

## ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE AGREGACIÓN DE ASFALTENOS DE CRUDOS FURRIAL Y CERRO NEGRO MEDIANTE DISPERSIÓN DE LUZ

VALENTINA CABALLERO, JIMMY CASTILLO, MARÍA RANAUDO, HÉCTOR GUTIÉRREZ

Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. e-mail: hector.gutierrez@ciens.ucv.ve  
Los Chaguaramos, Caracas 1041

Recibido: noviembre 2012

Recibido en forma final revisado: junio 2013

### RESUMEN

En este trabajo se desarrolló un montaje experimental para medir el tamaño medio de los agregados de asfaltenos y su subfracción A2 disueltos en tolueno, así como estudiar la dinámica de agregación de los mismos. Basados en la dispersión dinámica de luz, se diseñó y construyó un equipo que permite medir el tamaño y número de partículas en soluciones oscuras. El sistema permite la detección de partículas del orden de unos pocos nanómetros y puede medir hasta centenas de micras. Se realizaron medidas de tamaño de partículas en función del tiempo, lo que permitió seguir la cinética de crecimiento de los agregados. Mediante la ecuación de balance de población se ajustaron las curvas experimentales de diámetro vs. tiempo y se logró identificar el tipo de mecanismo que gobierna el crecimiento de los agregados. Para los asfaltenos del crudo Furrial, la cinética está gobernada por una agregación limitada por difusión, produciendo agregados con una dimensión fractal  $d_f = 1,8$ . Mientras que para los asfaltenos del crudo Cerro Negro, la cinética está gobernada por una agregación limitada por reacción, con agregados más compactos de dimensión fractal  $d_f = 2,6$ .

*Palabras clave:* Asfaltenos, Cinética, Agregación, Dispersión de luz, Difusión, Reacción.

### STUDY OF AGGREGATION KINETICS OF ASPHALTEN FROM FURRIAL AND CERRO NEGRO CRUDE OILS BY LIGHT SCATTERING

#### ABSTRACT

An experimental setup based on dynamic light scattering was developed to measure the average size of the aggregates as well as the aggregation kinetics of asphaltene and A2 subfraction in toluene solutions. The system allows the measurement in real time of average particles size in dark solutions from nanometers to hundred of microns. The experimental kinetics curves (particle diameter vs. time) were modeled using the population balance equation to identify the type of mechanism that governs the growth of the aggregates. For Furrial asphaltene, it was found that the kinetics is governed by a diffusion limited aggregation, with a fractal dimension  $d_f = 1.8$ . The kinetics of Cerro Negro asphaltene is governed by a reaction limited aggregation with a fractal dimension  $d_f = 2.6$ .

*Keywords:* Asphaltene, Kinetics, Aggregation, Light scattering, Diffusion, Reaction.

#### INTRODUCCIÓN

El crudo es una mezcla compleja de múltiples componentes que exhiben diferentes comportamiento dependiendo de su naturaleza, bien sea molecular o coloidal o de su origen. En especial los asfaltenos son la fracción del crudo con propiedades especiales. Esta fracción es definida de manera operacional como una fracción de solubilidad, en la mayoría de los casos se define como la fracción insoluble en n-heptano mientras que en condiciones especiales como la fracción insoluble en n-pentano. Dependiendo de la forma de la separación, los asfaltenos exhiben propiedades diferentes y su comportamiento de solubilidad puede variar

de muy marcada manera (Acevedo *et al.* 1985; Speight, 1980; Gutiérrez *et al.* 2000).

En las últimas décadas se ha hecho un esfuerzo enorme en encontrar una estructura promedio para esta fracción del crudo llamada asfaltenos. Técnicas como Cromatografía líquida con Permeación de Gel (GPC), Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (GCMS), Desorción/Ionización de una Matriz mediante Láser (MALDI) y otras, han sido empleadas para comprender la naturaleza molecular de esta fracción y cómo las moléculas que la componen interactúan para formar agregados y coloides.

Experimentos recientes han llevado la investigación en asfaltenos hacia el fraccionamiento de los mismos. Por esta vía se pretende llegar a una fracción primaria responsable de su comportamiento coloidal. En ese sentido se ha planteado la división de los asfaltenos en 2 subfracciones: A1 (insoluble en tolueno) y A2 (soluble en tolueno). Con el estudio de los procesos de agregación coloidal de dichas fracciones, se ha logrado avanzar en la comprensión de las propiedades de la fracción total (Acevedo *et al.* 2007).

En este trabajo se presenta un estudio de la cinética de agregación de asfaltenos y su subfracción A2 en mezclas tolueno heptano, esto se enfoca directamente en tratar de diferenciar la dinámica de interacción molecular que conduce a la formación de agregados coloidales y floculación de cada una de las subfracciones de asfaltenos.

## TEORÍA

### AGREGACIÓN DE ASFALTENOS EN SOLVENTES ORGÁNICOS

Las moléculas de la fracción de asfaltenos se encuentran en el crudo dispersas en forma de coloides estabilizados por efectos estéricos dependiendo de sus tamaños, sus características polares y de la polaridad del solvente en el cual se encuentren estos, pueden formar agregados (Acevedo *et al.* 1985; Speight, 1980; Gutiérrez *et al.* 2000; Acevedo *et al.* 2007; Eslava, 2000; Alayon, 2004; Priyanto *et al.* 2001). Soluciones de asfalto en mezclas de tolueno y n-heptano, son apropiadas para investigar la estabilidad y precipitación de asfaltenos y puede ser usado como un sistema modelo para estudiar el fenómeno de agregación en muestras de crudo. A un cierto valor de la relación n-heptano/tolueno, las soluciones se hacen inestables y las partículas de asfaltenos comienzan a agregarse. Sin embargo, la cinética de agregación de partículas coloidales, ha sido objeto de una gran cantidad de estudios experimentales durante la última década. El mecanismo de agregación, el proceso de formación de fractales de agregados, aun no son completamente comprendidos, especialmente para sistemas coloidales complejos como lo son las soluciones de asfalto. La complejidad de estos sistemas, sus características físicas y en especial las ópticas hacen que seguir de manera experimental el proceso de agregación sea todo un reto. Es evidente que se requiere un nuevo enfoque científico así como una teoría básica para clarificar las propiedades coloidales de los asfaltenos y los mecanismos de su agregación, su floculación y su precipitación.

### MODELOS DE LOS PROCESOS DE AGREGACIÓN

Los agregados fractales se caracterizan por una densidad que decrece con el aumento del número de partículas en el cúmulo. En la literatura se han reportado dos regímenes límite de agregación: en la agregación limitada por difusión (DLA), cada colisión ente dos cúmulos resulta en la formación de un nuevo cúmulo. La estructura de estos agregados es más bien abierta y tanto en experimentos como en simulaciones por computadora se han encontrado valores para la dimensión fractal de  $d_f < 2$  (Sandkuler *et al.* 2005). En la agregación limitada por reacción (RLA), sólo una fracción pequeña de las colisiones lleva a la formación de un nuevo agregado. Esta menor probabilidad de adhesión resulta en agregados más densos, con dimensiones fractales  $d_f > 2$ , tal como también ha sido corroborado en experimentos y simulación por computadora (Sandkuler *et al.* 2005).

### ECUACIÓN DE BALANCE DE POBLACIÓN PARA MODELAR LA CINÉTICA DE AGREGACIÓN

Una de las propiedades más importantes de los agregados de asfaltenos es su distribución de tamaño de agregados (DTA) y su evolución. El modelaje del fenómeno de agregación de asfaltenos a través de un enfoque de balance de población es una buena manera para predecir la distribución de tamaños de agregados (Rahimi & Solaimany, 2010). La estructura de estos agregados ha sido caracterizada en el marco de la geometría fractal usando las siguientes relaciones. El tamaño adimensional  $k$  de un agregado se supone que escala con el radio de giro el mismo,  $R_{(g,i)}$ , de acuerdo a la siguiente ley:

$$k = 1,117 \left( \frac{R_{g,k}}{R_p} \right)^{d_f} \quad (1)$$

donde:  $R_p$  es el radio de las partículas primarias y  $d_f$  es la dimensión fractal del agregado (Sandkuler *et al.* 2005).

Tanto los procesos de agregación como de fragmentación pueden ser modelados sobre la base de la ecuación de balance de población (PBE) (Taboada-Serrano *et al.* 2005). Este modelo se caracteriza por ser transitorio o no estacionario, ya que considera ambos procesos (agregación y fragmentación) y puede predecir la dinámica de evolución de la distribución de tamaño de agregados de los asfaltenos en las soluciones de crudo. Existe una forma simplificada de escribir la PBE, considerando un sistema con volumen constante y sin procesos de sobresaturación (Rahimi *et al.* 2010):

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = B_A - D_A \quad (2)$$

donde:  $N_k(t)$  es la densidad del número de partículas de tamaño  $k$  en el tiempo  $t$ , y se define como el número de partículas por unidad de tamaño por unidad de volumen de solución o suspensión, el conjunto de valores  $N_k$  desde  $k=k_{min}$  hasta  $k=k_{max}$  representan la distribución de tamaño de partícula al tiempo  $t$ .  $B_A$  proporciona el número de partículas de tamaño  $k$  que se crean por unidad de tiempo a partir de partículas más pequeñas, y  $D_A$  el número de partículas de tamaño  $k$  que desaparecen al agregarse con otras partículas. (Randolph & Larson 1988).

$$B_A(v) = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} N_i(t) N_j(t) \quad (3)$$

$$D_A(v) = \sum_i K_{ik} N_k(t) N_i(t) \quad (4)$$

La matriz  $K_{ij}$  es el kernel de agregación que describe las constantes de velocidad de agregación de las partículas de tamaños  $i$  y  $j$ , y dependen de características físicas y químicas del sistema.

En general, para sistemas en los que existen partículas dispersas cargadas, la eficiencia de la agregación, está determinada por las fuerzas de dispersión atractivas y las interacciones de repulsión electrostática entre las partículas primarias. Cuando se consideran agregados aleatorios constituidos por partículas primarias en DLA o RLA, la situación se torna más compleja, dado que la estructura interna de los agregados juega un papel importante.

## KERNEL DE AGREGACIÓN

El mecanismo que describe la cinética de agregación de los asfaltenos y el enfoque de que estos agregados poseen una estructura fractal, están considerados en el modelo. El kernel de agregación de este enfoque está basado en la idea de que todas las colisiones forman agregados más grandes. En la literatura se ha reportado que para sistemas estacionarios este kernel de agregación es capaz de ajustarse a la data experimental y los mecanismos de agregación DLA y RLA pueden ser expresados según la siguiente ecuación (Sandkuler *et al.* 2005):

$$K_{ij} = K_B W^{-1} B_{ij} P_{ij} \quad (5)$$

donde:

$$K_B = \frac{8k_B T}{3\eta} \quad y \quad W = \frac{K_B}{K_{11}} \quad (6)$$

$$B_{ij} = \frac{1}{4} (R_{hi}^{-1} + R_{hj}^{-1}) (R_{si} + R_{sj}) \quad (7)$$

$$P_{ij} = \frac{(ij)^\lambda}{1 + W^{-1}((ij)^\lambda - 1)} \quad (8)$$

$K_B$  toma en cuenta el movimiento Browniano de las partículas inducido por las colisiones existentes entre las moléculas de solvente,  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta y  $\eta$  la viscosidad del solvente. El factor de estabilidad  $W$  representa las interacciones entre las partículas primarias. En el caso de DLA,  $W$  describe las interacciones que ocurren sobre la colisión de los agregados y toma valores en el intervalo [0.5 - 2]. En RLA,  $W$  describe la relación entre la constante de la velocidad de agregación de DLA,  $K_B$ , y la velocidad reducida de agregación de las partículas primarias parcialmente desestabilizadas. La matriz  $B_{ij}$  denota la dependencia de la magnitud del coeficiente de difusión y las colisiones de los agregados fractales y se aplica para ambos mecanismos, DLA y RLA. La reactividad creciente que se observa experimentalmente en los agregados regidos por el mecanismo de agregación RLA, puede ser cuantitativamente descrito por la matriz  $P_{ij}$ , de modo que  $K_{ij}^{RLA} < K_{ij}^{DLA}$ , dado que se espera que el mecanismo de DLA, represente el límite superior de la constante de la velocidad de agregación. La expresión está basada en argumentos de probabilidad y toma en cuenta la transición desde la agregación RLA a la DLA que se observa en la práctica. El exponente  $\lambda$  describe la rapidez de la reactividad de los agregados (Sandkuler *et al.* 2005).

## DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ

La tarea clave en el estudio de la agregación es monitorear la cinética de la agregación de los asfaltenos mediante la medición en tiempo real del tamaño de los agregados. La dispersión dinámica de luz (DLS), también conocida como espectroscopia de correlación de fotones (PCS), es la técnica más prometedora para elaborar tal monitoreo (Tanakanet *et al.* 2004). Esta técnica mide directamente el coeficiente de difusión efectivo de un ensamble de partículas suspendidas en movimiento browniano en un medio viscoso. Si la cinética es lo suficientemente lenta, permite registrar el crecimiento de las partículas. Sin embargo, la aplicación de la dispersión luz dinámica a crudos y soluciones de asfaltenos es también un reto significativo ya que la opacidad de dichos sistemas hace difícil el paso de la luz a través de ellos.

La dispersión de luz se debe a fluctuaciones locales en la constante dieléctrica del medio. El hecho de que las partículas en suspensión usualmente tengan índices de refracción diferentes a aquel del solvente, hace que la luz sea dispersada principalmente por estas últimas. Las partículas

están en un constante movimiento llamado “movimiento Browniano”. Como resultado de esto, en un experimento de dispersión, varía tanto la relación de fase de la luz dispersada por diferentes partículas que se mueven al azar como el número de partículas en el volumen de dispersión. Ambos efectos producen una fluctuación de la intensidad de luz dispersada. Debido a que el movimiento Browniano o la difusión de partículas en suspensión es la causa de las fluctuaciones, se puede obtener información acerca del proceso de difusión a partir de un análisis de la intensidad y distribución de las fluctuaciones en términos de una función de correlación. La dependencia del tiempo con la intensidad de dispersión parece ruido blanco, Sin embargo, si se observa la intensidad a dos tiempos separado por un intervalo  $\tau$ , los valores de intensidad  $I(t)$  y  $I(t+\tau)$  tendrán valores distintos. Pero si  $\tau$  es pequeño comparado con el tiempo característico de las fluctuación,  $I(t)$  y  $I(t+\tau)$  serán muy parecidos, y estarán de alguna manera correlacionados. Mientras que con un incremento en la separación de los tiempos disminuirá la correlación (Rahamani *et al.* 2005).

Se puede demostrar que la función de autocorrelación de la intensidad dispersada por partículas está dada según la ecuación (Berne *et al.* 1976):

$$I(\tau) = Ae^{-\tau/\tau_D} \quad (9)$$

Para un modelo de difusión simple de las fluctuaciones de luz dispersada, el tiempo de decaimiento,  $\tau_D$ , se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\tau_D = q^2 D \quad (10)$$

donde  $q$  es el vector de dispersión,  $q = (\frac{4\pi}{\lambda})n \sin(\frac{\theta}{2})$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la luz dispersada,  $n$  el índice de refracción del solvente y  $\theta$  el ángulo de dispersión.  $D$  es la constante de difusión de las partículas. De acuerdo con la relación de Einstein-Stokes:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (11)$$

Aquí  $\eta$  es la viscosidad del solvente,  $T$  su temperatura y  $R_h$  es el radio hidrodinámico de las partículas. Ajustando la data experimental de dispersión de luz con la expresión (9) es posible obtener el radio hidrodinámico y el número relativo de partículas presentes en el medio.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### REACTIVOS Y MUESTRAS

Tolueno proveniente de *Riedel-deHaen Alemania*, filtrado con miliporo de 0,25  $\mu\text{m}$ . *n*-heptano *Riedel-deHaen AG, Alemania*, filtrado con miliporo de 0,25  $\mu\text{m}$ . Se emplearon asfaltenos provenientes de 2 crudos con diferencia significativas en su estabilidad. El crudo Furrial, considerado inestable y el crudo Carabobo, considerado estable. Las fracciones A1 y A2 de ambos asfaltenos fueron obtenidas a partir de su precipitación con 40/1 en *n*-heptano/tolueno y reflujo por 24 horas. Adicionalmente se separó el asfalteno en 2 subfracciones con *p*-nitrofenol según lo reportado por Acevedo y colaboradores (Acevedo *et al.* 2010). Estas subfracciones están compuestas por una subfracción A1 totalmente insoluble en tolueno y una subfracción A2 soluble en tolueno.

### PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Tanto las soluciones de asfalteno como las de fracción A2 de ambos crudos, se prepararon de acuerdo al siguiente protocolo. Se pesa la cantidad requerida de muestra y se coloca en un balón del volumen adecuado para obtener soluciones de concentraciones de 1000 y 2000 ppm. Se añade aproximadamente 70% del volumen total de tolueno filtrado. Se agita la muestra con ultrasonido por 15 minutos. Posteriormente se llevan a agitación mecánica por 24 horas. Inmediatamente se enrasan las muestras al volumen final con el mismo tolueno previamente filtrado. Dado que se conoce que los asfaltenos tienen una fuerte tendencia a agregarse con el tiempo aún en soluciones diluidas, cada muestra fue medida hasta una semana después de haber sido preparada.

Se midió el diámetro hidrodinámico en función del tiempo mediante dispersión dinámica de luz con distintas condiciones de concentración y porcentaje de agente precipitante. Se utilizaron soluciones de asfaltenos y de la subfracción A2 en concentraciones 1000 y 2000 ppm en tolueno. A cada una de estas soluciones se le añadieron volúmenes de *n*-heptano correspondientes al 90 %, 75% y 50% del volumen máximo de floculación. Esto corresponde a soluciones con un aproximado de 65/35 % *n*-heptano/tolueno; 60/40 % *n*-heptano/tolueno; y 50/50 % *n*-heptano/tolueno respectivamente.

### MONTAJE EXPERIMENTAL

El equipo desarrollado para las medias de dispersión de luz consta de un láser de He-Ne de 635 nm, dos polarizadores

para atenuar el haz del láser, una lente para enfocar el haz sobre la muestra. El haz entra a la cámara que contiene la celda por medio de un orificio o rendija, la luz hace contacto con la solución y se dispersa, el fotomultiplicador está colocado a un ángulo variable respecto a la luz incidente que la convierte en corriente eléctrica. La corriente de salida es convertida en voltaje, para luego pasar por la interfaz de adquisición de datos y llega al computador.

### AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES PARA MODELAR LA CINÉTICA DE AGREGACIÓN

Las curvas de cinética de agregación se construyeron graficando el diámetro hidrodinámico de las partículas dispersas en solución en función del tiempo. Con estos datos es posible modelar el tipo de cinética que gobierna la agregación mediante el siguiente procedimiento. La solución de la ecuación de balance de población (ecuación 2) proporciona la distribución de tamaños de partículas a un tiempo dado,  $N_k(t)$ . Dicha distribución depende de  $R_p$ , el radio de las partículas primarias que forman el agregado, y de  $d_f$  la dimensión fractal del agregado de tamaño  $k$  (ecuación 1). Al resolver la ecuación a cada instante de tiempo en el que se midió experimentalmente, se obtiene una distribución de tamaños, a partir de la cual se calcula un radio hidrodinámico teórico. Con esta distribución, se realiza un ajuste de los parámetros ( $R_p$ ,  $d_f$ ), de modo de minimizar la diferencia (error cuadrático) entre el radio hidrodinámico teórico y el experimental. Este radio hidrodinámico teórico está descrito como el radio hidrodinámico efectivo:

$$R_{h,eff}(t) = \frac{\sum_k k^2 N_k(t) S_k(q)}{\sum_k k^2 N_k(t) S_k(q) R_{h,k}^{-1}} \quad (12)$$

Para el cálculo de este radio hidrodinámico efectivo es necesario introducir el factor de estructura  $S_k(q)$  de los agregados individuales, el cual describe cómo se ordenan las partículas primarias en el agregado de tamaño  $k$ . Una de las expresiones propuestas para el cálculo de éste parámetro es la de Fisher-Burford (Sandkuler *et al.* 2005):

$$S_k(q) = \left(1 + \frac{2}{3d_f} (qR_{g,k})^2\right)^{-\frac{d_f}{2}} \quad (13)$$

La resolución de la ecuación 2 se realizó numéricamente a través del método de Crank-Nicholson. El ajuste de los parámetros  $R_p$  y  $d_f$  se realizó mediante el método de Levenberg-Marquardt. Ambos algoritmos se implementaron con un software diseñado para tal fin mediante MATLAB.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1 y 2 se muestran las curvas de la cinética de la agregación de asfalteno y subfracción A2 del crudo Carabobo. La línea continua corresponde al ajuste de la curva mediante el procedimiento descrito anteriormente. Estas curvas ajustan a un modelo de agregación coloidal limitada por reacción (RLA), lo cual indica que sólo una fracción de choques entre las partículas conduce a la formación de una nueva partícula de mayor tamaño. Este resultado es consistente con la baja tendencia a formar agregados presente en este crudo.

Los agregados formados por este crudo, son de mayor densidad y crecen en tamaño más que en número por lo que tienden a precipitar con mayor facilidad una vez alcanzado el tamaño adecuado, causando menos inconvenientes en los procesos de transporte y refinación. La relación entre los tamaños del agregado primario del asfalteno Carabobo y su subfracción A2 es de aproximadamente 2:1 (Tabla 1). Este resultado corrobora datos similares presentados en trabajos recientes (Acevedo *et al.* 2010). En los cuales se demuestra claramente que la subfracción A2 es una fracción de menor tamaño que compone los asfaltenos.

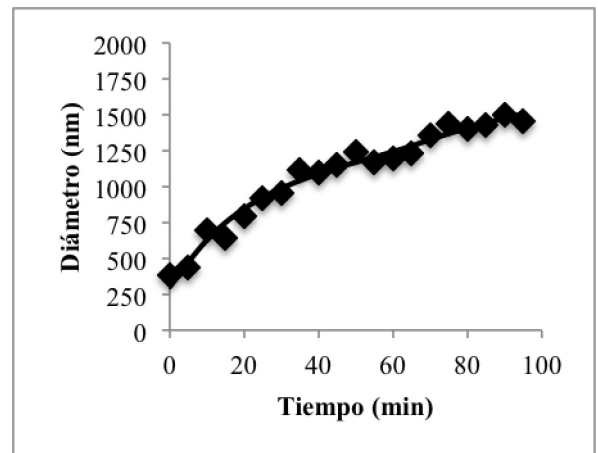


Figura 1. Cinética de agregación de asfalteno Carabobo

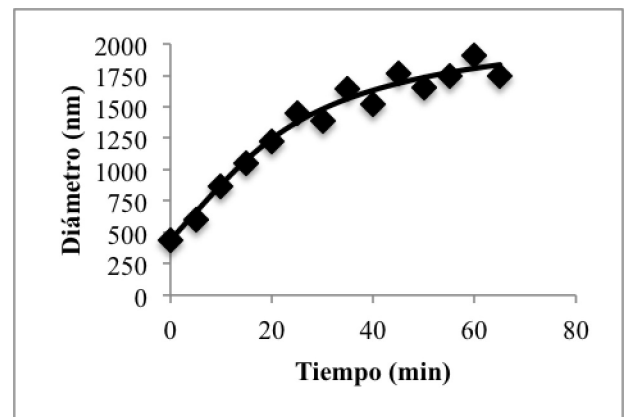


Figura 2. Cinética de agregación de la subfracción A2 de asfalteno Carabobo

En las Figuras 3 y 4 se presentan las curvas de la cinética de la agregación de asfalteno y fracción A2 del crudo Furrial. La línea continua corresponde al ajuste teórico de la curva. Para este crudo el mejor ajuste de la cinética de agregación resultó ser el modelo de agregación controlada por difusión (DLA) en el que cada choque entre las partículas genera una nueva partícula de mayor tamaño, lo cual es consistente con la baja estabilidad de este crudo y su tendencia a formar agregados. Un resultado importante es la relación entre el diámetro de las partículas primarias de asfalteno y el diámetro de las partículas primarias de su subfracción A2. Dicha relación resulta similar a la de los asfaltenos del crudo Carabobo y su respectiva fracción A2. La dimensión fractal de este sistema resultó ser menor que 2 (1,8) lo que explica el hecho experimental de que el agregado del asfalteno Furrial es de menor densidad y crece mayoritariamente en número más que en tamaño cuando se produce la agregación (Hung *et al.* 2005).

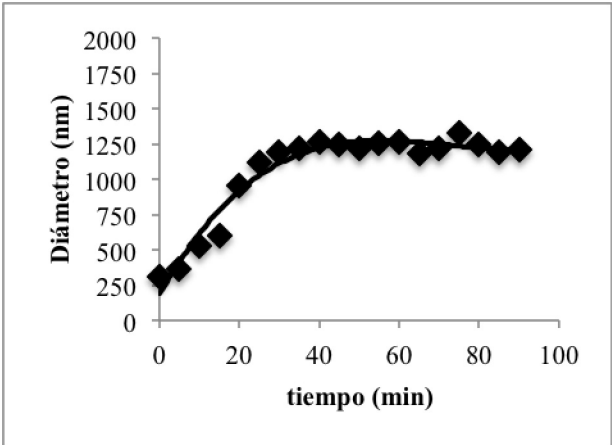


Figura 3. Cinética de agregación de asfalteno Furrial

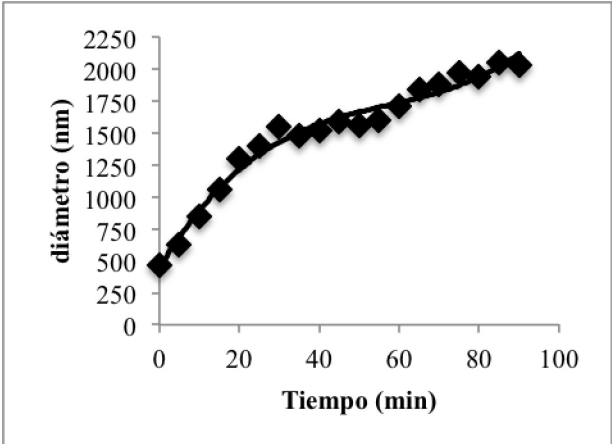


Figura 4. Cinética de agregación de la subfracción A2 de asfalteno Furrial

La Tabla 1 resume los resultados obtenidos de los ajustes de la curvas de cinética de agregación de los asfaltenos y su subfracción A2. Para los asfaltenos de Carabobo el ajuste proporcionó una dimensión fractal entre 2 y 3 y una cinética controlada por reacción. El radio de las partículas primarias para este asfalteno es de 5,2 nanómetros, lo cual concuerda perfectamente con el modelo de coloide primario propuesto por Mostowfi y colaboradores (Mostowfi *et al.* 2009). Para el caso de la subfracción A2 de asfaltenos Carabobo, su comportamiento es similar al de los asfaltenos, sin embargo el agregado crece a partir de partículas primarias más pequeñas. Esto resulta en agregados de mayor densidad. Estos resultados están en concordancia con los estudios recientes en el área de agregación de asfaltenos (Acevedo *et al.* 2010; Hung *et al.* 2005; Amundaraín *et al.* 2011).

Los asfaltenos Furrial, por su parte, mostraron una cinética controlada por difusión, con una dimensión fractal, que en este caso es menor a 2, lo cual indica agregados de tipo plano. Los radios de la partícula primaria son de 9,2 nm en el caso del asfalteno y 4,3 nm en el caso de la fracción A2. Estos valores indican claramente que el asfalteno es un coloide compuesto por la unión de 2 fracciones, A1 y A2 y cuando éstas se separan, A2 genera una nueva partícula con dimensiones menores a la de los asfaltenos y con un tamaño que se corresponde al de la partícula primaria de asfalteno. En el caso de Furrial los tamaños son mayores a los que se muestran en la literatura para muchos asfaltenos y esto se debe a la forma que adquieren.

Tabla 1. Resultados de los ajustes de las curvas de cinética de agregación de asfaltenos Carabobo y Furrial y sus correspondientes fracciones A2

Carabobo	Cinética	$d_f$	$R_p$ (nm)
Asfaltenos	RLA	2,6	5,2
A2	RLA	2,6	2,8
Furrial	Cinética	$d_f$	$R_p$ (nm)
Asfaltenos	DLA	1,8	9,2
A2	DLA	1,8	4,3

CONCLUSIONES

Las medidas de tamaño de agregado de asfaltenos mediante dispersión dinámica de luz, y el ajuste de la cinética de crecimiento con la ecuación de balance de población, dan como resultado que los asfaltenos provenientes del crudo Furrial y su subfracción A2 siguen una cinética dominada por la agregación limitada por difusión (DLA), formando agregados planos con estructura fractal de dimensión  $d_f=1,8$ . Por otra parte, los asfaltenos provenientes del crudo

Cerro Negro siguen una cinética de agregación limitada por reacción (RLA) y forma agregados fractales más compactos, con una dimensión fractal  $d_f=2,6$ .

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo y financiamiento de los proyectos del CDCH-UCV PG-03-7779.2009-1; PG-03.8205.2011-1 y FONACIT G-2005000430

## REFERENCIAS

- ALAYON, M. (2004). Asfaltenos Ocurrencia y floculación. Cuaderno Firp S39-PP, Universidad de los Andes, Merida.
- ACEVEDO, S., GUZMAN, K., OCANTO, O. (2010). Determination of the Number Average Molecular Mass of Asphaltenes (Mn) Using Their Soluble A2 Fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) Technique. *Energy & Fuels*, 24, 1809-1812.
- ACEVEDO, S., MENDEZ, B., ROJAS, A., LAYRISSE, I. (1985). Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. *Fuel*, 64 (12), 1741-1747.
- ACEVEDO, S., CASTRO, A., NEGRIN, J., FERNANDEZ, A., ESCOBAR, G., PISCITELLI, V. (2007). Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure. *Energy & Fuels*, 21, 2165-2175.
- AMUNDARAÍN, J., CHODALOWSKI, M., LONG, B., SHAW, J. (2011). Characterization of Physically and Chemically Separated Athabasca Asphaltenes Using Small-Angle X-ray Scattering. *Energy & Fuels*, 25 (11), 5100-5112.
- BERNE, B. J. & PECORA, R. (1976). *Dynamic Light Scattering*. New York: Wiley & Sons.
- ESLAVA, G. (2000). Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos. Tesis de Maestría no publicada, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de Mexico.
- GUTIÉRREZ, L. B., RANAUDO, M. A., MENDEZ, B., ACEVEDO, S. (2000). Fractionation of Asphaltene by Complex Formation with p-Nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids. *Energy & Fuels*, 15 (3), 624-628.
- HUNG, J., CASTILLO, J., REYES, A. (2005). Kinetics of Asphaltene Aggregation in Toluene-Heptane Mixtures Studied By Confocal Microscopy. *Energy & Fuels*, 19 (3), 898-904.
- MOSTOWFI, F., INDO, K., MULLINS, O. C., MCFARLANE, R. (2009). Asphaltene Nanoaggregates Studied by Centrifugation. *Energy & Fuels*, 23 (3), 1194-1200.
- PRIYANTO, S., MANSOORI, A., SUWONO, A. (2001). Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. *Chemical Engineering Science*, 56 (24), 6933-6939.
- RAHAMANI, N. H., DABROS, G., MASLIYAH, T. (2005). Fractal structure of asphaltene aggregates. *J. Coll. & Inter. Sci.*, 285 (2), 599-608.
- RAHIMI, H., & SOLAIMANY, N. (2010). Asphaltene Aggregates Fractal Restructuring Model, A Population Balance Approach. *Energy & Fuels*, 24 (2), 1088-1093.
- RANDOLPH, A. D., & LARSON, M. A. (1988). *Theory of Particulate Processes* (2nd ed. ed.). New York: Academic Press.
- SANDKULER, P., LATTUADA, M., WU, H., SEFCIK, J., MORBIDELLI, M. (2005). Further insights into the universality of colloidal aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 113 (2-3), 65-83.
- TABOADA-SERRANO, P., CHIN, C., YIACOUMI, S., TSOURIS, C. (2005). Modeling aggregation of colloidal particles. *Curr. Op. in Coll. & Inter. Sci.*, 10 (3-4), 123-132.
- TANAKA, R., SATO, E., HUNT, J., WINANS, R., STO, S., TAKANOHASHI, T. (2004). Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering. *Energy & Fuels*, 18 (4), 1118-1125.
- SPEIGHT, J. (1980). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. New York: Marcel Dekker.