que elevadas concentraciones de ácido pueden causar la desestabilización y extinción del plasma. Además desde el punto de vista económico y ecológico, no es necesario el uso de solventes orgánicos o la preparación de emulsiones, por la mineralización con ácido diluido con la que se generan pequeñas cantidades de desechos acuosos, los cuales pueden ser fácilmente neutralizados. En este sentido, se puede decir que el método aquí propuesto sigue la tendencia actual de la química verde, logrando la disminución de las cantidades de sustancias químicas empleadas así como de desechos generados (31, 32).

### Conclusiones

El método desarrollado aplicando el procedimiento 2 de enriquecimiento de las muestras resulta adecuado para conocer de forma certera la concentración de V y Ni tanto en crudo total como en la fracción de asfaltenos y la de maltenos del crudo Boscan, ya que el estudio de recuperación demostró que durante el proceso de tratamiento de las muestras las pérdidas de los analitos son menores al 2%, garantizando así la certeza de los valores reportados. En base a esto se puede decir que el método puede ser empleado en la industria petrolera para la certificación de los niveles de elementos traza en crudo total y en las fracciones de los crudos.

El método presenta la ventaja de lograr una completa destrucción de la materia orgánica empleando volúmenes bajos de ácido, por lo que representa una excelente alternativa para el análisis de elementos a niveles traza en matrices complejas por técnicas sofisticadas y sensibles a la materia orgánica y a la concentración de ácidos, como lo son la ICP-OES y la ICP-MS. Además, se generan desechos en cantidades pequeñas,

la cuales son ligeramente ácidos que pueden fácilmente ser neutralizados.

### Agradecimientos

Al Fondo Nacional para la Ciencia y Tecnología. Proyecto LUZ-FONACIT N° 2005000428.

### Referencias bibliográficas

1. ALI M Y ABBAS S. *Fuel Proces Technol* 87: 573-584. 2006.
2. MORENO T., QUEROL XAVIER, ALASTUEY A., DE LA ROSA J., SÁNCHEZ A., MINGUILLÓN M., PANDOLFI M., GONZÁLEZ Y., MONFORT E. GIBBONS W. *Sci Total Environ* 408: 4569-4579. 2010.
3. ESCOBAR M., DA SILVA A., AZUAJE V., ESTEVES I. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 30: 391-400. 2007.
4. KOZHEVNIKOV I, NUZHIDIN A., MARTYANOV O. *The J of Supercrit Fluids* 55: 217-222. 2010.
5. DE SOUZA R., SARRACENO A., DUYCK C., DA SILVEIRA C., AUCÉLIO R. *Microchem J* 87 (2): 99-103. 2007.
6. MARTÍNEZ R., MOSQUEIRA M., ZAPATA B., MAR E., BERNAL C., CLAVEL J., ABURTO J. *J Petroleum Sci and Eng* 75: 274-282. 2011.
7. TREJO F., RANA M Y ANCHEYTA J. *Catalysis Today* 150: 272-278. 2010.
8. EL-KHAYATT A. *App Radiation and Isotopes* 68: 2438-2442. 2010.
9. SIDDIQUI M. *J Anal and App Pyrol* 89: 278-285. 2010.
10. PEDRINI G., DE CAMPOS R., RIBEIRO E., COUTINHO J. *Spectrochim Acta B* 62: 962-969. 2007.
11. VALE M., SILVA M., DAMINI I., SANCHES P., WELZ B. *Talanta* 74: 1385-1391. 2008.
12. LEPRI F., WELZ B., BORGES D., SILVA A., GORETI M., HEITMANN U. *Anal Chim Acta* 558: 195-200. 2006.

13. ERTHAL R, BEZERRA M, SOARES A, PADUA E., CARVALHO M. **Fuel** 87: 1617-1622. 2008.
14. DE SOUZA R., MELIANDE A., DA SILVEIRA C., AUCÉLIO R. **Microchem J** 82: 137-141. 2006.
15. AKINLUA A., TORTO N Y AJAYI T. **Fuel** 87: 1469-1477. 2008.
16. PEREIRA J., MELLO P., MORAES D., DUARTE F., DRESSLER V., KNAPP G., FLORES E. **Spectrochim Acta B** 64: 554-558. 2009.
17. DUBOIS R. **Introducción a la refinación del petróleo. Su historia. La tecnología y su desarrollo. Los productos y sus mercados. Combustibles alternativos.** Su economía. Editorial Universitaria de Buenos Aires. Primera edición. Buenos Aires. Argentina. 10-12. 2006.
18. URBINA H., REYES A., FUSELLA E., GONZALEZ M., LEON V., NARANJO L. **Abstracts/J of Biotech** 131S: s74-s97. 2007.
19. GALARRAGA F., REATEGUI K., MARTINEZ A., MARTINEZ M., LLAMAS J., MÁRQUEZ G. 2008, **J Petrol Sci Eng** 61: 9-14.
20. GUIDROZ J., SNEDDON J. **Microchem J** 73, 363-366. 2002.
21. MÁRQUEZ N., YSAMBERTT F., DE LA CRUZ C. **Anal Chim Acta** 395: 343-349. 1999.
22. SNEDDON J., HARDAWAY C., BOBBADI K., BECK J. **Microchem J** 82: 8-16. 2006.
23. DUYCK C., MIEKELEY N., PORTO C., SZATMARI P. **Spectrochim Acta B** 57: 1979-1990. 2002.
24. AMORIM F., WELZ B., COSTA A., LEPRI F., GORETI M., FERREIRA S. **Talanta** 72: 349-359. 2007.
25. GRINDLAY G., GRAS L., LOOS-VOLLEBREGT. **Spectrochim Acta Part B** 63: 234-243. 2008.
26. Standard Test Methods for determination of asphaltenes (heptanes insolubles) in crude petroleum and petroleum products. D 6560-05.
27. THORBURN D., DANZER K., TOWNSHEND A. **Pure Appl Chem** 74(11): 2201-2205. 2002.
28. DEAN J. **Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy.** Editorial Wiley. England. 4-5. 2005.
29. ARAUJO P. **J Chromat B** 877: 2224-2234. 2009.
30. Standard Test Methods for determination of nickel, vanadium, and iron in crude oils and residual fuels by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometry. D 5708-05.
31. ARMENTA S., GARRIGUES M., DE LA GUARDIA M. **Trends in Anal Chem** 27 (6): 497-511. 2008.
32. WARNER J., CANNON A., DYE K. **Environ Impact Asses** 24: 775-799. 2004.