

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



**"ESTUDIOS DE AGREGACIÓN Y ADSORCIÓN DE SUB-FRACCIONES
A1 Y A2 DE ASFALTENO"**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. Manuel Bernadas
para optar al título de Licenciado en
Química

Tutores: Dr. Vincent Piscitelli
Dra. María A. Ranaudo

Caracas, Mayo, 2015

Yo Profesor Vincent Piscitelli, investigador del Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora María A. Ranaudo, investigadora del Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**"ESTUDIOS DE AGREGACIÓN Y ADSORCIÓN DE SUB-FRACCIONES
A1 Y A2 DE ASFALTENO"**

Que presenta el Br. Manuel Bernadas, para aspirar al título de Licenciado en Química, se está realizando en el Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2014 y 2015, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2015.

Dr. VincentPiscitelli

Dra. María A. Ranaudo

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "**ESTUDIOS DE AGREGACIÓN Y ADSORCIÓN DE SUB-FRACCIONES A1 Y A2 DE ASFALTENOS**". Presentado por el Br. Manuel Bernadas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Vincent Piscitelli
(Tutor)

Dra. María A. Ranaudo
(Tutor)

Dr. Jimmy Castillo
(Jurado)

Dr. Alberto Fernández
(Jurado)

RESUMEN

Las interacciones que definen la base del estudio de los fenómenos de agregación, floculación y precipitación de asfaltenos, son del mismo tipo de interacciones que promueven la adsorción. En este sentido, es importante el estudio del fenómeno de adsorción de los asfaltenos y sus sub-fracciones A1 y A2 como vía indirecta para evaluar el tamaño de los agregados y su dependencia con la concentración, así como tipo y forma de adsorción sobre superficies.

Los asfaltenos utilizados se obtuvieron a partir de muestras de crudos Furrial y Hamaca por adición de n-heptano en una relación de volúmenes de 1:40 (crudo:heptano) que luego se purificaron con n-heptano en un sistema de extracción tipo Soxhlet hasta remover la mayoría de las resinas coprecipitadas. Las sub-fracciones A1 y A2 se obtuvieron a partir del fraccionamiento de los asfaltenos por acomplejamiento con *p*-nitrofenol.

Los adsorción de las muestras se llevó a cabo sobre placas de vidrio de portaobjeto estándar que se lavaron en potasa alcohólica para eliminar residuos de grasa, polvo o cualquier otra partícula.

Los asfaltenos y sub-fracciones A1 y A2 se disolvieron en cloroformo para obtener soluciones con un intervalo de concentración comprendido de 5 - 1000 mg.L⁻¹. Las placas de vidrio se colocaron en contacto con las soluciones de muestras por un período de 96 horas. El análisis se realizó por triplicado para estimar la reproducibilidad de la adsorción en la placa de vidrio.

Se empleó un interferómetro de luz blanca, modelo New View 600 ZYGO MetroPro, para medir el espesor de capa de asfaltenos adsorbida sobre la superficie, como la diferencia de altura entre la superficie de muestra adsorbida y la superficie de la placa. El espesor de capa es una medida indirecta de la cantidad material adsorbido.

Los resultados obtenidos son representados en formas de isothermas de adsorción como espesor de capa de muestra adsorbida en función de la concentración de la solución. Para el intervalo de concentración estudiado, la adsorción de la muestra sobre una placa de vidrio es reproducible con un error comprendido de 4 a 8 %.

Las muestras de estudio son muy solubles en cloroformo y al trabajar con soluciones de muy baja concentración, se midió el tamaño del primer agregado adsorbido, siendo 5 nm para las muestras de asfaltenos y sub-fracciones A2 de ambos crudos, y 6 - 7 nm para las sub-fracciones A1, lo cual se atribuye a una diferencia en el grado de agregación en solución, y por lo tanto en cómo se organizan los nanoagregados para formar la estructura que posteriormente se adsorberá en la superficie.

Los interferogramas obtenidos para cada muestra revelan que, a bajas concentraciones, no existen diferencias significativas en la morfología de la superficie de muestra adsorbida cuando provienen de un mismo crudo. Sin embargo, al comparar las imágenes topográficas de Hamaca y Furrial, se sugiere que la superficie resultante de este último, por la adsorción de asfaltenos y sus sub-fracciones, está compuesta por agregados más pequeños que la de asfaltenos Hamaca, lo cual podría estar asociado a las diferencias de estabilidad en los crudos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.- Asfaltenos.....	4
2.2.- Naturaleza coloidal de los asfaltenos	9
2.3.- Modelos de agregación de asfaltenos	11
2.4.- Fenómeno de adsorción de asfaltenos.....	17
3.- OBJETIVOS	25
3.1.- Objetivo general	25
3.2.- Objetivos específicos.....	25
4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
4.1.- Materiales	26
4.2.- Obtención de asfaltenos.....	27
4.2.1.- Precipitación de asfaltenos	27
4.2.3.- Extracción de resinas coprecipitadas	27
4.3 Fraccionamiento de asfaltenos.....	29
4.3.1.- Precipitación de sub-fracción de asfaltenos A1 y A2 provenientes de asfaltenos de crudo Hamaca y Furrial	29
4.3.2.- Extracción de <i>p</i> -nitrofenol de las sub-fracciones A1 y A2 provenientes de asfaltenos de crudo Hamaca y Furrial	29
4.4.- Isotermas de adsorción de asfaltenos	32
4.5.- Equipos	33

4.5.1.- Microscopio interferométrico de luz blanca	33
4.5.4.- Espectrómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	34
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
5.1.- Obtención de las muestras de asfaltenos provenientes de los crudos Hamaca y Furrial	35
5.2.- Fraccionamiento de los asfaltenos por medio de la formación del complejo con PNF	36
5.3.- Caracterización de los asfaltenos y sub-fracciones por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	38
5.4.- Adsorción de los asfaltenos, sub-fracciones A1 y A2 provenientes de los crudos Hamaca y Furrial	43
5.5.- Medidas del espesor de capa adsorbida de asfaltenos por interferometría de luz blanca	43
5.6.- Isotermas de adsorción	45
5.6.1.- Isoterma de adsorción de los asfaltenos sobre placas de vidrio	46
5.6.2.- Isotermas de adsorción de las sub-fracciones A1 sobre placas de vidrio ...	49
5.6.3.- Isotermas de adsorción de las sub-fracciones A2 sobre placas de vidrio ...	51
5.7.- Interferogramas de la superficie de muestras adsorbidas sobre una placa de vidrio	53
6.- CONCLUSIONES.....	56
7.- RECOMENDACIONES.....	58
8.- BIBLIOGRAFÍA.....	59
9.- ANEXO	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo estructural promedio para asfaltenos estudiados por León y colaboradores. ^[5]	5
Figura 2. Estructuras hipotéticas de asfaltenos Athabasca propuestas por Strauz. O. ^[6]	6
Figura 3. Estructura propuesta para asfaltenos de crudo Furrial. ^[7]	7
Figura 4. Estructura flexible tipo rosario para un asfalteno modelo usado para simular compuestos en la fracción soluble A2.....	8
Figura 5. Dos confórmeros plegados a partir del modelo de estructura flexible tipo rosario para la sub-fracción de asfaltenos A2.	8
Figura 6. Estructura rígida condensada para un asfalteno modelo que se espera encontrar en la fracción A1.	8
Figura 7. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos. A) Radicales libres, B) Estructuras aromáticas (R5-R7), C) Moléculas de asfaltenos, D) Resinas, E) Aromáticos, G) Saturados.....	10
Figura 8. Modelo modificado de agregación de Yen (o el modelo Yen-Mullins). ^[15]	11
Figura 9. Modelo termodinámico continuo de agregación y precipitación de asfaltenos.	12
Figura 10. Modelo de complejo supramolecular de asfaltenos en crudo.	13
Figura 11. Representación esquemática de agregados de asfaltenos. a) Cilindro, b) esfera y c) disco.....	14
Figura 12. Tiempo de detección en función de la concentración de heptano para soluciones de asfalteno en tolueno con intervalo de concentración 0,1 - 1 % en peso. 15	
Figura 13. Tiempo de detección en función de la concentración de heptano para soluciones de asfalteno en tolueno con intervalo de concentración 1 - 8 % en peso. ..	16
Figura 14. Isotermas de adsorción de asfaltenos Furrial para la interfaz tolueno - silica medidas en diferentes tiempos a temperatura ambiente.	19

Figura 15. Modelo para la disposición de las moléculas de la muestra (asfaltenos o resinas) en la interfaz de tolueno - sílica.....	20
Figura 16. Esquema de adsorción de asfaltenos propuesto por Castillo y col. ^[21]	21
Figura 17. Isoterma de adsorción para sub-fracción de asfaltenos A1. A) Carabobo B) Furrial.....	22
Figura 18. Isoterma de adsorción para sub-fracción de asfaltenos A2. A) Carabobo B) Furrial.....	23
Figura 19. Imágenes topográficas para películas adsorbidas de sub-fracciones A1 de ambos crudos. A) Furrial B) Carabobo.	24
Figura 20. Esquema de separación para la obtención de asfaltenos a partir de crudo Furrial y Hamaca.....	28
Figura 21. Esquema de separación para la obtención de las sub-fracciones de asfaltenos a partir de crudo Furrial y Hamaca.	30
Figura 22. Esquema para la extracción de PNF de las fracciones A1 y A2.	31
Figura 23. Esquema para la preparación de placas de vidrio con asfaltenos adsorbidos.	32
Figura 24. Espectro de infrarrojo para fracción de asfaltenos Furrial.....	39
Figura 25. Espectro de infrarrojo para la sub-fracción A1 de asfaltenos Furrial.....	40
Figura 26. Espectro de infrarrojo para la sub-fracción A2 de asfaltenos Furrial.....	40
Figura 27. Espectro de infrarrojo para fracción de asfaltenos Hamaca.....	41
Figura 28. Espectro de infrarrojo para la sub-fracción A1 de asfaltenos Hamaca.....	42
Figura 29. Espectro de infrarrojo para la sub-fracción A2 de asfaltenos Hamaca.....	42
Figura 30. Procedimiento empleado para la toma de medidas de los espesores de capa adsorbidos en una superficie de vidrio.	44
Figura 31. Deformaciones de la superficie medida por limitaciones instrumentales. A) Montaña B) Valle C) Patrón de franjas	45

Figura 32. Isotherma de adsorción de asfaltenos Furrial sobre placas de vidrio.....	47
Figura 33. Isotherma de adsorción de asfaltenos Hamaca sobre placas de vidrio.	48
Figura 34. Isotherma de adsorción de sub-fracción A1 de asfaltenos Furrial sobre placas de vidrio.	49
Figura 35. Isotherma de adsorción de sub-fracción A1 de asfaltenos Hamaca sobre placas de vidrio.....	50
Figura 36. Isotherma de adsorción de sub-fracción A2 de asfaltenos Furrial sobre placas de vidrio.	52
Figura 37. Isotherma de adsorción de sub-fracción A2 de asfaltenos Hamaca sobre placas de vidrio.....	53
Figura 38. Interferograma obtenido para las superficies de asfaltenos Hamaca. Concentración de la muestra en solución: A) 1000 mg.L ⁻¹ B) 400 mg.L ⁻¹	54
Figura 39. Interferograma obtenido para las superficies de sub-fracciones de asfaltenos Hamaca (400 mg.L ⁻¹). A) Sub-fracción A1 B) Sub-fracción A2.	54
Figura 40. Interferograma obtenido para las muestras provenientes del crudo Furrial (800 mg.L ⁻¹). A) Asfaltenos B) Sub-fracción A1 C) Sub-fracción A2.	55

1.- INTRODUCCIÓN

El crudo es una mezcla muy compleja de hidrocarburos cuya composición y propiedades fisicoquímicas varían en un continuo que abarca desde estructuras parafínicas sencillas a macromoléculas complejas constituidas por átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno y metales. Debido a este hecho, los métodos desarrollados para la caracterización del crudo simplifican la mezcla separándola en fracciones con propiedades fisicoquímicas homogéneas.

Los asfaltenos son considerados la fracción más polar y aromática presentes en el crudo, y es el mayor contribuyente a los numerosos problemas que afectan a la industria petrolera. Las complicaciones relacionadas con la estabilidad de los asfaltenos en la matriz del crudo afecta toda la cadena de producción, comenzando en el pozo donde se depositan los asfaltenos reduciendo su recuperación debido a los cambios de mojabilidad en las paredes del yacimiento. Los asfaltenos pueden causar obstrucciones dentro de los pozos y tuberías, promover la formación de emulsiones (aceite/agua y agua/aceite), adsorción y sedimentación en los equipos de refinación, sedimentación durante el almacenamiento del crudo y promover la formación de coke.

La formación de depósitos de asfaltenos y sus numerosas consecuencias son sólo parte de los problemas que éstos causan en la industria petrolera, ya que existen limitaciones e inconvenientes relacionados a los métodos aplicados para la remoción o prevención de formación de depósitos durante la producción, transporte y operaciones de refinación.

Entre los métodos más comunes para mitigar el impacto de los asfaltenos en la refinación del crudo está la adición de diluentes a la materia prima. Sin embargo, para tratarla apropiadamente es necesario un amplio conocimiento de ésta debido a la particularidad de cada crudo. En algunos casos, si el crudo es muy pesado, hay que

añadir grandes cantidades de diluentes para que cumpla con las especificaciones de densidad y viscosidad para que pueda ser transportado. Aunque, puede resultar uno de los métodos más eficientes, se emplean solventes como benceno, tolueno, xileno y compuestos clorados, los cuales son perjudiciales para la salud y el medio ambiente. Alternativamente, se puede separar los asfaltenos de la materia prima a través de una desasfaltación con solvente, ultrafiltración, adsorción selectiva entre otras técnicas y, éstas generalmente son menos específicas respecto a las características del crudo a refinar.

En general, la mayoría de trabajos realizados con respecto a la adsorción de asfaltenos, emplean soluciones de crudo modelo de asfaltenos precipitados con n-pentano o n-heptano con una variedad adsorbentes como vidrio, minerales, sílica, alumina, metales, óxidos de metales, y polímeros. Se ha demostrado que los asfaltenos son las principales especies adsorbidas, empleando mezclas de asfaltenos con resinas, asfaltenos con maltenos, asfaltenos con crudo. La adsorción de éstos depende de su concentración y el solvente en el que están disueltos. Por lo general, para concentraciones mayores de 3000 mg.L^{-1} , se observa la formación de multicapas, aunque, también se observa éste fenómeno a una menor concentración, si el solvente es de polaridad relativamente bajo, el cual favorece la agregación de la muestra.

Las interacciones que definen la base del estudio de la adsorción asfaltano - superficie, son el mismo tipo de interacciones que causan la agregación de asfaltenos y asfaltenos-resinas. Sin embargo, no se ha logrado elucidar por completo las características estructurales de los asfaltenos, los mecanismos que rigen el fenómeno de su agregación y su relación con la estabilidad del crudo, debido a la elevada polidispersidad que presenta esta fracción del crudo.

En este sentido, es importante el estudio del fenómeno de adsorción de los asfaltenos y sus sub-fracciones A1 y A2, porque resulta una manera indirecta de

evaluar el tamaño de los agregados, su dependencia de la concentración, tipo y forma de adsorción, que en su conjunto permiten entender los mecanismos que intervienen en las interacciones asfalteno - asfalteno, su tendencia a agregarse y su relación con la adsorción, lo cual permitiría, entre otros métodos de remediación, remover de manera eficiente los asfaltenos del crudo mediante una adsorción selectiva. Esta es una estrategia práctica que puede mejorar parcialmente al crudo, produciendo una alimentación de proceso que es significativamente menos probable que precipite y más fácil de refinar, aumentando así el rendimiento del proceso.

2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1.- Asfaltenos

Los asfaltenos constituyen la fracción más polar del crudo y se define, de acuerdo a su solubilidad, como la fracción insoluble en n-alcános de bajo peso molecular tal como n-pentano o n-heptano, pero soluble en solventes aromáticos, como benceno, tolueno y tetrahidrofurano (THF)^[1].

Se ha encontrado que los asfaltenos están compuestos por anillos aromáticos policondensados, que les atribuye una forma semiaplanada y baja relación atómica H/C (0,7 - 1,3), cadenas alicíclicas y alifáticas laterales que varían en tamaño, pero generalmente cortas y, un alto contenido de heteroátomos polares que constituyen una gran variedad de grupos funcionales que continuamente son elucidados por métodos como espectrometría de masa por transformada de Fourier en resonancia ciclotrónica iónica (FT-ICR MS)^[2]. En general, los grupos funcionales principales de los heteroátomos son azufre (S): tiofeno, sulfídico, sulfóxido; Nitrógeno (N): pirrólico, piridina, quinolina; y oxígeno (O): hidroxilo, carbonilo, carboxilo^[3], aparte de algunos metales como níquel y vanadio. Estas características permiten proponer asociaciones intermoleculares asfalteno-asfalteno con carácter π - π , fuerzas de van der Waals y formación de puentes de hidrógeno.

Debido a la complejidad estructural de los asfaltenos, se han realizado numerosos estudios de composición y caracterización molecular que han elucidado parámetros estructurales simples, los cuales se han empleado para proponer moléculas promedio de asfaltenos que permitan explicar ciertos fenómenos que se observan experimentalmente. La estructura promedio puede representarse de manera simple como anillos aromáticos polinucleares condensados conectados entre sí por cadenas alquílicas^[4].

Históricamente, ha habido cierto debate con respecto a la estructura de los asfaltenos, si parecen más a una "isla" que contiene un núcleo poliaromático con grupos alquilo, o si éstos están constituidos por varias secciones aromáticas unidas por grupos alquilo, conocido como el modelo de "archipiélago".

En el año 2000, León y colaboradores ^[5], investigaron la relación entre los parámetros estructurales de los asfaltenos y la inestabilidad del crudo. A partir del estudio de la composición y caracterización estructural de resinas y asfaltenos, obtenidos a partir de dos crudos estables y un par de crudos inestables, propusieron en función de fórmulas moleculares promedio, un modelo estructural de "isla" para los asfaltenos de cada crudo (ver Figura 1).

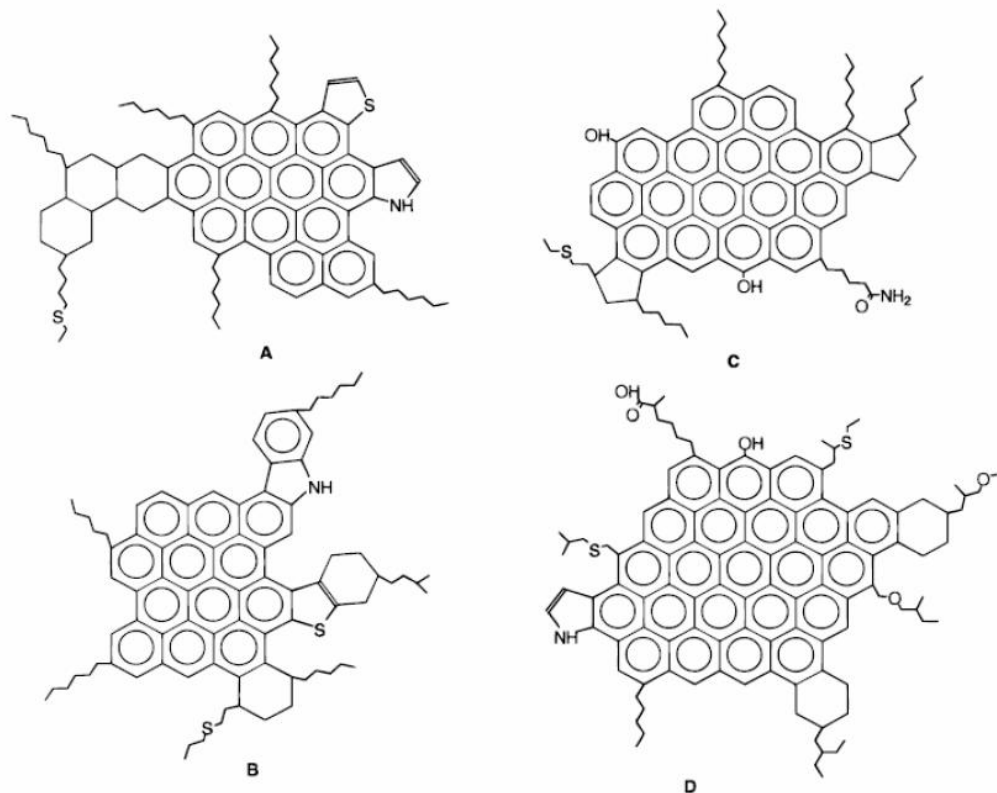


Figura 1. Modelo estructural promedio para asfaltenos estudiados por León y colaboradores.^[5]

El modelo "archipiélago" lo postuló Strausz O. y colaboradores en el año 1992 [6], y desde entonces el modelo ha evolucionado. Los asfaltenos sujetos a estudio corresponden a aquellos separados del crudo Athabasca. La Figura 2 es una colección de varias de las estructuras propuestas por este grupo de investigadores.

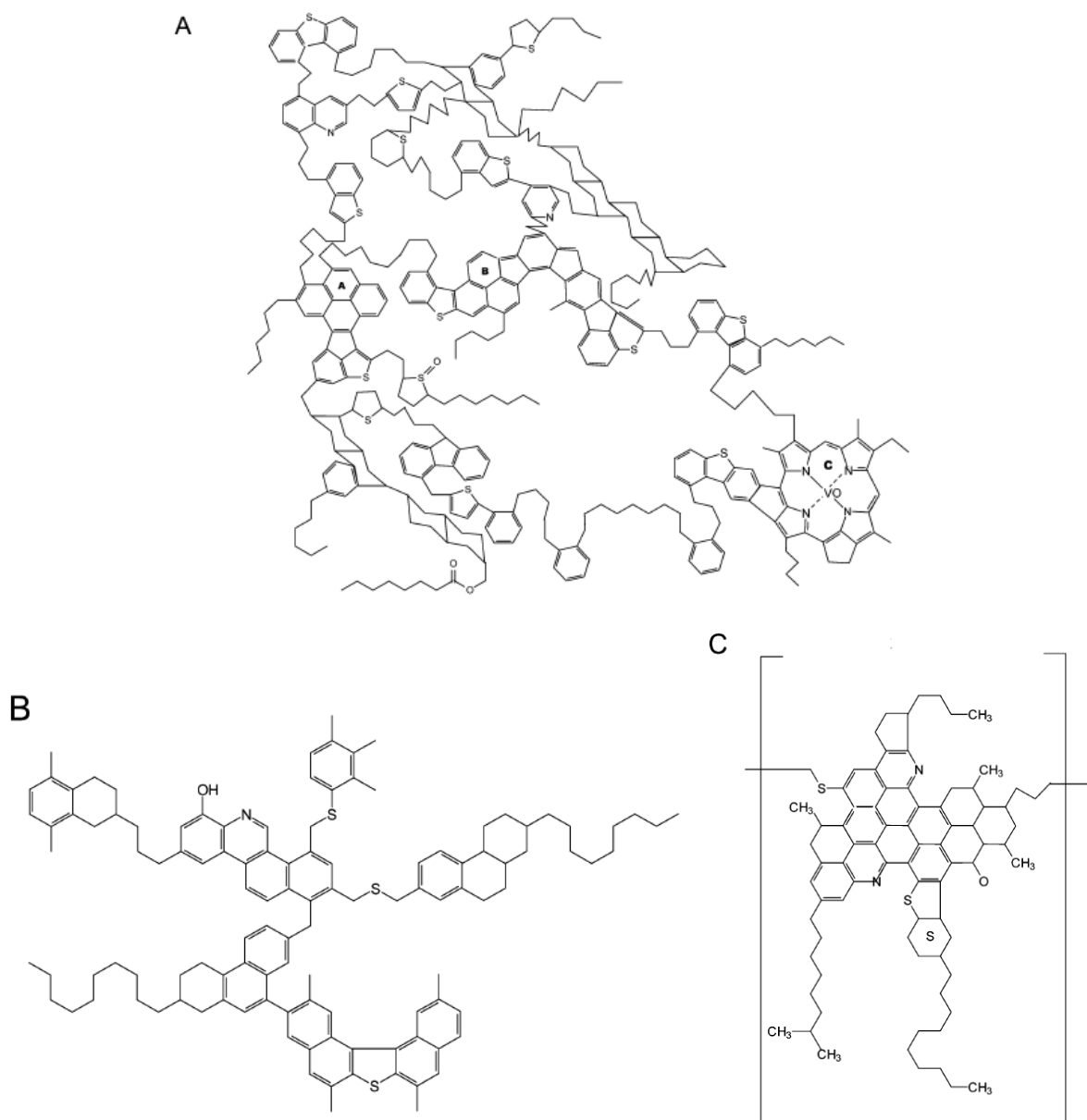


Figura 2. Estructuras hipotéticas de asfaltenos Athabasca propuestas por Strausz O. [6]

En 1999, Acevedo y colaboradores ^[7], proponen una estructura promedio de tipo "archipiélago" para los asfaltenos del crudo Furrial, con un peso molecular de 1500 Da (ver Figura 3). En éste trabajo las evidencias experimentales indicaron que la condensación aromática no supera los cinco anillos por grupo condensado, y átomos de azufre se encuentran mayoritariamente en posiciones aromáticas.

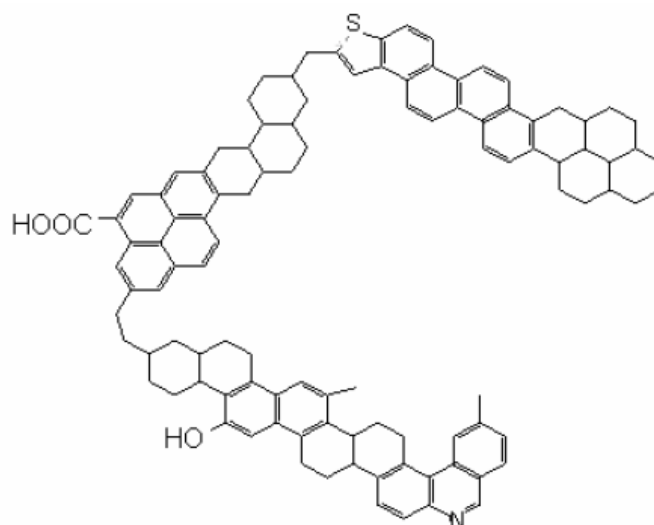


Figura 3. Estructura propuesta para asfaltenos de crudo Furrial.^[7]

Diferentes investigadores plantean simplificar la mezcla compleja que representan los asfaltenos, en función de la diferencia de solubilidad en tolueno de los compuestos que resultan del fraccionamiento con *p*-nitrofenol. Acevedo y colaboradores, en el 2001 ^[8], sugieren que la gran diferencia de solubilidad en tolueno entre las sub-fracciones de asfalto A1 y A2, no se debe a diferencias en el peso molecular, aromaticidad, o contenido de heteroátomos. Los investigadores plantean que, ésta diferencia podría adjudicarse al hecho de cómo las unidades policíclicas aromáticas están conectadas entre sí ^[9]. La Figura 4 muestra la estructura de tipo rosario para la fracción soluble en tolueno (A2), que podría obtenerse cuando las unidades policíclicas están interconectadas a través de la cadena alquílica. Estas estructuras son muy flexibles y pueden dar lugar a un gran número de confórmeros plegados, dos de ellos se muestran en la Figura 5. Por otra parte, la estructura

propuesta para fracción insoluble en tolueno (A1) (ver Figura 6), no puede plegarse como su contraparte.

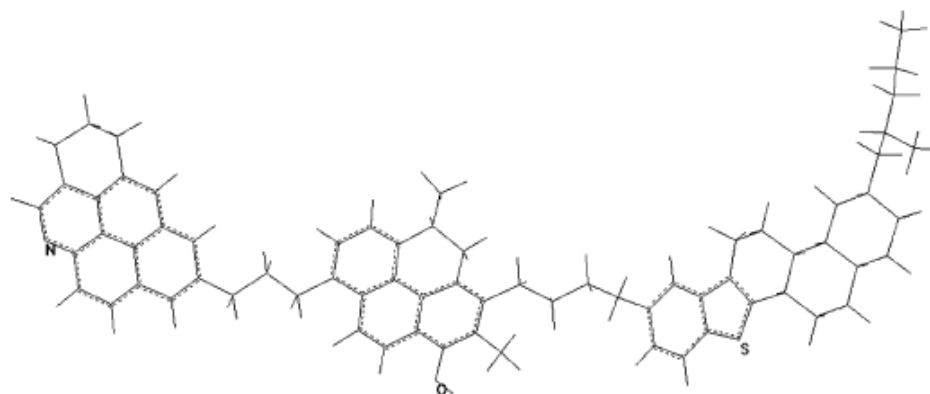


Figura 4. Estructura flexible tipo rosario para un asfalteno modelo usado para simular compuestos en la fracción soluble A2.

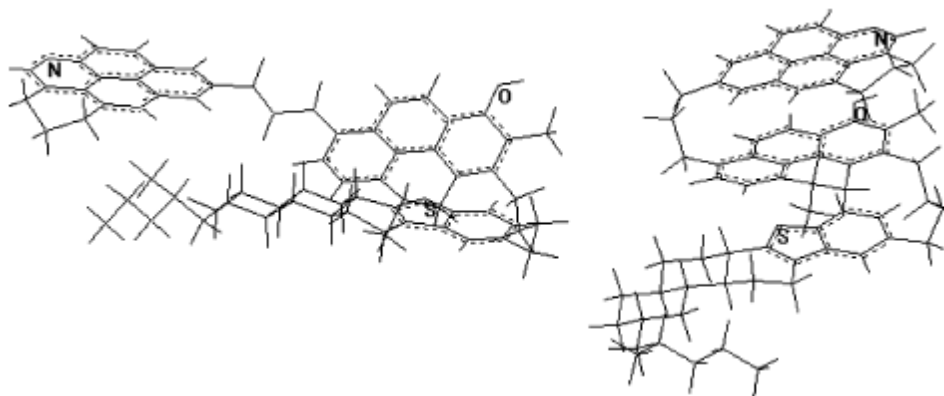


Figura 5. Dos conformeros plegados a partir del modelo de estructura flexible tipo rosario para la sub-fracción de asfaltenos A2.

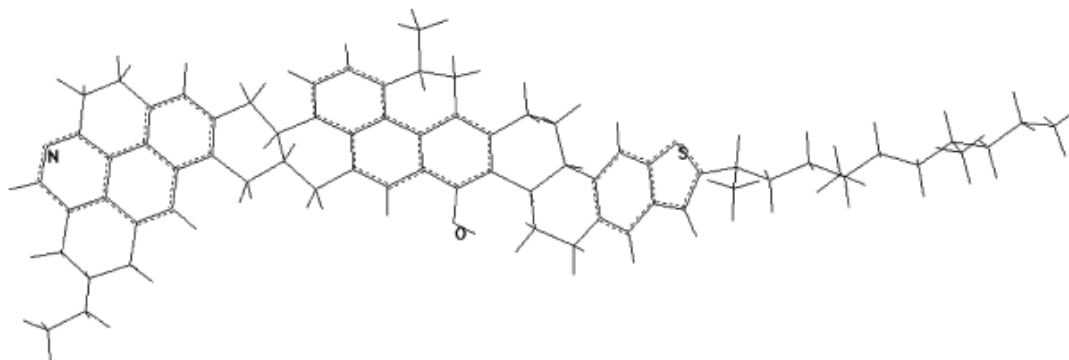


Figura 6. Estructura rígida condensada para un asfalteno modelo que se espera encontrar en la fracción A1.

Los pesos moleculares promedio de los asfaltenos se estudiaron en 2005 por Acevedo y colaboradores ^[10]. Los investigadores analizaron muestras de asfaltenos de una variedad de crudos venezolanos por técnicas de osmometría de presión de vapor y espectrometría de masas con ionización por desorción láser (LDI). A partir de estos análisis reportaron que, los valores promedio para el peso molecular en peso (M_w) y el peso molecular en número (M_n) son independientes del tipo de asfalto y se encuentran en el intervalo de (3200 ± 400) Da y (1900 ± 200) Da. respectivamente.

2.2.- Naturaleza coloidal de los asfaltenos

Los coloides son partículas que se encuentran dispersas en una fase continua, y se caracterizan porque su tamaño está comprendido entre 10 y 10000 nm. Los agregados de asfaltenos se presentan en forma de coloides y tienen un tamaño característico de 3 a 10 nm ^[11] para las partículas coloidales más pequeñas.

En la actualidad se conoce que el crudo es un sistema coloidal ^[12] en el cual los asfaltenos y resinas constituyen la fase dispersa y los maltenos la fase continua o dispersante. Existe un modelo ^[13] que considera la estabilidad de los asfaltenos en el crudo asociada con la tendencia que presentan las resinas de rodear e interactuar con los coloides de asfaltenos y así mantenerlos dispersos en el crudo.

En 1997, Acevedo y colaboradores ^[14], considerando la presencia de los asfaltenos en el crudo como una dispersión coloidal, estudiaron muestras provenientes de Cerro Negro, mediante su fraccionamiento por diálisis empleando mezclas THF - acetona como solventes de extracción, de lo cual obtuvieron 14 fracciones. La caracterización de éstas se realizó por osmometría de presión de vapor (VPO), RMN C-13, resonancia paramagnética (EPR) y estudios de solubilidad en solventes orgánicos. En función de los resultados obtenidos, proponen una estructura en la cual los asfaltenos forman partículas coloidales en el crudo dispersadas por resinas y otros

componentes (ver Figura 7). En la representación gráfica se puede observar la presencia de radicales libres en el centro, protegidos por compuestos, en los que el carácter alifático aumenta hacia la periferia.

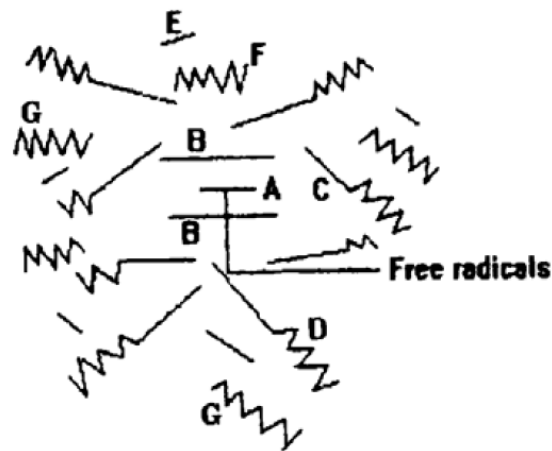


Figura 7. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos. A) Radicales libres, B) Estructuras aromáticas (R5-R7), C) Moléculas de asfaltenos, D) Resinas, E) Aromáticos, G) Saturados.

Posteriormente, en el año 2000, el mismo grupo de investigación ^[8], proponen que las soluciones modelos de crudo (asfalteno + solvente) son en sí, un sistema coloidal. Los investigadores fraccionaron una variedad de asfaltenos preparando soluciones de éstos en cumeno de 8 g.L^{-1} y las trataron con *p*-nitrofenol durante 3 días para que ocurra la formación del complejo de transferencia de carga con los compuestos aromáticos y de lugar la precipitación. La muestra precipitada fue disuelta en cloroformo y la tratada con hidróxido de sodio 5% para remover el PNF. Aunque la muestra inicial de asfalteno (A2) que quedó disuelto en cumeno era muy soluble en tolueno, el asfalteno precipitado (A1) era prácticamente insoluble en el mismo solvente. Los resultados mostraron que, los asfaltenos precipitados por adición de alcanos al crudo es una mezcla de compuestos con una gran diferencia en su solubilidad, sugiriendo que las soluciones de asfaltenos en compuestos aromáticos están

constituidas por una fase coloidal, formada por una fracción insoluble A1 dispersa en una fracción soluble A2.

2.3.- Modelos de agregación de asfaltenos

La agregación de asfaltenos es un fenómeno que depende de la procedencia de los mismos pero como regla general, a concentraciones menores de 50 mg.L^{-1} los asfaltenos existen como una distribución de nanoagregados. Estos nanoagregados se ensamblan entre sí, y ello depende de la concentración, el solvente, la matriz del crudo, la presencia de resinas, presión y temperatura.

El modelo de agregación de Yen-Mullins ^[15] estipula que la arquitectura predominante de la molécula de asfalto contiene un compuesto aromático policíclico moderadamente grande con alcanos en su periferia, que entonces se asocian para dar origen a nanoagregados con menos de diez moléculas de asfalto. Grupos de ocho nanoagregados se agrupan para formar racimos o clusters (ver Figura 8).

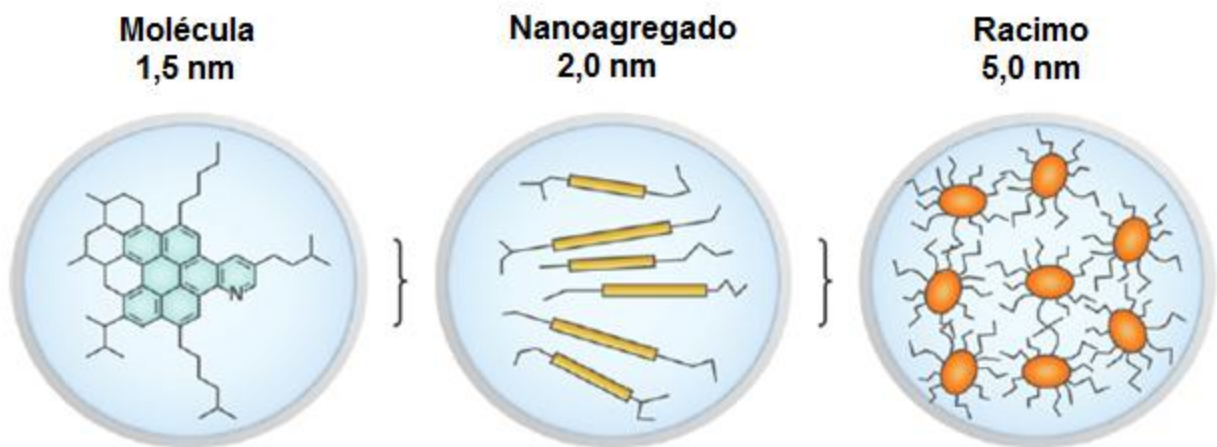


Figura 8. Modelo modificado de agregación de Yen (o el modelo Yen-Mullins).^[15]

Otro modelo es el termodinámico continuo ^[13], el cual considera a los asfaltenos insolubles en el crudo, y que sólo se encuentran estabilizados por la presencia de resinas que los rodean de forma eficiente permitiendo su dispersión (ver Figura 9).

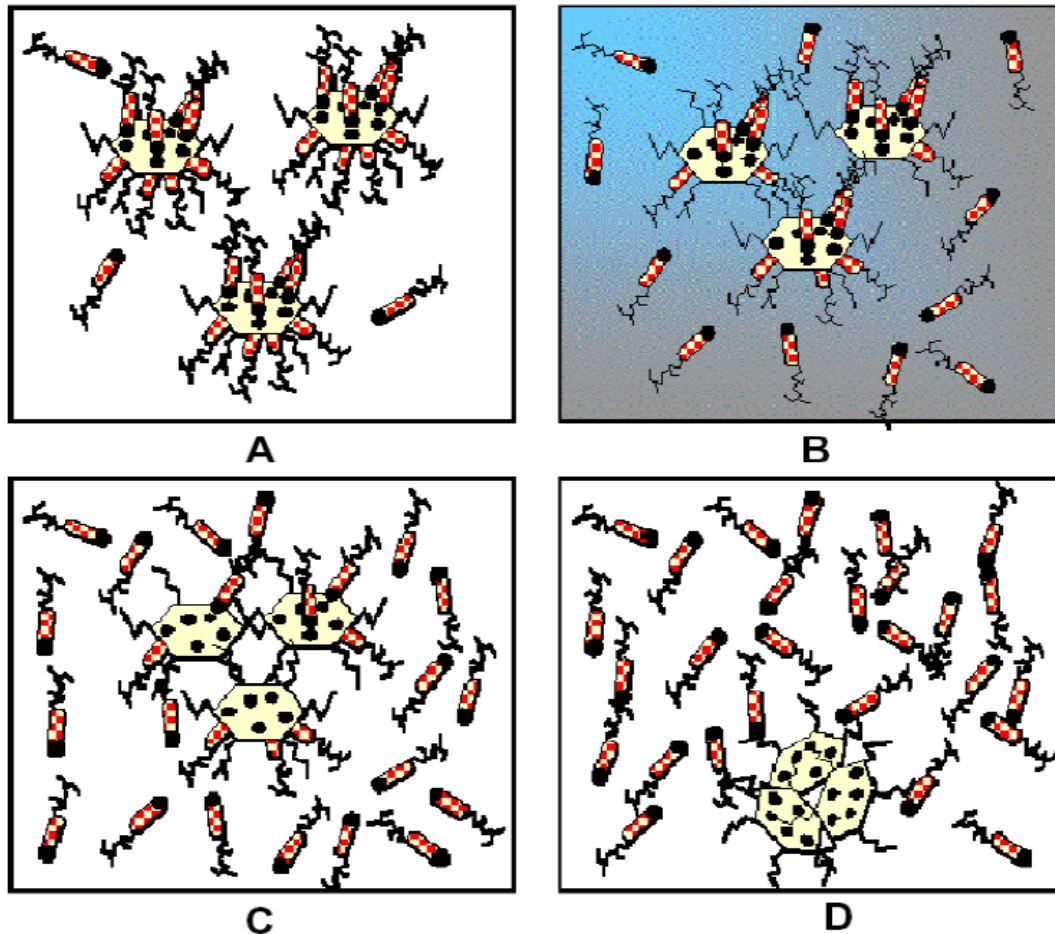


Figura 9. Modelo termodinámico continuo de agregación y precipitación de asfaltenos.

En presencia de resinas (Figura 9A), los asfaltenos forman estructuras coloidales pequeñas, las cuales resultan estables. Debido a alteraciones del sistema en el tiempo, las interacciones asfalteno-resinas se debilitan (Figura 9B), eventualmente liberando los asfaltenos para asociarse entre sí y formar agregados (Figura 9C), que posteriormente precipitan (Figura 9D).

El modelo de complejos supramoleculares de asfaltenos o súper-moléculas, plantea que los asfaltenos forman parte de una estructura supramolecular, de mayor jerarquía, en la cual también interactúan moléculas de menor tamaño presentes en el crudo ^[16]. Las interacciones involucradas son de carácter reversible y de baja energía, tales como fuerzas de Van der Waals, dipolo-dipolo, π - π , puente de hidrógeno, ácido-base entre otras, como la formación de complejos del tipo "huésped-anfitrión" (retención por inclusión) con compuestos saturados lineales, ramificados y cíclicos, los cuales quedan alojadas en el interior de la estructura de la súper-molécula, y la formación de complejos del tipo "llave-cerradura" (retención de superficie), donde la dispersión de un asfaltano por acción de una resina solo es posible si ambos son derivados de un mismo crudo (ver Figura 10). La súper-molécula que resulta de la asociación de componentes discretos, se caracteriza por ser altamente organizada y posee propiedades y comportamientos muy distintos de los presentados por las moléculas individuales.

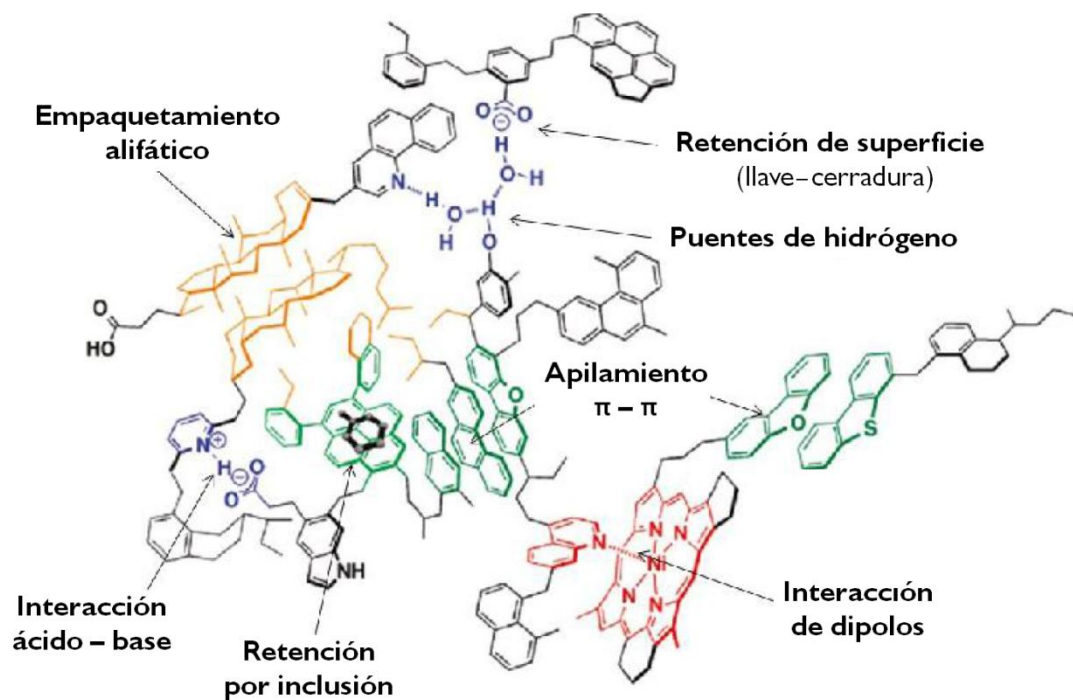


Figura 10. Modelo de complejo supramolecular de asfaltenos en crudo.

En 2004, Rogel ^[17], consideró que los agregados de asfaltenos están formados por la superposición de estructuras aromáticas policondensadas con interacciones π - π entre los anillos aromáticos, y ubicadas una entre otras a distancias entre 3,5-3,7 Å, mientras que las cadenas alifáticas ubicadas en la periferia inducen la repulsión entre las estructuras aromáticas e inhiben la floculación. En función de esto, propuso un modelo de agregación representado por tres arreglos diferentes (ver Figura 11).

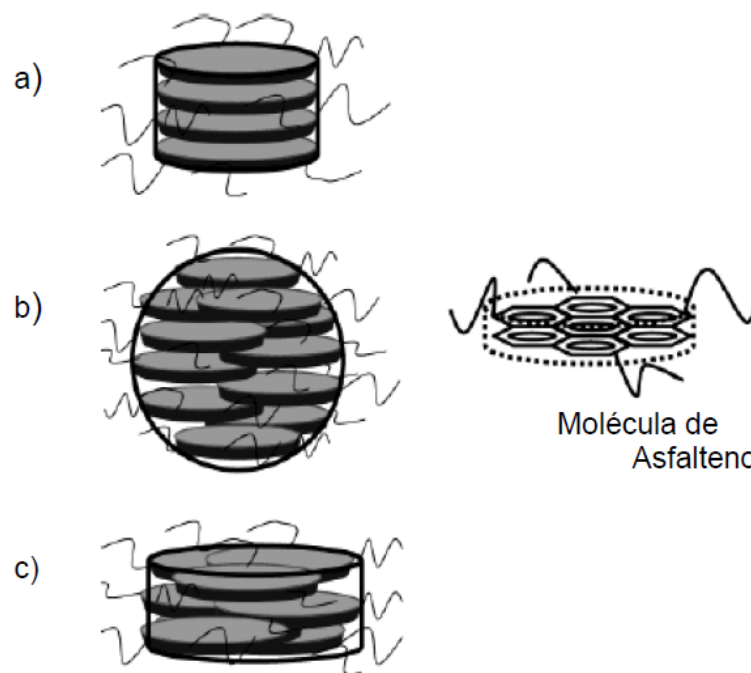


Figura 11. Representación esquemática de agregados de asfaltenos. a) Cilindro, b) esfera y c) disco.

El efecto de la concentración de asfalto en la agregación y la tendencia de precipitación de los asfaltenos, lo estudió Fogler y colaboradores en el año 2014 ^[18]. Los asfaltenos (PA) utilizados pertenecían a tres diferentes tipos de crudos (K1, B1, A1), separados por su desestabilización con n-heptano. El estudio, lo llevan a cabo en soluciones de asfaltenos en tolueno con un intervalo de concentración 0,1 - 8 % en peso, las cuales son desestabilizadas mediante una lenta adición de n-heptano a 20

$\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$. La detección de asfaltenos en la mezcla, la realizaron a partir de la observación directa de una gota de esta en un microscopio óptico de 40x. Las partículas más pequeñas que detectaron por este método eran de $0,5\ \mu\text{m}$ de diámetro aproximadamente.

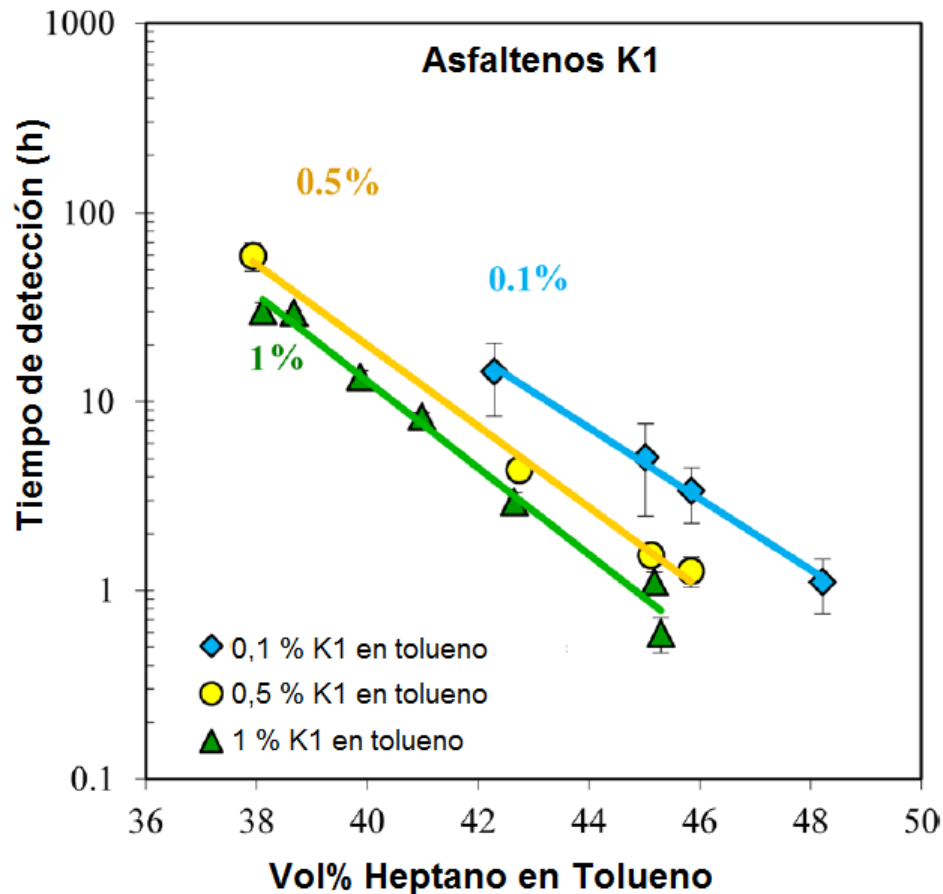


Figura 12. Tiempo de detección en función de la concentración de heptano para soluciones de asfalteno en tolueno con intervalo de concentración 0,1 - 1 % en peso.

Los resultados que obtuvieron rebaten el paradigma tradicional, el cual plantea que, una mayor concentración de asfaltenos en solución conduce a una cinética de precipitación acelerada. Para concentraciones por debajo de 1 % en peso, la velocidad de agregación de asfaltenos aumenta con la concentración (ver Figura 12), y ocurre de manera contraria para soluciones de asfaltenos de concentración superior a 1 % en

peso (ver Figura 13). La diferencia en el comportamiento de agregación la atribuyen a dos efectos competitivos, a la frecuencia de colisión entre los asfaltenos inestables, y la solubilidad del medio que resulta por la presencia de asfaltenos estables. Entonces, la velocidad de agregación para concentraciones por debajo de 1 % está gobernada por la frecuencia de colisiones de moléculas de asfaltenos, mientras que, para concentraciones mayores, la velocidad está controlada por la reducción de la eficiencia de coagulación por efecto de los asfaltenos solubles en tolueno.

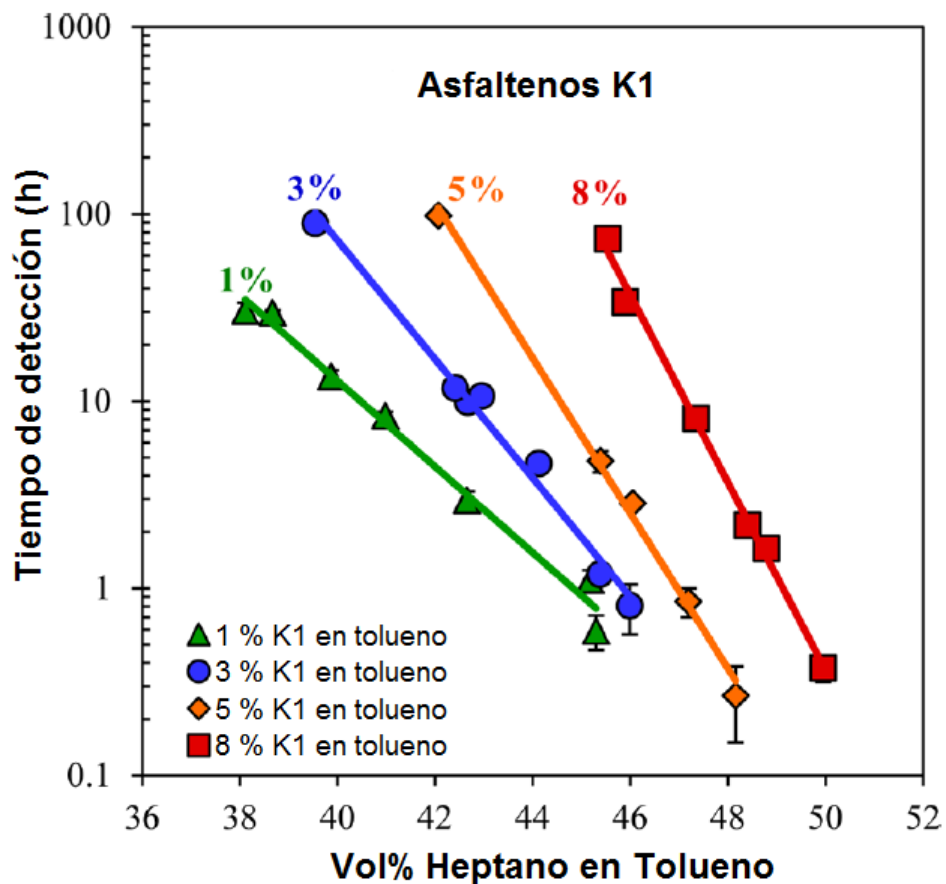


Figura 13. Tiempo de detección en función de la concentración de heptano para soluciones de asfalto en tolueno con intervalo de concentración 1 - 8 % en peso.

2.4.- Fenómeno de adsorción de asfaltenos

La adsorción de asfaltenos es un proceso multifacético, el cual es sensible a una gran número de variables, haciéndolo muy complejo. Para cualquier crudo, incluyendo una solución modelo (asfalteno + solvente), el grado de agregación de asfalteno depende de la concentración, entonces, un crudo más agregado (moléculas más grandes por sitio activo) puede resultar en una mayor cantidad de asfalteno adsorbido que un crudo menos agregado. Además, el medio líquido que contiene los asfaltenos es importante puesto que solventes muy polares pueden romper agregados o competir con el fenómeno de adsorción. La fuente de los asfaltenos y cómo fueron éstos separados es muy importante, asfaltenos precipitados con n-pentano contienen más resinas que aquellos precipitados con n-heptano. El tiempo entre la preparación de la muestra y su detección también puede afectar el resultado observado; donde a cortos períodos de tiempo se puede observar un comportamiento de monocapa, pero luego de un tiempo muy prolongado predomina la formación de multicapas debido a una lenta agregación en solución. Estos efectos y otros como el tipo del adsorbente, composición física y química de los asfaltenos, temperatura y humedad del ambiente, impiden que se hagan comparaciones directas entre los diversos estudios puesto que diferentes investigadores utilizaron diferentes métodos, materiales, etc.

Acevedo y colaboradores, en el año 1998 ^[19], estudiaron la adsorción de múltiples capas en superficies de placas de vidrio de una variedad de asfaltenos en disueltos en tolueno, obtenidos a partir de crudos venezolanos, Furrial, Jobo y Hamaca. En este trabajo, obtuvieron las isothermas de adsorción mediante la técnica de espectroscopia fototérmica de deformación de superficie (PSD), midiendo directamente la cantidad de asfaltenos y resinas adsorbida sobre la placa para largos períodos de tiempo. Además, midieron el peso molecular de los asfaltenos en solución a diferentes tiempos de adsorción por osmometría de presión de vapor (VPO), con la intención de

determinar la variación de peso molecular como resultado de la formación de agregados.

De los análisis de estos resultados, los investigadores sugieren que el comportamiento de la adsorción podría estar relacionado al repentino incremento de concentración de agregados. Las soluciones de asfaltenos Furrial en tolueno, con una concentración por debajo de 4.000 mg.L^{-1} , se comportan como una mezcla que contiene dos surfactantes de concentración micelar crítica de 1500 mg.L^{-1} y 3000 mg.L^{-1} . Las asfaltenos Hamaca incrementaron su peso molecular, de 4230 Da a 17420 Da , para un período de tres días, sugiriendo una lenta formación de agregados.

En el año 2003, Acevedo y colaboradores ^[20], estudiaron la cinética de adsorción de asfaltenos de Furrial en una interface tolueno -sílica. El adsorbente empleado fue sílica gel 60 soportada en placas de teflón. La cinética de adsorción fue seguida de manera continua, midiendo la absorción de luz utilizando un espectrómetro de doble haz cuya fuente de luz era un láser He – Ne, de diferentes soluciones de asfalteno en tolueno, con un intervalo de concentración de asfalteno de 5 a 3000 mg.L^{-1} , mientras permanecieron en contacto con las placas de adsorbente.

Los resultados que obtuvieron (ver Figura 14) se ajustaron a una cinética de adsorción de segundo orden, donde la constante de adsorción k era fuertemente dependiente de la concentración de asfalteno. Para altas concentraciones de asfalteno observaron una gran reducción de k , por lo tanto, sugieren la formación de agregados relativamente grandes en solución, en vista de la baja solubilidad de la fracción mayoritaria A1 que compone los asfaltenos.

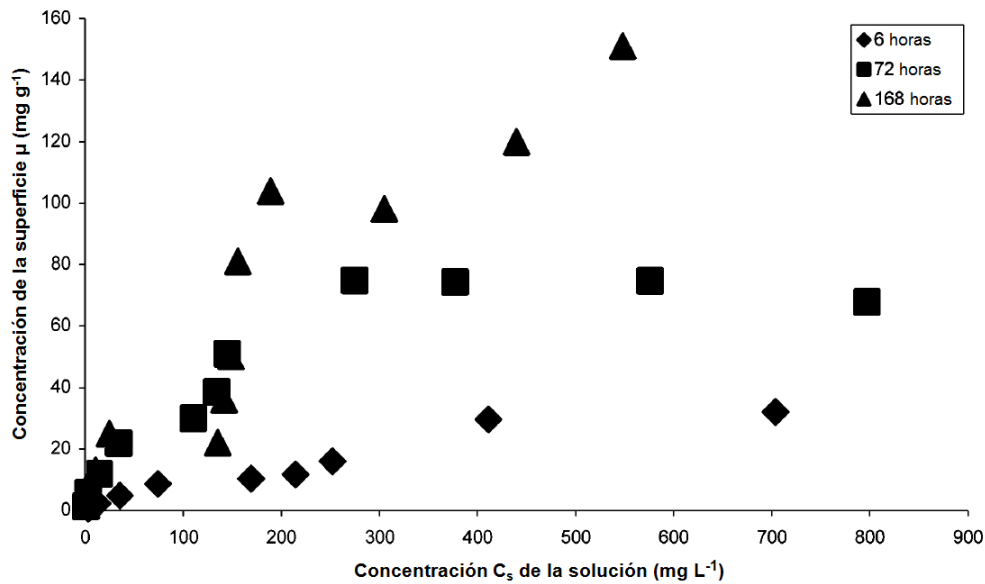


Figura 14. Isotermas de adsorción de asfaltenos Furrial para la interfaz tolueno - sílica medidas en diferentes tiempos a temperatura ambiente.

Recientemente Acevedo y colaboradores ^[21] investigaron la precipitación de asfaltenos promovida por la interacción con la superficie de un adsorbente, utilizando como herramienta la adsorción y desorción que ocurre en la interfaz sílice - tolueno. Las isotermas de adsorción se obtuvieron empleando placas de sílica comercial inmersas en soluciones de la muestra en tolueno (asfaltenos, sub-fracción A2, resinas I y resinas II), con un intervalo de concentración 0 - 3000 mg.L⁻¹, durante un período de 24, 48 y 72 horas. Las isotermas de desorción las obtuvieron a partir de las placas con mayor cantidad de muestra adsorbida, y promovieron la desorción de éstas sumergiéndolas en tolueno fresco durante 24 horas. A partir de la absorbancia (UV) de la fase líquida, midieron la cantidad de muestra desadsorbida, y en todos los casos era insignificante o una pequeña fracción de lo esperado.

Los investigadores justifican este hecho a que, la precipitación en la interfaz está promovida por la presencia de campos eléctricos locales, que favorecen la polarización de las moléculas, las interacciones de dispersión y acumulación, que conducen a la

precipitación. Entonces, cuando la placa con precipitado adsorbido entra en contacto con el tolueno fresco, la desorción es mínima, porque, el efecto combinado de los campos eléctricos locales, la polarización de las moléculas, e interacciones de dispersión son tan efectivas, que inhiben la desorción de las muestras.

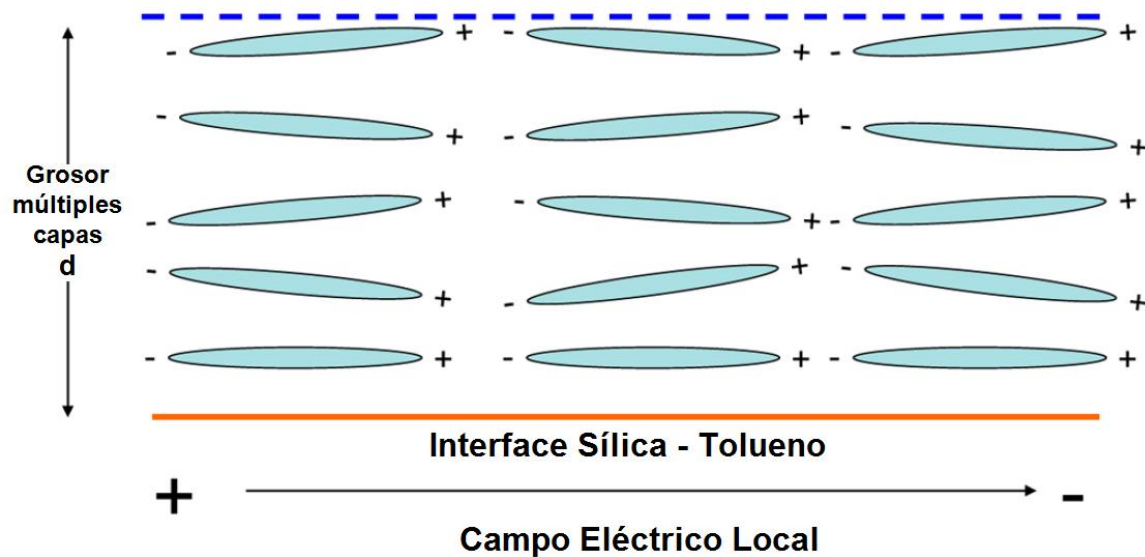


Figura 15. Modelo para la disposición de las moléculas de la muestra (asfaltenos o resinas) en la interfaz de tolueno - sílica.

Para entender el mecanismo de adsorción de los asfaltenos en tolueno, sobre mica, Natarajan realizó un estudio reciente en Julio de 2014 [22]. En este trabajo, exploraron por microscopía de fuerza atómica (AFM) y por medida de la tensión superficial(SFA), la cinética de adsorción e interacción entre las capas de asfaltenos adsorbidas, monitoreando el proceso en tiempo real por interferometría multihaz (MBI), para soluciones de asfalto en tolueno con un intervalo de concentración 0,01 - 1 % en peso. De estos análisis obtuvieron que, la adsorción de los asfaltenos sobre mica tipo moscovita es altamente dependiente del tiempo de contacto entre ellas y de la concentración de la solución. Identificaron que el proceso de adsorción era controlado por la difusión de los asfaltenos desde el seno de la solución a la superficie de mica con un coeficiente de difusión del orden de $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente y

dependiente de la concentración de asfalto, indicando que, el asfalto difunde a la superficie de mica como moléculas individuales para concentraciones muy bajas.

Castillo y colaboradores, en 2013 ^[23], muestran la aplicación de microscopía interferométrica de luz blanca al estudio de adsorción de sub-fracciones de asfalto a superficies de vidrio. Los asfaltos y sub-fracciones utilizados fueron aislados a partir de dos crudos de diferente estabilidad, Furrial y Carabobo. El estudio de adsorción se realizó a partir de soluciones de asfaltos y sus sub-fracciones utilizando cloroformo como solvente, para un intervalo de concentración de 500 mg.L^{-1} a 20.000 mg.L^{-1} . Las soluciones se colocaron junto con el adsorbente (placa de vidrio) por un período de 96 horas. Las placas con asfalto adsorbido fueron analizadas mediante la técnica de microscopía interferométrica de luz blanca, determinando el espesor de capa a partir de la comparación de imágenes de la placa de vidrio y la superficie de asfaltos adsorbidos.



Figura 16. Esquema de adsorción de asfaltos propuesto por Castillo y col. ^[21]

El espesor de capa que resulta de la adsorción de asfaltos a bajas concentraciones (500 mg.L^{-1}) está en el orden de los pocos nanómetros (3 - 10 nm). La

solubilidad de los asfaltenos en cloroformo es muy alta, y debido a la alta polaridad del solvente se reduce la tendencia a la agregación. Entonces, la adsorción la atribuyen al incremento de la concentración de los agregados cerca de la superficie del adsorbente, que permite la formación de coloides y su deposición debido a fuerzas atractivas (ver Figura 16).

La adsorción de la sub-fracción A1 aumenta proporcionalmente con la concentración de la muestra en solución, para un intervalo de 500 - 4000 mg.L⁻¹. En ésta última, se alcanza un estado de saturación, donde el espesor de capa de asfaltenos es aproximadamente 60nm, que permanece constante hasta concentraciones cercanas a los 7000 - 8000 mg.L⁻¹ (ver Figura 17), donde ocurre nuevamente un incremento del espesor de la capa absorbida.

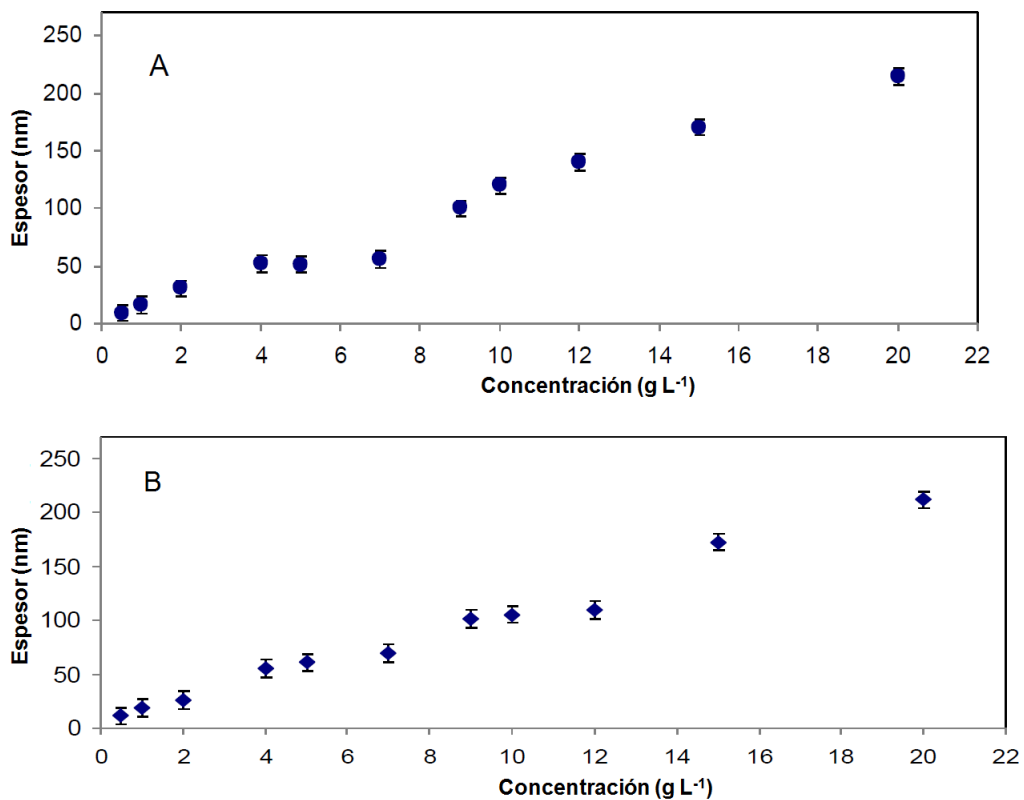


Figura 17. Isotherma de adsorción para sub-fracción de asfaltenos A1. A) Carabobo B) Furrial.

La adsorción de la sub-fracción A2 aumenta de manera lineal con respecto a la concentración de asfalto en solución, para un intervalo de 500 - 20.000 mg.L⁻¹ (ver Figura 18), a diferencia de la fracción insoluble (A1), la fracción soluble (A2) no alcanza un estado de saturación.

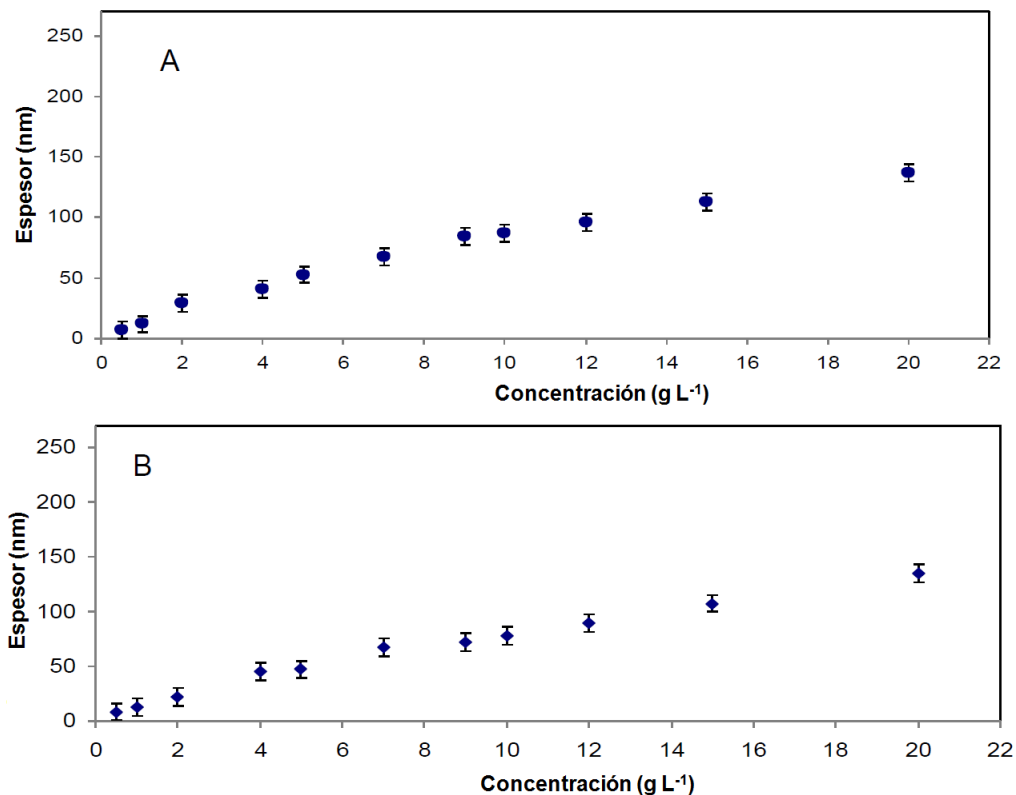


Figura 18. Isotherma de adsorción para sub-fracción de asfaltenos A2. A) Carabobo B) Furrial.

Las diferencias que observaron los investigadores en la adsorción, para las sub-fracciones A1 y A2, respaldan el modelo que propone que asfaltenos A2, son más solubles en cloroformo que su contraparte. En los asfaltenos, la fracción soluble interactúa con la fracción A1 formando coloides estables en solución, y estos últimos son los responsables de promover la formación de agregados en la superficie del adsorbente.

Las imágenes topográficas de las películas adsorbidas de la sub-fracción A1 muestran que, para las placas de Furrrial A1, la superficie está compuesta de un gran número de pequeños racimos, mientras que los asfaltenos Carabobo dan lugar a un gran racimo que entonces es adsorbido (ver Figura 19). En el caso de la fracción soluble, observaron una imagen similar, aunque, con una superficie más lisa con menor número de picos, y un espesor de película más pequeño. Estos resultados son una clara evidencia de que la sub-fracción de asfalteno A1 es la principal responsable por el incremento en el número de pequeños agregados.

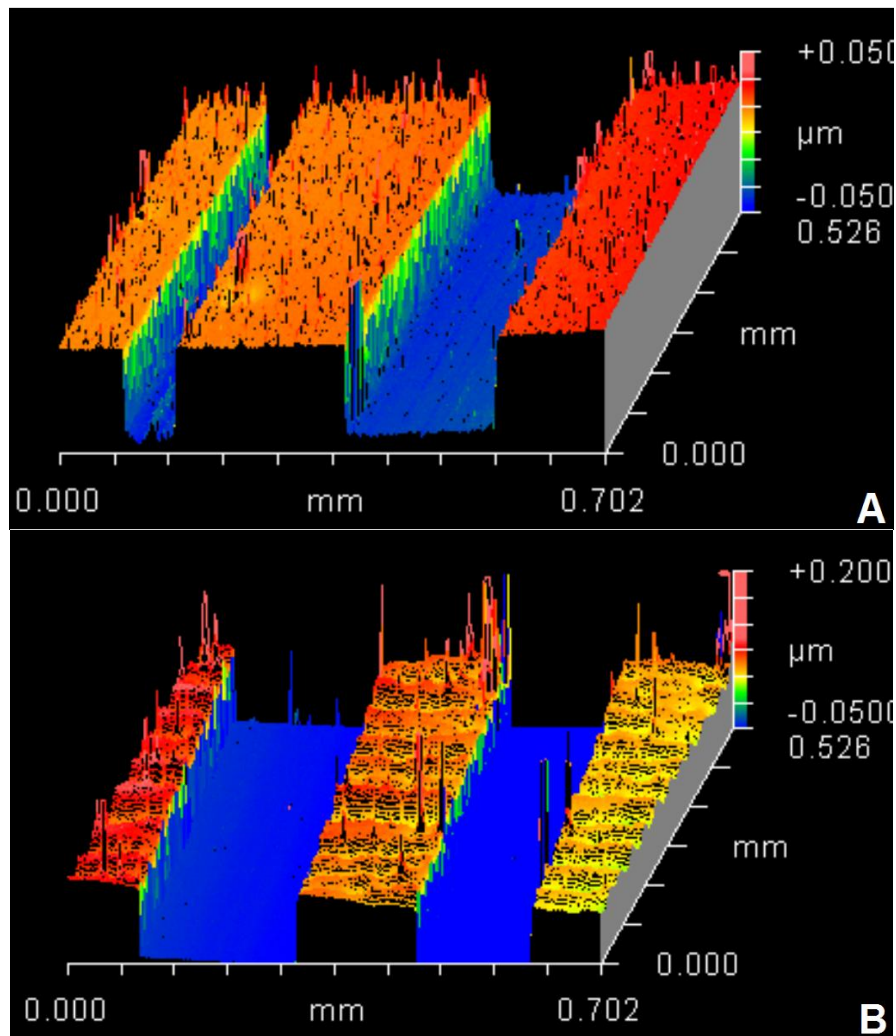


Figura 19. Imágenes topográficas para películas adsorbidas de sub-fracciones A1 de ambos crudos. A) Furrrial B) Carabobo.

3.- OBJETIVOS

3.1.- Objetivo general

- Estudiar el fenómeno de agregación y adsorción de asfaltenos, sub-fracciones A1 y A2 provenientes de crudos de diferente estabilidad, mediante la determinación del espesor de la película de asfalteno adsorbida por interferometría de luz blanca.

3.2.- Objetivos específicos

- Obtención de las muestras de asfaltenos a partir de crudos de diferente estabilidad.
- Obtención de las sub-fracciones A1 y A2 para cada crudo a partir de la formación de complejo con *p*-nitrofenol.
- Caracterización molecular de las sub-fracciones de asfalteno A1 y A2, mediante análisis por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).
- Determinación del espesor de capa adsorbida de asfalteno y de sus sub-fracciones A1 y A2 sobre placa de vidrio, a partir de soluciones de las muestras en cloroformo en el intervalo de concentración comprendido entre 5 - 1000 mg.L⁻¹.

4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1.- Materiales

Las muestras empleadas para la realización de este Trabajo Especial de Grado consisten en asfaltenos provenientes de crudos venezolanos con una diferencia significativa en su estabilidad. En la tabla 1, se presentan algunas características de estos crudos.

Tabla 1. Propiedades y características de los crudos empleados.

Crudo	Procedencia	°API ^[1]	% Asfaltenos ^(a)	Valor P-Shell ^[1]	Estabilidad operacional
Furrial	Cuenca Oriental, Monagas	21	3,9 ± 0,3	<1,6	Inestable
Hamaca	Faja Petrolífera del Orinoco	9	10 ± 1	>2,0	Estable

^(a) Determinado por gravimetría.

La gravedad API, de sus siglas en inglés American Petroleum Institute, es una medida de densidad que, en comparación con el agua, precisa que tan pesado o liviano es un crudo. Índices superiores a 10 implican que son más livianos que el agua.

El valor P-Shell está definido según la norma SHELL SMS-1600-80 ^[24] como:

$$P = 1 + V$$

V representa el volumen en mililitros de hexadecano necesario para inducir la aparición de partículas de asfaltenos, a través de un microscopio convencional. Los crudos con valores P-Shell mayores a 1,6 son considerados estables mientras que valores por debajo de éste, inestables.

Tolueno e hidróxido de sodio de Riedel-de Haen, cumeno de Acros Organics, n-heptano y *o*-diclorobenceno grado HPLC, suministrados por Burdick & Jackson y *p*-nitrofenol (PNF) de Industrias Químicas ERBA, se emplearon para la obtención de las muestras de asfaltenos y sus sub-fracciones A1 y A2, a partir de cada crudo. Los portaobjetos de vidrio, del tipo usado en microscopios estándar, obtenidos de L&M y cloroformo grado HPLC de Burdick & Jackson se utilizaron para los experimentos de adsorción.

4.2.- Obtención de asfaltenos

4.2.1.- Precipitación de asfaltenos

Las asfaltenos se obtuvieron a partir de muestras de crudos Furrial y Hamaca por adición de n-heptano en una relación de volúmenes de 1:40 (crudo:heptano). Para el caso del crudo Hamaca, la muestra se diluyó previamente con tolueno en una relación 1:1 para disminuir su viscosidad y facilitar su manipulación. Las muestras se colocaron en agitación mecánica durante 4 horas y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas (ver Figura 20). Posteriormente se filtró por succión para separar los asfaltenos junto a las resinas coprecipitadas.

4.2.3.- Extracción de resinas coprecipitadas

Los asfaltenos precipitados directamente del crudo, se purificaron con n-heptano grado HPLC en un sistema de extracción sólido - líquido tipo Soxhlet hasta remover la mayoría de las resinas coprecipitadas del sólido. Posteriormente, éste se secó al vacío durante 6 horas para asegurar la remoción completa del solvente. Un esquema de la separación de asfaltenos se muestra en la Figura 20.

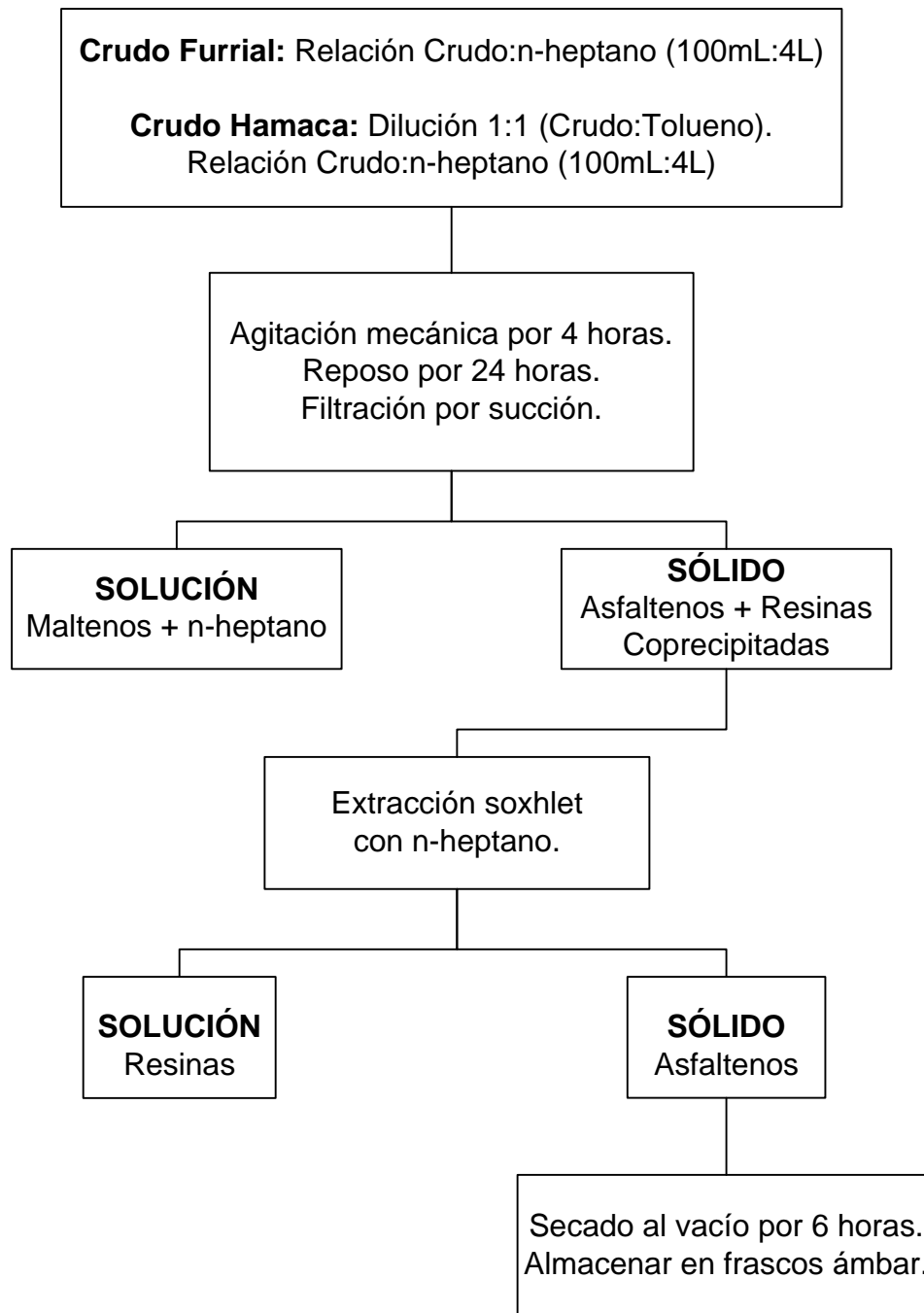


Figura 20. Esquema de separación para la obtención de asfaltenos a partir de crudo Furrial y Hamaca.

4.3 Fraccionamiento de asfaltenos

4.3.1.- Precipitación de sub-fracción de asfaltenos A1 y A2 provenientes de asfaltenos de crudo Hamaca y Furrial

Basado en la metodología reportada por Acevedo y col. ^[8], el fraccionamiento de los asfaltenos se logró mediante el desarrollo de un nuevo método, en el cual se sustituyó cloroformo por *o*-diclorobenceno como solvente orgánico, para facilitar la extracción del *p*-nitrofenol (PNF) de las sub-fracciones de asfaltenos, aumentando así, la eficiencia del proceso, tanto en tiempo como en porcentaje de recuperación de muestra ^[25]. Se preparó una solución de 8000 mg.L⁻¹ de asfaltenos en cumeno saturado con PNF y se calentó a ebullición en un reflujo durante 72 horas para que ocurra el fraccionamiento de los asfaltenos. El precipitado que se formó corresponde a la sub-fracción insoluble A1 acomplejada con PNF, mientras que en la solución de cumeno se encuentra la sub-fracción A2 y PNF. Ésta última se separó del cumeno mediante una destilación a presión reducida (ver Figura 21).

4.3.2.- Extracción de *p*-nitrofenol de las sub-fracciones A1 y A2 provenientes de asfaltenos de crudo Hamaca y Furrial

Los asfaltenos A1 y A2 que resultan del fraccionamiento contienen *p*-nitrofenol. Para remover el PNF de la muestra, ésta se disolvió en la mínima cantidad de *o*-diclorobenceno (ODB) y se colocó dentro de un balón de tres bocas en un sistema de reflujo con calentamiento, donde se realizó un proceso de extracción ácido-base con una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) al 5%, para eliminar así el PNF de la fase orgánica como fenolato de sodio. En una extracción de este tipo se alcanza una condición de equilibrio en función de la constante de reparto del PNF y su base conjugada, donde la concentración de fenolato en la fase acuosa se mantiene constante en el tiempo. Entonces, para garantizar la remoción completa del PNF se realizaron extracciones sucesivas con solución alcalina nueva, y la extracción de la

especie se siguió a partir de la apreciación visual de la coloración de la fase acuosa, ya que el fenolato en solución alcalina es color amarillo. Finalmente, se lavó la fase orgánica con agua para remover la mayor cantidad de hidróxido, luego con ácido clorhídrico diluido, y por último con agua destilada hasta comprobar pH neutro de la fase acuosa.

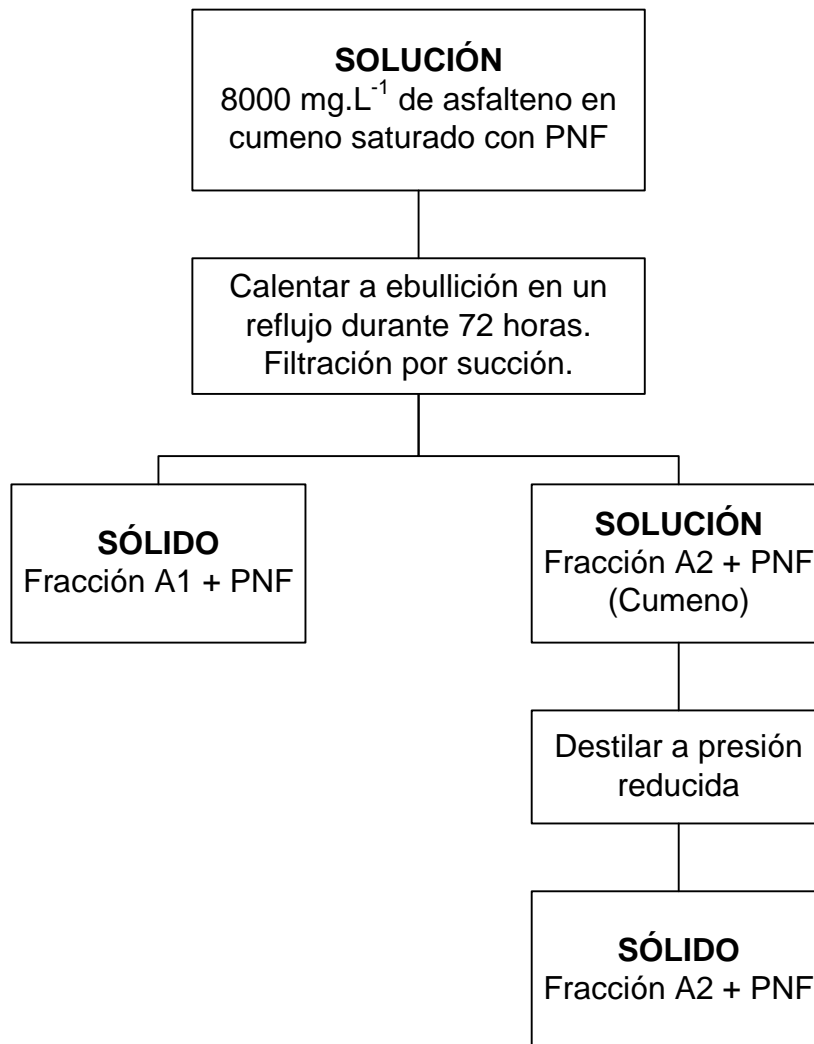


Figura 21. Esquema de separación para la obtención de las sub-fracciones de asfaltenos a partir de crudo Furrial y Hamaca.

Finalmente, el *o*-diclorobenceno se removió mediante una destilación por arrastre con vapor que resulta conveniente para un solvente orgánico con alto punto de ebullición. Posteriormente, las sub-fracciones aisladas se secaron al vacío a 50°C durante 8 horas. (ver Figura 22) De esta manera, se obtuvieron las sub-fracciones de los asfaltenos A1 y A2 libres de *p*-nitrofenol y agua.

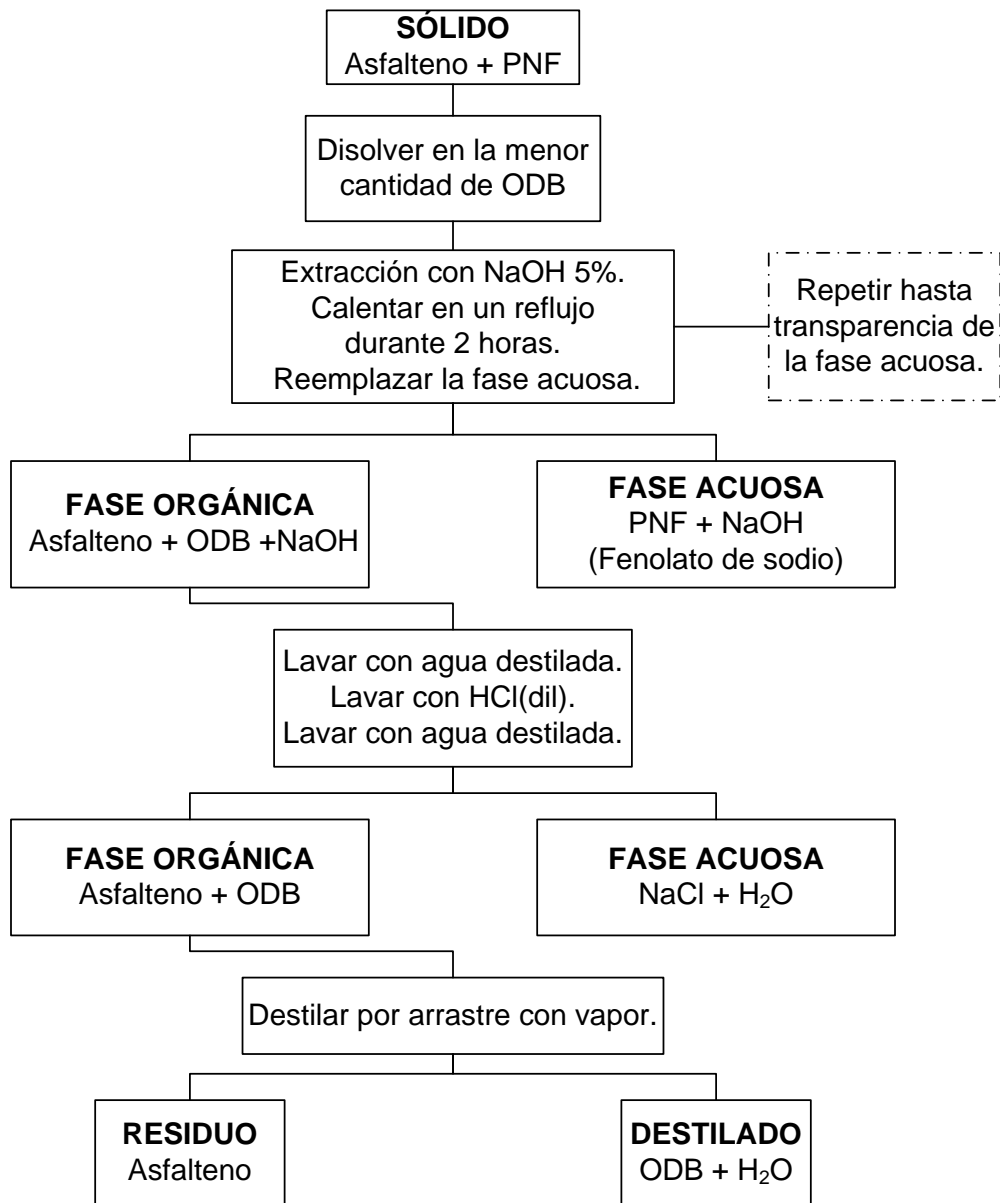


Figura 22. Esquema para la extracción de PNF de las fracciones A1 y A2.

4.4.- Isotermas de adsorción de asfaltenos

Los asfaltenos y sus sub-fracciones (A1 y A2) se disolvieron en cloroformo grado HPLC para obtener soluciones de 5, 10, 20, 40, 50, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mg.L⁻¹ y se dejaron reposar durante 24 horas. Portaobjetos estándar de microscopio se cortaron en piezas de (25,4 ±0,2) mm de largo, (8,7 ± 0,6) mm de ancho y (1,1 ± 0,1) mm de espesor, y se lavaron con potasa alcohólica para remover de la superficie residuos de grasa, polvo y cualquier otra partícula. Una vez limpias y secas, las placas se sumergieron en cloroformo PA para su posterior uso.

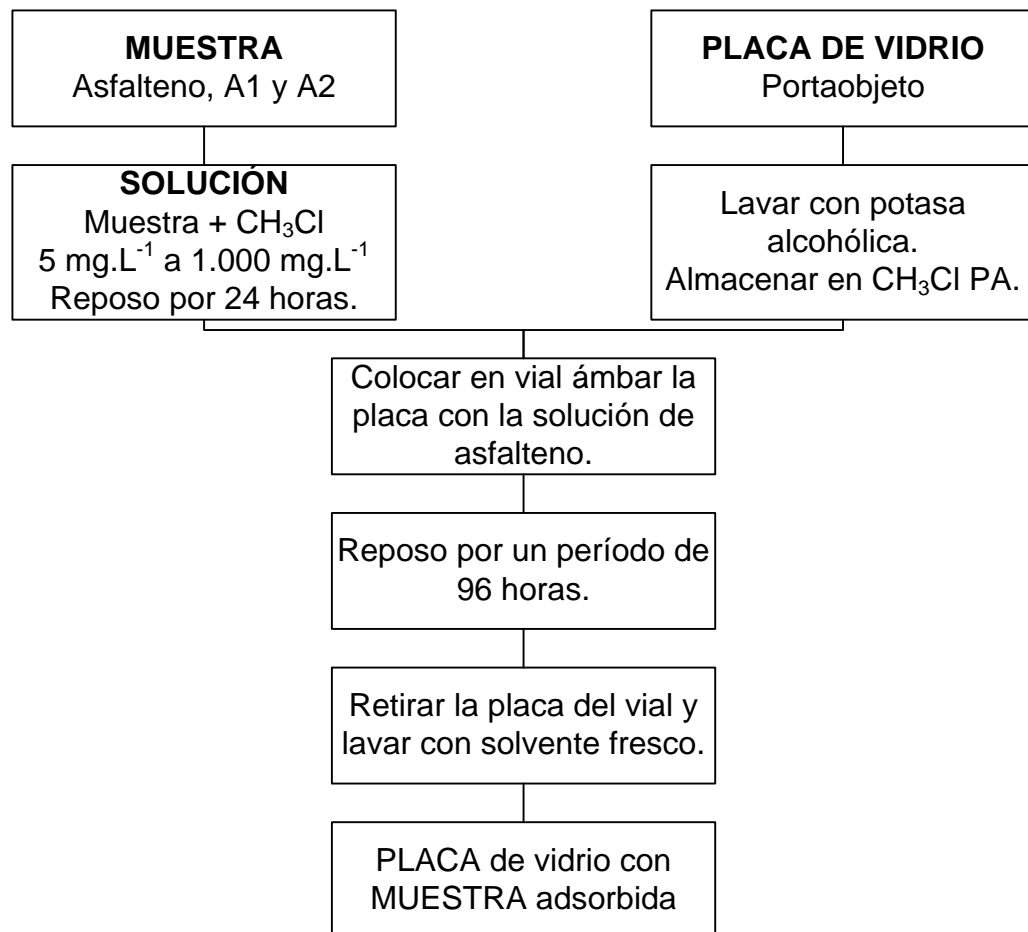


Figura 23. Esquema para la preparación de placas de vidrio con asfaltenos adsorbidos.

En viales ámbar, se colocaron placas de vidrio limpias junto con la solución de asfaltenos de concentración conocida por un período de 96 horas para asegurar la adsorción completa sobre el adsorbente. Posteriormente, se retiraron las placas y se sumergieron brevemente en solvente fresco para eliminar el exceso de solución de la muestra y no ocurra la deposición de la muestra por evaporación del solvente. Las placas de vidrio con muestra adsorbida se almacenaron en viales ámbar para impedir la contaminación de la superficie con partículas de polvo.

Se realizaron tres réplicas para cada concentración de muestra con el fin de estimar la reproducibilidad de la adsorción en la placa (ver Figura 23). Paralelamente, a partir de soluciones de asfaltenos y sub-fracciones de concentración 100, 80, 50, 20 y 5 mg.L⁻¹, se realizaron experimentos de adsorción a tiempo prolongado (2 meses) para evaluar el efecto de tiempo de contacto en la adsorción de la muestra.

4.5.- Equipos

4.5.1.- Microscopio interferométrico de luz blanca

Para la determinación del espesor de capa adsorbida de asfaltenos y sub-fracciones, se empleó un interferómetro de luz blanca de barrido, marca Zygo modelo NewView 600, el cual dispone de dos objetivos 10x y 50x (Mirau), una fuente de luz integrada LED de larga duración y el software utilizado para procesar las imágenes obtenidas es ZYGO MetroPro v. 8.3.2. El espesor de la capa de muestra adsorbida sobre una placa de vidrio se midió como la altura desde la superficie de muestra adsorbida hasta la superficie del adsorbente, donde esta última se obtiene por remoción mecánica de la película adsorbida.

4.5.4.- Espectrómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo para los asfaltenos separados fueron adquiridos en un instrumento marca Nicolet, modelo Magna750Serie II, operado en modo de transformada de Fourier en un intervalo espectral de $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$. Las muestras se analizaron en forma de película líquida sobre celdas de bromuro de potasio (KBr).

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.- Obtención de las muestras de asfaltenos provenientes de los crudos Hamaca y Furrial

El estudio se inició con la obtención de las muestras asfaltenos a partir de los crudos Hamaca y Furrial, considerando como base la definición de los asfaltenos, la cual establece que, son la fracción del crudo insoluble en n-heptano pero solubles en solventes aromáticos como benceno, tolueno, y tetrahidrofurano (THF).

La fracción de asfaltenos del crudo se separó mediante la adición de n-heptano en una relación 1:40 (volumen), lo cual indujo la precipitación de los asfaltenos por un cambio de solubilidad en el medio, y la solución resultante se dejó reposar para facilitar su posterior filtración que se realizó en dos etapas. Primero, la solución se filtró por succión en un papel de filtro Whatman No. 2, seguido por una filtración en millipore con membrana de teflón cuyo tamaño de poro era 0,5 μm .

No obstante, debido a que la precipitación se caracteriza por ser un proceso relativamente rápido, cierta cantidad de resinas presentes en el crudo co-precipitan con los asfaltenos. Para purificar la muestra, se llevó a cabo durante ocho días una extracción Soxhlet utilizando n-heptano como solvente, donde se consideró que los asfaltenos se encontraban libres de resinas cuando el solvente en la cámara de extracción era incoloro.

Finalmente, el sólido se llevó a sequedad en una estufa al vacío durante seis horas, para asegurar la remoción completa del solvente, y de esta manera, se logró obtener las muestras de asfaltenos para realizar el estudio de adsorción.

5.2.- Fraccionamiento de los asfaltenos por medio de la formación del complejo con PNF

Los asfaltenos son una fracción del crudo, conformada por un gran número de compuestos con propiedades fisicoquímicas homogéneas, definidos de acuerdo a su solubilidad en solventes específicos. Sin embargo, diferentes investigadores plantean simplificar los asfaltenos como muestra, fraccionando los compuestos de la mezcla compleja en función de la diferencia de solubilidad en tolueno.

Las sub-fracciones de los asfaltenos provenientes de los crudos Hamaca y Furrial, se obtuvieron a partir de un método de fraccionamiento con *p*-nitrofenol (PNF). Los asfaltenos se disuelven en soluciones de cumeno saturado con PNF y se calientan en un sistema de reflujo durante 72 horas para precipitar la fracción insoluble A1. Aunque no se conoce en detalle el mecanismo mediante el cual el PNF reacciona con los asfaltenos, se presume que pudiera ser por la formación de puente de hidrógeno o la formación de complejos de transferencia de carga con los asfaltenos.

Para eliminar el PNF de las sub-fracciones de asfaltenos, estas se disolvieron en la mínima cantidad de *o*-diclorobenceno (ODB) para realizar una extracción ácido-base en un sistema de reflujo con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5 %. Se consideró que el PNF se separó por completo de los asfaltenos, cuando la fase acuosa era ligeramente amarilla. En un estudio previo ^[25], se utilizó el mismo método para separar el PNF de las sub-fracciones de asfaltenos provenientes del crudo Boscán, y para cada extracción ácido-base midieron la absorbancia de la fase acuosa por espectroscopía UV-Visible, a fin de garantizar cuantitativamente la remoción completa de PNF como fenolato de sodio. De esta manera, es posible considerar que el PNF se ha extraído por completo a partir de una apreciación visual de la intensidad de la coloración amarilla de la solución acuosa.

Finalmente, el ODB se removió mediante una destilación por arrastre con vapor, obteniendo como residuo las sub-fracciones de asfaltenos, resultando que el rendimiento del proceso para el fraccionamiento de aquellos provenientes de los crudos Hamaca y Furrial, fue del 80 y 95 %, respectivamente (ver Tabla 2).

Tabla 2. Rendimiento del proceso para el fraccionamiento de los asfaltenos con PNF.

Crudo	Masa Asfaltenos ($\pm 0,0001$ g)	Sub-fracción	Masa Sub-fracción ($\pm 0,0001$ g)	Rendimiento
Furrial	5,6867	A1	3,4911	95
		A2	1,9152	
Hamaca	5,7419	A1	1,7216	80
		A2	2,8753	

Al comparar los rendimientos del proceso de fraccionamiento con PNF propuesto por Gutiérrez y col. ^[8], el cual aplicó Navarro. A. para fraccionar los asfaltenos provenientes de los crudos Furrial y Carabobo ^[26], se reporta un rendimiento promedio de 70 %. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo se puede observar que el método empleado para la obtención de estas muestras resultó eficiente, no solo de acuerdo al rendimiento del proceso, sino también a una disminución del tiempo de reacción por la aplicación de calor en sistemas de reflujo, que aceleraron el fraccionamiento de los asfaltenos, favoreciendo la extracción de PNF y evitando la formación de emulsiones.

Además, se obtuvo que los asfaltenos provenientes del crudo Furrial, están compuestos en su mayoría por la sub-fracción A1, mientras que los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca están compuestos en su mayoría por la sub-fracción A2 (ver Tabla 3). La composición de los asfaltenos está directamente relacionado con

la estabilidad operacional del crudo del cual proviene, y para un crudo estable como Hamaca, se espera que exista un mayor contenido de la sub-fracción A2, lo cual resulta en la estabilización de la sub-fracción A1, inhibiendo la floculación de estos en el crudo. Sin embargo, está reportado que en los asfaltenos Hamaca, las sub-fracciones A1 y A2 se encuentran en una relación 3:2 ^[27] ^[28] ^[29]. Se puede suponer que la diferencia entre la composición reportada y la obtenida experimentalmente corresponde a la aplicación un nuevo método de fraccionamiento de asfaltenos por acomplejamiento con PNF.

Tabla 3. Composición en peso de las sub-fracciones A1 y A2.

Crudo	Sub-fracción	%p/p
Furrial	A1	64,6
	A2	35,4
Hamaca	A1	37,5
	A2	62,5

5.3.- Caracterización de los asfaltenos y sub-fracciones por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Para entender los fenómenos de adsorción, asociados a los asfaltenos y sus respectivas sub-fracciones, es necesario caracterizar la estructura de cada muestra mediante el análisis por espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo obtenidos para los asfaltenos, sub-fracción A1 y A2 provenientes del crudo Furrial (ver Figuras 24 a 26), muestran bandas de absorción correspondientes a las frecuencias de vibración típicas de hidrocarburos, entre los cuales se pueden identificar:

- Entre $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a estiramientos de enlace tipo C-H alquílico de los grupos $-\text{CH}_3$ y CH_2 .
- Deformación del enlace C-H alquílico de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) a 1377 cm^{-1} aproximadamente.
- Deformación de enlaces metilenos ($-\text{CH}_2-$) a $1455 - 1458 \text{ cm}^{-1}$.
- Las vibraciones de electrones de valencia en los enlaces C=C en los anillos aromáticos se asignaron a 1590 y 1600 cm^{-1} .
- La banda $1030 - 1032 \text{ cm}^{-1}$ es atribuida a la presencia de grupos carboxílicos.
- La banda de absorción entre $(3450-3050) \text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de grupos funcionales $-\text{NH}$ o $-\text{OH}$ en la estructura molecular de las tres muestras. Esta banda tiene mayor amplitud en el caso de las sub-fracciones A1 y A2.

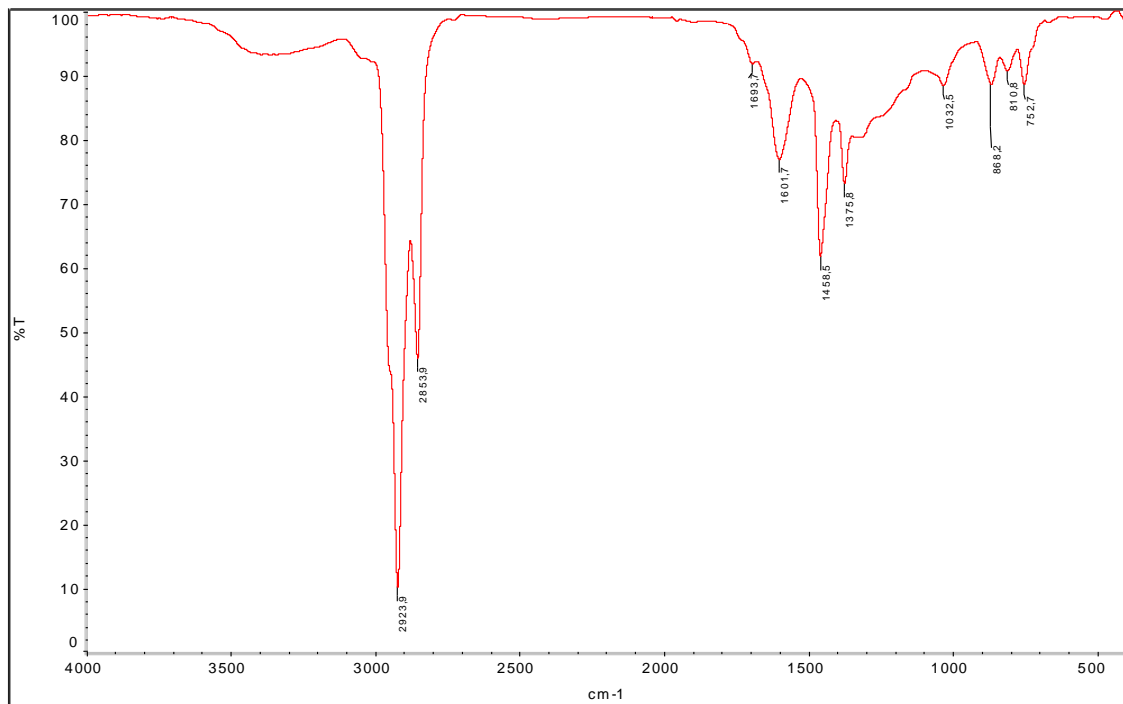


Figura 24. Espectro de infrarrojo para fracción de asfaltenos Furril.

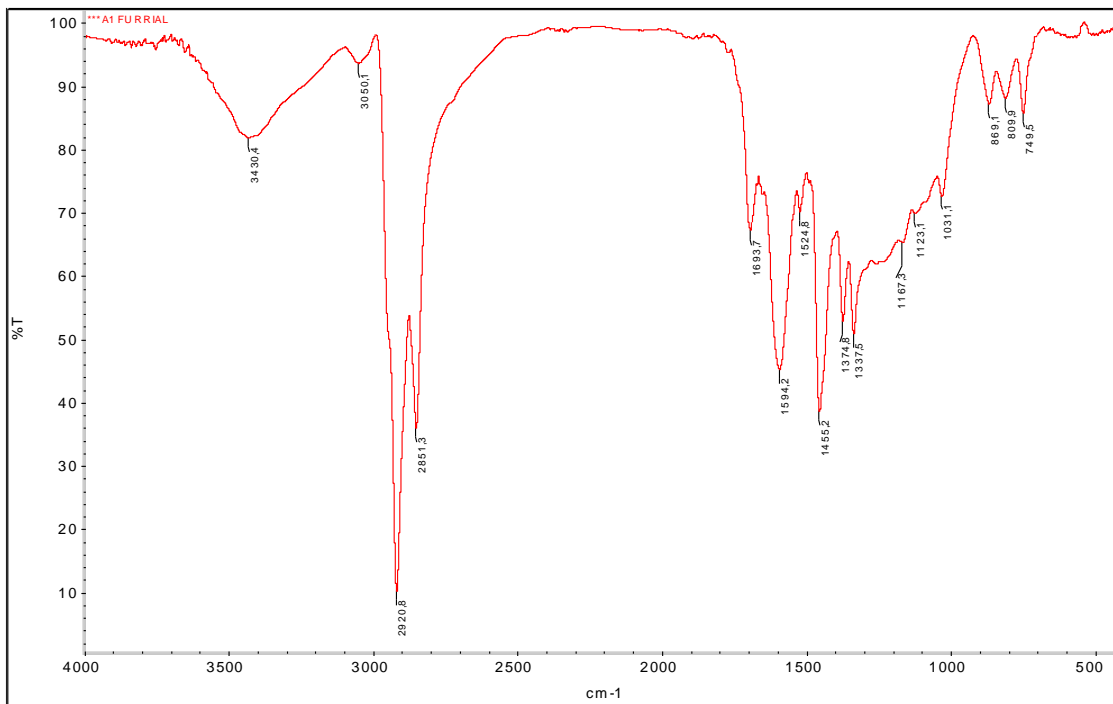


Figura 25. Espectro de infrarrojo para la sub-fracción A1 de asfaltenos Furrial.

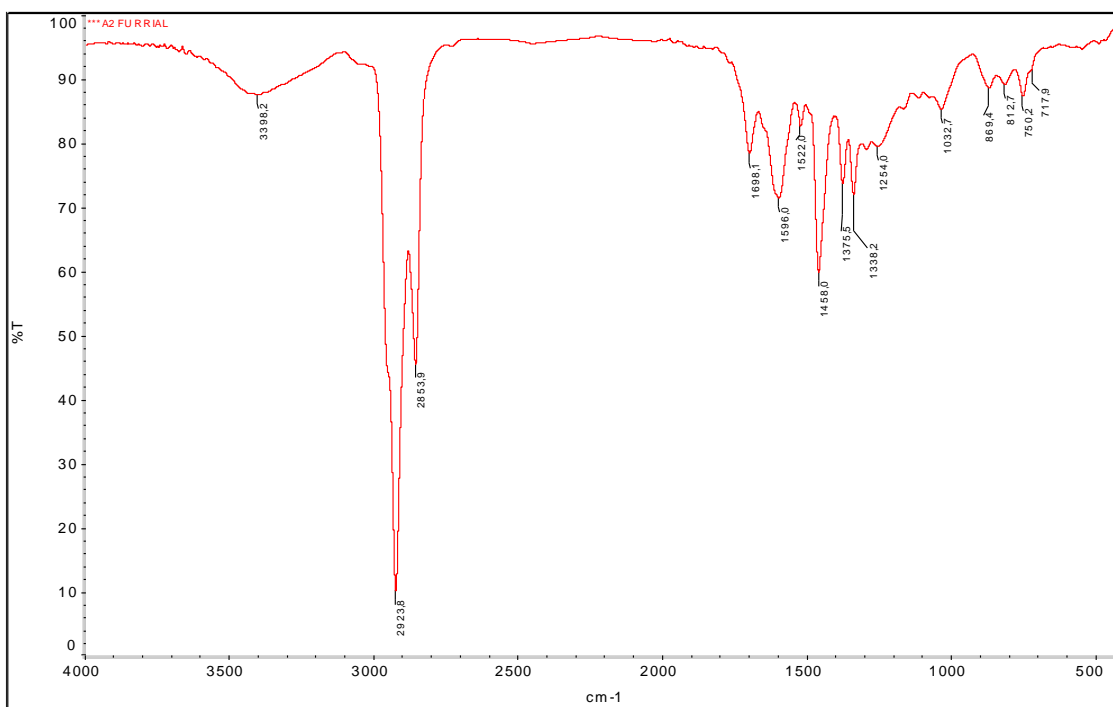


Figura 26. Espectro de infrarrojo para la sub-fracción A2 de asfaltenos Furrial.

La única diferencia significativa entre los espectros obtenidos para los asfaltenos provenientes del crudo Furrial, es la banda de O-H notable para las sub-fracciones A1 y A2, siendo de mayor amplitud en la primera, lo cual se atribuye a restos de humedad en la muestra que resulta del proceso de extracción del PNF con una solución alcalina.

De igual forma ocurre con los espectros infrarrojos obtenidos para las muestras provenientes del crudo Hamaca (ver Figuras 27 a 29), lo cual coincide con trabajos realizados previamente relacionados con la caracterización de estos y otros asfaltenos [7] [13] [30]. Al comparar estos espectros con sus homólogos provenientes del crudo Furrial, se observan pequeñas diferencias aunque insignificantes, y su presencia se atribuye a la diferente procedencia de cada crudo.

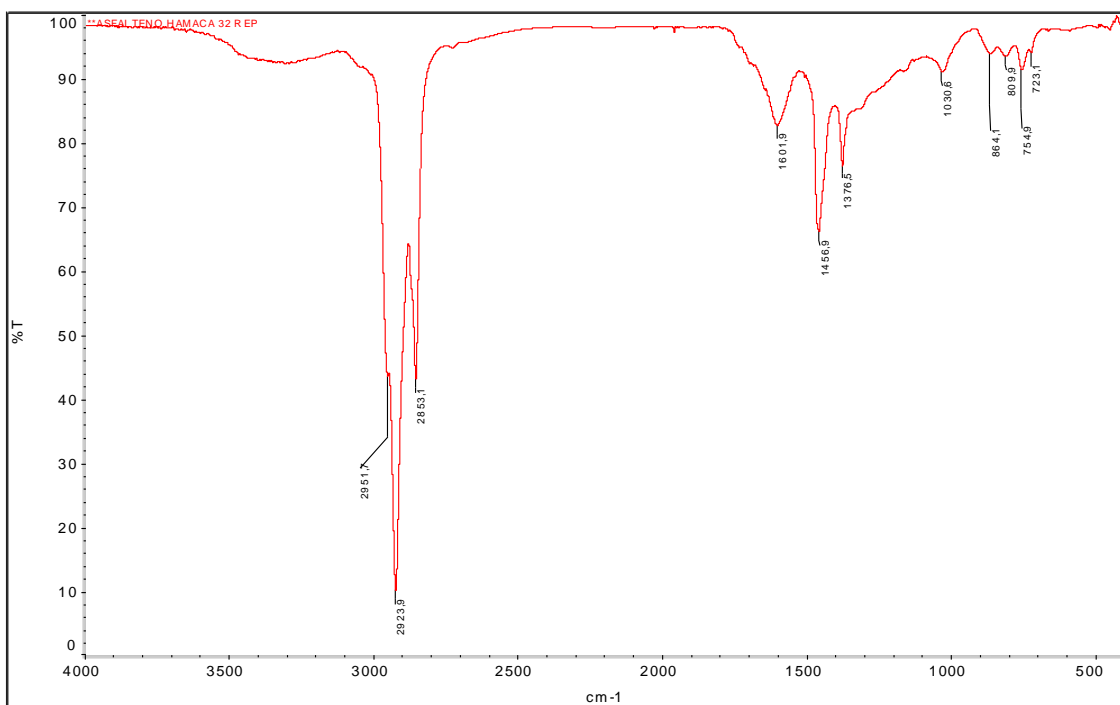


Figura 27. Espectro de infrarrojo para fracción de asfaltenos Hamaca.

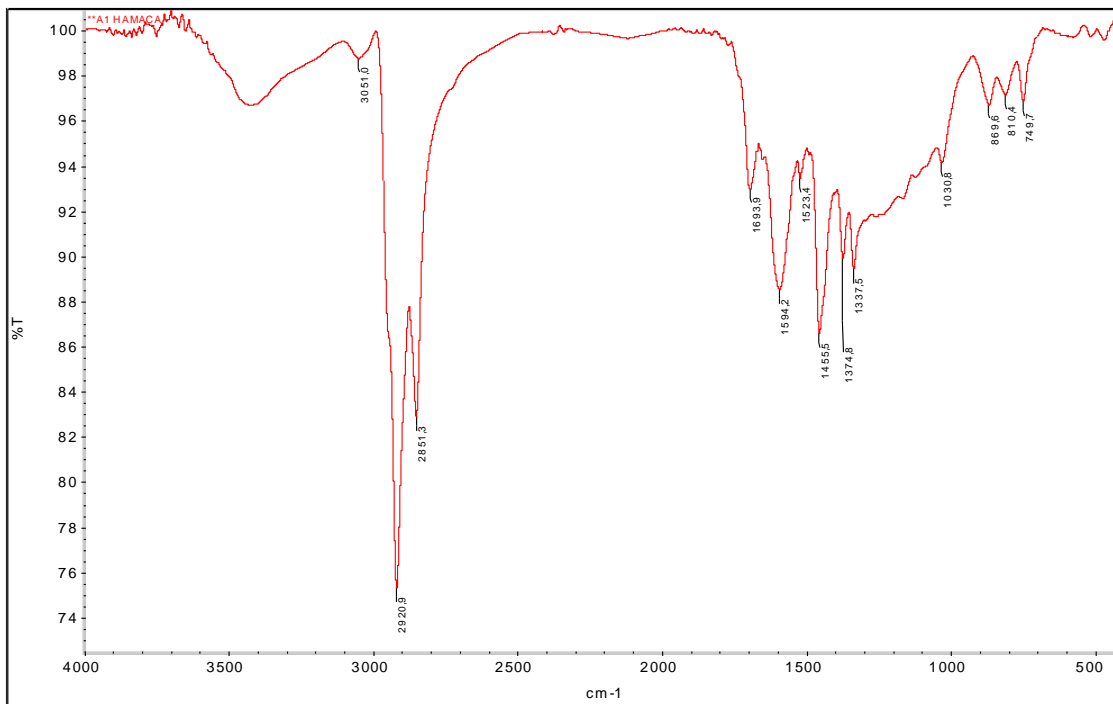


Figura 28. Espectro de infrarrojo para la sub-fracción A1 de asfaltenos Hamaca.

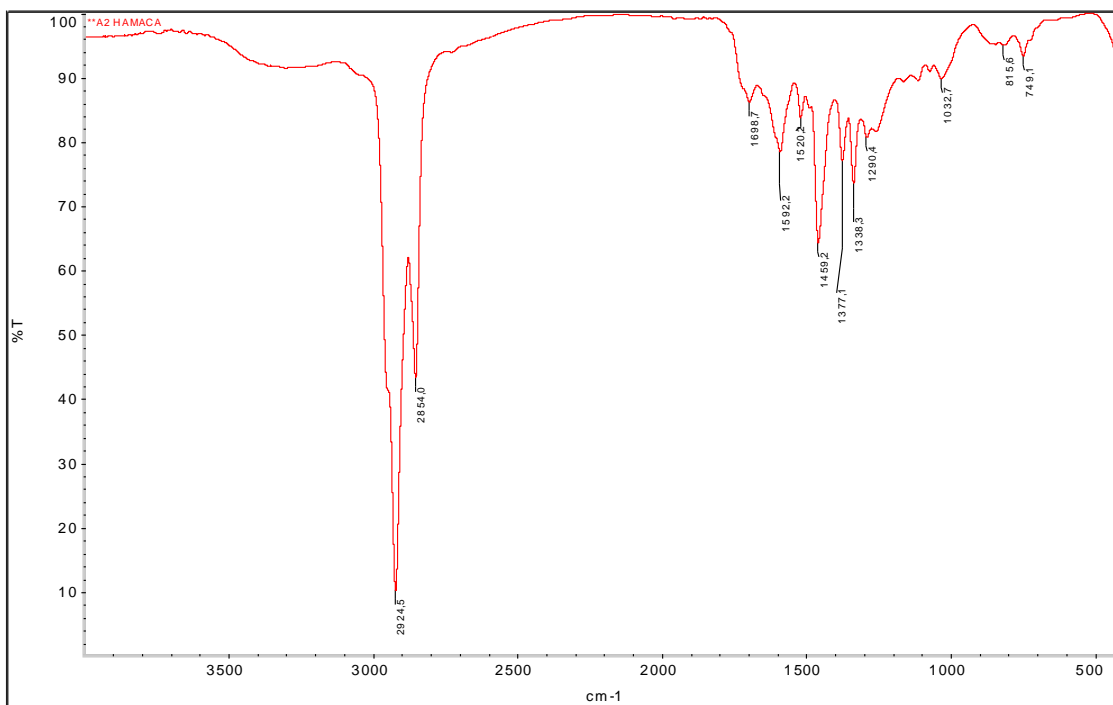


Figura 29. Espectro de infrarrojo para la sub-fracción A2 de asfaltenos Hamaca.

5.4.- Adsorción de los asfaltenos, sub-fracciones A1 y A2 provenientes de los crudos Hamaca y Furrial

La adsorción de las muestras a estudiar sobre las placas de vidrio se llevan a cabo a temperatura ambiente en viales ámbar, que contenían aproximadamente 7mL de una solución de asfaltenos en cloroformo, de concentración comprendida entre 5 y 1000 mg.L⁻¹ El tiempo de contacto de la placa de vidrio con la solución de la muestra se prolongó por un período de 96 horas a fin de garantizar la adsorción completa sobre el adsorbente.

Los trabajos de Acevedo ^[20] y Contreras ^[31], reportan que el proceso de adsorción de los asfaltenos depende del tiempo de contacto con el adsorbente y con la concentración de las soluciones a ser adsorbidas, lo que se traduce en un aumento progresivo en la formación de agregados en solución y su posterior adsorción en la superficie del adsorbente. Sin embargo, el espesor de capa de asfaltenos adsorbido para aquellas placas cuyo tiempo de contacto se prolongó a dos meses, no difiere del espesor de capa medido para las placas de tiempo de contacto de 96 horas, lo cual indica que el proceso de adsorción es de carácter cinético, y a los cuatro días el sistema alcanzó el equilibrio.

5.5.- Medidas del espesor de capa adsorbida de asfaltenos por interferometría de luz blanca

El espesor de capa adsorbida, correspondiente a los asfaltenos, sub-fracciones A1 y A2, provenientes del crudo Hamaca y Furrial, se determinó empleando un interferómetro de luz blanca. El espesor de capa se midió como la longitud desde la superficie de muestra adsorbida hasta la superficie de vidrio. Esta última se obtuvo a partir de la remoción mecánica de la muestra adsorbida con la ayuda del ojo o asa de una aguja.

A partir de las isothermas de adsorción obtenidas en un estudio previo [23], se estimó espesores de capa adsorbida a medir de 15 nm o menos, y por ello fue necesario optimizar la remoción de la muestra adsorbida para mejorar la calidad y reproducibilidad de las medidas de espesor de capa. Esto se logró con el ojo o asa de una aguja estándar de coser, la cual se apoya en un ángulo de 30° sobre la superficie de vidrio, aplicando suficiente fuerza hasta doblar levemente la aguja, y se realiza un trazado perpendicular al lado más largo de la placa de vidrio. En una medida, la diferencia de altura de las superficies de vidrio en una placa, que se obtienen a partir de dos remociones diferentes, es de 0,3 - 0,5 nm, que resulta ser el error del instrumento. Esto indica que la remoción de los asfaltenos adsorbidos sobre la superficie de vidrio es completa y reproducible.

Las medidas del espesor de capa de muestra adsorbida se realizaron hacia el centro de la placa de vidrio (ver Figura 30). Los bordes de la placa de adsorbente se despreciaron para el estudio de adsorción por la deformación de la superficie de muestra adsorbida que ocurre al momento de manipularla placa de vidrio y los efectos de borde que se presentan.

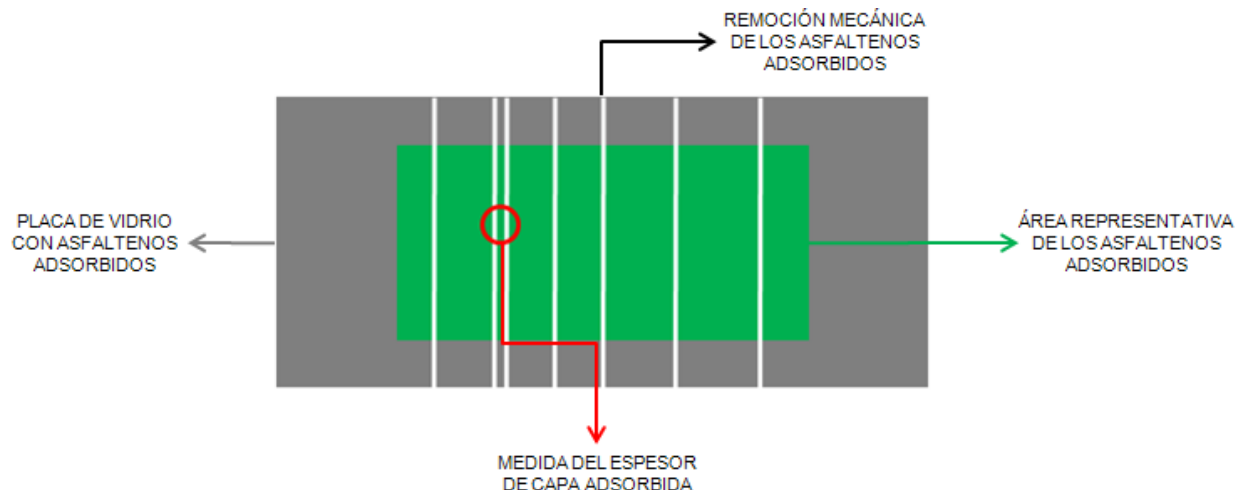


Figura 30. Procedimiento empleado para la toma de medidas de los espesores de capa adsorbidos en una superficie de vidrio.

Para cada placa de vidrio con muestra adsorbida, se realizó un mínimo de seis rayados, y se adquirieron de manera aleatoria un mínimo de nueve medidas. Sin embargo, para soluciones de baja concentración (5 a 300 mg.L⁻¹) de las muestras de asfaltenos y sub-fracción A2, cuando el espesor de capa es muy delgado y la superficie es muy plana, se limita la respuesta del instrumento, lo que resulta en deformaciones de tipo "valle", "montaña" o un patrón de franjas en la superficie de estudio (ver Figura 31), que no representa la capa adsorbida real. Este efecto se hace más evidente cuando el espesor de capa es igual o menor que 5 - 6 nm.

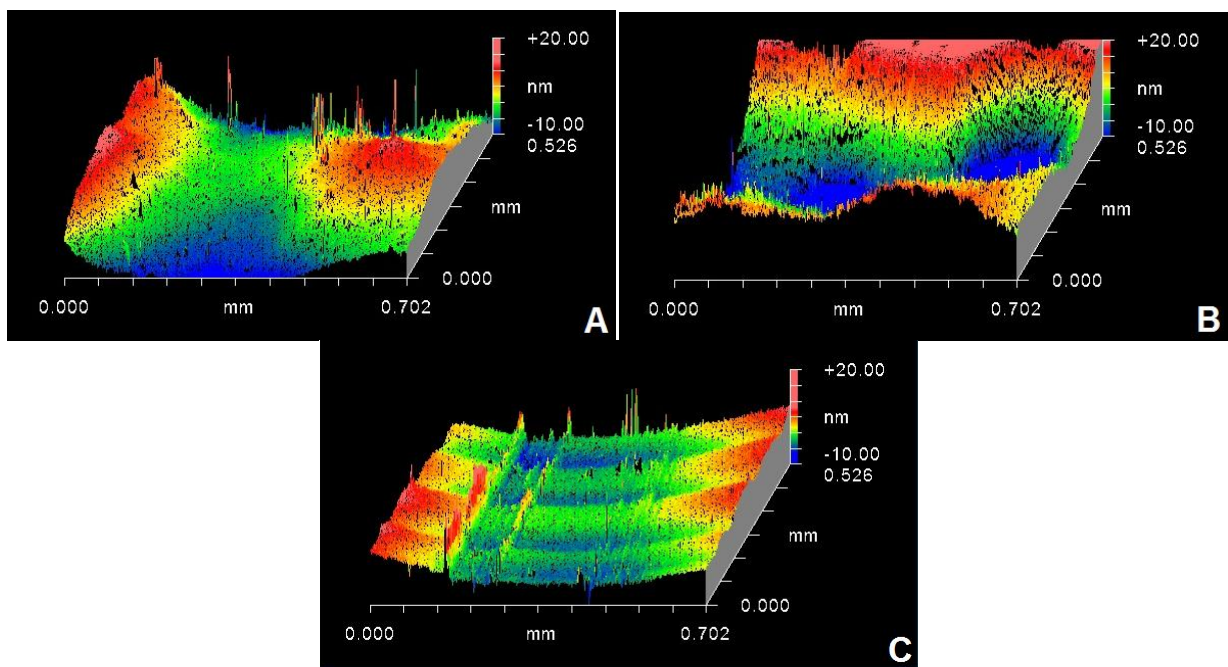


Figura 31. Deformaciones de la superficie medida por limitaciones instrumentales. A) Montaña B) Valle C) Patrón de franjas

5.6.- Isotermas de adsorción

El espesor de capa está relacionado con la cantidad de asfalteno adsorbido, y esto se graficó en función de la concentración de la solución para obtener así las isotermas de adsorción sobre la superficie de vidrio. Cada punto experimental resulta del promedio de réplicas del experimento de adsorción y de las réplicas de medidas del

espesor de capa de cada placa. La desviación estándar se calculó y están indicadas como barras de error para cada punto experimental obtenido. Todos los datos se encuentran en el anexo.

En el intervalo de concentración estudiado, la desviación estándar de las medidas del espesor de capa es de 0,3 - 0,6 nm, que resulta en un coeficiente de varianza (CV) de 4 - 8 %, indicando muy buena reproducibilidad. Esta técnica mide directamente el espesor de capa a diferencia de otras técnicas ^[21] ^[32], donde la total de muestra adsorbida se obtiene de manera indirecta a partir de la diferencia de la cantidad de soluto en solución después de la adsorción.

Para soluciones muy diluidas de asfaltenos y sus sub-fracciones en cloroformo, no se logró determinar el espesor de capa adsorbida, y se representó en las isotermas de adsorción como 0 nm, de acuerdo a los siguientes criterios:

- Los interferogramas que resultan de las placas de vidrio que se obtienen del experimento de adsorción, para soluciones muy diluidas de asfalteno, son comparables con los interferogramas que se obtienen a partir de placas de vidrio limpias.
- La apreciación visual de la transmisión de luz entre una placa de vidrio que resulta del experimento de adsorción, es comparable con la de una placa de vidrio limpia.
- La adsorción de asfaltenos sobre una placa de vidrio es un proceso irreversible, por lo tanto, no se puede considerar la desorción de la muestra por acción del enjuague con CHCl_3 al momento de retirar la placa de la solución de asfaltenos.

5.6.1.- Isoterma de adsorción de los asfaltenos sobre placas de vidrio

En la Figura 32 se muestra la isoterma de adsorción obtenida para los asfaltenos provenientes del crudo Furrial. En principio, el espesor de capa se mantiene

constante en 5 nm para un intervalo de concentración de 100 a 200 mg.L⁻¹. Desde este punto, al aumentar la concentración de la solución de asfaltenos, ocurre un incremento en la adsorción de la muestra hasta los 300 mg.L⁻¹, donde se alcanza una segunda saturación que resulta en un espesor de capa de aproximadamente 7,5 nm hasta 500 mg.L⁻¹. A partir de esta concentración, se observa un aumento de la adsorción con la concentración de asfaltenos en solución hasta los 600 mg.L⁻¹, donde el espesor de capa adsorbida es 9,5 nm aproximadamente, y se mantiene constante hasta que la concentración de la solución alcanza 800 mg.L⁻¹. Después de este punto, el espesor de capa crece drásticamente con la concentración, alcanzando los 15nm a 1000 mg.L⁻¹.

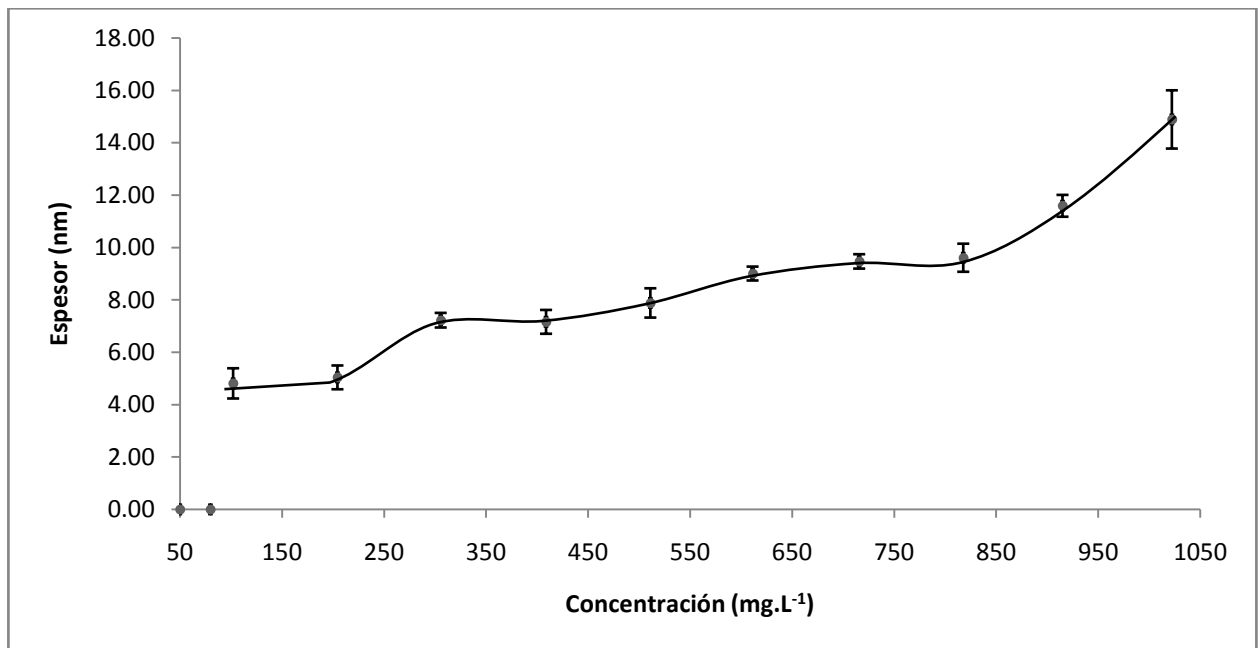


Figura 32. Isoterma de adsorción de asfaltenos Furrial sobre placas de vidrio.

Para poder evaluar y comparar el comportamiento de las isotermas de adsorción, para muestras de orígenes diferentes, se realizó el mismo experimento para asfaltenos provenientes de un crudo estable como Hamaca.

En la Figura 33 se muestra la isoterma de adsorción obtenida para los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca, donde se observa que el comportamiento de esta isoterma es muy diferente a la obtenida para fracción de asfaltenos del crudo Furrial. El espesor de capa adsorbida se mantiene constante a 5 nm cuando la concentración de la solución de asfaltenos se encuentra entre 400 y 500 mg.L⁻¹. A partir de esta concentración, se observa que la adsorción aumenta proporcionalmente con la concentración de la muestra en solución entre 600 y 1000 mg.L⁻¹, alcanzando un espesor de capa máximo de 11 nm.

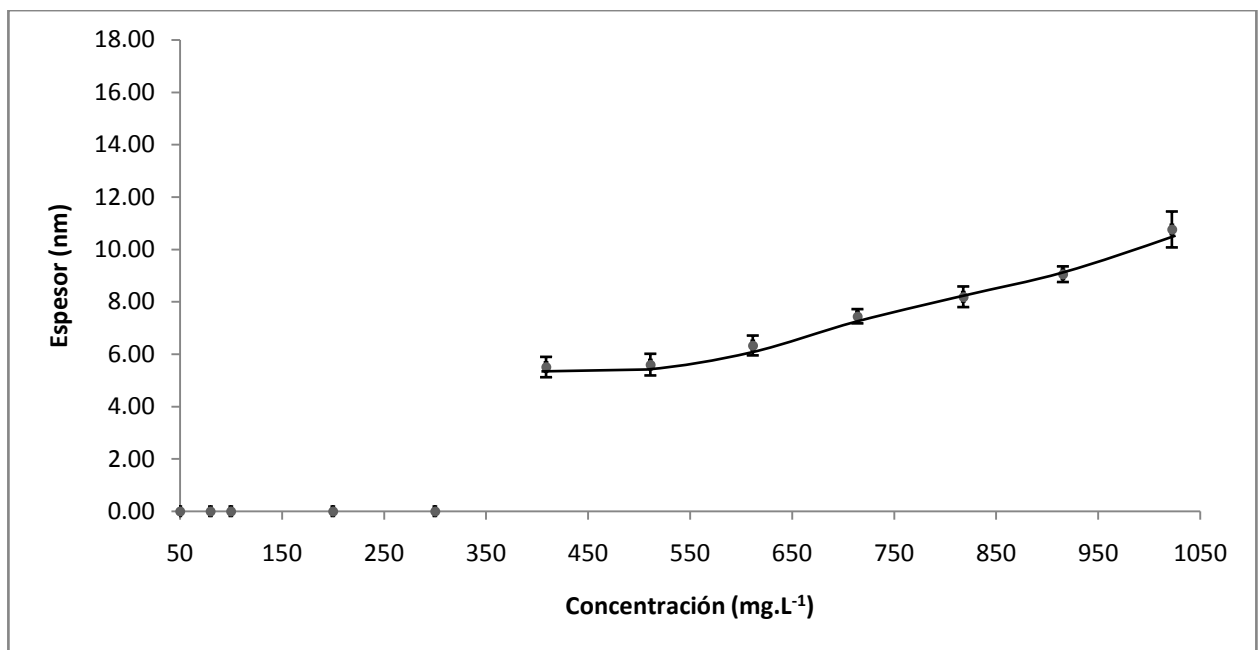


Figura 33. Isotherma de adsorción de asfaltenos Hamaca sobre placas de vidrio.

Las diferencias observadas para las isotermas de adsorción de asfaltenos Furrial y asfaltenos Hamaca se adjudican a la diferencia de composición de cada muestra en A1 y A2. Los asfaltenos Hamaca están compuestos en su mayoría por la sub-fracción A2, donde ésta interactúa con A1 para formar pequeños coloides estables en solución, disminuyendo la tendencia que tienen los asfaltenos a agregarse y ser adsorbidos ^[28]. Por el contrario, los asfaltenos Furrial están compuestos en su mayoría por la sub-

fracción A1, la cual promueve la formación de agregados y adsorción de los asfaltenos sobre una superficie. Este comportamiento soporta previos experimentos ^[23] ^[33], en que la predominancia de una de las sub-fracciones determina la agregación y mecanismo de adsorción de los asfaltenos.

5.6.2.- Isotermas de adsorción de las sub-fracciones A1 sobre placas de vidrio

La Figura 34 muestra la isoterma de adsorción obtenida para la sub-fracción A1 de asfaltenos Furrial. Entre 100 y 200 mg.L⁻¹, se observa que el espesor de capa adsorbida es de aproximadamente 6 nm. A partir de esta concentración, ocurre un aumento de la adsorción con la concentración de asfaltenos en solución hasta 400 mg.L⁻¹, encontrándose un espesor de capa alrededor de 7,5 nm. Entonces, la adsorción aumenta ligeramente, manteniéndose constante en 8,5 nm hasta concentraciones en solución de 800 mg.L⁻¹. A partir de esta concentración, se observa un incremento drástico del espesor de capa proporcional a la concentración, alcanzando valores cercanos a 16 nm a 1000 mg.L⁻¹.

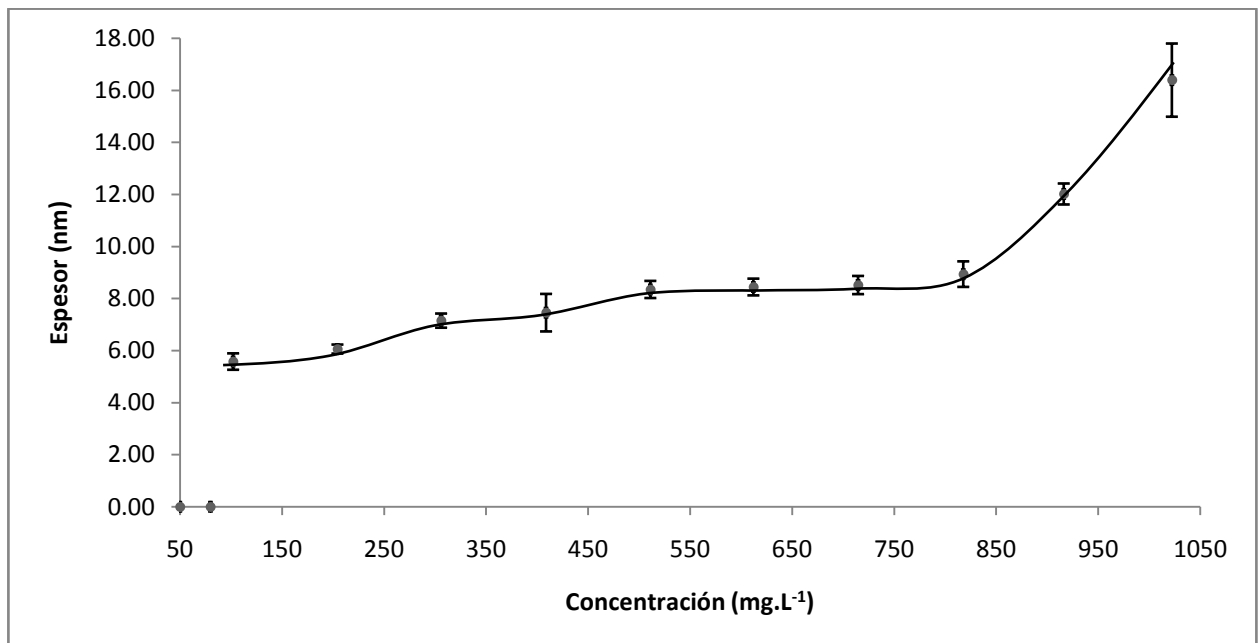


Figura 34. Isoterma de adsorción de sub-fracción A1 de asfaltenos Furrial sobre placas de vidrio.

El comportamiento de la isoterma de adsorción correspondiente a la sub-fracción A1, coincide con la isoterma de asfalteno, es decir, que la condición de saturación de la superficie se alcanzan en los mismos intervalos de concentración, aunque el espesor de capa es ligeramente menor en el caso de los asfaltenos por el efecto estabilizador de la sub-fracción A2 en la formación de agregados en solución.

En la Figura 35 se muestra la isoterma de adsorción obtenida para la sub-fracción A1 de asfaltenos Hamaca. En principio, se observa que ocurre la adsorción de la sub-fracción A1 a bajas concentraciones, a diferencia de los asfaltenos y la sub-fracción A2 de este mismo crudo, donde no se midió un espesor de capa adsorbida. Para un intervalo de concentración comprendido entre 100 y 500 mg.L^{-1} , el espesor de capa adsorbida se mantiene alrededor de 7,5 nm. Entonces, la adsorción aumenta proporcionalmente con la concentración de asfaltenos, alcanzando un espesor de capa de 13 nm a 1000 mg.L^{-1} .

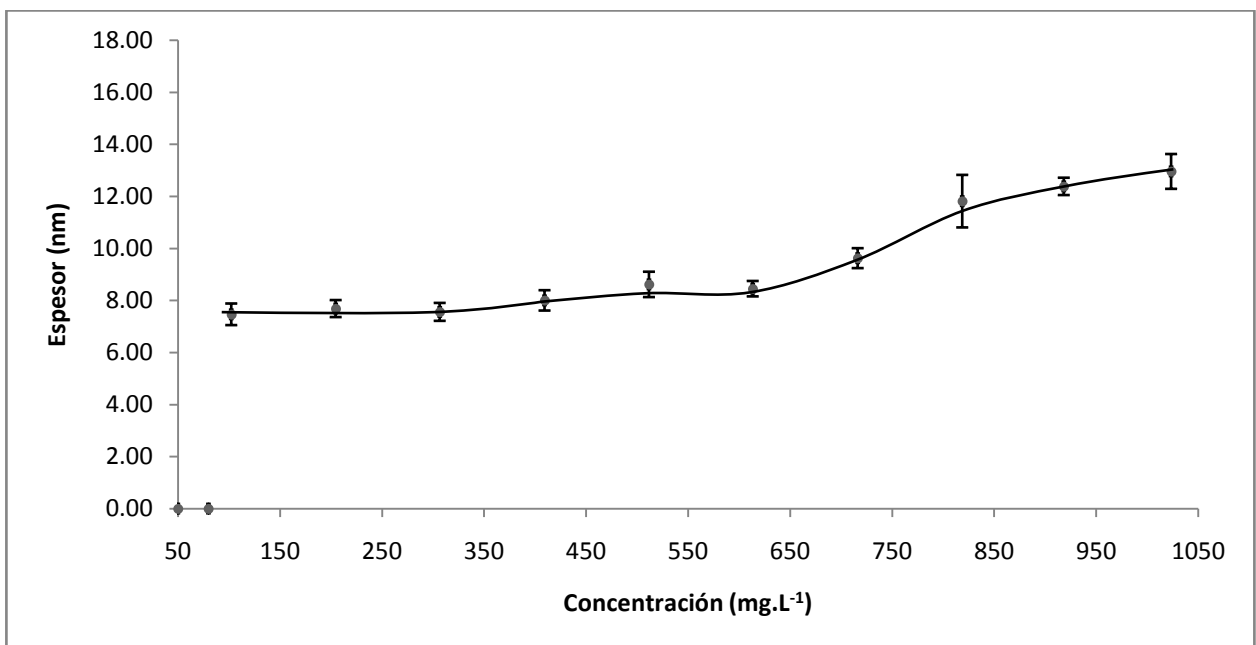


Figura 35. Isotherma de adsorción de sub-fracción A1 de asfaltenos Hamaca sobre placas de vidrio.

En ambos casos, las sub-fracciones A1 de asfaltenos Hamaca y Furrial presentan isotermas de adsorción de multicapa.

Al comparar estos resultados con los obtenidos para los asfaltenos sin fraccionar, se observa que para todo el intervalo de concentración, el espesor de capa de muestra adsorbida es mayor en la sub-fracción A1, lo que demuestra un mayor grado de agregación de estos en solución que los asfaltenos totales.

5.6.3.- Isotermas de adsorción de las sub-fracciones A2 sobre placas de vidrio

En la Figura 36, se observa la isoterma de adsorción obtenida para la sub-fracción A2 de asfaltenos provenientes del crudo Furrial. La adsorción es proporcional a la concentración para todo el rango estudiado, sin embargo, no se encontró material adsorbido cuando la concentración de la muestra en solución es inferior a 350 mg.L^{-1} . Para esta fracción, se encontró un espesor de capa máximo de 11 nm a 1000 mg.L^{-1} , y un espesor de capa mínimo de 5 nm cuando la concentración de la solución de la muestra era de 400 mg.L^{-1} . Este comportamiento es significativamente diferente del observado para la fracción de asfaltenos y la sub-fracción A1 del mismo crudo, y es una consecuencia directa de la diferencia de solubilidad de la sub-fracción A2. La alta solubilidad de esta fracción en cloroformo reduce la tendencia de agregación en solución, produciendo una isoterma de tipo Langmuir con espesores de capa más delgados que los asfaltenos y la sub-fracción A1.

La Figura 37 presenta la isoterma de adsorción obtenida para la sub-fracción A2 provenientes de asfaltenos Hamaca donde, como en el caso de la sub-fracción A2 de Furrial, se observa una dependencia lineal de la adsorción con la concentración, con un máximo de espesor de capa de 10 nm y espesor de capa mínimo de 5 nm para una concentración de sub-fracción en solución de 400 mg.L^{-1} .

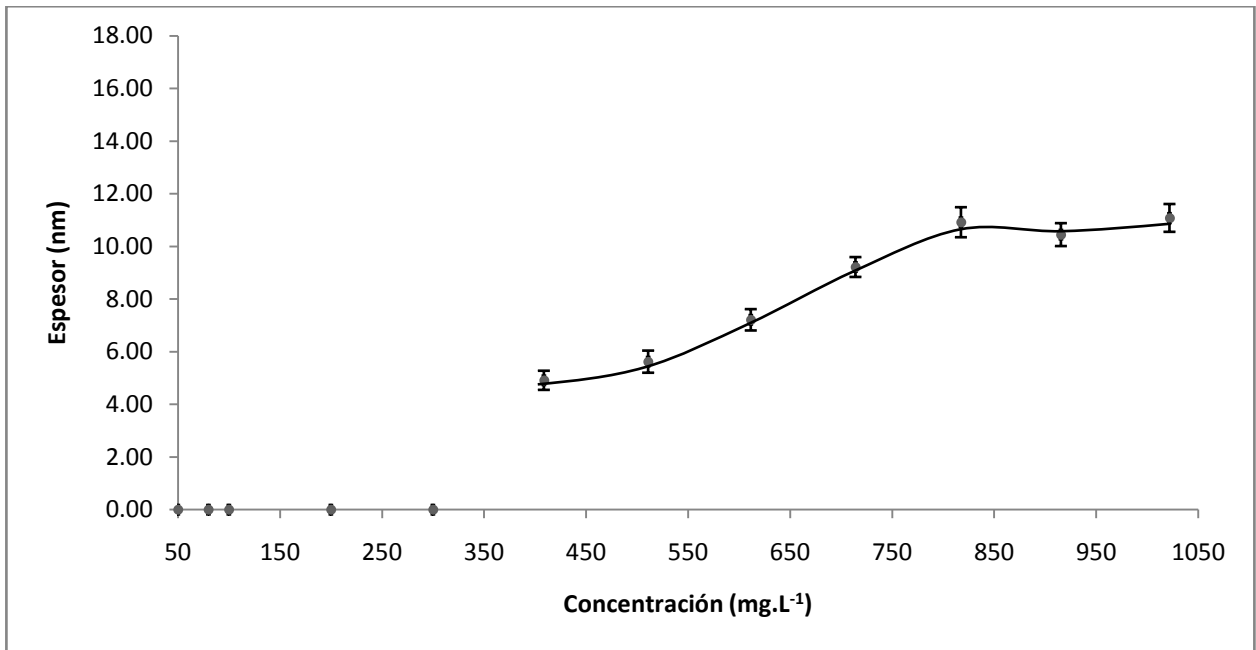


Figura 36. Isotherma de adsorción de sub-fracción A2 de asfaltenos Furrial sobre placas de vidrio.

En las sub-fracciones A2, así como en los asfaltenos provenientes de crudo Hamaca y Furrial, el espesor de capa mínimo que se midió es de 5 nm. Está bien documentado que las dimensiones del primer agregado en solución está en el orden de los nanómetros ^{[11] [27]}. De acuerdo al modelo de agregación Yen-Mullins ^[15], los asfaltenos en solución se encuentran como nanoagregados de 2 nm cuando la concentración es 50 - 150 mg.L⁻¹, mientras que, si la concentración aumenta a 2000 - 5000 mg.L⁻¹, los agregados en solución se encuentran en forma de racimos de 5 nm. Entonces, se propone que la adsorción de los asfaltenos sobre una placa de vidrio se debe a un incremento de la concentración de nanoagregados cerca de la superficie del adsorbente, que permite la formación de un racimo y su deposición debido a fuerzas atractivas, incluso en un solvente polar como cloroformo. Para las sub-fracciones A1 de asfalto, el espesor de capa mínimo que se midió es 6 - 7 nm, ligeramente superior en comparación con A2, lo cual se atribuye a una diferencia en cómo se organizan los nanoagregados para formar el racimo a ser adsorbido.

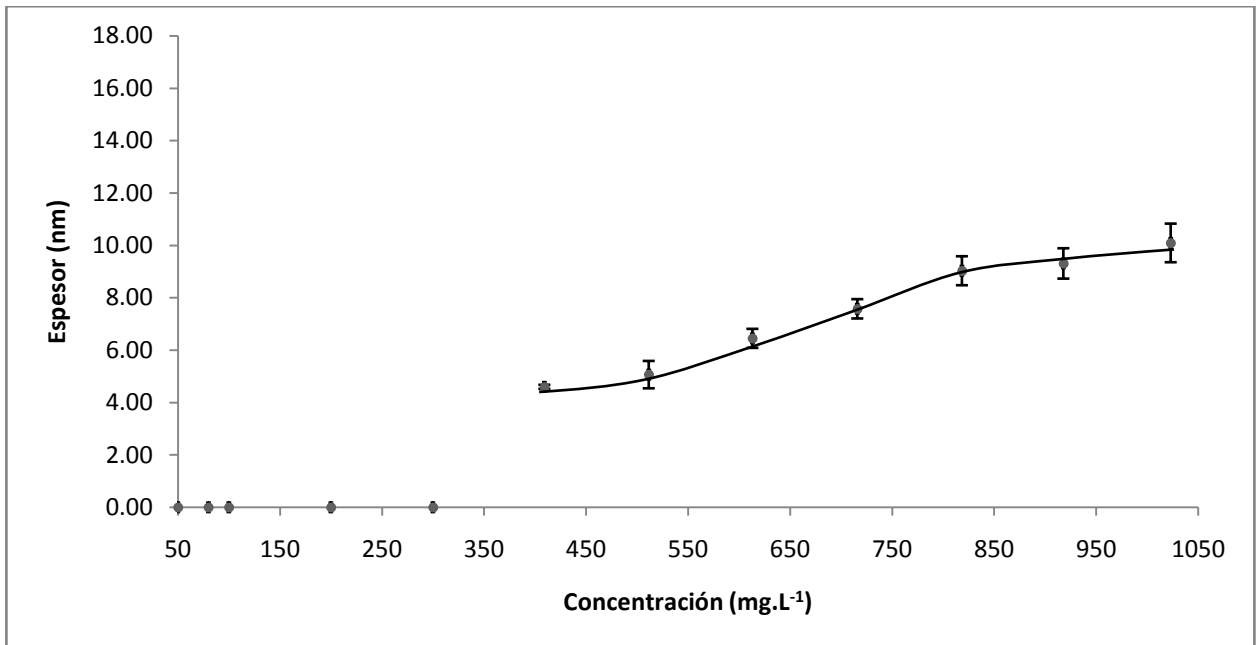


Figura 37. Isotherma de adsorción de sub-fracción A2 de asfaltenos Hamaca sobre placas de vidrio.

5.7.- Interferogramas de la superficie de muestras adsorbidas sobre una placa de vidrio

Los interferogramas obtenidos para cada muestra se inspeccionaron para poder evaluar alguna diferencia en la morfología de la superficie de muestra adsorbida, donde la densidad y altura de los picos está asociado de manera directa con las características del agregado adsorbido. En las imágenes topográficas (ver Figuras 38 a 40) se observan una variedad de colores que corresponden a una escala de altura o profundidad del espesor de capa de muestra adsorbida.

En la Figura 38 se muestran las imágenes que resultan del microscopio interferométrico de luz blanca de barrido para los asfaltenos Hamaca. Se observa una representación en tres dimensiones de la superficie, destacándose que el espesor de capa depende de la concentración de la muestra en solución mientras que las características morfológicas de la superficie son invariantes.

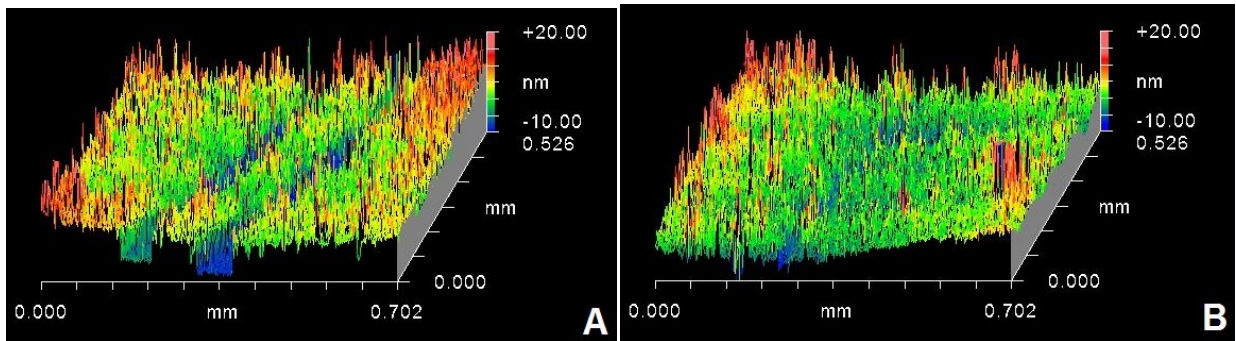


Figura 38. Interferograma obtenido para las superficies de asfaltenos Hamaca. Concentración de la muestra en solución: A) 1000 mg.L^{-1} B) 400 mg.L^{-1}

La Figura 39 corresponde con las imágenes obtenidas para las sub-fracciones A1 y A2 provenientes del crudo Hamaca, en donde se observa que las superficies de muestra adsorbida son comparables con las obtenidas para los asfaltenos sin fraccionar, en donde se observan un gran número picos repartidos de manera homogénea a lo largo de la superficie, resultando en una superficie relativamente uniforme.

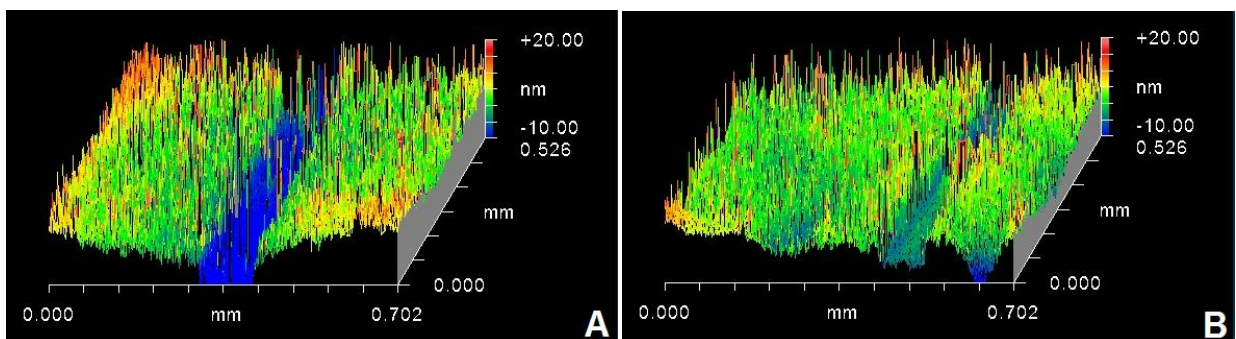


Figura 39. Interferograma obtenido para las superficies de sub-fracciones de asfaltenos Hamaca (400 mg.L^{-1}). A) Sub-fracción A1 B) Sub-fracción A2.

En la Figura 40 se muestran las imágenes que resultan del microscopio interferométrico de luz blanca de barrido para los asfaltenos Furiar y sus sub-fracciones. A diferencia de los interferogramas obtenidos para las muestras provenientes del crudo Hamaca, se observan pequeños picos en una superficie lisa y suave. Esto sugiere que la superficie resultante por la adsorción de asfaltenos y sub-

fracciones provenientes de crudo Furrial está compuesta por racimos más pequeños que la superficie de asfaltenos Hamaca.

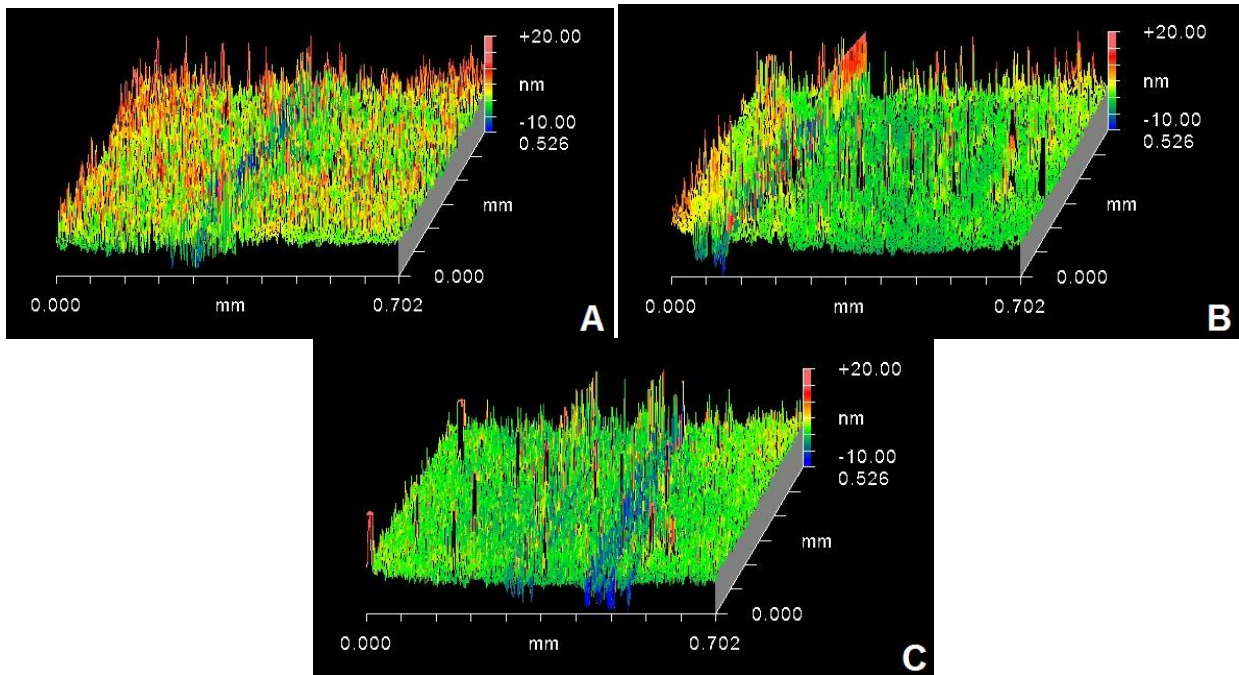


Figura 40. Interferograma obtenido para las muestras provenientes del crudo Furrial (800 mg.L^{-1}). A) Asfaltenos B) Sub-fracción A1 C) Sub-fracción A2.

Los resultados indican que, para un crudo estable como Hamaca, los agregados de asfaltenos en solución tienden a ser de mayor tamaño que los agregados que se forman a partir de un crudo inestable como Furrial. Sin embargo, los espesores de capa que resultan de la adsorción sobre una placa de vidrio, son comparables para cada par de muestras homólogas de cada crudo a concentraciones equivalentes, lo cual sugiere que existe una mayor densidad de nanogregados en solución para los asfaltenos provenientes de crudo Furrial.

6.- CONCLUSIONES

- El método de fraccionamiento de asfaltenos empleado en este trabajo es más rápido y eficiente que el método tradicional que trabaja a temperatura ambiente.
- El análisis por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) no muestra diferencias estructurales significativas entre los asfaltenos y las sub-fracciones A1 y A2 provenientes de los crudos Hamaca y Furrial.
- La microscopía interferométrica de luz blanca es una técnica muy precisa para medir el espesor de capa adsorbida sobre una placa de vidrio.
- La adsorción de las muestras de asfaltenos y sus sub-fracciones sobre una placa de vidrio, es reproducible y homogénea.
- El tamaño del primer agregado adsorbido para las muestras de asfaltenos y sus sub-fracciones A2 es de 5 nm.
- Las sub-fracciones A1 de asfaltenos Hamaca y Furrial presentan isothermas de adsorción en multicapa.
- La alta solubilidad de la sub-fracción A2 de asfaltenos en cloroformo reduce la tendencia de agregación en solución, produciendo una isoterma de tipo Langmuir, donde la adsorción es proporcional a la concentración en el intervalo comprendido entre 5 - 1000 mg.L⁻¹.

- Las características morfológicas de la superficie de muestra adsorbida son iguales a bajas concentraciones para los asfaltenos y sus sub-fracciones, cuando provienen de un mismo crudo.
- Los nanoagregados de asfaltenos Furrial que se adsorben sobre una placa de vidrio, son de menor tamaño que los nanoagregados de asfaltenos provenientes del crudo Hamaca.

7.- RECOMENDACIONES

- Realizar el fraccionamiento de asfaltenos de Hamaca y Carabobo mediante el método empleado en este trabajo, a fin de comprobar si existe dependencia del %p/p de la sub-fracción A1 y A2 en la muestra con la incorporación de calor para promover la separación.
- Realizar estudios de adsorción en función del tiempo de contacto para intervalos comprendidos entre 2 y 96 horas, para confirmar el régimen cinético de la adsorción de asfaltenos.
- Realizar estudios de adsorción de asfaltenos empleando otros solventes de mayor polaridad, a fin de comprobar la dependencia de la agregación en solución con las características de polaridad del solvente.
- Realizar estudios de adsorción de asfaltenos empleando superficies activadas, a fin de comprobar la dependencia de los espesores de capa de muestra adsorbida con las características del adsorbente.

8.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] O. Ocanto, «Estudio de los factores que afectan la dinámica de floculación de asfaltenos en crudos,» Facultad de Ciencias, Escuela de Química, U.C.V., Caracas, Venezuela, Trabajo de Grado de Maestría. 2007.
- [2] J. Schabron, M. M. Sanderson, J. Loveridge, L. Nyadong, A. M. McKenna y A. G. Marshall, *Energy & Fuels*, nº 2256–2268, p. 26, 2012.
- [3] O. C. Mullins y E. Y. Sheu, *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, New York: Plenum Press, 1998.
- [4] S. Acevedo, L. Gutiérrez y G. Escobar, «Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la faja petrolífera del Orinoco,» *Acta Científica Venezolana*, nº 440–444, 1982.
- [5] O. León, E. Contreras, E. Rogel, J. Espidel y G. Torres, «Asphaltenes: Structural characterization, self-association, and stability behavior,» *Energy & Fuels*, p. 14, 2000.
- [6] S. Acevedo, A. Castro, J. Negrin, A. Fernández, G. Escobar y V. Piscitelli, «Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure,» *Energy & Fuels*, nº 2165–2175, p. 21, 2007.
- [7] J. G. Negrín, «Estudio sistemático de la estructura coloidal de los asfaltenos en solución,» Facultad de ciencias, Escuela de Química, U.C.V., Caracas, Venezuela, Tesis Doctoral, 2006.
- [8] L. B. Gutiérrez, M. A. Ranaudo, B. Méndez y S. Acevedo, «Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids.,» *Energy & Fuels*, nº 624–628, p. 15, 2001.
- [9] S. Acevedo, O. Escobar, L. Echevarría, L. B. Gutiérrez y B. Méndez, «Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP

- method. Relation between asphaltene structure and solubility.,» *Energy & Fuels*, n° 305–311, p. 18, 2004.
- [10] S. Acevedo, L. B. Gutiérrez, G. Negrín, J. C. Pereira, B. Mendez, F. Delolme, G. Dessalces y D. Broseta, «Molecular weight of petroleum asphaltenes: A comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry,» *Energy & Fuels*, n° 1548–1560, p. 19, 2005.
- [11] O. Mullins, «The Modified Yen Model,» *Energy & Fuels*, n° 2179–2207, p. 24, 2010.
- [12] H. Laux, I. Rahimian y T. Butz, «Thermodynamics and mechanism of stabilization and precipitation of petroleum colloids.,» *Fuel Processing Technology*, n° 69–79, p. 53, 1997.
- [13] F. Marcano, «Evaluación de parámetros estructurales de Asfaltenos y sus efectos sobre propiedades Físicas y Químicas de crudos.,» Facultad de Ciencias, Escuela de Química, U.C.V., Caracas, Venezuela., Tesis Doctoral, 2012..
- [14] S. Acevedo, G. Escobar, M. Ranaudo, J. Piñate y A. Amorín, «Observations about the structure and dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization,» *Energy & Fuels*, n° 774–778, p. 11, 1997.
- [15] O. Mullins, «The Asphaltenes,» *Annual Reviews*, n° 393–418, p. 28, 2011.
- [16] M. R. Gray, R. Tykwinski, J. Stryker y X. Tan, «Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes,» *Energy & Fuels*, n° 3125-3134, p. 25, 2011.
- [17] E. Rogel, «Thermodynamic modeling of asphaltene aggregation,» *Langmuir*, n° 1003-1012, p. 20, 2004.
- [18] H. Fogler, P. Teeraphapkul y N. Haji-Akbari, «Effect of Asphaltene Concentration on the Aggregation and Precipitation Tendency of Asphaltenes.,» *Energy & Fuels*, n° 909–919, p. 28, 2014.

- [19] S. Acevedo, J. Castillo, A. Fernández, S. Goncalves y M. Ranaudo, «A Study of Multilayer Adsorption of Asphaltenes on Glass Surfaces by Photothermal Surface Deformation. Relation of This Adsorption to Aggregate Formation in Solution.,» *Energy & Fuels*, nº 386–390, 1997.
- [20] S. Acevedo, M. Ranaudo, C. García, J. Castillo y A. Fernández, «Adsorption of Asphaltenes at the Toluene-Silica Interface: A Kinetic Study.,» *Energy & Fuels*, vol. 17, nº 2, p. 5, 2003.
- [21] S. Acevedo, J. Castillo y E. Hernán del Carpio, «Precipitation of Asphaltenes and Resins at the Toluene–Silica Interface: An Example of Precipitation Promoted by Local Electrical Fields Present at the Silica–Toluene Interface,» *Energy & Fuels*, nº 4905–4910, p. 6, 2014.
- [22] A. Natarajan, N. Kuznicki, D. Harbottle, J. Masliyah, H. Zeng y Z. Xu, «Understanding Mechanisms of Asphaltene Adsorption from Organic Solvent on Mica.,» *Langmuir*, nº DOI 10.1021/la5000864h, p. 28, 2014.
- [23] J. Castillo, M. Ranaudo, A. Fernández, V. Piscitelli, M. Maza y A. Navarro, «Study of the aggregation and adsorption of asphaltene sub-fractions A1 and A2 by white light interferometry: Importance of A1 sub-fraction in the aggregation process.,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, nº 10.1016/j.colsurfa.2013.03.016, p. 20, 2013.
- [24] SHELL., *Determination of the state of peptization of asphaltenes in oils (P-value)*, Norma SHELL SMS-1600-80: SHELL Methods Series, 1984.
- [25] K. Guzmán, «Factores moleculares y coloidales de los asfaltenos. Su estudio mediante parámetros de solubilidad, captura de porfirinas metálicas y punto de fusión.,» Facultad de Ciencias, Escuela de Química, U.C.V., Caracas, Venezuela, Tesis Doctoral. 2014.
- [26] A. Navarro, «Estudios de adsorción de las subfracciones A1 y A2 de asfaltenos sobre superficies inorgánicas,» Facultad de Ciencias, Escuela de Química, U.C.V.,

Caracas, Venezuela, Trabajo Especial de Grado, 2010.

- [27] S. Acevedo, L. García y P. Rodríguez, «Changes of diameter distribution with temperature measured for Asphaltenes and their Fractions A1 and A2. Impact of these measurements in colloidal and solubility issues of Asphaltenes.,» *Energy & Fuels*, nº 1814-1819, 2012.
- [28] S. Acevedo, A. Castro, E. Vasquez, F. Marcano y M. Ranaudo, «Investigation of Physical Chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2,» *Energy & Fuels*, vol. 11, nº 5921-5933, p. 24, 2010.
- [29] S. Acevedo, K. Guzman y O. Ocanto, «Determination of the Number Average Molecular Mass of Asphaltenes (Ma) using their soluble A2 fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) technique,» *Energy & Fuels*, nº DOI:10.1021/ef9012714, 2009.
- [30] A. Castro, «Contribución al estudio de las propiedades físico químicas y estructurales de los asfaltenos,» Facultad de Ciencias, Escuela de Química, U.C.V., Caracas, Venezuela, Tesis Doctoral, 2011.
- [31] H. Contreras, «Estudio teórico experimental de la cinética de adsorción de asfaltenos sobre superficie sílica,» Facultad de Ciencias, Escuela de Química, U.C.V., Caracas, Venezuela, Trabajo Especial de Grado, 2000.
- [32] C. Franco, N. Nassar, M. Ruíz, P. Pereira-Almao y F. Cortés, «Nanoparticles for inhibition of Asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media,» *Energy & Fuels*, nº DOI: 10.1021/ef4000825, 2013.
- [33] J. Hung, J. Castillo y A. Reyes, «Kinetics of Asphaltene Aggregation in toluene-heptane mixtures studied by Confocal Microscopy,» *Energy & Fuels*, vol. 19, nº 3, 2005.

9.- ANEXO

Datos obtenidos para la construcción de las isotermas de adsorción; el espesor de capa adsorbido en función de la concentración de la solución de la muestra en cloroformo (C). Cada punto experimental resulta del promedio de réplicas del experimento de adsorción y de las réplicas de medidas del espesor de capa de cada placa (Z_{avg}) con su respectiva desviación estándar (ΔZ).

HAMACA - ASFALTENOS

C (mg.L ⁻¹)	Z _{avg} (nm)	ΔZ (nm)
1022	10.76	0.69
916	9.05	0.30
818	8.19	0.39
714	7.44	0.27
612	6.33	0.38
511	5.60	0.41
409	5.50	0.39
300	0.00	0.00
200	0.00	0.00
100	0.00	0.00
80	0.00	0.00
50	0.00	0.00

HAMACA - A1

C (mg.L ⁻¹)	Z _{avg} (nm)	ΔZ (nm)
1024	12.95	0.67
918	12.38	0.33
819	11.81	1.01
716	9.62	0.38
614	8.45	0.30
512	8.61	0.49
409	8.00	0.39
307	7.56	0.34
205	7.68	0.33
102	7.46	0.42
80	0.00	0.00
50	0.00	0.00

HAMACA - A2

C (mg.L ⁻¹)	Z _{avg} (nm)	ΔZ (nm)
1023	10.09	0.74
918	9.31	0.58
819	9.03	0.55
716	7.58	0.37
613	6.45	0.36
512	5.07	0.52
409	4.60	0.08
300	0.00	0.00
200	0.00	0.00
100	0.00	0.00
80	0.00	0.00
50	0.00	0.00

FURRIAL - ASFALTENOS

C (mg.L ⁻¹)	Z _{avg} (nm)	ΔZ (nm)
1022	14.89	1.11
915	11.59	0.42
818	9.61	0.54
716	9.47	0.27
611	9.00	0.27
511	7.88	0.56
409	7.16	0.46
306	7.22	0.28
204	5.04	0.45
102	4.81	0.58
80	0.00	0.00
50	0.00	0.00

FURRIAL - A1

C (mg.L ⁻¹)	Z _{avg} (nm)	ΔZ (nm)
1022	16.39	1.41
916	12.02	0.40
818	8.94	0.49
715	8.52	0.35
612	8.44	0.32
511	8.35	0.33
409	7.46	0.72
306	7.15	0.27
204	6.06	0.17
102	5.58	0.32
80	0.00	0.00
50	0.00	0.00

FURRIAL - A2

C (mg.L ⁻¹)	Z _{avg} (nm)	ΔZ (nm)
1022	11.08	0.53
916	10.45	0.44
818	10.92	0.57
714	9.22	0.38
612	7.21	0.41
511	5.62	0.42
409	4.92	0.36
300	0.00	0.00
200	0.00	0.00
100	0.00	0.00
80	0.00	0.00
50	0.00	0.00

