

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO:
“ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE LAS SUBFRACCIONES A_1 Y A_2 DE ASFALTENOS
SOBRE SUPERFICIES INORGÁNICAS”

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por el Br. Alejandro Simón Navarro
Velásquez, para optar al título de
Licenciado en Química

Tutores: Dra. María Antonieta Ranaudo
Dr. Jimmy Castillo

Caracas, Mayo 2010.

Yo, Profesor Jimmy Castillo, Investigador del Laboratorio de Espectroscopia Laser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora María Antonieta Ranaudo Investigadora del Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

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

“ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE LAS SUBFRACCIONES A₁ Y A₂ DE ASFALTENOS SOBRE SUPERFICIES INORGÁNICAS”.

Que presenta el Br. Alejandro Simón Navarro Velásquez, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos y en el Laboratorio de Espectroscopia Laser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 30 de Abril de 2010

Dr. Jimmy Castillo (Tutor)

Dra. María Antonieta Ranaudo (Tutor)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE LAS SUBFRACCIONES A₁ Y A₂ DE ASFALTENOS SOBRE SUPERFICIES INORGÁNICAS”**. Presentado por el Br. Alejandro Simón Navarro Velásquez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. Jimmy Castillo
(Tutor)

Dra. María Antonieta Ranaudo
(Tutor)

Dr. Alberto Fernández
(Jurado)

Dra. Liliana López
(Jurado)

RESUMEN

La industria petrolera venezolana está enfocada en la búsqueda de una explotación eficaz del crudo, por lo cual busca minimizar los gastos e inconvenientes que puedan presentarse en todos sus procesos. Los crudos pesados se caracterizan por poseer alta viscosidad debido a su alto contenido de asfaltenos, los cuales tienden a asociarse entre sí para formar agregados, que luego continúan asociándose hasta formar flóculos que, posteriormente precipitan y obstaculizan determinados procesos en la industria.

Debido a la inquietud que se tiene acerca de la diferencia en cuanto al comportamiento coloidal de los asfaltenos, algunos trabajos reportan su fraccionamiento a fin de simplificar su estudio. Estas fracciones conocidas como A1 y A2 presentan comportamiento diferente de solubilidad, por lo que en este trabajo se propone como objetivo principal el estudio de diferencias a nivel molecular a partir de la adsorción de las subfracciones A1 y A2 de asfaltenos provenientes de los crudos Carabobo y Furrial sobre superficies inorgánicas.

A partir de las soluciones de A1 y A2 en cloroformo en un rango de concentraciones comprendido entre 500 y 20000 mg/L, se construyeron isothermas de adsorción representando el espesor de capa en función de la concentración en solución empleando un interferómetro de luz blanca de barrido modelo New View 600.

Los resultados encontrados revelan que para el crudo Carabobo (estable) la formación de agregados se traduce en un incremento en el tamaño de las partículas de los asfaltenos, mientras que para el crudo Furrial (inestable); la formación de agregados está gobernada por el aumento en el número de los mismos, formando multicapas en la superficie.

A mi papá y a mi amiga Lucía que en cualquier lugar que se encuentren pueden sentirse totalmente orgullosos, ya que este logro también es de ustedes. Siempre los recordaré y en mi memoria aun viven.

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada quiero agradecerle a Dios por darme el placer de la vida y por ser una de las luces inspiradoras en las buenas y malas.

A mi mamá por darme la mejor educación haciendo grandes sacrificios para lograr mi preparación profesional, por ser un motor de admiración y enseñarme a perseverar y creer en uno mismo; a mis hermanos Alexander, Karyccel y mi morocho Ramón por darme el apoyo necesario para seguir adelante; y aunque estén en Margarita siempre estuvieron cerca para darme esa fuerza de superación que uno necesita en cada momento de mi carrera los quiero mucho.

A mi novia María Alexandra Machiste porque eres lo mas gran qué me ha pasado en mi vida, por ser tal y como eres; y por enseñarme a lograr lo que uno se propone y a luchar por lo que uno quiere, por ser la inspiración de un modelo a seguir y por darme ánimos de seguir adelante, con ese espíritu nato que te caracteriza. Te amo y de verdad gracias por estar a mi lado y ser mi gran apoyo. A Marina, Daniela y Sra. Blanca por ser la familia que tengo aquí en caracas que me malcrió siempre, por los buenos momentos que he pasado con ustedes y por siempre estar allí cuando los necesite, un millón de verdad.

A mis hermanos del alma Oriana, Cristina, Magoo (Sr. J), Deba y Tina Berardi que aunque cada uno de nosotros estemos sitios diferentes siempre estuvieron pendientes de mí, y que los llevo en una parte de mí siempre y en mi memoria están los mejores momentos vividos a su lado gracias.

A mis amigos Karina S (yuyurus), Kharla, Karina G, Palma, Neo, Narlha, Carla, Mariak, Daniel Arismendi, Patty y a todos los que están de alguna manera involucrados, y que ahorita los tengo en un lugar escondido en mi mente hicieron posible que mi estadia en la universidad fuese inolvidable y que cada uno tiene un espacio en mi corazón. Quiero especialmente agradecer también a mis Negras (Lore y Clau) que con ustedes viví los mejores momentos de mi vida universitaria y que siempre cuentan conmigo para lo que sea, por sus consejos y vivencias, y espero que siempre seamos así por el resto de nuestras vidas las quiero mucho.

A mis tutores la Prof. María Ranaudo y al Prof. Jimmy Castillo primero por darme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación y por ser personas maravillosas que me prestaron su ayuda y apoyo en el entendimiento del área de Fisicoquímica de Hidrocarburos, y a mis jurados Prof. Liliana López y Prof. Alberto Fernández por dedicar una parte de su valioso tiempo a este trabajo, además de ser excelentes personas y profesionales en su dedicación al área científica.

A los profesores Vincent, Yosmery y a Mauro por ayudarme, orientarme en el trabajo realizado y por estar siempre pendientes en el laboratorio. Y un agradecimiento muy especial a la Prof. Lola de Lima por ser una persona espectacular, por nunca decirme que no a lo que le preguntaba y estar dispuesta ayudarme, por ser una de las mejores profesores que tuve en la carrera y por ser una de las mejores personas que he conocido en mi vida, gracias por sus consejo y regaños profe no la olvidare.

A mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopia Laser Gaby Tormet, Gaby Díaz, Karina Benavides, Luciano y María Maza, que de alguna manera ya fuese en momentos de crisis tesística o en momentos de risas hicieron posible que los días fuesen los mejores en este laboratorio y que hayamos creamos un nexo de amistad en nuestro día a día, se les aprecia mucho gracias por todo.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA:	4
2.1 SATURADOS	4
2.2 AROMÁTICOS	5
2.3 RESINAS.....	5
2.4 ASFALTENOS	6
2.4.1 Composición Química	7
2.4.2 Estructuras.....	8
2.4.3 Agregación, Floculación y Precipitación	14
2.4.4 Comportamiento coloidal.....	16
2.4.5 Estudios de Adsorción.....	19
2.4.5.1 Isotermas de adsorción	20
3. OBJETIVOS	39
3.1 OBJETIVO GENERAL	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	39
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
4.1 MATERIALES	40
4.2 OBTENCIÓN DE LOS ASFALTENOS A PARTIR DEL CRUDO	41
4.2.1 Precipitación y obtención de los asfaltenos	41
4.2.2 Fraccionamiento de los asfaltenos con PNF	42
4.2.3 Extracción de PNF de las fracciones A_1 y A_2	44
4.3 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE ASFALTENOS.....	45
4.4 PREPARACIÓN DE LAS PLACAS	46
4.5 ADSORCIÓN DE LAS PLACAS	47
4.6 EQUIPOS Y MEDIDAS DE ADSORCIÓN.....	48

4.6.1 Medidas de espesor	49
4.6.2 Medidas para la distribución de cúmulos de agregados en placas adsorbidas	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
5.1 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS DE ASFALTENOS PROVENIENTES DE LOS CRUDOS CARABOBO Y FURRIAL	51
5.2 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS POR MEDIO DE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO CON PNF	51
5.3 EXTRACCIÓN DEL PNF DE LAS FRACCIONES A1 Y A2	53
5.4 PREPARACIÓN DE LAS PLACAS DE VIDRIO QUE FUERON EMPLEADAS COMO SUPERFICIE INORGÁNICAS PARA LA ADSORCIÓN	55
5.5 ADSORCIÓN DE LAS SUBFRACCIONES A1, A2 Y ASFALTENOS PROVENIENTES DE LOS CRUDOS CARABOBO Y FURRIAL	55
5.6 MEDIDAS DE LOS ESPESORES DE LAS CAPAS ADSORBIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE INTERFEROMETRÍA DE LUZ BLANCA.....	56
5.6.1 <i>Isotermas de adsorción de asfaltenos, fracción A1 y fracción A2 de crudos Carabobo y Furrial relacionando la concentración con el espesor</i>	59
5.6.1.1 Isotermas de adsorción de asfaltenos del crudo Carabobo en solución de cloroformo sobre placas de vidrio	59
5.6.1.2 Isotermas de adsorción de asfaltenos del crudo Furrial en solución de cloroformo sobre placas de vidrio	60
5.6.1.3 Isotermas de adsorción de la fracción A1 del crudo Carabobo en solución de cloroformo sobre placas de vidrio	62
5.6.1.4 Isotermas de adsorción de la fracción A1 del crudo Furrial en solución de cloroformo sobre placas de vidrio	63
5.6.1.5 Isotermas de adsorción de la fracción A2 del crudo Carabobo en solución de cloroformo sobre placas de vidrio	66

5.6.1.6 Isotermas de adsorción de la fracción A2 del crudo Furrial en solución de cloroformo sobre placas de vidrio	67
5.7 CORRELACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	70
5.7.1 <i>Correlación de los resultados obtenidos para asfaltenos de los crudos Furrial y Carabobo</i>	71
5.7.2 <i>Correlación de resultados para la fracción A1 de los crudos Carabobo y Furrial</i>	74
5.7.3 <i>Correlación de los resultados de la fracción A2 de los crudos Carabobo y Furrial</i>	76
5.7.4 <i>Valor medio del tamaño de los cúmulos de agregados de Asfaltenos y la fracción A1 de crudos Carabobo y Furrial</i>	77
6. CONCLUSIONES	79
7. RECOMENDACIONES.....	80
8. BIBLIOGRAFÍA	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una molécula de resina.....	5
Figura 2. Representación esquemática de una molécula de asfaltenos	6
Figura 3. Estructuras moleculares promedio propuestas para asfaltenos de crudo El Pao.....	9
Figura 4. Modelo estructural promedio para cada uno de los asfaltenos estudiados. Donde (A) y (B) corresponden a asfaltenos de crudos estables, (C) y (D) a asfaltenos de crudos inestables.....	10
Figura 5. Estructuras promedios de asfaltenos Athabasca	11
Figura 6. Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las fracciones de la muestra de asfaltenos A1 (A) y A2 (B)	13
Figura 7. Confórmeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario, reportado para la fracción A2.....	14
Figura 8. Agregación y precipitación de asfaltenos. (A) Asfaltenos en estado coloidal peptizados por las resinas. (B) Por modificaciones fisicoquímicas las resinas comienza a abandonar al asfaleno. (C) Agregación de asfaltenos. (D) Precipitación de los asfaltenos.....	15
Figura 9. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos en el crudo, donde se encuentran estabilizados por las resinas	16

Figura 10. Estructura coloidal de los asfaltenos propuesta por Dickie y Yen	17
Figura 11. Estructura coloidal de un asfaleno en el crudo	19
Figura 12. Isotermas de Adsorción en placas de vidrio, tomando la sumatoria total de todos los puntos muestreados donde (a) es con 18h de contacto y (b) con 96 horas de contacto.....	22
Figura 13. Isotermas de adsorción de las resinas naturales ROL1 (A) y ROL2 (B) sobre los asfaltenos AOL1, provenientes de un crudo inestable, y AOL2, obtenidos de un crudo estable	23
Figura 14. Esquema de adsorción de resinas propuesto por León y colaboradores: (I) Formación de una capa de resinas, (II) penetración de las resinas en los microporos del agregado de asfáltico, (III) ruptura de la estructura porosa de los asfaltenos por efecto de la resinas, y (IV) difusión de una mezcla asfaleno-resina en el solvente ...	24
Figura 15. Isoterma de adsorción de asfaltenos en cuarzo	25
Figura 16. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre diferentes superficies minerales	27
Figura 17. Isotermas de Adsorción de Asfaltenos IC_n sobre A200 (Silica Hidrofílica) y R805 (Silica Hidrofóbica): a) IC_5 , b) IC_7 y c) IC_8	30
Figura 18. Isotermas de adsorción de asfaltenos en Arenisca Berea, Limolita Bedford, Caliza y Dolomita a 291K	32

Figura 19. Imagen tomada por (MFA) de partículas adsorbidas de asfaltenos en tolueno 43 mg / L sobre oro	33
Figura 20. Relación entre el espesor de la película, el diámetro de las partículas, y la conductividad (CD) de 0,1% en peso de asfaltenos en tolueno	35
Figura 21. Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson. A la derecha se observan las figuras de interferencias obtenidas	37
Figura 22. Esquema empleado para la precipitación y obtención de asfaltenos.	42
Figura 23. Esquema del procedimiento empleado para el fraccionamiento de asfaltenos	44
Figura 24. Esquema del procedimiento para la extracción de PNF en las fracciones A_1 y A_2 de asfaltenos de ambos crudos utilizados	45
Figura 25. Esquema para la preparación de las muestras	46
Figura 26. Procedimiento para la obtención de placas de vidrio de una misma lamina	47
Figura 27. Interferómetro de Luz Blanca de barrido (ILBB)	48
Figura 28. Ejemplo de imágenes tomadas del interferómetro. A: Muestran perfiles bidimensionales de alto contraste; B: Muestra una sección transversal de corrosión	49
Figura 29. Imagen tomada del interferómetro donde se muestra el perfil bidimensional de alto contraste señalando los cúmulos medidos	50

Figura 30. Mecanismos involucrados en la extracción ácido base.....	53
Figura 31. Procedimiento empleado para la toma de las medidas de los espesores de cada placa adsorbida	57
Figura 32. Imagen tomada del interferómetro y el tratamiento aplicado para cada placa adsorbida.....	58
Figura 33. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de asfaltenos del crudo Carabobo.	60
Figura 34. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de asfaltenos del crudo Furrial.	61
Figura 35. Comparación de isothermas de adsorción para asfaltenos de crudos Carabobo y Furrial	62
Figura 36. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de la Fracción A1 del crudo Carabobo.	63
Figura 37. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de la Fracción A1 del crudo Furrial.....	64
Figura 38. Comparación de isothermas adsorción para la Fracción A1 de los crudos Carabobo y Furrial	65
Figura 39. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de la Fracción A2 del crudo Carabobo	66

- Figura 40.** Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de la Fracción A2 del crudo Furrial.....67
- Figura 41.** Comparación de isoterma de adsorción para la Fracción A2 de los crudos Carabobo y Furrial68
- Figura 42.** Isotermas de adsorción tomando el promedio total de las placas medidas de todos los espesores obtenidos donde (A) es para Asfaltenos, (B) es para A1 y (C) es para A2.....70
- Figura 43.** Comparación en el comportamiento de las isothermas de adsorción para crudo Furrial donde: (A) medida con FDS a 120h y (B) medida con SWLI a 96h.....72
- Figura 44.** Imagen interferométrica tomada por el equipo de los asfaltenos de los crudos Carabobo y Furrial donde (A y B) son imágenes en dos dimensiones que indican el espesor y (1A y 1B) son imágenes en tres dimensiones que muestran la superficie de la placa.....74
- Figura 45.** Imágenes comparativas de las placas de la fracción A1 de los crudos Carabobo y Furrial respectivamente donde: (A y B) imágenes interferométricas en dos dimensiones simuladas por el equipo que indican el espesor y (1A y 1B) imágenes en dos dimensiones tomados por el microscopio con el equipo75
- Figura 46.** Imágenes comparativas de las placas de la fracción A2 de los crudos Carabobo y Furrial respectivamente donde: (A y B) imágenes interferométricas en dos dimensiones simuladas por el equipo que indican el espesor y (1A y 1B) imágenes en dos dimensiones tomados por el microscopio con el equipo77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de crudos según su gravedad API	1
Tabla 2. Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfaleno ^[3]	7
Tabla 3. Valores de U_{∞} y k obtenidos después de ajustar los datos de cinética al modelo de Langmuir ^[23]	29
Tabla 4. Propiedades y características de los crudos empleados.	40
Tabla 5. Pesos iniciales de los asfaltenos que fueron utilizados.	52
Tabla 6. Porcentajes obtenidos para las fracciones A1 y A2 de cada crudo que se empleó.	54
Tabla 7. Valores promedios medidos para los cúmulos de agregados de asfaltenos y fracción A1 de los crudos Carabobo y Furrial.....	78

1. INTRODUCCIÓN

Venezuela, por ser un país productor de petróleo basa su economía en la industria de este recurso natural no renovable, y posee una de las mayores reservas a nivel mundial constituidas, principalmente, por crudos pesados y extrapesados.

La industria petrolera venezolana está enfocada en la búsqueda de una explotación eficaz del crudo y sus derivados, por lo cual se busca minimizar los gastos e inconvenientes que puedan presentarse en los procesos de producción, transporte, almacenamiento y procesamiento de crudos. Estos crudos se caracterizan por poseer alta viscosidad y se clasifican según su gravedad API (American Petroleum Institute), como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de crudos según su gravedad API

Tipo de crudo	Gravedad API
Extra Pesado	< 10
Pesado	10 - 22
Mediano	22 - 32
Liviano	>32

Durante la producción de petróleo, los asfaltenos que son la fracción del crudo más pesada y polar, insoluble en n-heptano, pero parcialmente soluble en solventes aromáticos como benceno y tolueno; se conocen porque tienden a asociarse entre sí para formar agregados, que luego continúan asociándose hasta formar flóculos que, posteriormente pueden precipitar. Este precipitado de asfaltenos es uno de los grandes problemas con el cual se tiene que enfrentar la industria petrolera en el tratamiento y

manipulación del crudo, ya que pueden ocasionar el taponamiento de pozos, esto se debe a que forman depósitos al precipitar cuando ocurre una disminución de la presión del yacimiento. En el transporte, puede ocurrir la precipitación en las tuberías y en el interior de los tanqueros, así como también pueden adherirse a la superficie interna de los oleoductos. Además, estos al precipitar pueden disminuir la actividad catalítica en los procesos de refinación, aunque su mayor problema es que representan la fracción de más difícil conversión. Estos inconvenientes ocasionan gastos y retrasos en los procesos de la industria petrolera, así como limitaciones de comercialización.

Cada día las inversiones que realiza la industria petrolera a nivel mundial para solucionar los problemas ocasionados por los asfaltenos son mayores, por lo tanto, existen numerosas investigaciones que continúan llevándose a cabo para solventar los inconvenientes que representan los asfaltenos.

Una de las hipótesis que se plantea es que debido a la presencia de grupos funcionales en la molécula de asfaltenos, estos son capaces de crear una carga superficial en la interfase, esta actividad interfacial permite que los asfaltenos sean de gran interés desde el punto de vista coloidal, ya que estos coloidales de asfaltenos pueden adsorber moléculas en la interfase y además pueden ser adsorbidas entre ellas en la fase orgánica de los yacimientos. Los procesos de adsorción de asfaltenos se complican aun mas debido al comportamiento de estos en solventes orgánicos, ya que los asfaltenos son solvatados por las partículas coloidales presentes en la fase dispersa, promoviendo la asociación y la formación de agregados de diferentes tamaños dependiendo de la presión, la temperatura y la concentración. De hecho los asfaltenos actúan como surfactantes naturales que estabilizan la emulsión agua-petróleo, así su adsorción en superficies inorgánicas cargadas podrían considerarse como la adsorción de surfactantes no iónicos.

Por esta razón los estudios de adsorción de asfaltenos sobre diferentes superficies son el resultado de interacciones favorables de estas especies y sus agregados en las superficies inorgánicas, donde las diferentes fuerzas responsables de los fenómenos que contribuyen a los procesos de adsorción son: fuerzas electrostáticas, transferencias de cargas, fuerzas de van der Waals, puentes de hidrogeno y las fuerzas provenientes de las interacciones estéricas. Es relevante destacar que los procesos de adsorción de asfaltenos han sido objeto de estudios de numerosas investigaciones, lo cual conlleva a resultados que dependen de los solventes empleados y las superficies utilizadas.

De esta manera, el estudio de los asfaltenos es de gran importancia porque nos permite comprender y predecir su comportamiento en fenómenos tales como la agregación, floculación y precipitación, para poder sugerir soluciones a los problemas que ocasionan en la industria petrolera.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA:

El petróleo es una mezcla de compuestos químicos, predominantemente de carbonos e hidrógenos, incluyendo el bitumen, hidrocarburos gaseosos y el crudo; contiene hidrocarburos y compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como también elementos metálicos tales como vanadio, hierro y níquel en bajas proporciones. El término petróleo hace referencia a todas las formas en que se presenta, sólida (bitumen), líquida (crudo) y gaseosa (gas natural) ^[1,2].

Debido a la complejidad física y química del crudo, producto de su variedad de componentes, también existen diferentes métodos para su fraccionamiento, así como diversas técnicas para su caracterización y análisis. Sin embargo, el método de separación de crudos mayormente usado ha servido para agrupar los componentes del crudo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: **Saturados**, **Aromáticos**, **Resinas** y **Asfaltenos**; este conjunto es conocido como (**SARA**) ^[3].

2.1 Saturados

Los saturados son compuestos no polares y consisten en alcanos lineales (n-parafinas), alcanos ramificados (isoparafinas) y cicloalcanos (también conocidos como naftenos). Los saturados son la fuente más grande de hidrocarburos o ceras de petróleo, que son generalmente clasificados en ceras parafínicas, ceras microcristalinas y/o petrolato. De estos, las ceras parafínicas son los mayores constituyentes de la mayoría de los depósitos de crudos ^[2].

2.2 Aromáticos

Los aromáticos son hidrocarburos, que química y físicamente son muy diferentes a las parafinas y a los naftenos. Ellos contienen una o más estructuras cíclicas similares a las del benceno en donde los átomos están conectados por dobles enlaces conjugados ^[2].

2.3 Resinas

Se piensan que las resinas son las moléculas precursoras de los asfaltenos. Como se muestra en la figura 1, las cabezas polares de las resinas rodean los asfaltenos, mientras que las colas alifáticas se extienden dentro del crudo. Las resinas pueden actuar como estabilizadores de la dispersión de las partículas de asfaltenos y por oxidación pueden convertirse en asfaltenos. A diferencia de los asfaltenos, las resinas es la fracción de crudo soluble en n-alcanos, como n-heptano. Las resinas puras son líquidos pesados o sólidos pegajosos (amorfos) y son tan volátiles como los hidrocarburos de igual tamaño. Se dice que un crudo con alto contenido de resinas es relativamente estable ^[2].

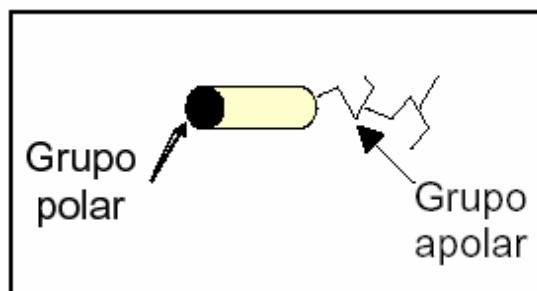


Figura 1. Representación esquemática de una molécula de resina ^[4].

2.4 Asfaltenos

La definición para esta fracción del crudo está determinada por su solubilidad. Es soluble en tolueno (o benceno) e insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano. Los asfaltenos están principalmente constituidos por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos además de compuestos heterocíclicos que poseen (N, S y O) y metales trazas como (Ni, V y Fe) ^[2].

Otra definición considera que los asfaltenos son moléculas planas, poli aromáticas y poli cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son puros, ni son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica, y se piensa que están polidispersos ^[4].

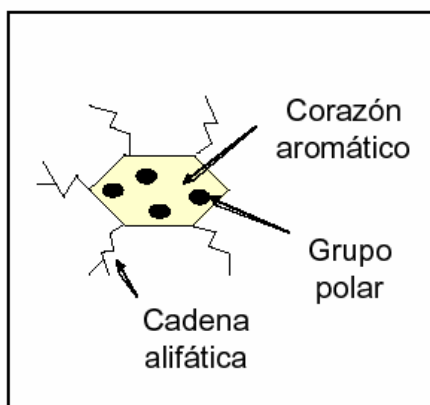


Figura 2. Representación esquemática de una molécula de asfaltenos ^[4].

2.4.1 Composición Química

Los asfaltenos son compuestos polidispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre 40-60 %, con una relación atómica H/C de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas ^[4].

El alto contenido de heteroátomos permite establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos y el kerógeno (producto de la degradación de la materia orgánica) hasta el punto que una de las hipótesis que intentan explicar el origen de los asfaltenos los presenta como un estado de maduración intermedio entre el kerógeno y los hidrocarburos livianos ^[3]. En la Tabla 2, se muestra una típica composición en cuanto a los elementos promedios contenidos en moléculas de asfaltenos, en donde se describen los rangos promedios encontrados y los valores típicos reportados.

Tabla 2. Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfaltano ^[3].

ELEMENTO (% EN PESO)	RANGO	VALORES TÍPICOS
Carbono	78-90	82-84
Hidrógeno	6.1- 10.3	6.5- 7.5
Nitrógeno	0.5- 3	1.0- 2.0
Azufre	1.9- 10.9	2.0- 6.0
Oxígeno	0.7- 6.6	0.8- 2.0
Vanadio (ppm)	0- 1200	100- 300
H/C	0.8- 1.5	1.0- 1.2

Acevedo y colaboradores (1985), determinaron que todos los asfaltenos estudiados poseían relaciones H/C y N/C similares sin importar el crudo de donde provienen, lo que sugiere que pueden tener una composición relativamente definida ^[5].

Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra mas como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos tiofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfhídricos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridinicos y quinolínicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico, y éter.

En algunos crudos se han determinado átomos metálicos, principalmente níquel (Ni) y vanadio (V); como ejemplo presentan al crudo Boscán venezolano, en el cual se han encontrado proporciones de 1200 ppm en Vanadio y 150 ppm en Níquel ^[4].

2.4.2 Estructuras

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas ^[3].

Las estructuras de las moléculas de asfaltenos muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos

funcionales, y partes no polares constituidas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar-no polar dándole propiedades interfaciales ^[4].

Acevedo y colaboradores (1982), basándose en los resultados obtenidos del análisis elemental y determinación de pesos moleculares para asfaltenos del crudo Pao, propusieron dos estructuras moleculares promedio en las cuales establecen que, los asfaltenos se encuentran formando moléculas de naturaleza polimérica, con pesos moleculares promedio que varían desde 8300 a 2284 D (Figura 3). Este rango de peso molecular resultó dependiente de la polaridad del solvente, por lo que concluyen que la determinación del peso molecular de los asfaltenos depende de la polaridad del solvente empleado para tal propósito ^[6].

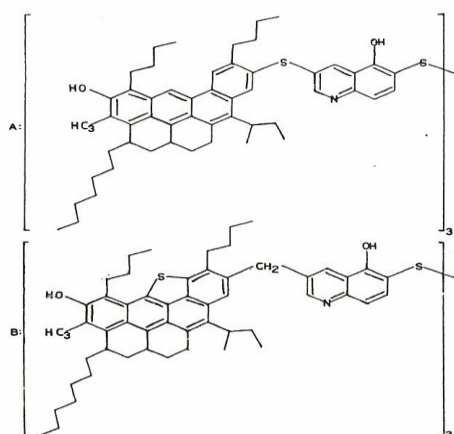


Figura 3. Estructuras moleculares promedio propuestas para asfaltenos de crudo El Pao ^[6].

León y colaboradores (2000), investigaron la posible relación entre los parámetros estructurales de los asfaltenos, la agregación y la inestabilidad del crudo. Para tal fin, realizaron estudios de composición y caracterización estructural de resinas y asfaltenos, provenientes de dos crudos con problemas de precipitación (inestables) y

de dos crudos estables. De estos análisis obtuvieron que una baja relación H/C, alta aromaticidad y alta condensación de anillos aromáticos, son características importantes de los asfaltenos de los crudos inestables.

En este sentido y con la finalidad de representar los resultados correspondientes a cada crudo, mediante fórmulas moleculares promedio y parámetros estructurales, propusieron un modelo estructural para los asfaltenos de cada crudo (Figura 4) ^[7].

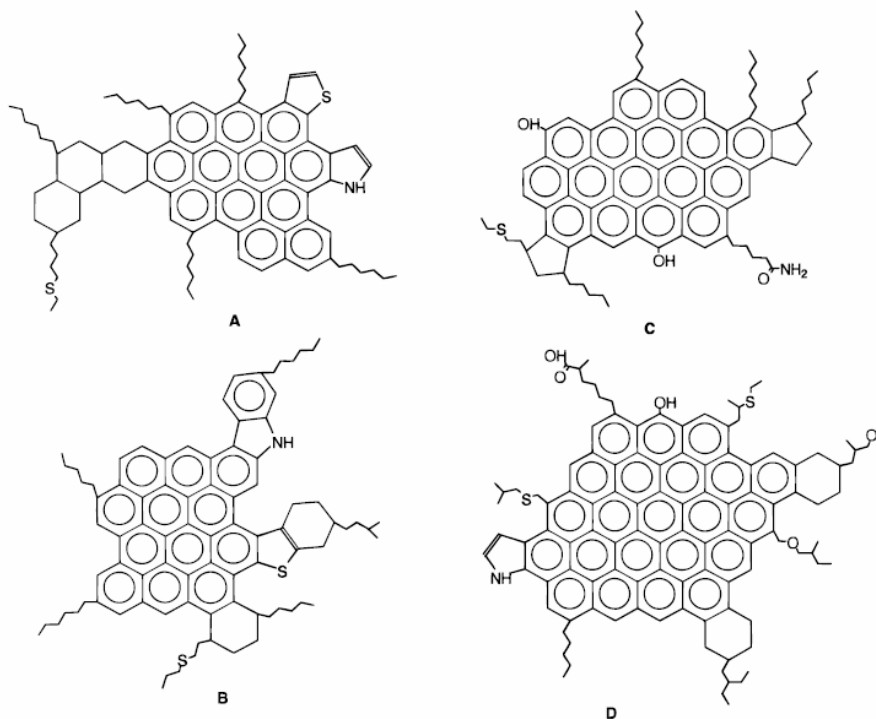


Figura 4. Modelo estructural promedio para cada uno de los asfaltenos estudiados. Donde (A) y (B) corresponden a asfaltenos de crudos estables, (C) y (D) a asfaltenos de crudos inestables ^[7].

Siguiendo con los estudios estructurales, Murgich y colaboradores (2002), basándose en datos experimentales realizaron un trabajo mediante el cual aportaron un

nuevo modelo de estructura para los asfaltenos, que indicaban que la estructura de los asfaltenos no poseen más de cinco anillos por grupo condensado, y las unidades cíclicas nafténicas y aromáticas, se encontraban conectadas entre sí por cadenas alifáticas carbonadas, proponiendo este tipo de estructura para los asfaltenos de Athabasca (Figura 5) ^[8].

Adicionalmente el mismo autor utilizó programas de mecánica molecular para determinar cuáles eran las conformaciones de menor energía de la estructura de los asfaltenos de Athabasca. Los resultados fueron sumamente significativos ya que demuestran que las moléculas de asfaltenos, especialmente las moléculas grandes, no son necesariamente discos planos en dos dimensiones sino que ellas tienen la capacidad de doblarse sobre sí mismas formando un confórmero globular tridimensional ^[9].

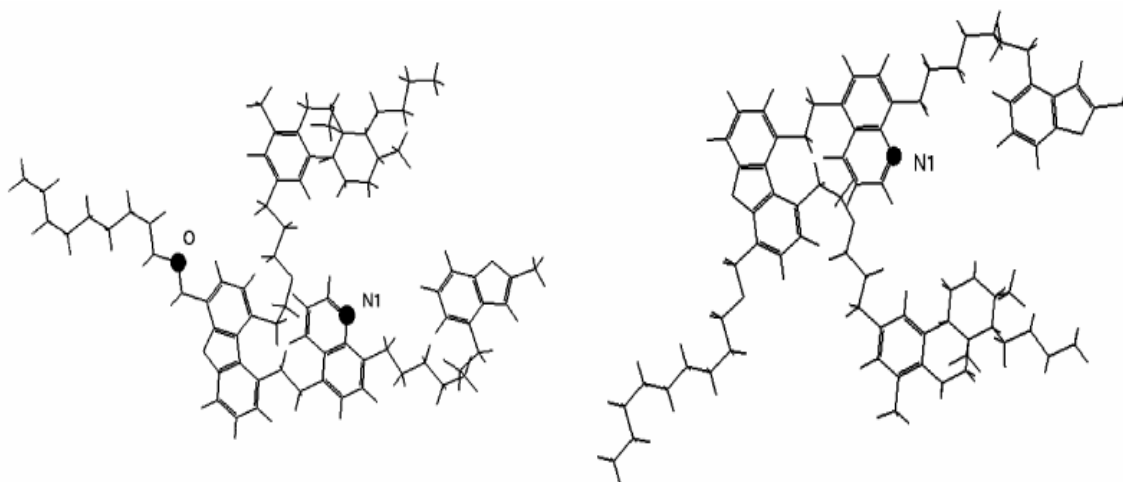


Figura 5. Estructuras promedios de asfaltenos Athabasca ^[9].

El modelo descrito anteriormente se conoce como estructura “archipiélago” o “estructura tipo rosario”, este modelo tiene gran utilidad en la actualidad porque con él

se pueden explicar un gran número de propiedades conocidas para los asfaltenos que no se logran justificar con otras estructuras propuestas.

Para obtener mayor información del tipo estructural de los asfaltenos, se ha tomado como opción válida el fraccionamiento, esto se debe a la complejidad de tratar a la mezcla de asfaltenos como un todo. En el 2001, Gutiérrez y colaboradores establecieron un método simple para la separación de los asfaltenos en dos fracciones, según la diferencia de solubilidad. En base al contacto con p-nitrofenol (PNF) los autores reportan la separación de los asfaltenos de crudos venezolanos, como Boscán, DM-153, DM-22, C-148 y Furrial, la molécula de (PNF) forma complejos de transferencia de carga con compuestos aromáticos; en este caso los distintos componentes de la mezcla interactúan de forma diferente con las moléculas de PNF y la muestra inicial de los asfaltenos se separa en dos fracciones, una insoluble en tolueno denomina A1 y otra soluble denominada A2 ^[10].

Años después, Acevedo y colaboradores (2004), llevaron a cabo investigaciones enfocadas al análisis estructural de las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos provenientes del crudo Furrial, utilizando un programa de mecánica molecular; donde construyeron un modelo para la fracción A1 que se caracteriza por una estructura rígida, y sus anillos aromáticos y nafténicos están condensados en una gran estructura cíclica, con cadenas alifáticas pequeñas, conectadas hacia fuera del sistema rígido; por el contrario para la fracción A2 el modelo se representa por una estructura molecular donde pequeños anillos aromáticos y nafténicos condensados están conectados entre sí por cadenas carbonadas alifáticas que tienen posibilidad de libre rotación (Figura 6) ^[11].

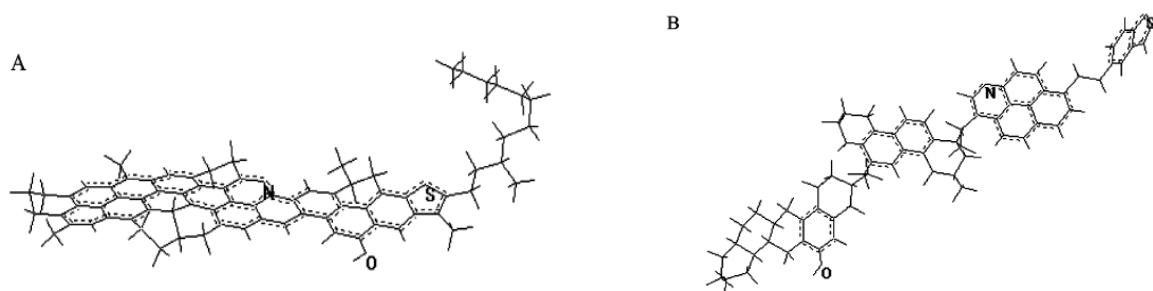


Figura 6. Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las fracciones de la muestra de asfaltenos A1 (A) y A2 (B) ^[11].

Entre los trabajos más recientes relacionados con los factores estructurales de los asfaltenos, Acevedo y colaboradores (2007), reconocen los estudios ya realizados y proponen una estructura modelo para la fracción A2, pero además resaltan que debido a la gran flexibilidad de la estructura, éstas pueden adoptar varias conformaciones, una de la cuales es llamada conformación plegada, cuya estructura se ilustra en la Figura 7. Este plegamiento de la estructura sobre sí misma, reduce el número de átomos que podrían interactuar con otra molécula de asfaleno plegada, disminuyendo así su capacidad de asociarse con otras moléculas de asfaleno y en consecuencia su tendencia a la formación de agregados, siendo este un factor suficiente para explicar su solubilidad; por el contrario el modelo para la fracción A1 pertenece a una estructura cíclica rígida que tiene mayor energía de interacción con otra molécula del mismo tipo, en comparación con la interacción con el solvente, lo que favorece su tendencia a asociarse y formar agregados ^[12].

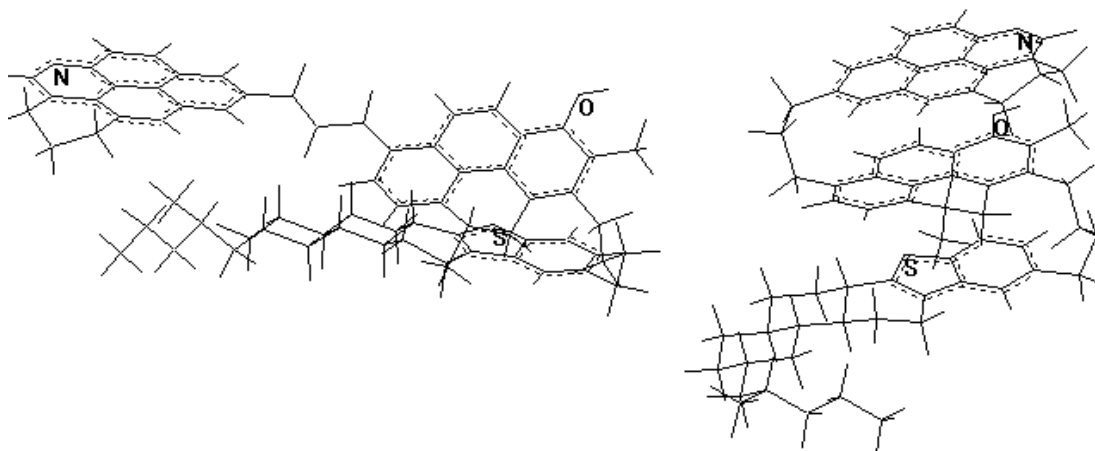


Figura 7. Confórmeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario, reportado para la fracción A2 ^[12].

2.4.3 Agregación, Floculación y Precipitación

La floculación es un fenómeno que ocurre en algunos crudos y el problema de esto se presenta cuando estos flóculos alcanzan la suficiente gravedad específica como para depositarse o segregarse.

Al ocurrir cualquier cambio, perturbación o modificación fisicoquímica, la composición de crudo es alterada, provocando cambios en el coloide de asfaltenos que promueven el abandono de las resinas de la superficie, ocasionando debilitamiento de las fuerzas de repulsión y dejando áreas de asfaltenos libres de resinas, que al entrar en contacto con otros asfaltenos empiezan a formar agregados de tamaño lo suficientemente grande para precipitar, de modo que se observe la separación de la fase sólida de la líquida. A este fenómeno de adhesión de partículas unas a otras y a sus cúmulos, es lo que se denomina agregación (Figura 8) ^[2, 3, 4].

Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del crudo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el mismo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en el crudo líquido ^[3].

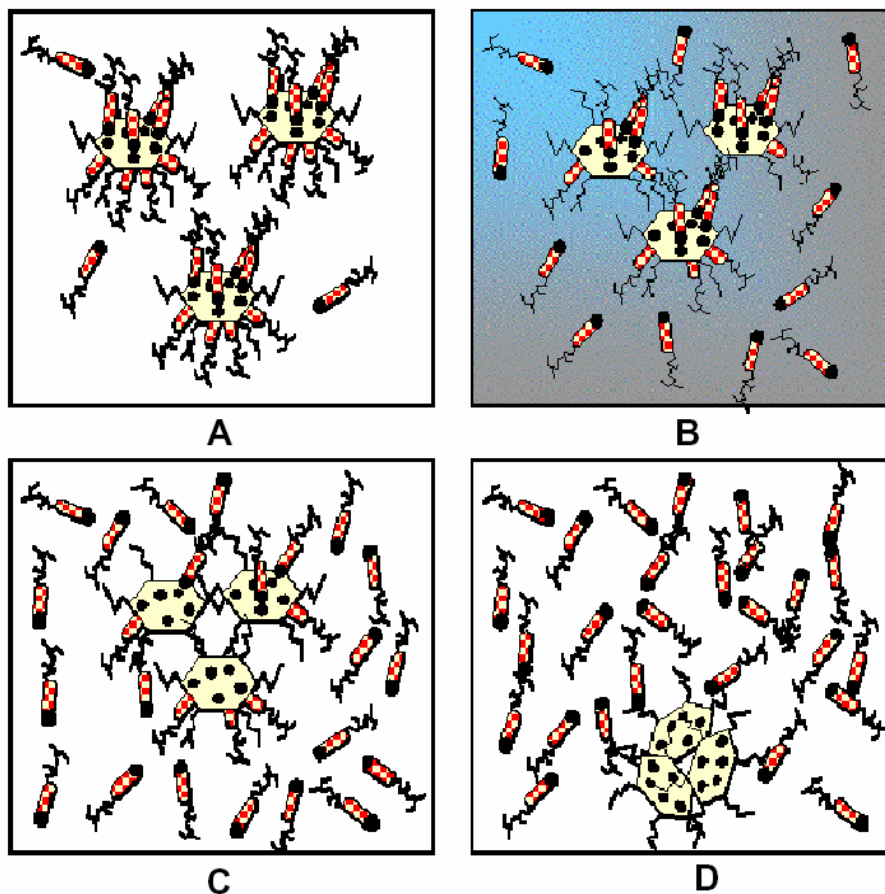


Figura 8. Agregación y precipitación de asfaltenos. (A) Asfaltenos en estado coloidal peptizados por las resinas. (B) Por modificaciones fisicoquímicas las resinas comienza a abandonar al asfalto. (C) Agregación de asfaltenos. (D) Precipitación de los asfaltenos ^[4].

2.4.4 Comportamiento coloidal

El comportamiento de los asfaltenos en solución ha sido tema de discusión durante muchos años, por lo que, ciertos investigadores han formulado hipótesis en las que los asfaltenos se mantienen en solución como partículas coloidales.

Un coloide es una mezcla en la que las partículas o fase dispersa se distribuyen de manera uniforme dentro de una fase continua o solvente. Según estudios previos se conoce que los asfaltenos poseen naturaleza coloidal y se encuentran dispersos en todo el volumen de crudo, existen en la actualidad ciertas teorías que pretenden explicar la estabilidad del coloide asfaltano-crudo [13, 14, 15].

Estas hipótesis reflejan que las moléculas de asfaltenos tienden a asociarse entre sí, para formar partículas coloidales, o agregados de moléculas. Los asfaltenos se encuentran dispersos en el crudo, como partículas muy pequeñas y están rodeadas por las resinas, que actúan como agente dispersante, estabilizando al asfaltano y manteniéndolo disperso en solución (Figura 9) [2].

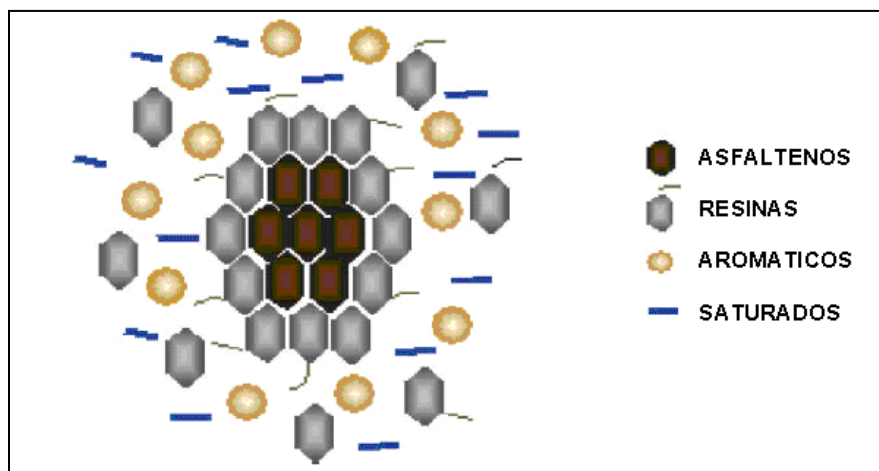


Figura 9. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos en el crudo, donde se encuentran estabilizados por las resinas [2].

La descripción coloidal de los asfaltenos es considerablemente antigua. Pfeifer y Saal (1940), fueron los primeros en referirse al crudo como un sistema coloidal, señalando que los asfaltenos se encuentran formando micelas dispersas en los maltenos ⁽¹⁶⁾. Posteriormente, Winniford (1963), utilizó la teoría coloidal para explicar la presencia de agregados de asfaltenos en soluciones diluidas, visibles al microscopio electrónico ⁽¹⁷⁾.

Años más tarde, Dickie y Yen (1967), realizaron estudios para la determinación del peso molecular de los asfaltenos de diferentes crudos por medio de distintas técnicas: Dispersión y difracción de rayos X, VPO, espectroscopia de masas, GPC, ultracentrifugación y microscopia electrónica, los resultados obtenidos los llevo a proponer una macroestructura hipotética en la cual la “molécula” de asfalto está compuesta de láminas individuales las cuales se asocian para formar unidades celulares y a su vez asociaciones micelares aun más grandes. (Figura 10) ⁽¹⁸⁾.

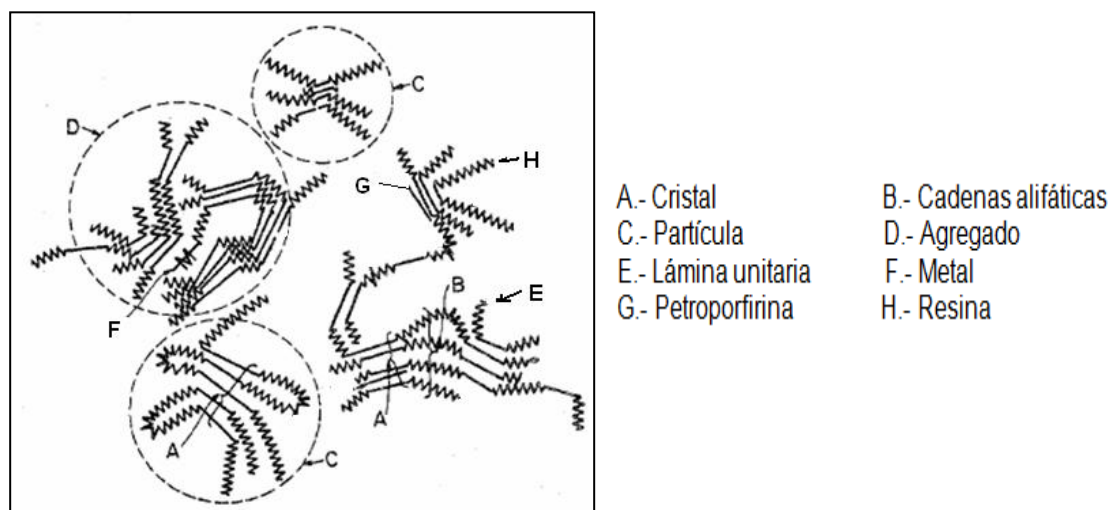


Figura 10. Estructura coloidal de los asfaltenos propuesta por Dickie y Yen ⁽¹⁸⁾.

Acevedo (2001), propuso un modelo para coloides de asfaltenos en tolueno constituido por dos fracciones que presentan diferentes solubilidades (Figura 11). La fracción A_1 , la cual es insoluble en solventes aromáticos como tolueno, cumeno entre otros, se encuentra en mayor proporción y una fracción minoritaria, llamada A_2 , que es soluble y que actúa como dispersante de A_1 . La capacidad de agregación de los asfaltenos como consecuencia de la fracción A_1 es contrarrestada por la capacidad de la fracción A_2 de penetrar y dispersar estos agregados, impidiendo un empaquetamiento eficiente y dando como resultado una superficie porosa, que puede ser penetrada por el solvente. Para que la floculación ocurra se requiere la desorción de la fracción soluble, A_2 , y la pérdida de solvente de la periferia del coloide.

Haciendo una extensión de los argumentos de este modelo, es posible predecir el comportamiento coloidal en el crudo, suponiendo que las resinas juegan un papel muy similar (poder dispersante) al que presenta la fracción A_2 . Se asume adsorción en multicapas donde los componentes de las resinas con mayor afinidad por los asfaltenos se adsorberían primero y, aquellos componentes con mayor afinidad por el solvente se adsorberían luego. Esta adsorción progresiva y selectiva conduce a la formación de un coloide fácilmente dispersado por el solvente o por los maltenos en el crudo ^[14].

Este trabajo se enfoca en las asociaciones entre asfaltenos para explicar su mecanismo de agregación y floculación en el crudo, a diferencia de los primeros trabajos reportados los cuales se basan en la micelización de asfaltenos, concepto que actualmente no es aceptado, debido a la polidispersidad que presentan los asfaltenos en el crudo.

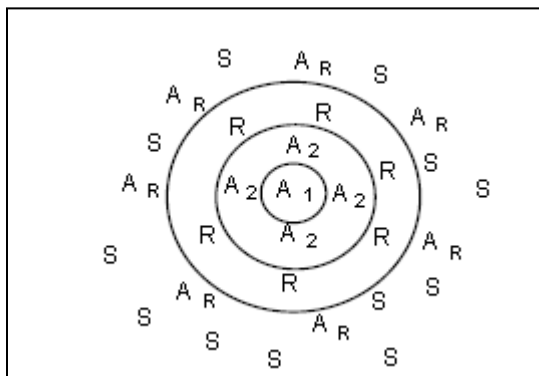


Figura 11. Estructura coloidal de un asfalteno en el crudo ^[14].

2.4.5 Estudios de Adsorción

En la actualidad, existen estudios de adsorción de asfaltenos en una variedad de superficies evidenciando, en su mayoría, que los asfaltenos tienen la capacidad de formar “multicapas” y un probable mecanismo es a través de la formación agregados en solución que posteriormente se adsorben en las paredes de los tubos, superficies de rocas, etc; ocasionando obstrucciones y taponamiento en las diferentes etapas de producción de la industria petrolera.

Existe la adsorción, cuando una superficie presenta una fuerte afinidad hacia las moléculas que entran en contacto con ella. El tipo de adsorción varía con la superficie disponible, debido a que participan fuerzas químicas y físicas. Cuando el tipo de adsorción es del tipo físico el proceso de adsorción se denomina Fisisorción; es donde la adsorción es netamente de naturaleza física, siendo una adsorción muy débil lo cual se refleja en el calor de adsorción desprendido el cual es menor a los 20kJMol^{-1} . Estas son fuerzas débiles y se denominan fuerzas de van der Waals. Por otra parte, cuando la adsorción es del tipo químico, el proceso se denomina Quimisorción; se presenta cuando las moléculas se unen a la superficie por enlaces covalentes, por lo tanto la

adsorción es fuerte, su calor de adsorción desprendido varía entre 100-500 kJmol⁻¹. Este proceso fue estudiado por primera vez por Irvin Langmuir en 1916 ^[19].

2.4.5.1 Isotermas de adsorción

Son las expresiones matemáticas que mejor se han ajustados y de manera más eficiente al relacionar la cantidad de sustancia que se adsorbe sobre una superficie con su concentración en fase gaseosa o en solución, a temperatura constante. En general se emplean las ecuaciones de isotermas clásicas propuestas por Langmuir (1916), Freundlich y por Brunauer, Emmer y Teller (BET) ^[19].

En 1998, Acevedo y colaboradores, realizaron estudios de adsorción de capas de asfaltenos sobre superficies de vidrio, mediante la aplicación de espectroscopia de deformación fototérmica; esta técnica permite medir directamente la cantidad de asfaltenos adsorbida en la superficie. La señal de fotodeformación se induce empleando un haz de radiación proveniente de un láser de Argón ópticamente modulado, la deformación que sufre la muestra es seguida mediante un láser de baja potencia el cual es reflejado por la superficie de la muestra.

Este trabajo estudió la adsorción de asfaltenos provenientes de los crudos de Furrial, Jobo y Hamaca, en donde se construyeron isotermas de adsorción de asfaltenos en solución con tolueno sobre vidrio a diferentes tiempos de contacto, observando isotermas del tipo Langmuir; y una dependencia de éstas con el tiempo, lo que sugiere que los equilibrios de adsorción sobre la superficie y en la solución son procesos muy lentos ^[20].

Luego de tiempos de contactos largos, se obtienen curvas en forma de escalera para asfaltenos sin resinas. Los resultados sugieren que el comportamiento podría estar

relacionado con un incremento moderado de la concentración de agregados en solución, típico de su formación en solución y su posterior adsorción sobre la superficie [20].

Contreras en el 2000, en su Trabajo Especial de Grado realizó estudios de adsorción de asfaltenos del crudo Furrial en soluciones con tolueno empleando como superficie adsorbente placas de sílica gel en presencia de Nonil Fenol Etoxilado y estudió la distribución de los asfaltenos adsorbidos en superficies de vidrio como función del tiempo de adsorción y la concentración de soluto, empleando la técnica de Deformación Fototérmica de Superficie (DFS), obteniendo isothermas de adsorción en donde la forma más adecuada de representar la señal de fotodeformación de los asfaltenos en la superficie fue la sumatoria total de la señal sobre la superficie y concluyó que la distribución del material adsorbido sobre la misma es dependiente tanto del tiempo de contacto (adsorción), como de la concentración del asfalteno en solución (Figura 12) [19].

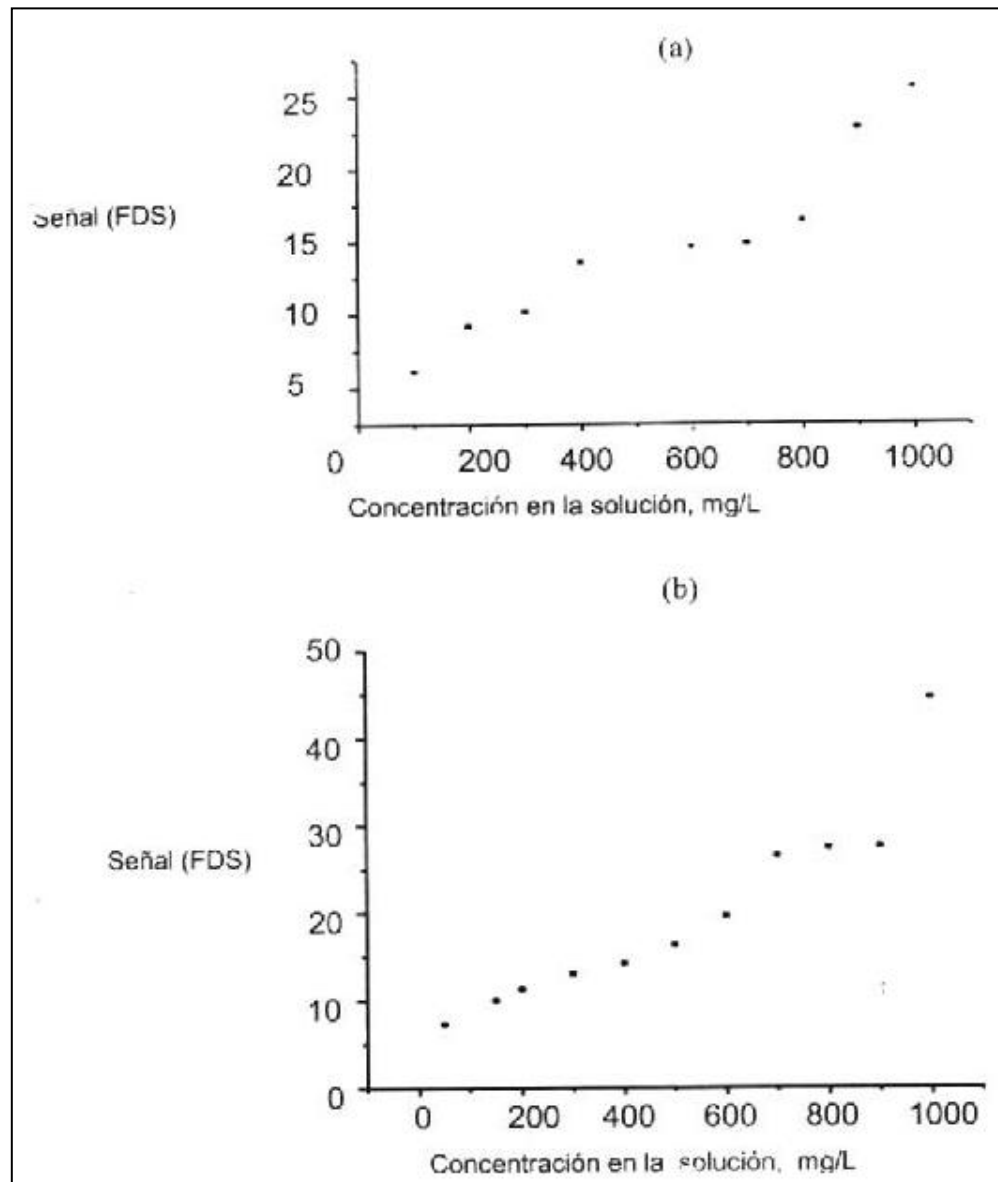


Figura 12. Isothermas de Adsorción en placas de vidrio, tomando la sumatoria total de todos los puntos muestreados donde (a) es con 18h de contacto y (b) con 96 horas de contacto ^[19].

Luego en el 2002, León y colaboradores realizaron estudios de adsorción de resinas sobre asfaltenos con el fin de relacionar la adsorción y la actividad dispersante.

Para tal fin, construyeron isothermas de adsorción de dos resinas naturales sobre la superficie de sus respectivos asfaltenos (provenientes de un crudo inestable, AOL1, y uno estable, AOL2), las cuales fueron obtenidas usando la técnica de espectrofotometría UV. Las isothermas de adsorción resultantes se muestran en la Figura 13.

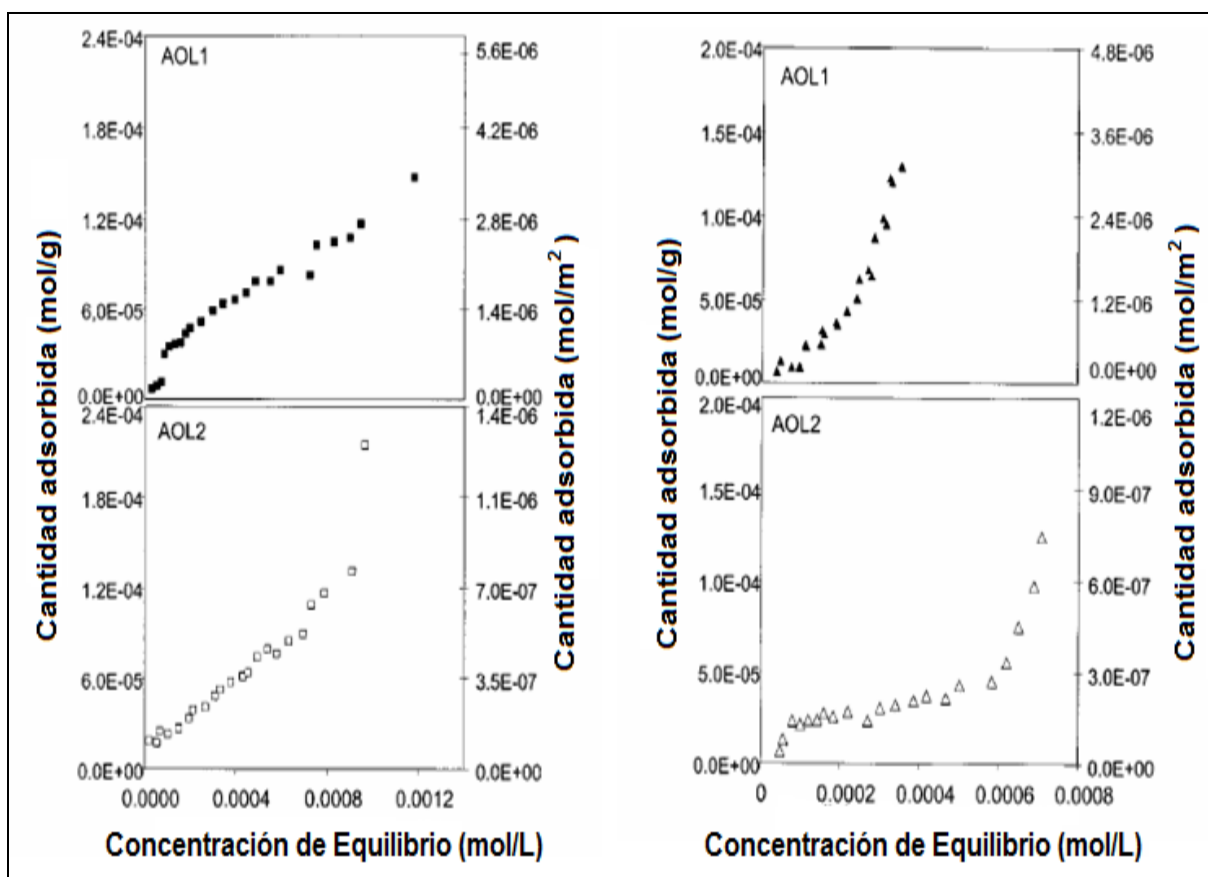


Figura 13. Isothermas de adsorción de las resinas naturales AOL1 (A) y AOL2 (B) sobre los asfaltenos AOL1, provenientes de un crudo inestable, y AOL2, obtenidos de un crudo estable ^[21].

De acuerdo a la Figura 13, se observa que las isothermas de las resinas AOL1, exhiben un incremento continuo en la cantidad adsorbida sobre los asfaltenos. En

contraste, las isothermas de las resinas ROL2 mostraron una zona casi invariable a bajas concentraciones y un marcado incremento en la adsorción con la concentración. Asimismo, encontraron que las diferencias observadas para las dos resinas empleadas están asociadas al poder peptizantes de las mismas, siendo las resinas ROL2 mejor estabilizantes de asfaltenos que las resinas ROL1. Pero, ambas mostraron actividad estabilizadora, lo que permite mantenerlos dispersos y evitar su floculación.

En base a sus observaciones, los autores concluyen que la forma de las isothermas de adsorción de las resinas sobre las partículas de asfaltenos puede ser atribuida tanto, a la formación de multicapas de adsorción como a la penetración de resinas en la estructura porosa de los asfaltenos. En la Figura 14 se ilustra el modelo propuesto, el cual representa la estabilización de los asfaltenos por incorporación de las resinas dentro del agregado asfáltico, permitiendo su dispersión en el solvente ^[21].

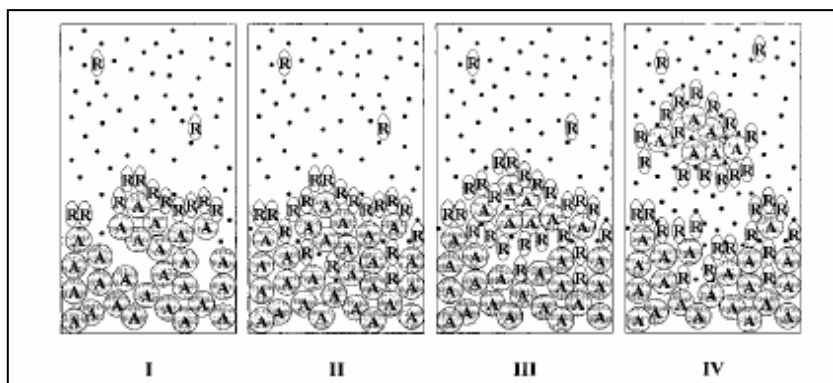


Figura 14. Esquema de adsorción de resinas propuesto por León y colaboradores: (I) Formación de una capa de resinas, (II) penetración de las resinas en los microporos del agregado de asfáltico, (III) ruptura de la estructura porosa de los asfaltenos por efecto de la resinas, y (IV) difusión de una mezcla asfáltico-resina en el solvente ^[21].

Marczewski y Szymula (2002) estudiaron la adsorción de asfaltenos en tolueno sobre superficies minerales. Utilizaron asfaltenos provenientes de Swidnik (Polonia), como solvente tolueno y como minerales adsorbente de una variedad de rocas carbonáticas (dolomita, calcita), algunos óxidos típicos (Fe_2O_3 y TiO_2) y arcillas (Caolinita). La cantidad de asfalto fue calculada por un balance de masa, después de determinar la concentración de equilibrio por la técnica de absorción UV/VIS. Las soluciones de asfaltenos fueron diluidas con tolueno hasta el valor de absorbancia deseado.

Los investigadores obtuvieron medidas de adsorción muy distintas a las descritas como tipo Langmuir, siendo éstas del tipo Freundlich, ya que todas las isothermas de adsorción presentaron inflexiones características de interacciones laterales, así como adsorción por pasos que pueden estar relacionados con la reorientación de la superficie y la formación de multicapas.

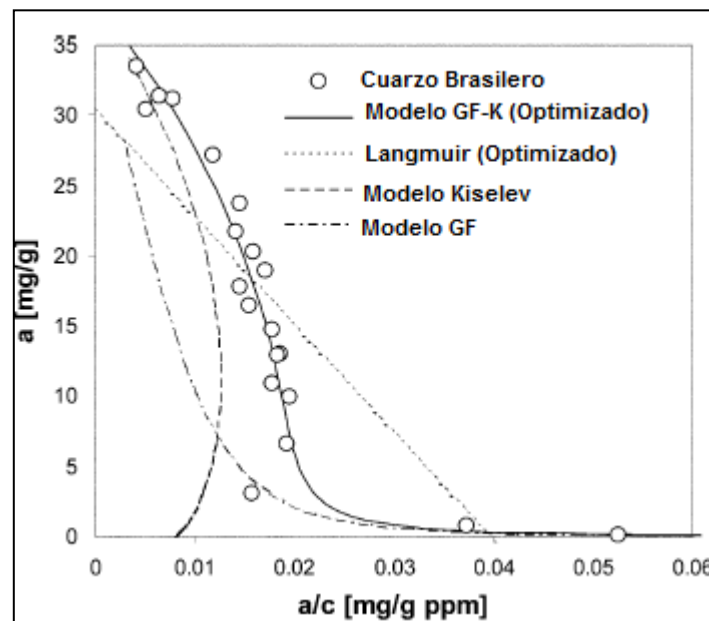


Figura 15. Isotherma de adsorción de asfaltenos en cuarzo ^[22].

En figura 15 se pueden observar los distintos modelos propuesto para el comportamiento de las isothermas: Kiselev, Langmuir, Freundlich (Modelo GF) y un modelo combinado, denotado como GF-K (Freundlich-Kiselev). Los círculos blancos representan los datos de adsorción obtenidos para cuarzo, este comportamiento se ajusta al modelo GF-K

A continuación se muestran las figuras de las isothermas de adsorción de asfaltenos en los diferentes minerales ensayados (cuarzo, TiO_2 , Fe_2O_3 , dolomita, calcita y caolinita) (Figura 16).

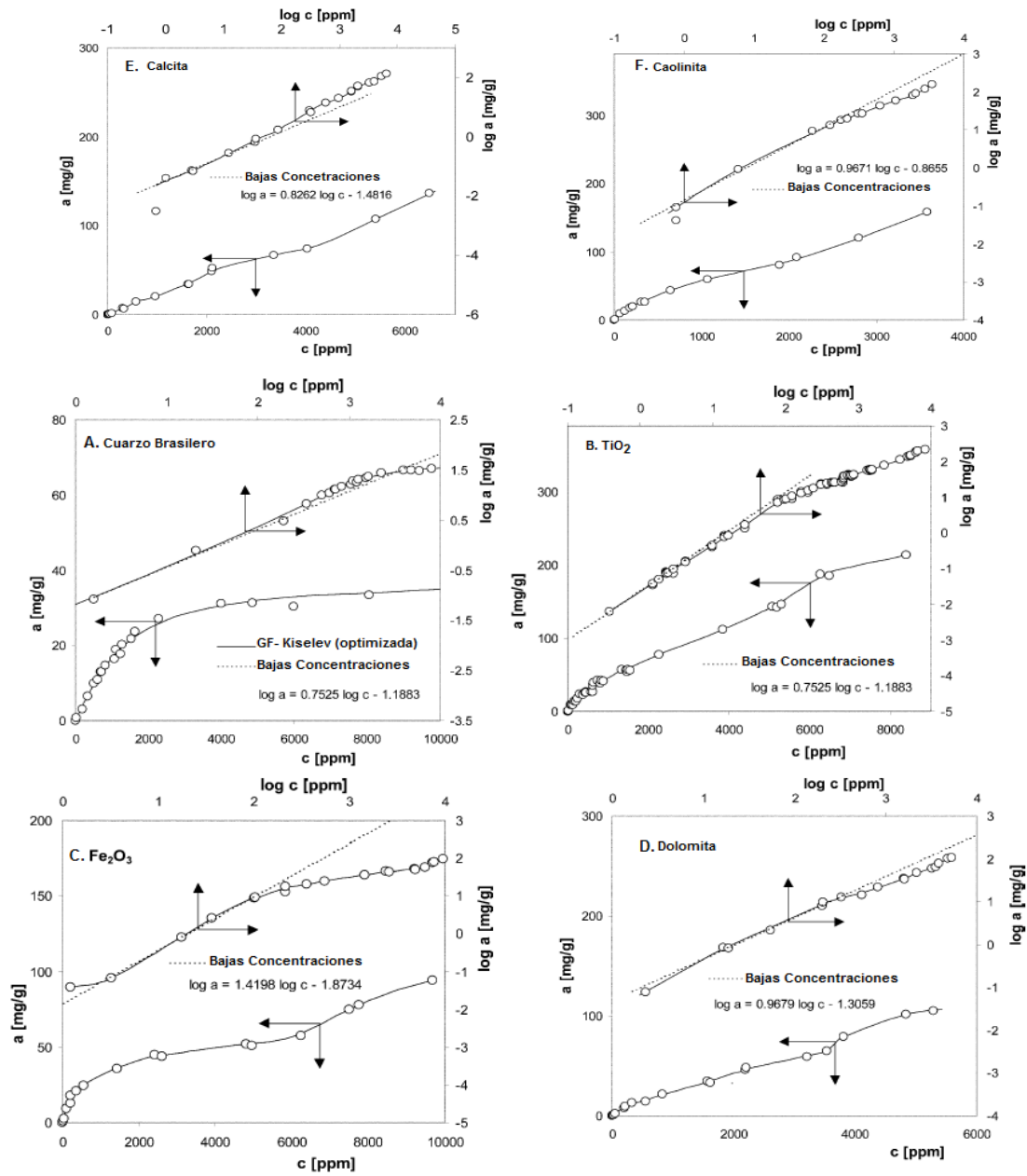


Figura 16. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre diferentes superficies minerales [22].

En la figura 16, las isothermas obtenidas en las distintas superficies fueron similares y se ajustan al modelo de Freundlich, ya que la mayoría de los datos de adsorción (círculos blancos) se sobre ponen a las líneas punteados que representan este modelo ^[22].

Acevedo y colaboradores (2003), realizaron estudios cinéticos de adsorción de asfaltenos en una interfase tolueno- silica, para ello emplearon asfaltenos del crudo Furrial, a concentración comprendidas entre (5 – 3000 mg L⁻¹).

Los experimentos de cinética se realizaron midiendo continuamente la luz absorbida en una solución de tolueno-asfaltenos en contacto con placas de silica. El instrumento utilizado para dichos experimentos fue un espectrómetro de rayo dual, que utiliza como fuente de luz un laser de He-Ne. Este proceso fue necesario para poder realizar medidas de luz absorbida directa en una solución de alta concentración. Por otro parte, las isothermas de adsorción fueron determinadas midiendo la reducción en la concentración de asfaltenos, en una solución de tolueno, después de estar en contacto con placas de silica; la concentración se determinó midiendo la absorción de la luz a 400 nm, utilizando un espectrómetro UV-VIS.

Como resultado (Tabla 3), obtuvieron disminución significativa en la constante de velocidad de adsorción (k) de segundo orden y un aumento importante en la cantidad adsorbida después de un largo periodo (U_{∞}), a medida que la concentración aumentaba, lo que sugiere que el proceso de adsorción depende de las propiedades de los asfaltenos en solución, lo cual puede ser utilizado como información relevante en el proceso de agregación en solución. De esta manera, la formación de una cantidad de agregados está acompañada por un valor de k pequeño y un alto valor de U_{∞} . Estos agregados de gran tamaño se corresponden con la poca solubilidad de la fracción de asfalto (Fracción A₁) ^[23].

Tabla 3. Valores de U_{∞} y k obtenidos después de ajustar los datos de cinética al modelo de Langmuir ^[23].

C_o (mg L ⁻¹)	U_{∞} (mg L ⁻¹)	U_{∞} (mg g ⁻¹)	$U_{\infty}/$ 13.61	k L/(s mg)	k_5/k	r^2
5	4.92	1.58	0.11	3.8E-4	1	0.982
20	13.5	4.32	0.31	1.0E-4	3.8	0.988
50	42.55	13.61	1	5E-5	7.6	0.965
100	34	10.88	0.8	4E-5	9.5	0.989
200	134.52	43.04	3.31	1E-5	38	0.99
400	369.8	118.7	8.72	2.7E-6	140	0.99
800	324	103.7	7.6	1.00E-6	380	0.987
1500	500	160	11.75	8.00E-7	475	0.976
3000	500	160	11.75	5.00E-7	760	0.976

Jouault y colaboradores (2009), proponen mecanismos de adsorción de asfaltenos sobre superficies sólidas de sílica hidrofílicas e hidrofóbicas, a escala local utilizando la reflectividad de neutrones. Determinaron isothermas de adsorción a nivel macroscópico y medidas estructurales de las capas de asfaltenos adsorbidas a nivel microscópico. Los resultados obtenidos indican que bajo buenas condiciones del solvente, las isothermas de adsorción reflejan que los potenciales de interacción entre los asfaltenos y las superficies son ligeramente superiores en la superficies hidrofílicas, a diferencia de lo que ocurre en las hidrofóbicas, por lo que los mecanismos de adsorción son similares en ambos casos, ya que todas las muestras presentan la misma estructura local, que es una monocapa solvatada de igual espesor y con el mismo orden de magnitud al tamaño de los agregados de asfaltenos.

En la figura 17 se muestra que la forma de las isothermas depende de la naturaleza de la adsorción de la capa y de la fuerza de interacción entre los asfaltenos y las superficies. Se puede decir que la forma de la isoterma proporciona información cualitativa sobre la naturaleza de la especie absorbente con la interacción de la superficie. Para ambos casos (silicas hidrofílicas e hidrofóbicas), las isothermas de adsorción parecen estar definidas por isothermas de Langmuir.

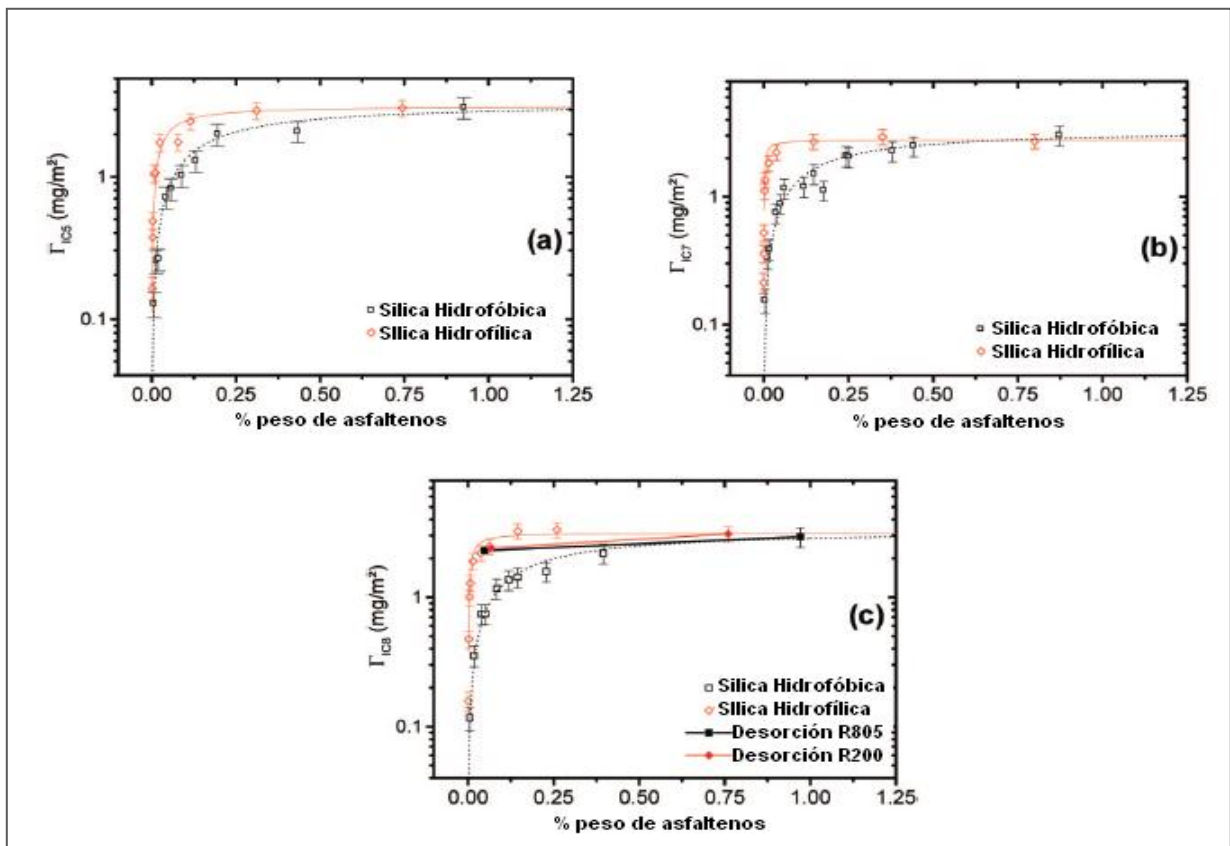


Figura 17. Isothermas de Adsorción de Asfaltenos IC_n sobre A200 (Silica Hidrofílica) y R805 (Silica Hidrofóbica): a) IC_5 , b) IC_7 y c) IC_8 ^[24].

Estos autores concluyen que los procesos de adsorción inducen a una densificación de los agregados en la interfase, con los cambios en las condiciones del

solvente, la estructura de los perfiles de asfaltenos adsorbidos exhibe una transición de una sola capa a una estructura de múltiples capas, para lo cual sobre pasa el umbral de floculación. Esta es, una buena ilustración de la fuerte relación existente entre la estructura y la dinámica del crecimiento de los agregados de asfaltenos en la solución y los perfiles de adsorción en la interfase sólido-líquido ^[24].

Recientemente, Castro y colaboradores (2009) ^[25], reportaron estudios relacionados con la predicción de isothermas de adsorción de asfaltenos sobre superficies porosas, donde presentan un enfoque molecular termodinámico para el modelado de isothermas de adsorción de asfaltenos adsorbida en: Arenisca Berea, Limolita Bedford, Rocas calizas y dolomíticas, mediante un modelo para la precipitación de asfaltenos y un enfoque cuasi de dos dimensiones para líquidos confinados.

Estos autores aplicaron el modelo de isothermas de adsorción a datos experimentales de asfaltenos extraídos de muestras de crudos pesados mexicanos. Los resultados experimentales obtenidos indican isothermas de adsorción del tipo Langmuir, donde el modelo requiere la determinación de diez parámetros moleculares relacionados con el tamaño de las partículas, potenciales usados para describir interacciones partículas-superficie, además de las interacciones partículas-partículas en el volumen y las fases adsorbidas, pero resaltan que el parámetro enfocado en este estudio es la fuerza de energía de interacción partícula-superficie; donde los valores son consistentes con cálculos de Mecánica Molecular para asfaltenos adsorbidos sobre diferentes superficies y soluciones.

En la Figura 18, se muestran los datos experimentales de la adsorción de asfaltenos en calcita, dolomita y sílice, donde se indica la cantidad de asfaltenos adsorbida por unidad de área (m^2) de la muestra en el sustrato mineral, frente a la concentración inicial de asfaltenos en solución de tolueno (ppm). Los datos mostrados

representan un promedio de al menos dos soluciones independientes de soluciones mineral-asfalteno y medidas de adsorción en equilibrio.

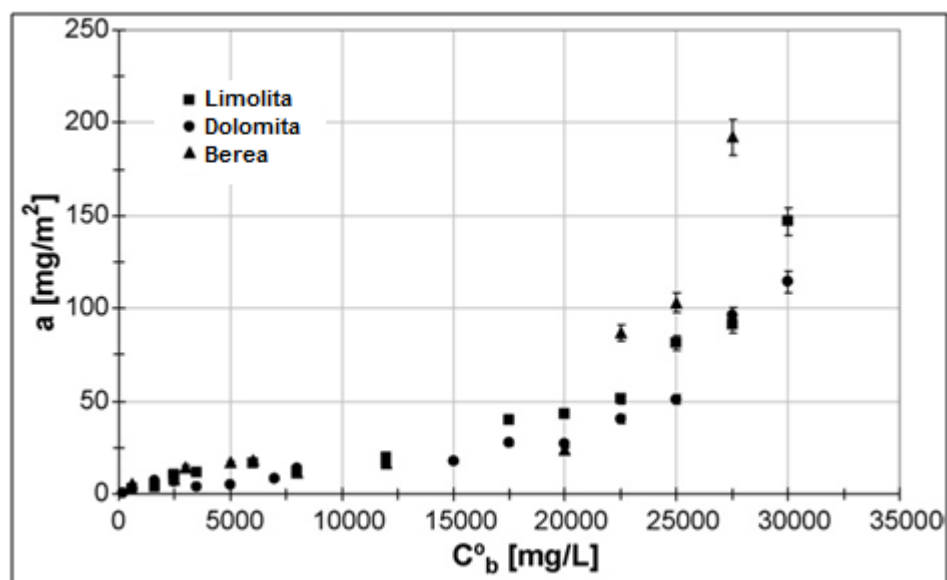


Figura 18. Isotermas de adsorción de asfaltenos en Arenisca Berea, Limolita Bedford, Caliza y Dolomita a 291K ^[25].

Este estudio, permite resaltar que el modelo teórico aplicado puede dar información sobre el comportamiento de los sistemas adsorbentes, y sugieren que puede aplicarse dentro de un enfoque cuasi de dos dimensiones para modelar el comportamiento de los asfaltenos adsorbidos en materiales porosos. Los valores obtenidos son consistentes con los determinados por mecánica molecular; la consistencia de los valores de los parámetros indican que, como consecuencia del ensayo molecular, la predicción teórica puede ser aplicada para una determinación experimental con cantidades de asfaltenos como el Rc (Parámetro isostérico de adsorción) ^[25].

Recientemente, Goual y Abudu (2009) ^[26], reportaron estudios para predecir la adsorción de asfaltenos por su conductividad eléctrica. Esta investigación estudia la relación entre el espesor de adsorción de los asfaltenos sobre superficies hidrofílicas, como el oro, y su conductividad eléctrica en tolueno en un rango de concentración controlada por difusión para la adsorción, alrededor de 40 mg/ L. El método se basa en la medición de la corriente directa (CD) y la conductividad de asfaltenos en tolueno utilizando la espectroscopia de impedancia (EI).

Los investigadores estructuraron este trabajo en dos partes: la primera parte, la fracción iónica de los asfaltenos en tolueno se calcula comparando el tamaño medido a partir de la conductividad (CD), para luego determinar el tamaño medio de imagen directa con microscopía de fuerza atómica (MFA). La segunda parte, los espesores de las películas absorbidas de 0,1% en peso de asfaltenos en tolueno de diferentes crudos (Chevron C, Mex-2, Tensleep, WP y WTx), fueron medidas por microbalanza de cuarzo y son relacionadas con la conductividad determinada por espectroscopia de impedancia.

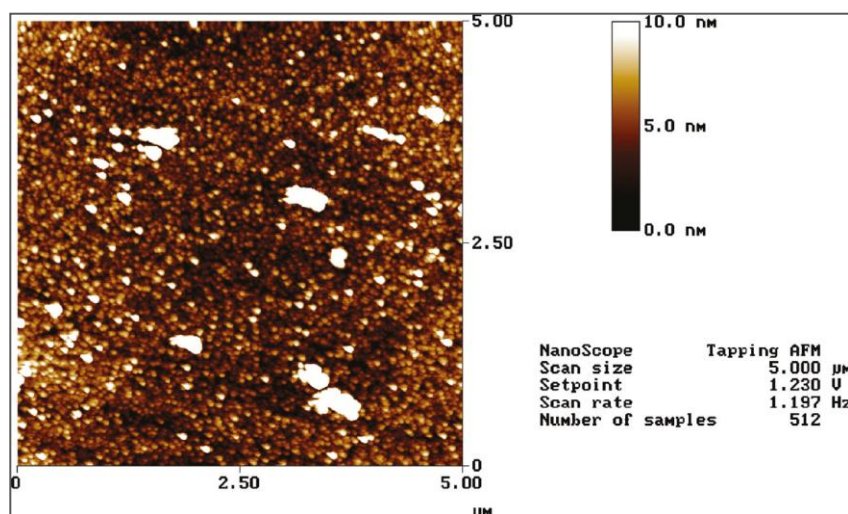


Figura 19. Imagen tomada por (MFA) de partículas adsorbidas de asfaltenos en tolueno 43 mg / L sobre oro ^[26].

En la figura 19, se exhibe la morfología de la película de asfaltenos sobre la superficie de oro, en donde se visualiza la mejor representación de la distribución de las partículas de asfaltenos en la superficie. Las partículas de asfaltenos aparecen en la imagen en forma de partículas esféricas de color marrón y blanco, el tamaño se encuentra en un rango de 2-40 nm y que indican un sistema polidisperso, por lo que el gran tamaño se le atribuye a la formación de agregados en la película. A pesar de la polidispersidad de la muestra, existe una mayor población de moléculas de asfaltenos y nanoagregados con tamaños comprendidos entre 2-6 nm. Así, desde el punto de vista de la conductividad, las partículas de asfaltenos pueden ser representadas por partículas esféricas de tamaño uniforme, densidad y conductividad, por lo que la fracción iónica que se correspondería con el tamaño promedio medido es del orden de 10^{-4} .

En general los autores reportan que el método es exitoso en la predicción de la adsorción de monocapas de asfaltenos rígidas, pero no para predecir la adsorción de multicapas, lo que puede ocurrir cuando el diámetro de las partículas son menores de 3 nm ^[26].

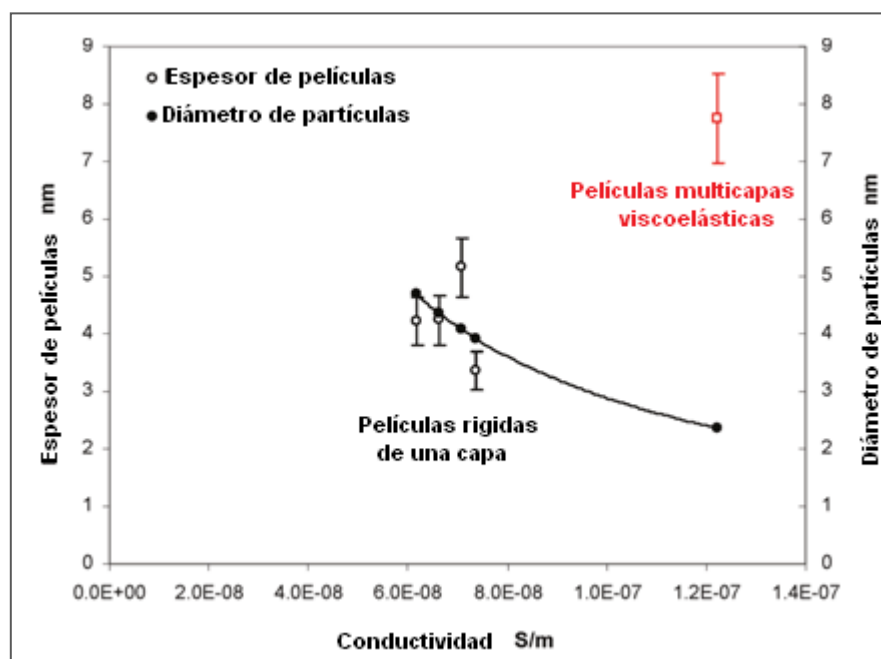


Figura 20. Relación entre el espesor de la película, el diámetro de las partículas, y la conductividad (CD) de 0,1% en peso de asfaltenos en tolueno ^[26].

Los estudios de adsorción de asfaltenos sobre superficies sólidas, han permitido dar aportes importantes en relación con los mecanismos a través de los cuales las fracciones del crudo forman agregados, se ha encontrado que su comportamiento está asociado con su naturaleza estructural y el medio en el cual se encuentren. Es por ello que los estudios presentados han permitido avanzar en la comprensión de estos procesos, por lo que en este trabajo se continuaran los estudios de adsorción utilizando la técnica de Interferometría de luz blanca de barrido (ILBB) o (SWLI) por sus siglas en inglés.

A continuación se describe la técnica de (SWLI), ya que ésta será la técnica utilizada en este trabajo para los estudios de adsorción de asfaltenos sobre placas de superficies inorgánicas.

En los últimos años se han desarrollado equipos automatizados fundamentados en el principio de interferencia óptica con resoluciones verticales del orden de 1 nm y rango de altura por arriba de 100 micrones, capaces de generar perfiles microscópicos en 2 y 3 dimensiones de la superficie observada, con el fin de proporcionar una técnica adecuada para el estudio de defectos superficiales. Esta técnica de no contacto permite caracterizar directamente la superficie bajo observación y posee la capacidad de evaluar grandes áreas del material. Se utiliza ampliamente en tribología, en el análisis de textura, en estudios de recubrimientos por termorrociado y recientemente se está utilizando para estudios de corrosión.

El principio básico de la técnica de interferometría es relativamente simple. El haz que emerge de la fuente de luz visible se divide en dos, uno se dirige hacia la superficie de referencia interna (perfectamente plana) y el otro hacia la muestra en estudio. Después de la reflexión los dos haces se recombinan dentro del interferómetro produciendo el fenómeno de interferencia constructiva y destructiva, el cual genera un patrón de franjas brillantes y oscuras, que dan cuenta de una imagen punto a punto de la muestra. La intensidad de luz de cada punto depende de la diferencia de trayectoria entre los dos haces. El patrón es registrado digitalmente por un arreglo de fotodiodos conectados a un microprocesador. Pequeños desplazamientos de la superficie de referencia producen cambios en el patrón de franjas lo que hace posible registrar y computarizar la variación de las diferentes alturas presentes en la superficie. Los interferogramas almacenados en el computador, son procesados en forma individual para obtener los perfiles de la superficie a través de un software basado en la aplicación computarizada de la transformada de Fourier, con la cual es posible desarrollar altas velocidades de análisis ^[27].

En la figura 21, se muestra un diagrama esquemático del interferómetro de Michelson, modelo por el cual nace la interferometría óptica actual ya que se basa en el mismo principio; *S1* y *S2* son las dos imágenes de la fuente formadas por los espejos

M_1 y M_2 . A la derecha vemos las figuras de interferencia cuando los espejos están perfectamente perpendiculares ^[28].

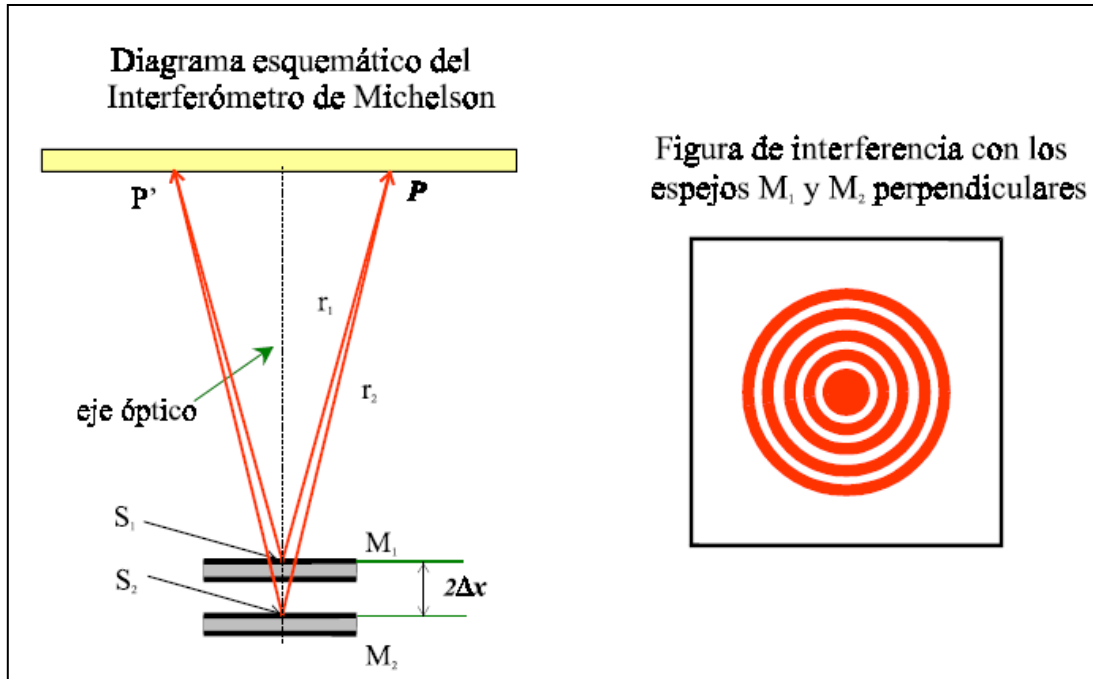


Figura 21. Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson. A la derecha se observan las figuras de interferencias obtenidas ^[28].

Existe una gran variedad de métodos que permiten describir la textura de la superficie del material, tales como: de altura, de longitud de onda, de forma o una combinación de ellos, conocidos como modelos híbridos. Los métodos basados en diferencias de altura son ampliamente utilizados, entre ellos se encuentran: R_a , (promedio de la rugosidad) definida como la desviación aritmética promedio de la altura de la superficie desde la línea central a través del perfil, considerando la línea central como el mejor ajuste del área seleccionada de manera que queden áreas iguales del perfil por arriba y por debajo de ella; rms, (la rugosidad) que se define como la raíz de la desviación cuadrática media a partir de la línea central. Estos dos parámetros permiten

estimar la altura promedio y la profundidad en los perfiles de superficie. Otros métodos de medida de altura son: PV (distancia pico-valle), definido como la máxima distancia entre el punto más alto (pico) y el punto más bajo (valle) de todos los picos/valles barridos en el campo de observación. V (valle), tomado como la máxima distancia entre la línea central y el punto más bajo (valle) dentro del campo de observación. Los métodos basados en onda son utilizados para describir el espaciamiento de los picos y valles de la superficie; mientras que los parámetros híbridos consideran las desviaciones de la altura y desplazamientos laterales en los perfiles ^[27].

Debido a la inquietud que se tiene acerca de la diferencia en cuanto al comportamiento de las subfracciones A1 y A2 de los asfaltenos, en este trabajo se plantea la hipótesis que las estructuras microscópicas de las capas de asfaltenos adsorbidas sobre superficies inorgánicas dependerán del tipo de molécula adsorbente y se propone el estudio de dichas subfracciones a nivel molecular y entender la diferencia de dichos comportamiento y su dependencia con el solvente a partir del cual deben adsorberse.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Estudiar la diferencia a nivel molecular de la adsorción de las subfracciones A_1 y A_2 de asfaltenos provenientes de crudo venezolanos sobre superficies inorgánicas.

3.2 Objetivos Específicos:

- Obtención de las muestras de asfaltenos a partir de crudos de diferente estabilidad Carabobo y Furrial.
- Realizar el fraccionamiento de los asfaltenos utilizando el método de p-nitrofenol (PNF).
- Extracción del p-nitrofenol (PNF) de las fracciones obtenidas.
- Realizar la preparación de placas de vidrio y placas de silicio, a ser empleadas como superficie inorgánica.
- Evaluar la adsorción de las subfracciones A_1 , A_2 y Asfaltenos de crudos Carabobo y Furrial en solución de cloroformo.
- Obtener medidas de los espesores de las capas adsorbidas empleando interferometría de luz blanca.
- Correlación de los resultados.

4. METODÓLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

- Tolueno. Grado HPLC, Allied Signal.
- n-Heptano. Grado HPLC, Allied Signal.
- Cumeno. Grado HPLC, Aldrich
- P- Nitrofenol (PNF). Merck- Schuchardt
- Hidróxido de Sodio. Riedel-de Haen
- Placas de vidrios
- Cloroformo. Grado HPLC, Aldrich
- Potasa Alcohólica
- Asfaltenos provenientes de los Crudos Carabobo y Furrial:

Tabla 4. Propiedades y características de los crudos empleados.

Crudos	Estabilidad Operacional	°API	% Asfaltenos	Procedencia
Furrial	Inestable	21	3,9	Cuenca Oriental, Monagas
Carabobo	Estable	9	10,1	Faja Petrolífera del Orinoco

4.2 Obtención de los asfaltenos a partir del crudo

4.2.1 Precipitación y obtención de los asfaltenos

Los asfaltenos que se analizaron fueron obtenidos por la metodología reportada en la literatura ^[29]. Como el crudo Carabobo es de alta viscosidad, éste fue previamente dispersado en tolueno en una relación 1:1 v/v.

Los asfaltenos fueron precipitados del crudo, mediante la adición de 40 volúmenes de n-heptano. Dichas mezclas se agitaron mecánicamente por 6 horas y luego se dejaron en reposo por 24 horas. Transcurrido este tiempo, se filtraron los sólidos, el cual estaba constituido por resinas y asfaltenos, posteriormente se lavaron en un extractor Soxhlet con heptano, hasta la transparencia del solvente.

En la Figura 22 se presenta un esquema de la metodología experimental empleada para la precipitación y obtención de los asfaltenos.

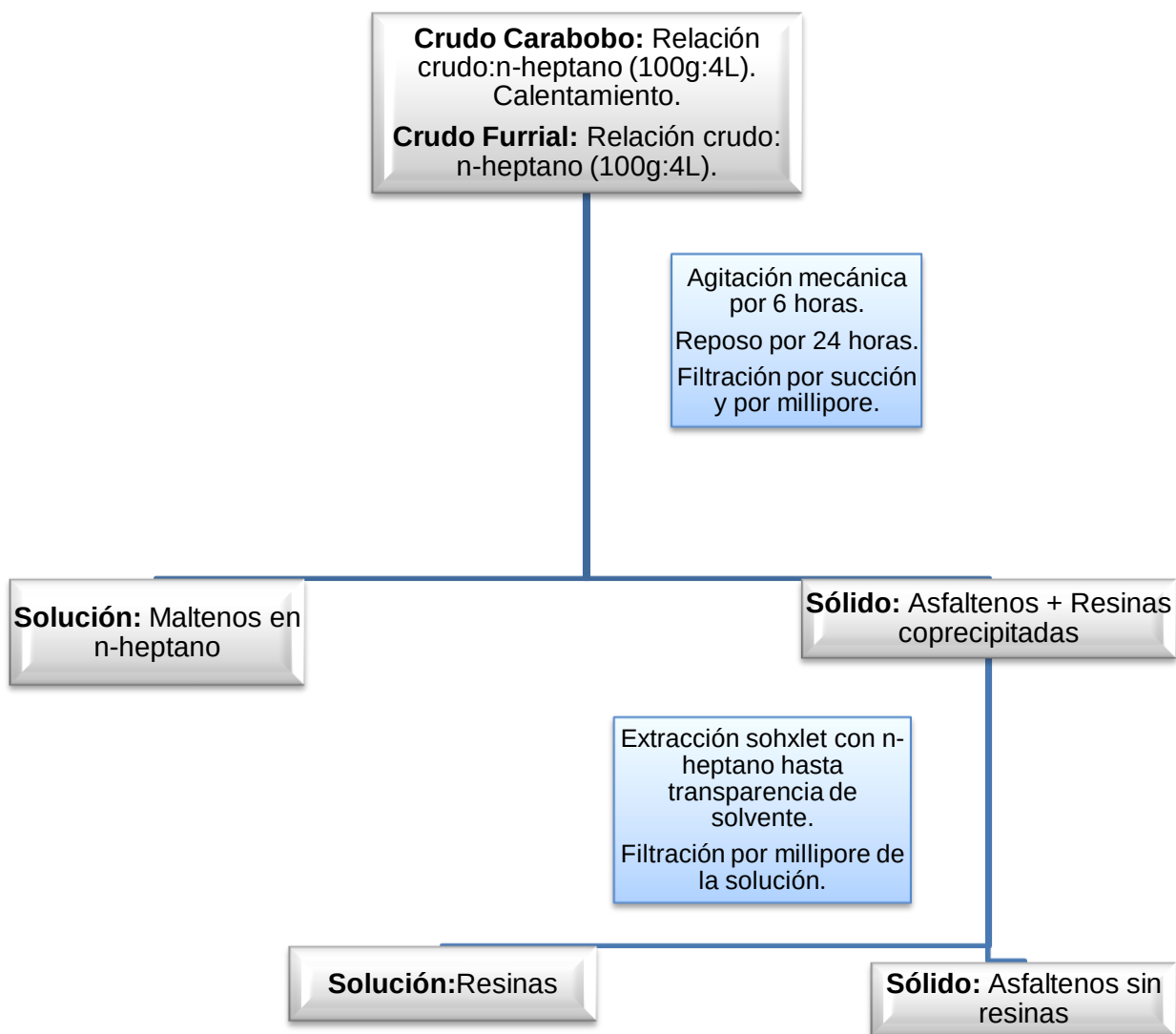


Figura 22. Esquema empleado para la precipitación y obtención de asfaltenos.

4.2.2 Fraccionamiento de los asfaltenos con PNF

Para lograr el fraccionamiento de los asfaltenos, se empleó un procedimiento basado en la metodología reportada por Acevedo y colaboradores ^[10], con lo que se

alcanzó separar los asfaltenos en dos fracciones, las cuales han sido denominadas A1 y A2.

Primero, se procedió a preparar dos soluciones de 8000 mg/L de asfaltenos en cumeno saturado con p-nitrofenol (PNF) para ambos crudos, las mezclas resultantes se dejaron reposar por 3 días. Transcurrido este tiempo las mezclas se filtraron por succión, en donde quedó un precipitado el cual corresponde a la fracción A1 + PNF y en solución se tenía la fracción A2 + PNF + cumeno, esta última solución se le aplicó evaporación a presión reducida para así aislar el cumeno, quedando entonces un sólido que corresponde a la fracción A2 + PNF.

En la Figura 23 se presenta un esquema de la metodología experimental que se llevó a cabo para el fraccionamiento de los asfaltenos de ambos crudos.

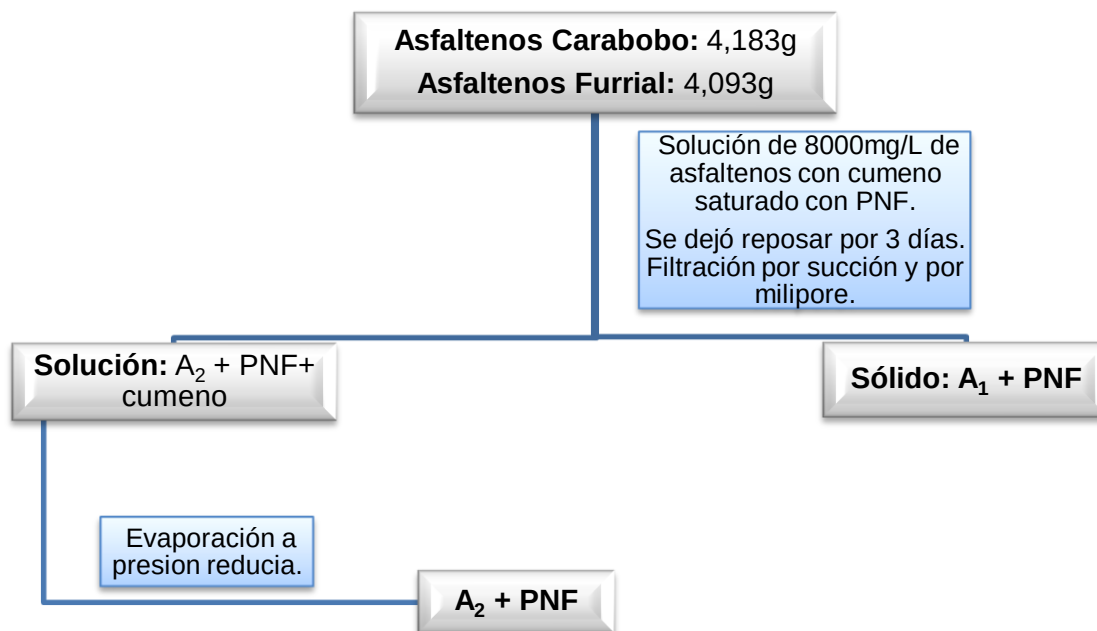


Figura 23. Esquema del procedimiento empleado para el fraccionamiento de asfaltenos.

4.2.3 Extracción de PNF de las fracciones A₁ y A₂

Las fracciones A₁ y A₂ que se obtienen del paso anterior corresponden a sólidos que contienen A₁+PNF y A₂+PNF, el exceso de PNF debe ser extraído.

Para la extracción de PNF se realizó una extracción ácido-base. Se tomó una porción considerable de cada fracción y se disolvió en la mínima cantidad de cloroformo, posteriormente se realizaron extracciones sucesivas con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5% p/v hasta que se observó una coloración amarilla muy clara (tenue). Luego de realizadas las extracciones, se tomó la fase orgánica de

ambas fracciones y se dejó evaporar el solvente (cloroformo), obteniendo entonces así las fracciones A_1 y A_2 libres de PNF de ambos crudos.

En la Figura 24 se presenta un esquema de la metodología experimental que se llevó a cabo para la extracción de PNF de las fracciones A_1 y A_2 de los asfaltenos.

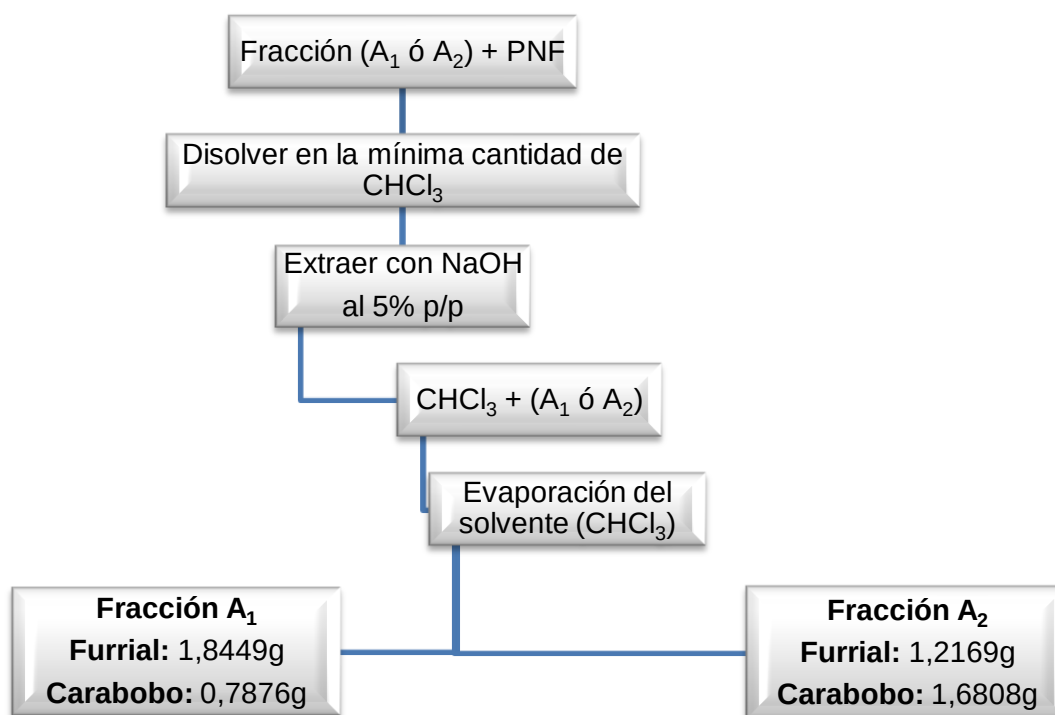


Figura 24. Esquema del procedimiento para la extracción de PNF en las fracciones A_1 y A_2 de asfaltenos de ambos crudos utilizados.

4.3 Preparación de las soluciones de asfaltenos

Una vez separados los asfaltenos con los métodos anteriormente descritos, se procedió a la preparación de soluciones de asfaltenos, fracción A_1 y fracción A_2 . A

concentraciones de 500, 1000, 2000, 4000, 5000, 7000, 9000, 10000, 12000, 15000 y 20000 ppm en cloroformo. Una vez preparadas se guardaron en frascos ámbar limpios para su posterior empleo. La figura 25, muestra un esquema para preparación de las soluciones de asfaltenos.

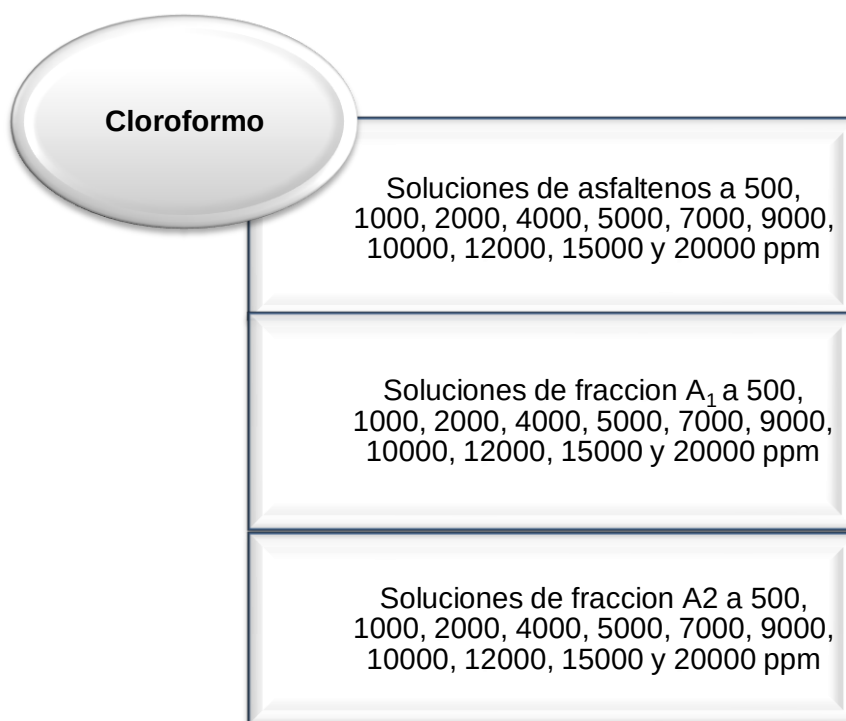


Figura 25. Esquema para la preparación de las muestras.

4.4 Preparación de las placas

Hay que mencionar que se utilizaron placas de vidrio, las cuales fueron cortadas en láminas del mismo tamaño y grosor de una misma placa, de manera de eliminar interferencias de espesor. Luego fueron lavadas con potasa alcohólica para eliminar residuos de grasa, impurezas o cualquier partícula existente. Una vez realizado este proceso, las placas se dejaron sumergidas en agua destilada para su posterior empleo.

En la figura 26, se muestra el procedimiento para la obtención de las placas a través de una misma lámina.

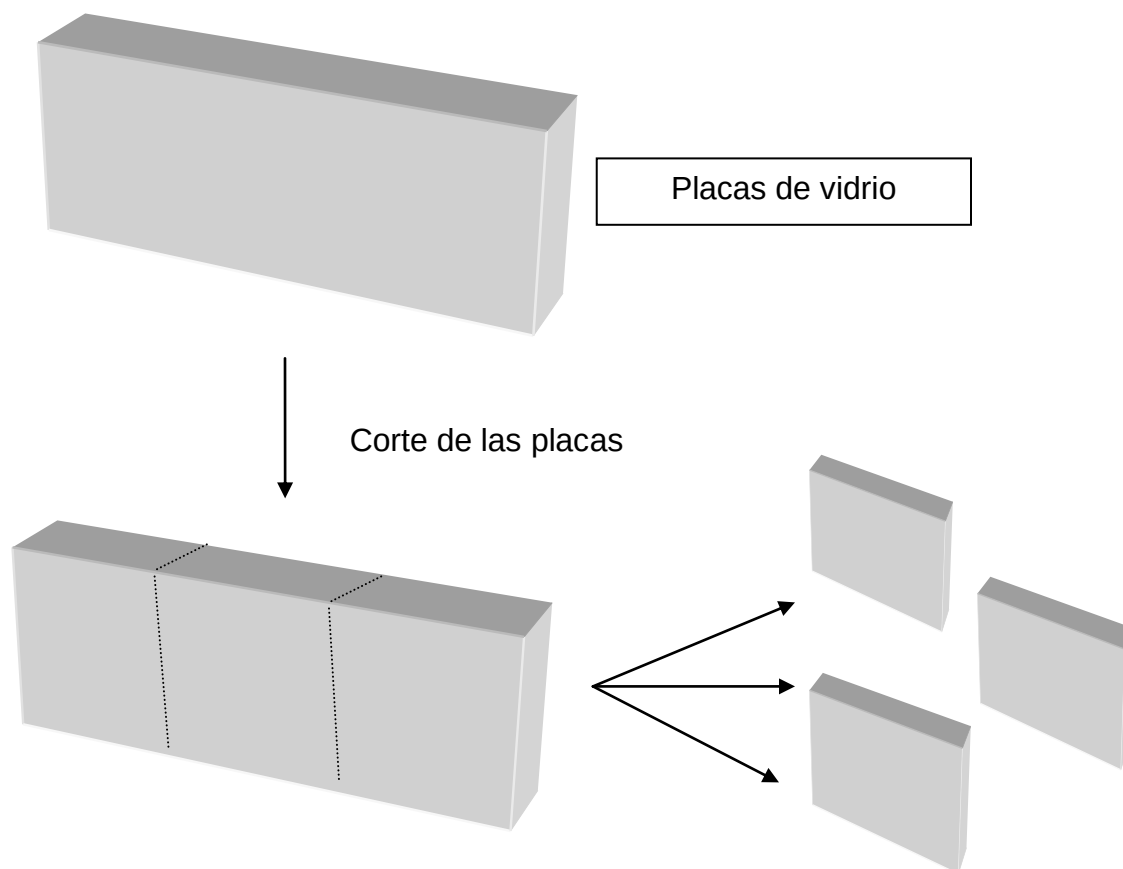


Figura 26. Procedimiento para la obtención de placas de vidrio de una misma lamina.

4.5 Adsorción de las placas

Una vez obtenidas las placas, se dejaron secar y se eliminó el exceso de agua, colocándolas en una estufa y luego se guardaron en un desecador. Luego se colocaron en contacto con las soluciones de asfaltenos, fracción A_1 y fracción A_2 preparadas anteriormente, a un tiempo mayor o igual de 96 horas, a fin de garantizar la adsorción de asfaltenos, A_1 y A_2 en las placas. Una vez transcurrido el tiempo estipulado, se retiró

el exceso de solución contenida en las placas utilizando el solvente con el que se preparó cada solución. Estas placas se guardaron en un desecador, para evitar contaminación de partículas de polvo hasta su empleo.

4.6 Equipos y medidas de adsorción

Para la realización de este trabajo, se empleó un interferómetro de luz blanca de barrido modelo New View 600, el cual dispone de dos objetivos 10x y 50x, una fuente de luz integrada con una LED de luz blanca de larga duración, el software que dispone el equipo para el tratamiento de las imágenes es ZYGO MetroPro, en la figura 27 se ilustra el equipo que se utilizó en este trabajo.



Figura 27. Interferómetro de Luz Blanca de barrido (ILBB).

4.6.1 Medidas de espesor

Una vez realizada la adsorción de las placas y por remoción mecánica en parte de la película adsorbida, se midió la diferencia de espesor de la película que se encuentra en la placa, esto se realizó a través del software del equipo para obtener isotermas de adsorción construidas con el espesor medido en función de la concentración. En la figura 28, se muestra un ejemplo de las imágenes observadas, para en este caso se observan aluminios corroídos, y muestran la diferencia de los espesores de la superficie.

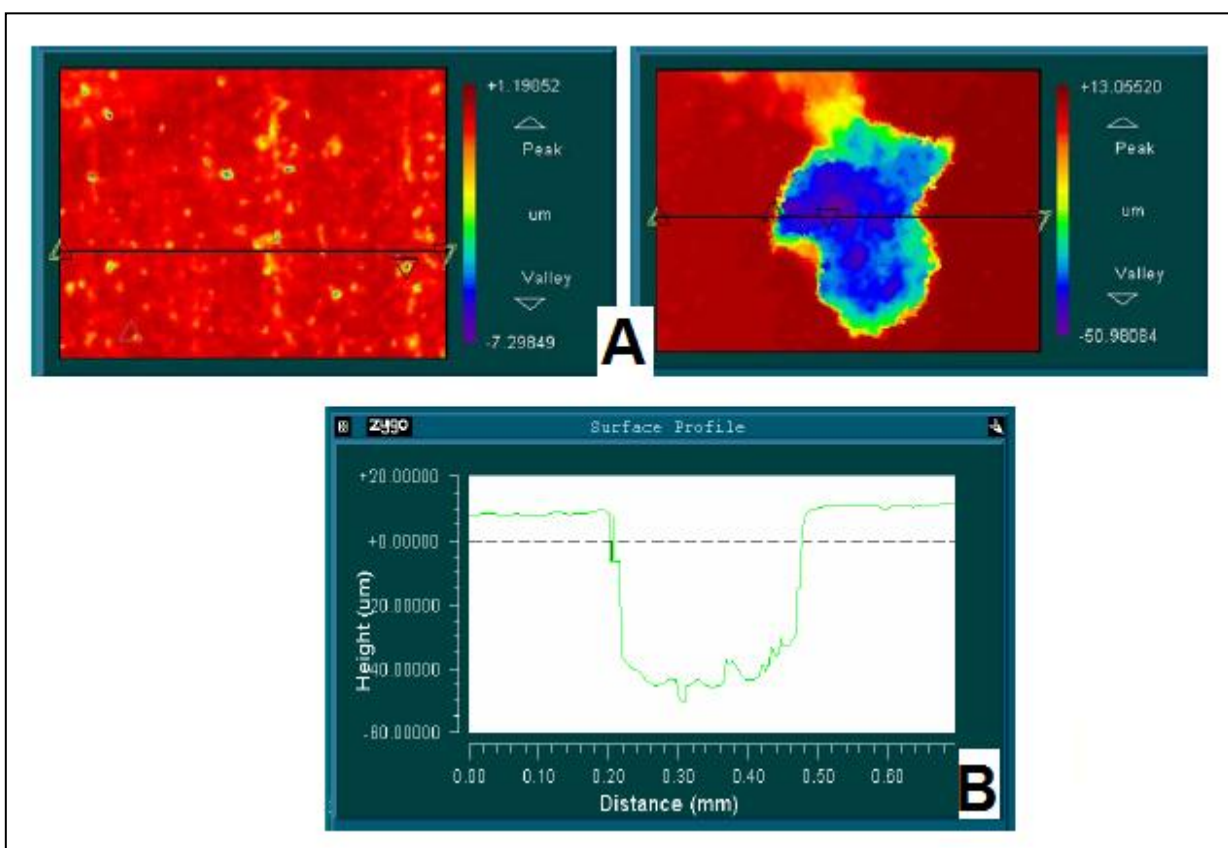


Figura 28. Ejemplo de imágenes tomadas del interferómetro. A: Muestran perfiles bidimensionales de alto contraste; B: Muestra una sección transversal de corrosión ^[27].

4.6.2 Medidas para la distribución de cúmulos de agregados en placas adsorbidas

Una vez realizado el análisis descrito en la sección anterior, y a partir de las imágenes estudiadas se sugirió evaluar tamaños de cúmulos del material adsorbido en la superficie de la placa. En la figura 29 se muestra un ejemplo de las imágenes observadas, y el tratamiento realizado para la obtención de la estimación del tamaño de los cúmulos de agregados para estos productos. Tomando medidas del tamaño de los cúmulos para realizar un promedio del mismo.

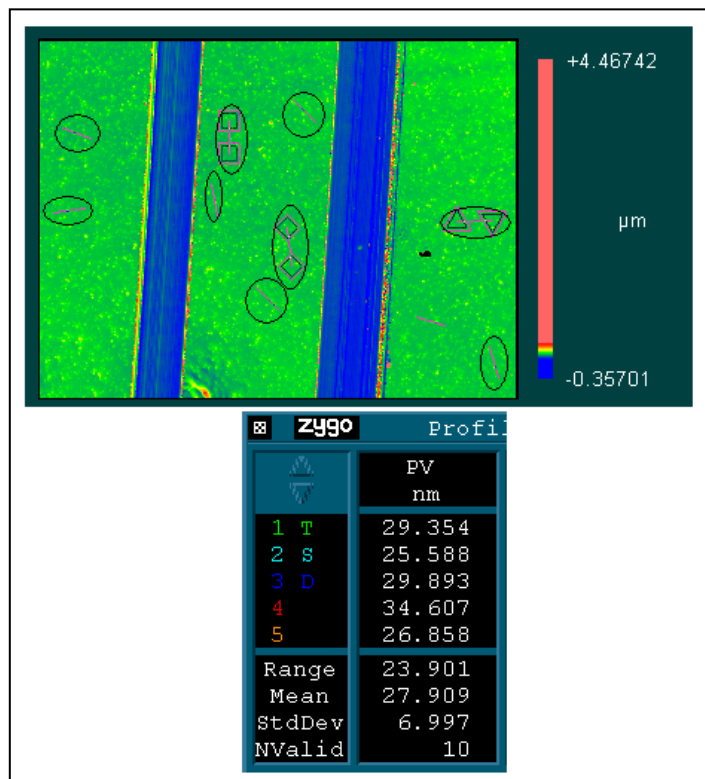


Figura 29. Imagen tomada del interferómetro donde se muestra el perfil bidimensional de alto contraste señalando los cúmulos medidos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Obtención de las muestras de asfaltenos provenientes de los crudos Carabobo y Furrial

El estudio se inició con la separación de los asfaltenos de los demás componentes del crudo, tomando como base la definición de los asfaltenos que establece que estos son la fracción del crudo insoluble en n-heptano pero solubles en solventes aromáticos y polares como tolueno, cloroformo, entre otros.

Mediante la dispersión de los crudos y la adición de un volumen preestablecido de n-heptano se obtuvo una solución para ambos, la cual se dejó en reposo para lograr así la sedimentación de los asfaltenos. No obstante, debido a que la precipitación se caracteriza por ser un proceso brusco, cierta cantidad de resina co-precipitan con los asfaltenos, por lo tanto, se llevo a cabo una extracción Soxhlet teniendo como fundamento la solubilidad que presentan las resinas en n-heptano.

De esta manera, se lograron obtener los asfaltenos que fueron la materia principal para el estudio propuesto en este trabajo.

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

Los procesos de fraccionamiento desarrollados por varios investigadores, se basan en el contacto de los asfaltenos con algunos solventes o reactivos, lo cual es posible al considerar que los asfaltenos están constituidos por una mezcla compleja de compuestos, y que éstos debido a su composición deben presentar diferentes

estructuras moleculares, lo que conduce a diferencias en solubilidad permitiendo así su fraccionamiento.

El proceso de fraccionamiento de los asfaltenos provenientes de los crudos Carabobo y Furrial, fue llevado a cabo a través del método de PNF reportado en la literatura por Acevedo y col ^[10]. Donde, los asfaltenos se disuelven en cumeno saturado con p-nitrofenol (PNF), para obtener dos fracciones denominadas A1 y A2 con diferentes solubilidades, presentando la primera una baja solubilidad en cumeno, mientras que la segunda presenta una alta solubilidad en dicho solvente. En la tabla 5, se muestran los pesos iniciales que fueron utilizados para el fraccionamiento de los asfaltenos.

Tabla 5. Pesos iniciales de los asfaltenos que fueron utilizados.

Asfaltenos Crudo Carabobo (±0,0001g)	Asfaltenos Crudo Furrial (±0,0001g)
4,183	4,093

Aunque no se conoce en detalle el mecanismo mediante el cual el PNF reacciona con los asfaltenos, se presume que pudiera ser la formación de puente de hidrógeno. Así mismo, se presume que debido a la estructura propuesta para A1, rígida y de considerable capacidad para auto-agregarse, favorece la interacción entre moléculas A1-PNF al punto de provocar su precipitación, como se observa en la reacción ejemplo:



No obstante, debido a la estructura del PNF, no puede descartarse la formación de complejos de transferencia de carga con los asfaltenos.

5.3 Extracción del PNF de las fracciones A1 y A2

Para la eliminación del PNF en todas las especies involucradas en el estudio (fracciones A1 y A2) se realizó la extracción del PNF de la fase orgánica basado principalmente en una reacción ácido-base, utilizando para ello una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5 %p/v; esta solución permite el desarrollo de la reacción del PNF con el hidróxido de sodio, siendo esta la que genera el fenolato de sodio, una especie de color amarilla que se caracteriza por su adsorción de radiación. Los equilibrios involucrados en la extracción son los siguientes (Figura 30):

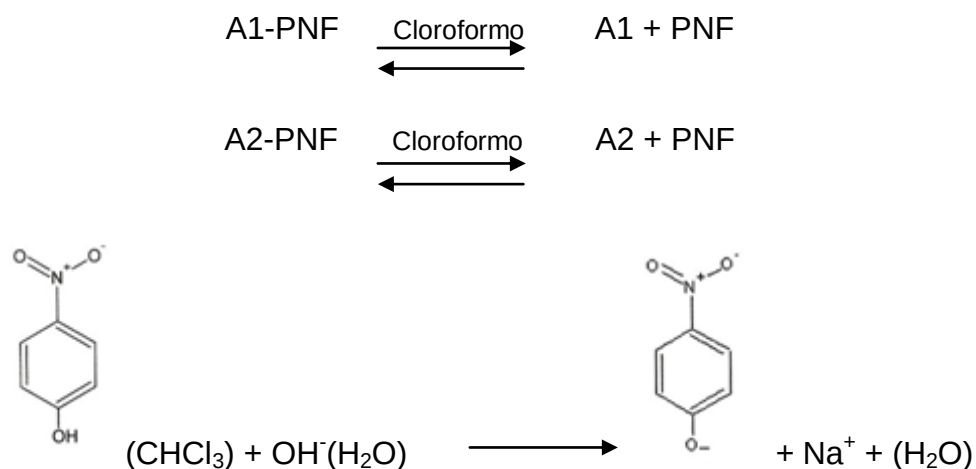


Figura 30. Mecanismos involucrados en la extracción ácido base.

La casi nula solubilidad del fenolato de sodio en cloroformo garantiza la remoción completa del PNF de las muestras A1 y A2.

Visualmente, se podían detectar las diferencias en las concentraciones de fenolato de sodio en los diversos extractos acuosos, debido a que la intensidad de la coloración amarilla disminuía progresivamente, siendo tenue en los últimos extractos, y por ello se evidenció la desaparición consecutiva del PNF de ambas fracciones (A1 y A2). Finalmente, en la tabla 6 se observan los porcentajes de las muestras obtenidas para las fracciones a empleadas.

Tabla 6. Porcentajes obtenidos para las fracciones A1 y A2 de cada crudo que se empleó.

Fracción	Crudo Carabobo (%)	Crudo Furrial (%)
A1	18,83	45,07
A2	39,94	29,73

Una vez obtenida las muestras, la investigación se enfocó en la preparación de las soluciones de asfaltenos, fracción A1 y fracción A2 de ambos crudos y la preparación de las placas, las cuales fueron utilizadas como superficies inorgánica para su adsorción, basándose en la hipótesis que las estructuras microscópicas de las capas de asfaltenos adsorbidas sobre superficies inorgánicas dependerán del tipo de molécula adsorbente y se propone el estudio de dichas subfracciones a nivel molecular para entender la diferencia de dichos comportamientos y su dependencia con el solvente a partir del cual deben adsorberse.

5.4 Preparación de las placas de vidrio que fueron empleadas como superficie inorgánicas para la adsorción

Muchos de las investigaciones presentadas en este trabajo revelan el uso de superficies hidrofílicas para la realización de los procesos de adsorción, ya que permiten la adhesión de las partículas mediante fuerzas de atracción y repulsión que generan la interacción con las moléculas que se ponen en contacto con ella, esto se debe a interacciones del tipo puentes de hidrógenos, fuerzas de van der Waals, fuerzas iónicas y enlaces covalentes que propician la gran afinidad por la superficie.

Esencialmente, se utilizaron placas de vidrio de 75mm de largo por 25mm de ancho reportado por el fabricante y con un espesor de $1,12 \pm 0,05$ mm. Estas placas de vidrio fueron cortadas en tres partes quedando así, dimensiones de $24,5 \pm 0,1$ mm largo y $14,0 \pm 0,1$ mm ancho, que luego fueron sometidas a un lavado con potasa alcohólica para eliminar restos de grasas e impurezas presentes en las placas, además de que permite también la activación de los centros polares de las placas productos de los grupos funcionales que estas poseen. En cuanto a las placas de silicio a utilizar fueron descartadas ya que esta superficie no mostraba una buena adsorción.

Para evitar el contacto con las placas e impedir su contaminación con partículas de polvo, estas fueron sumergidas en un recipiente con agua destilada.

5.5 Adsorción de las subfracciones A1, A2 y Asfaltenos provenientes de los crudos Carabobo y Furrial

Como todo proceso de adsorción conlleva implícitamente un tiempo, se consideraron los trabajos de Contreras ^[19] y Acevedo y col ^[23], en los que reportan que estos procesos dependen del tiempo de contacto con la superficie a adsorber 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 adsorción posterior en la superficie.

Las placas se prepararon mediante la inmersión en soluciones a distintas concentraciones en recipientes ámbar a temperatura constante y cerrado, para evitar la evaporación del solvente y a su vez garantizar que la concentración no sea alterada, esto se realizó a un periodo de tiempo de 96 horas. Luego de transcurrido el tiempo las placas fueron retiradas de los recipientes y dejadas a temperatura ambiente hasta la evaporación del solvente.

5.6 Medidas de los espesores de las capas adsorbidas mediante la técnica de interferometría de luz blanca

La determinación de los espesores correspondiente a los asfaltenos y sus respectivas fracciones (A1 y A2) que conforman el crudo Carabobo y Furrial fue llevada a cabo a través del análisis de dichas especies con el interferómetro de luz blanca de barrido (SWLI), es por ello que las placas adsorbidas un vez transcurrido el tiempo y por remoción mecánica en parte de la película adsorbida se procedió a medir, tomando tres puntos de la placa a lo largo de la línea removida. En la figura 31, se muestra un esquema de cómo fueron tomadas las medidas en los tres puntos de la placa.

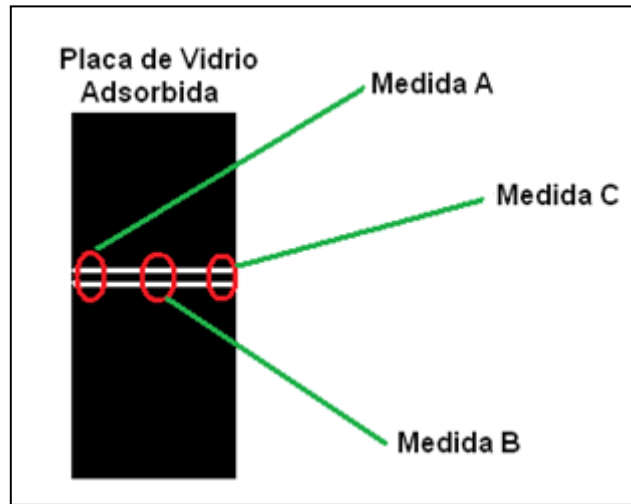


Figura 31. Procedimiento empleado para la toma de las medidas de los espesores de cada placa adsorbida.

Para cada medida demarcada en la placa mostrada en la figura 31, el equipo arrojaba una imagen mediante el software. Para cada punto se obtenía una imagen, tomando a su vez tres zonas en la imagen, tal y como se muestra en la figura 32.

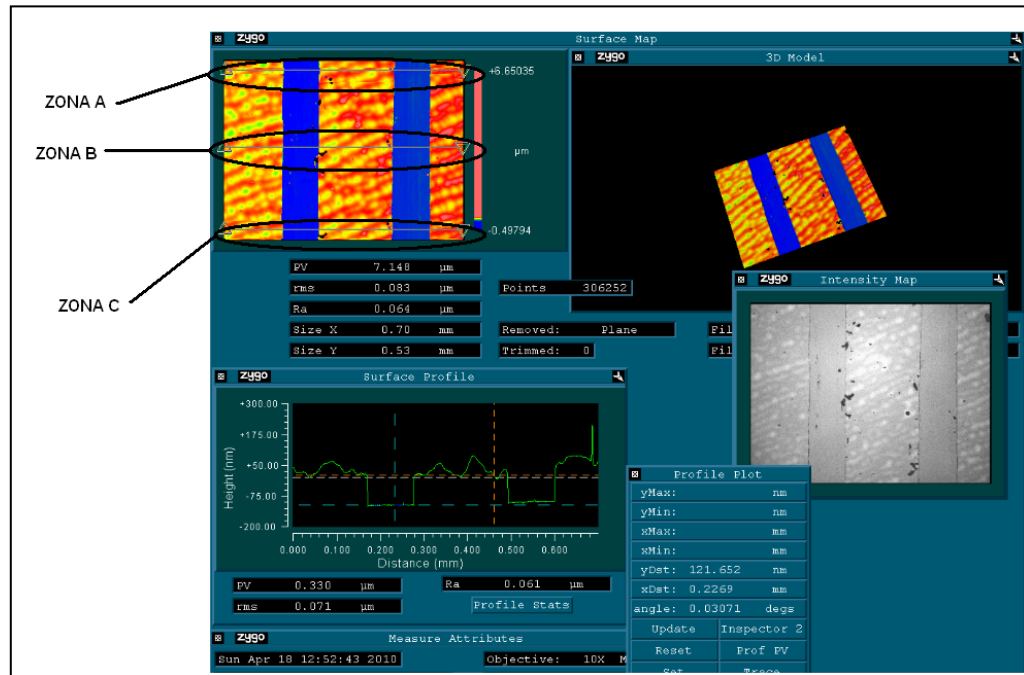


Figura 32. Imagen tomada del interferómetro y el tratamiento aplicado para cada placa adsorbida.

Una vez tomada todas las medidas de espesor, se realizó un tratamiento estadístico de las muestras en donde fue aplicada la Prueba Q, a un nivel de confianza del 95% ^[30], para el rechazo de medidas que estuvieran fuera del rango de la medida, para así realizar las isothermas de adsorción con el promedio calculado para cada placa, ya que se realizaron tres replicas por muestras, es decir, tres placas adsorbidas por muestra.

5.6.1 Isotermas de adsorción de asfaltenos, fracción A1 y fracción A2 de crudos Carabobo y Furrial relacionando la concentración con el espesor

A continuación se presentan los resultados de adsorción de asfaltenos, fracción A1 y fracción A2, de los crudos Carabobo y Furrial en cloroformo, relacionando la concentración con el espesor medido para cada placa. Las isotermas de adsorción fueron construidas a partir de los espesores promedios medidos sobre las placas de vidrio las cuales se mantuvieron en contacto con soluciones a concentraciones entre 500-20000 mg/L de Asfaltenos, fracción A1 y fracción A2 de ambos crudos.

5.6.1.1 Isotermas de adsorción de asfaltenos del crudo Carabobo en solución de cloroformo sobre placas de vidrio

En la figura 33 se muestra la isoterma de adsorción obtenida para los asfaltenos del crudo Carabobo, en donde se muestran los promedios de espesor por placas, obtenidos para los valores medidos en las tres replicas de cada placa adsorbida, denotadas como placas A, B y C. Se observa que la adsorción incrementa proporcionalmente con la concentración de los asfaltenos en solución entre 500-4000 mg/L. A partir de esta concentración se nota una posible constancia en la adsorción, indicando una saturación aparente hasta una concentración en solución cercana a 7000 mg/L. A partir de esta concentración se observa un aumento de la adsorción con la concentración alcanzando valores de espesor hasta 250nm. Los máximos valores de espesor obtenido, así como la forma que presenta la isoterma se corresponden a procesos de adsorción en multicapas; la isoterma obtenida es denominada como isoterma tipo IV.

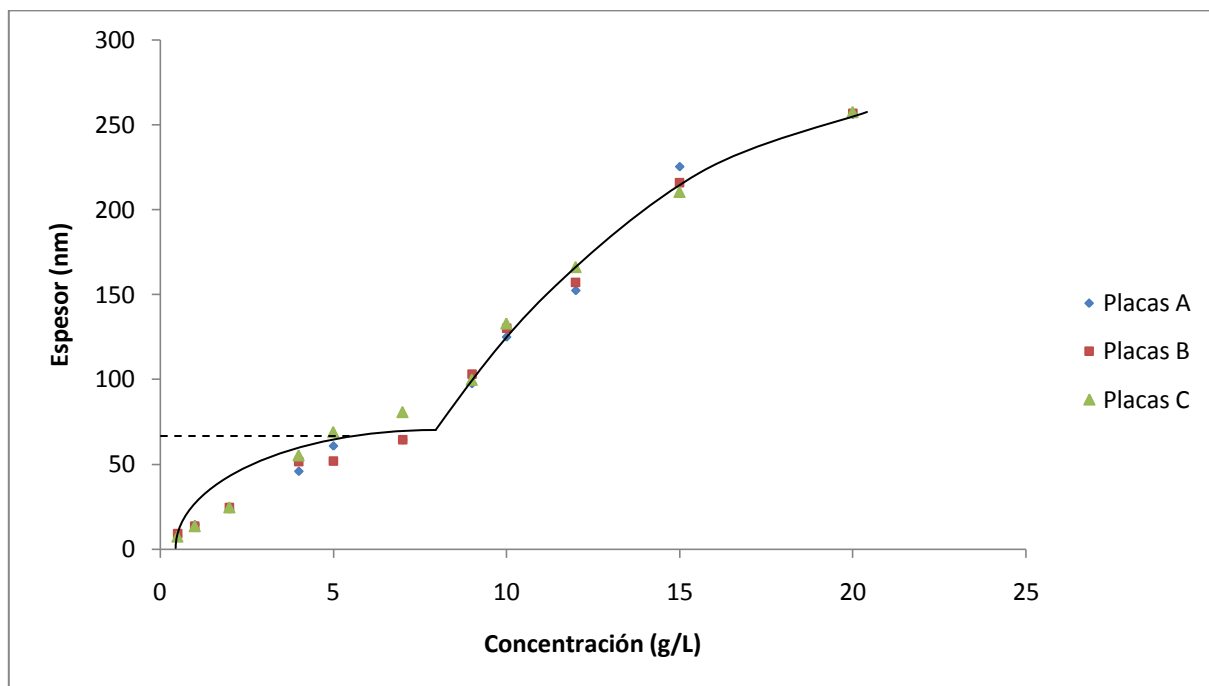


Figura 33. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de asfaltenos del crudo Carabobo.

5.6.1.2 Isothermas de adsorción de asfaltenos del crudo Furrial en solución de cloroformo sobre placas de vidrio

Con el fin de evaluar y comparar las isothermas de adsorción de asfaltenos provenientes de crudos estables e inestables sobre superficies inorgánicas, se realizó la isoterma para asfaltenos del crudo Furrial. Los resultados se muestran en la figura 34, en la cual se puede apreciar una tendencia de adsorción muy similar a la encontrada en asfaltenos del crudo Carabobo. De igual forma, la isoterma es del tipo IV, donde se observan tres zonas bien diferenciadas. La primera zona abarca concentraciones entre (500-4000 mg/L) donde se observa una adsorción directamente proporcional a la concentración de asfaltenos en solución; la segunda zona, la cual muestra una

saturación aparente en el rango de (4000-9000 mg/L). Por último la tercera zona (9000-20000 mg/L) muestra un ascenso pronunciado de la adsorción alcanzando valores de 180 nm de espesor, evidenciándose la adsorción en todo el rango de concentración estudiado.

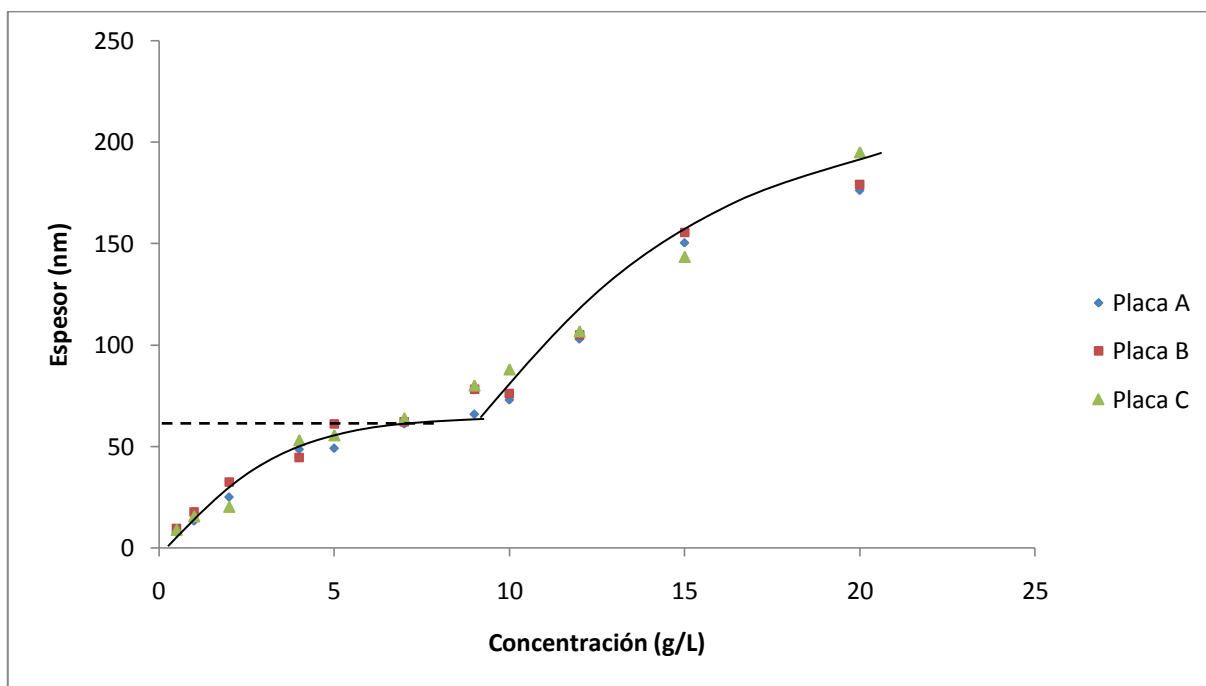


Figura 34. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de asfaltenos del crudo Furrial.

En la figura 35 se comparan las isoterma de adsorción de los asfaltenos de ambos crudos sobre placas de vidrios. Como se observa no se encuentran diferencias importantes en soluciones hasta 5000mg/L. A partir de ésta concentración, se observa un aumento en el espesor de capa adsorbida para los asfaltenos del crudo Carabobo. Este aumento de espesor podría indicar un aumento en tamaño de los agregados que se están formando en solución y luego se adsorben sobre la superficie.

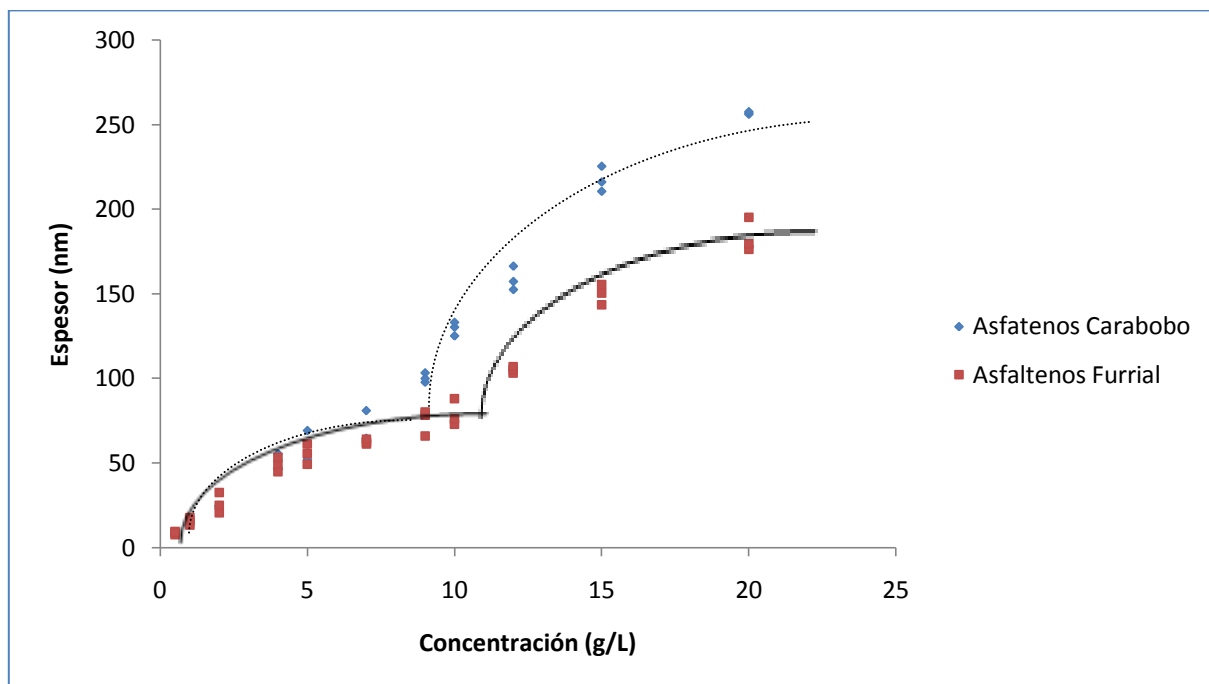


Figura 35. Comparación de isotermas de adsorción para asfaltenos de crudos Carabobo y Furrial

5.6.1.3 Isotermas de adsorción de la fracción A1 del crudo Carabobo en solución de cloroformo sobre placas de vidrio

En la figura 36 se observa la isoterma de adsorción obtenida para la fracción A1 del crudo Carabobo, en la cual se exponen los promedios del espesor por placa obtenidos para cada solución, a partir de las replicas, denotadas como placas A, B y C. Se observa que la adsorción aumenta proporcionalmente con la concentración de los asfaltenos en solución entre 500-4000 mg/L. A partir de esta concentración se nota claramente un patrón de adsorción constante, indicando una saturación aparente hasta que se alcanza una concentración en solución cercana a 7000 mg/L. Luego se observa un incremento en el espesor de la capa adsorbida, que es proporcional a la

concentración, denotando claramente dos zonas en la isoterma, en donde se obtuvieron valores de espesor de capa de hasta 200 nm. Los altos valores de espesor así como la forma que presenta la isoterma se corresponde a procesos de adsorción en multicapas como ya se destacó en las Figuras 33 y 34, al igual que en casos anteriores la isoterma obtenida es del tipo IV.

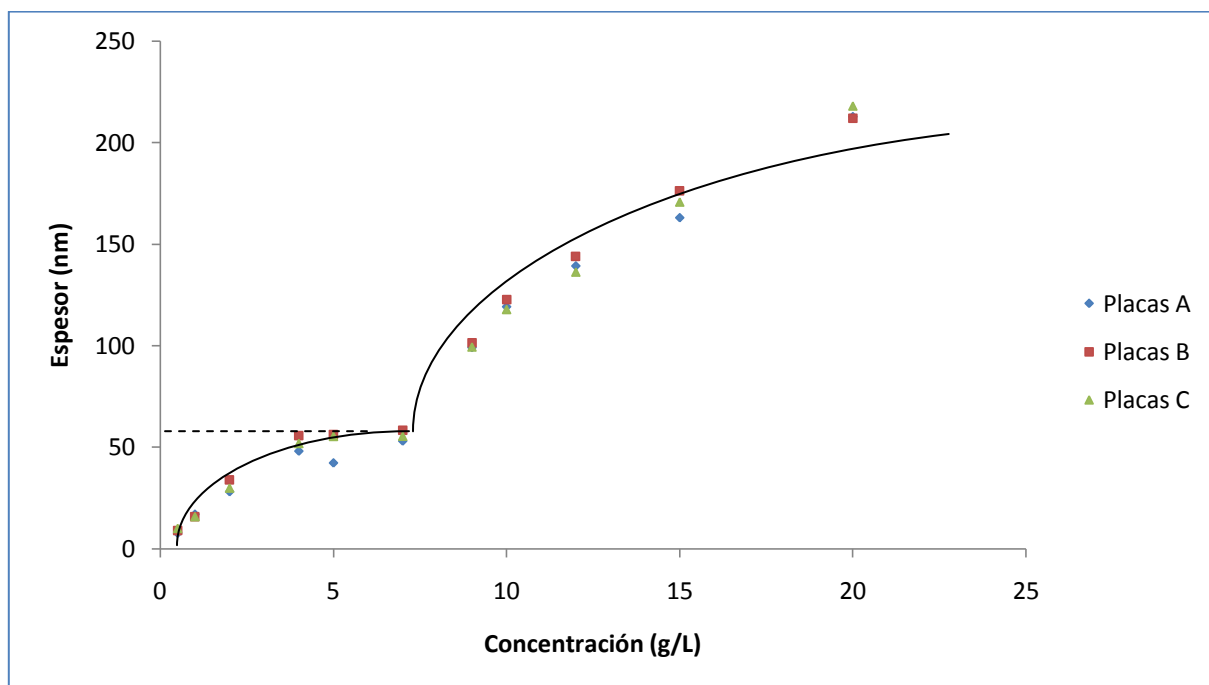


Figura 36. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de la Fracción A1 del crudo Carabobo.

5.6.1.4 Isothermas de adsorción de la fracción A1 del crudo Furrial en solución de cloroformo sobre placas de vidrio

En la figura 37 se muestra la isoterma de adsorción tipo IV obtenida para la fracción A1 del crudo Furrial, se pueden observar cuatro zonas bien diferenciadas. La

primera muestra una adsorción directamente proporcional a la concentración de asfaltenos en solución hasta que se alcanza los 4000 mg/L; la segunda zona, muestra una saturación aparente hasta aproximadamente 7000 mg/L; en la tercera zona, se observa un aumento en el espesor relacionado a un aumento en la concentración hasta 9000 mg/L. Por último, se observa una zona de saturación aparente cuando se evalúan concentraciones hasta 12000 mg/L. A partir de ésta concentración se observa un ascenso pronunciado de la adsorción alcanzando valores alrededor de 200 nm de espesor, evidenciándose la adsorción en todo el rango de concentración estudiado.

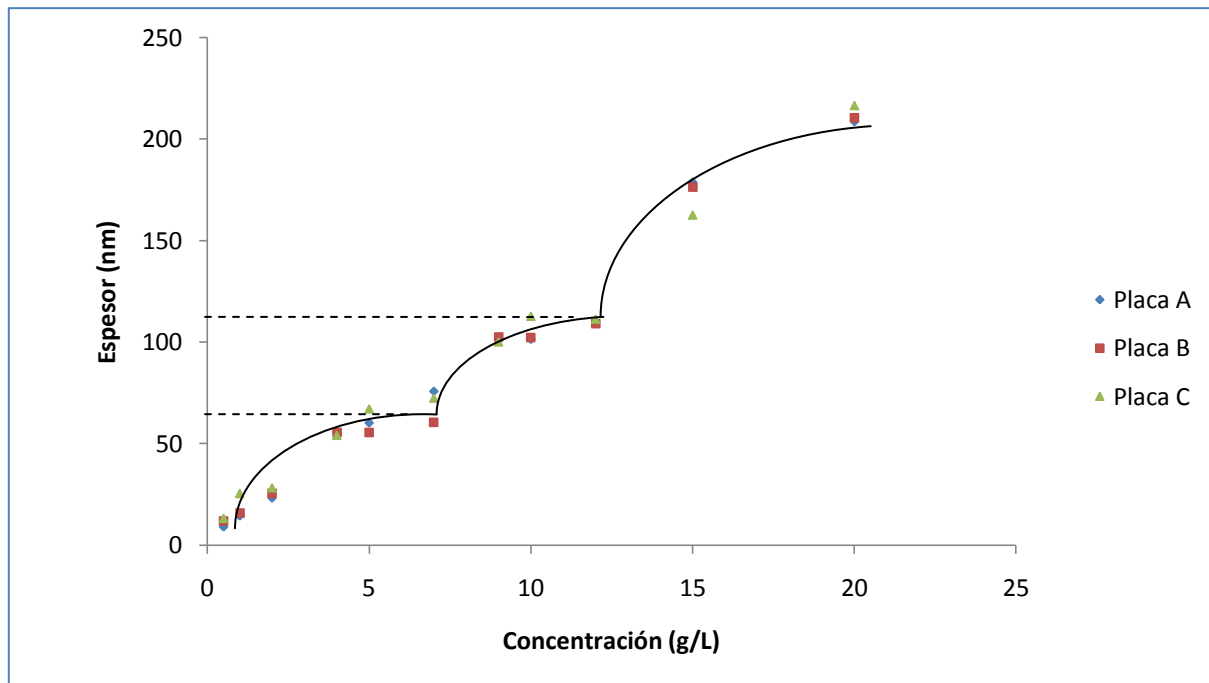


Figura 37. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de la Fracción A1 del crudo Furrial

A modo comparativo, en cuanto al comportamiento de adsorción de las fracciones A1 de los crudos Carabobo y Furrial, en la figura 38 se ilustra la comparación de las isothermas obtenidas, en la que se demuestra que la tendencia para estas

fracciones de los dos crudos estudiados es diferente. Esto tiene relación con la diferencia en estabilidad de los crudos frente a la floculación de asfaltenos. Además la forma escalonada de la adsorción mostrada por la fracción A1 del crudo inestable indica un aumento en el número de capas consecuencia del incremento en el número de agregados en solución y no del tamaño de los agregados, como parecen mostrar las muestras provenientes del crudo Carabobo.

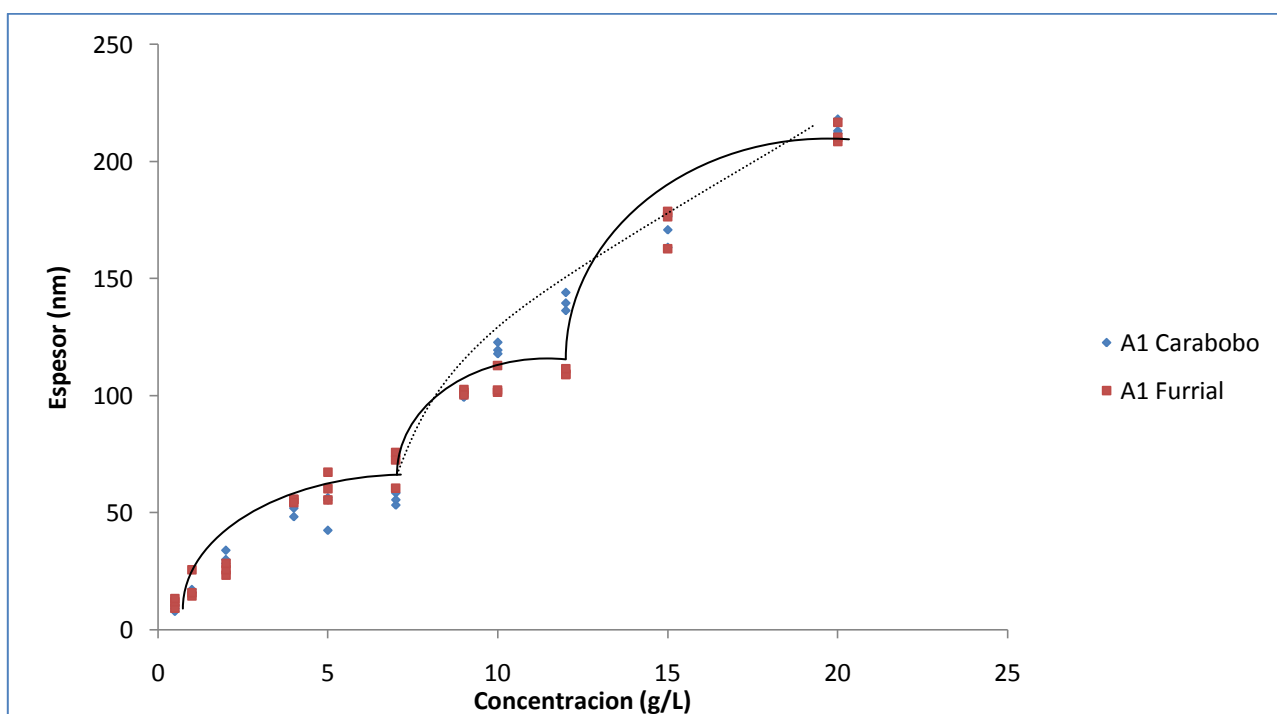


Figura 38. Comparación de isoterma adsorción para la Fracción A1 de los crudos Carabobo y Furrial

5.6.1.5 Isotermas de adsorción de la fracción A2 del crudo Carabobo en solución de cloroformo sobre placas de vidrio

En la figura 39 se muestra la isoterma de adsorción obtenida para la fracción A2 del crudo Carabobo, en donde se observa que la adsorción es proporcional a la concentración en todo el rango de concentraciones estudiadas. A su vez se puede notar que para esta fracción se observan valores de espesor alrededor de 140 nm, así como isoterma tipo I.

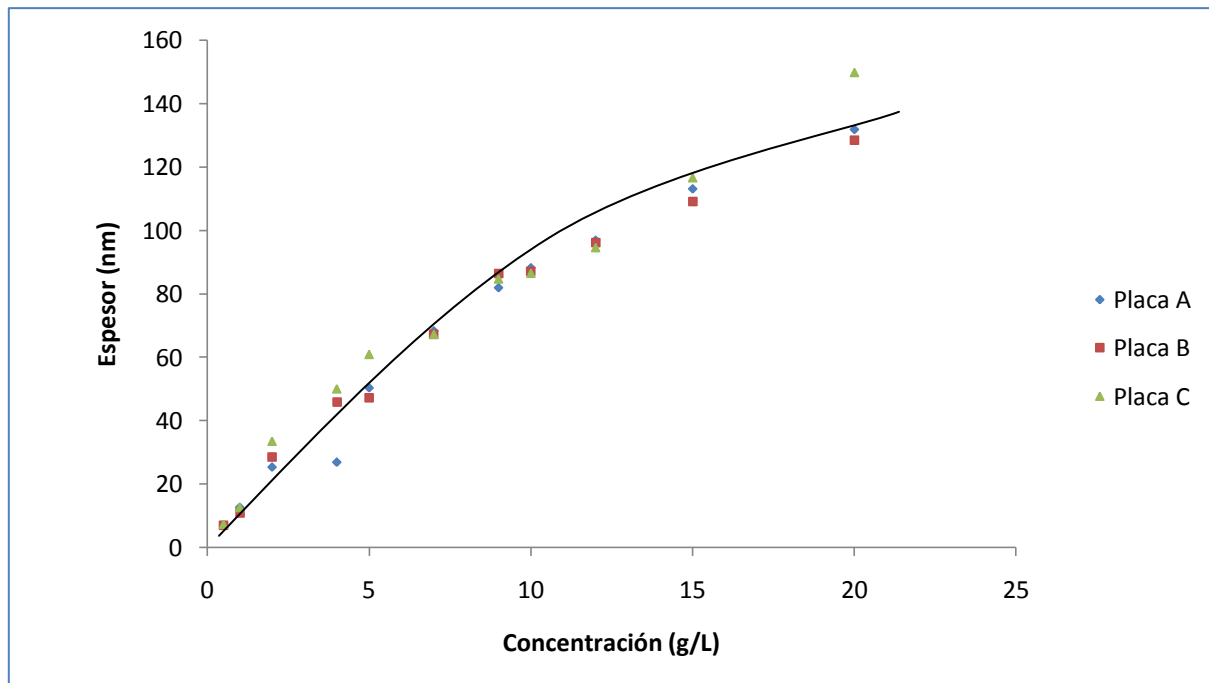


Figura 39. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de la Fracción A2 del crudo Carabobo

5.6.1.6 Isotermas de adsorción de la fracción A2 del crudo Furrial en solución de cloroformo sobre placas de vidrio

La figura 40 ilustra la isoterma de adsorción obtenida para la Fracción A2 del crudo Furrial, en donde al igual que en la figura 39 se observa una dependencia de la adsorción proporcional a la concentración en todo el rango estudiado mostrando espesores máximos alrededor de 120 nm. Se puede apreciar una tendencia de adsorción muy similar a la mostrada por A2 del crudo Carabobo.

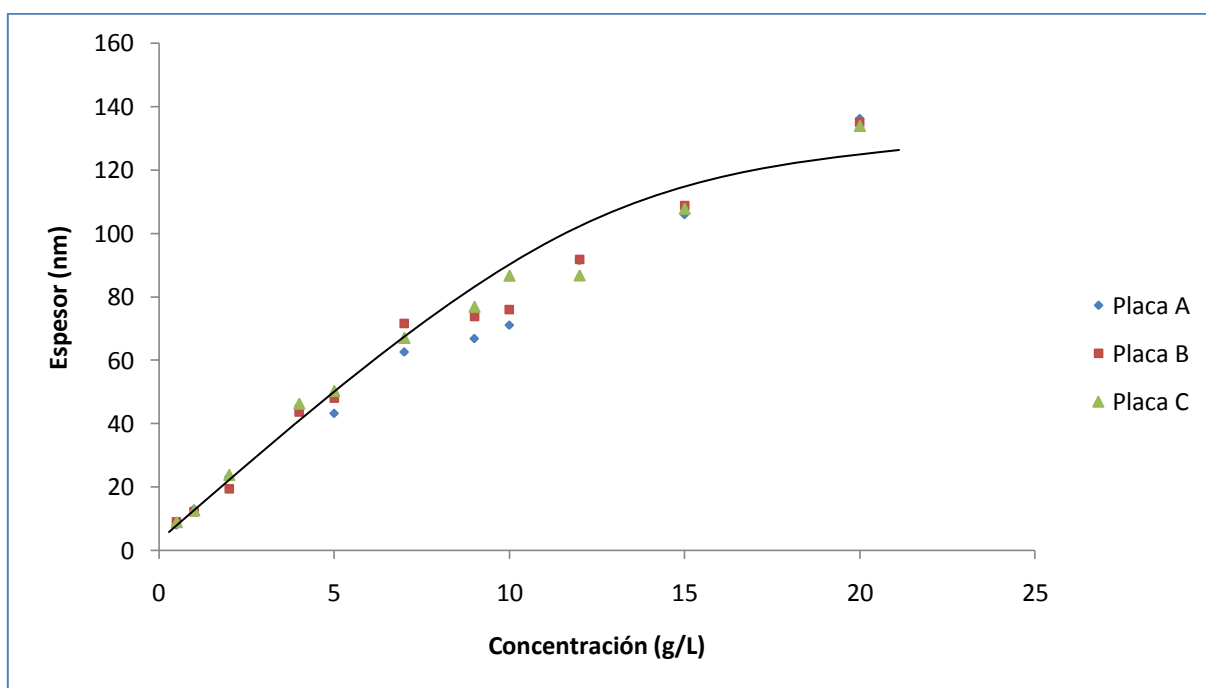


Figura 40. Isotherma de adsorción en placas de vidrio, tomando el valor promedio de todos los puntos muestreados por replica de la Fracción A2 del crudo Furrial

Como en los casos anteriores, a modo comparativo en la figura 41 muestran las isotermas obtenidas para la Fracción A2 de los crudos Carabobo y Furrial, donde se

destaca la gran similitud en el comportamiento, indicando que esta fracción de asfaltenos A2 tiene una menor tendencia a la agregación en el solvente empleado.

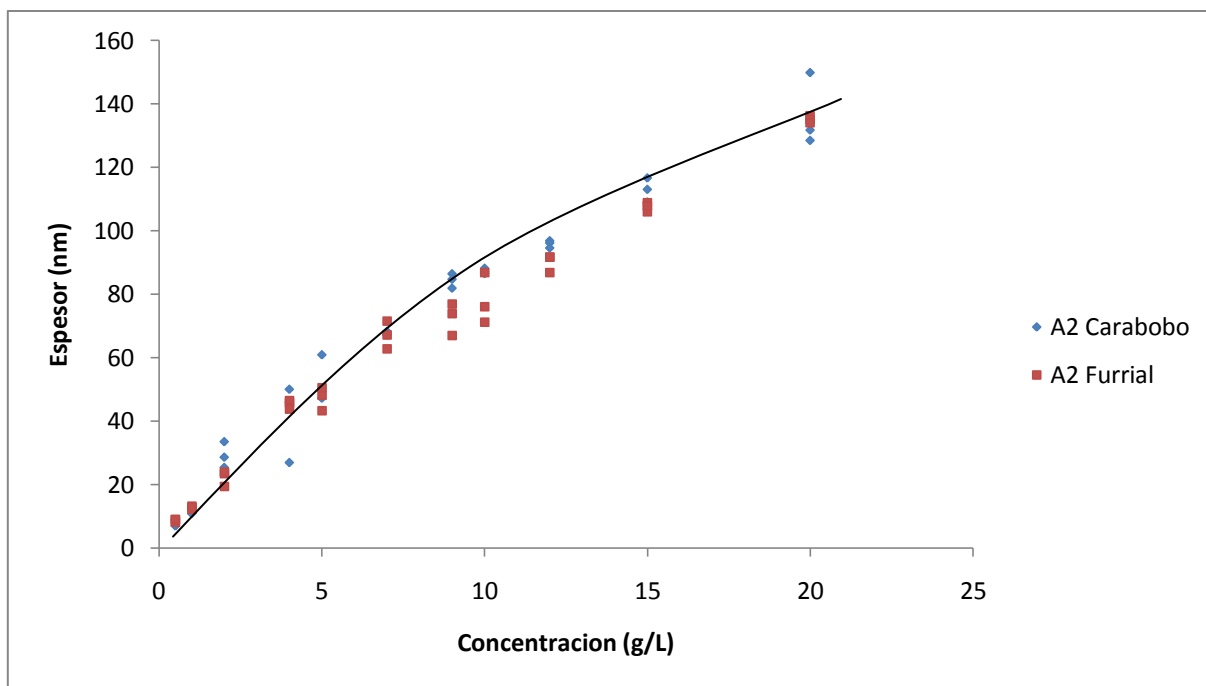
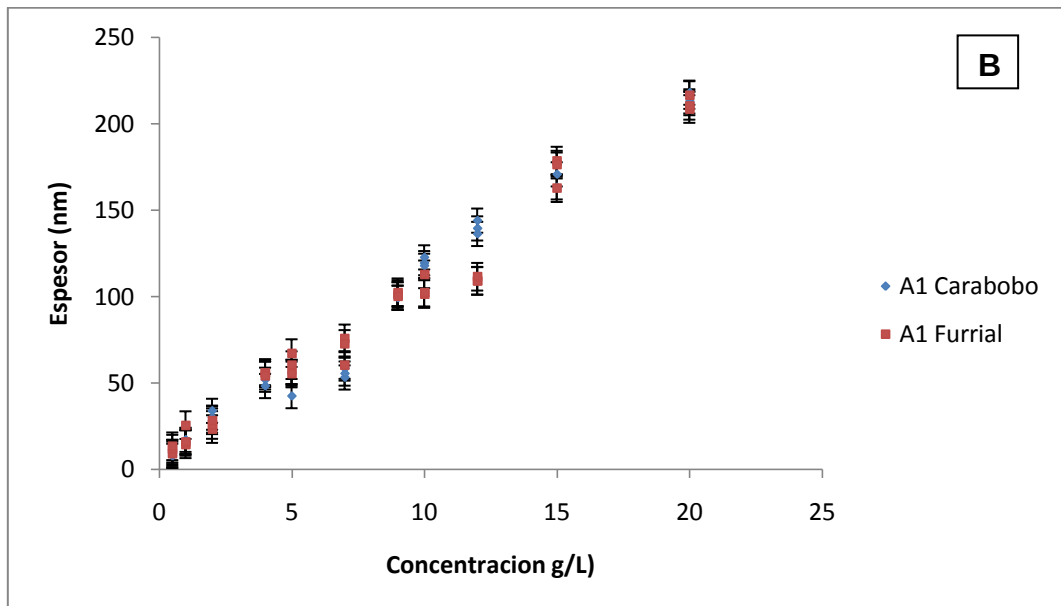
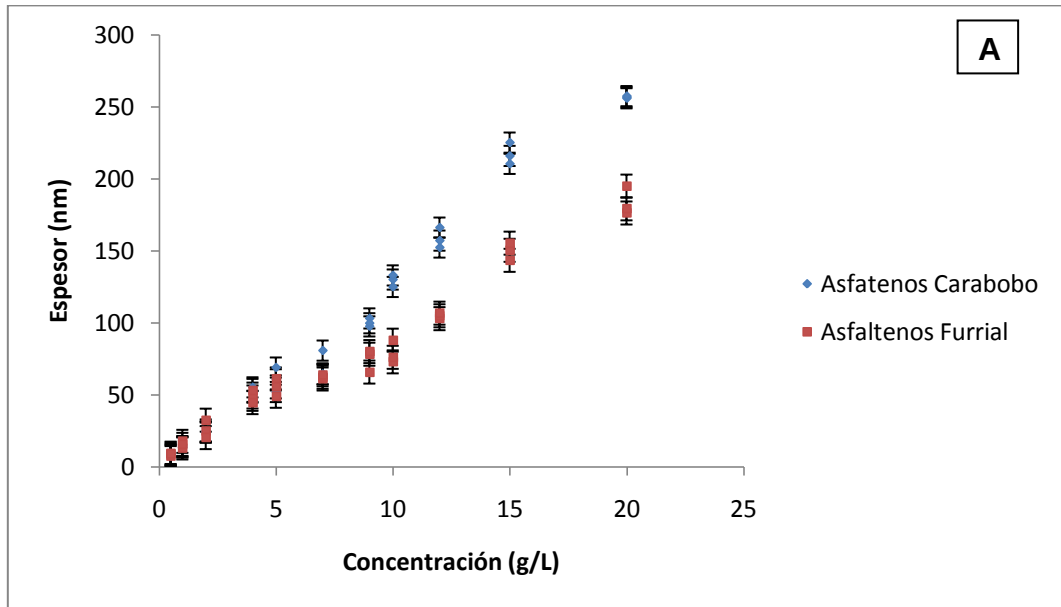


Figura 41. Comparación de isoterma de adsorción para la Fracción A2 de los crudos Carabobo y Furrial

A manera de obtener más información en cuanto al comportamiento encontrado para los asfaltenos y sus fracciones, se puede destacar la reproducibilidad en los datos arrojados por el equipo, lo que permitió obtener valores de espesor de capa adsorbida con una desviación estándar relativa alrededor de 8%.

En la figura 42 se muestran las isotermas de adsorción empleando valores promedio para asfaltenos, A1 y A2 de los crudos Carabobo y Furrial, la cual destaca la tendencia de la adsorción de cada una de las muestras estudiadas.



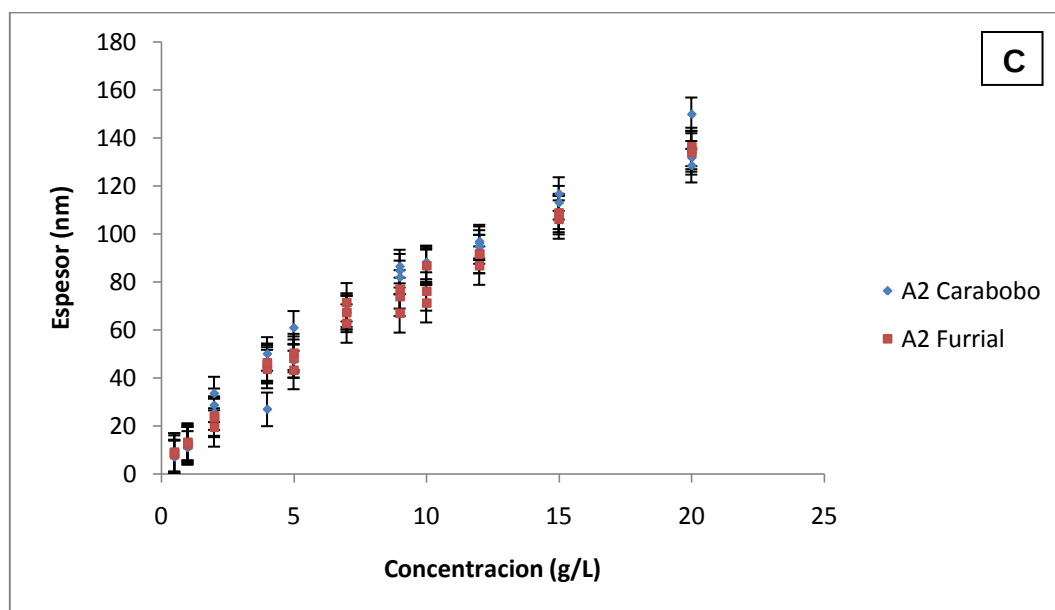


Figura 42. Isotermas de adsorción tomando el promedio total de las placas medidas de todos los espesores obtenidos donde (A) es para Asfaltenos, (B) es para A1 y (C) es para A2

5.7 Correlación de los resultados

En cuanto a la correlación de los resultados reportados con otros trabajos, se tiene que indicar que no existen investigaciones que relacionan el espesor de capas de asfaltenos, fracción A1 y fracción A2 con la concentración, siendo el presente trabajo uno de los primeros en correlacionar ambas variables vinculándolo a la formación de agregados en solución de cloroformo mediante la obtención de isotermas de adsorción sobre superficies inorgánicas. Así como el empleo de la técnica de interferometría de luz blanca para la determinación del espesor de capa adsorbida sobre vidrio.

5.7.1 Correlación de los resultados obtenidos para asfaltenos de los crudos Furrial y Carabobo

En trabajos reportados en la literatura, por Acevedo y col ^[20], se encuentran isothermas de adsorción del tipo IV para asfaltenos del crudo Furrial utilizando superficies de vidrios como superficie de adsorción. Los resultados presentados en este trabajo permiten confirmar la hipótesis de Acevedo en cuanto a la fuerte tendencia a la agregación y adsorción de los asfaltenos provenientes de crudos inestables.

La figura 43 muestra una comparación entre los resultados obtenidos por estos autores y los resultados obtenidos en el presente trabajo, permitiendo vincular que el comportamiento es similar utilizando técnicas diferentes e indicando que la adsorción de los asfaltenos en largos periodos, es indicativo que el fenómeno de adsorción en la superficie y el equilibrio en la solución son fenómenos lentos en todo el rango de concentraciones mostrado. Indicando también que para el análisis por FDS se obtiene una mayor dispersión que para la técnica de SWLI.

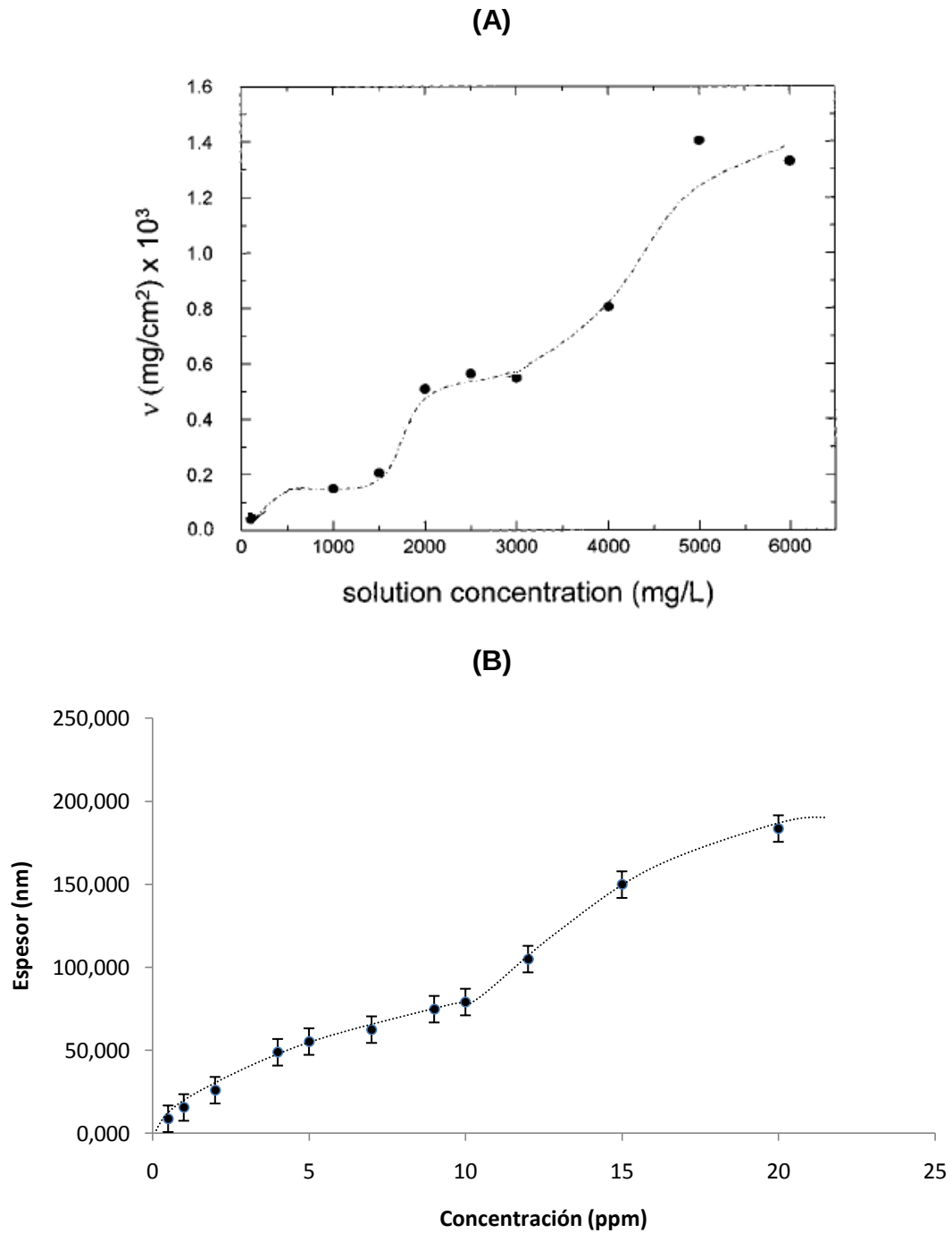


Figura 43. Comparación en el comportamiento de las isothermas de adsorción para crudo Furrial donde: (A) medida con FDS a 120h y (B) medida con SWLI a 96h

Esta semejanza permite avalar que el comportamiento está asociado a isothermas de adsorción del tipo IV mostrado para todo el rango de concentraciones evaluadas y que la técnica empleada (SWLI) permite dar valores absolutos en cuanto a los espesores medidos a lo largo de las placas.

En la figura 44 se muestran imágenes arrojadas por el equipo, donde se observa; (A y B) imágenes en dos dimensiones donde se toma el espesor de la capa adsorbida y (1A y 1B) imágenes en tres dimensiones simuladas por el equipo para observar la superficie de la placa de los asfaltenos de Carabobo y de Furrial respectivamente, destacándose la diferencia en cuanto a morfología entre las capas adsorbidas. A medida que aumenta la concentración de muestra en solución, no sólo hay un aumento del espesor de capa, sino que se aprecia claramente un aumento en el diámetro de los cúmulos.

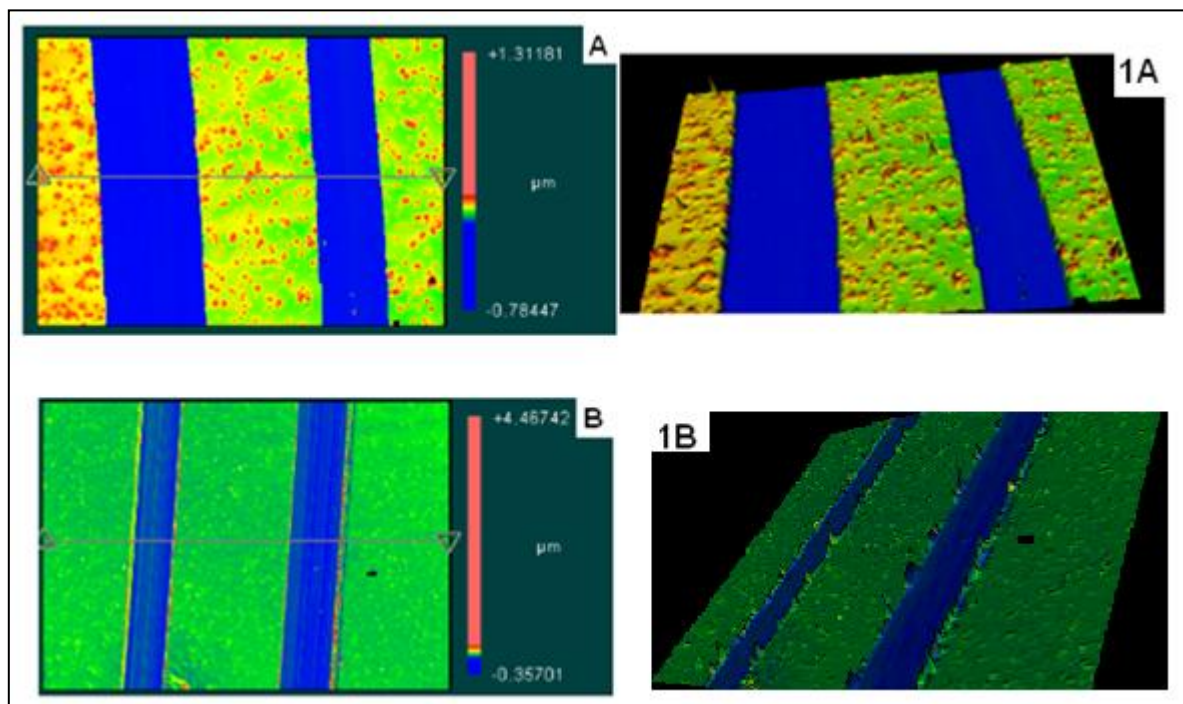


Figura 44. Imagen interferométrica tomada por el equipo de los asfaltenos de los crudos Carabobo y Furrial donde (A y B) son imágenes en dos dimensiones que indican el espesor y (1A y 1B) son imágenes en tres dimensiones que muestran la superficie de la placa

5.7.2 Correlación de resultados para la fracción A1 de los crudos Carabobo y Furrial

En la figura 45 se muestran imágenes tomadas por el equipo SWLI en la que se describe de dos maneras las películas adsorbidas de las fracciones A1 para ambos crudos analizados. Las imágenes A y B muestran la imagen interferométrica arrojada por el equipo en dos dimensiones de las placas adsorbidas para crudos Carabobo y Furrial respectivamente, mientras que las imágenes 1A y 1B serían las imágenes de las placas observadas por el microscopio con el equipo. El análisis de esta figura permite

indicar que para las placas de A1 Furrial se observa un gran número de cúmulos de color rojo y de menor tamaño a los cúmulos observados para los asfaltenos de Carabobo. Esta observación conlleva a afirmar el crecimiento en número de agregados en la solución a partir de la cual se forma la capa adsorbida. Mientras que para la placa de los asfaltenos y A1 de Carabobo se observa una superficie con presencia de cúmulos de mayor tamaño, indicando que el crecimiento de los agregados en solución ocurre en el tamaño de los mismos. Esta hipótesis en cuanto al número y al tamaño de los agregados se retomará más adelante.

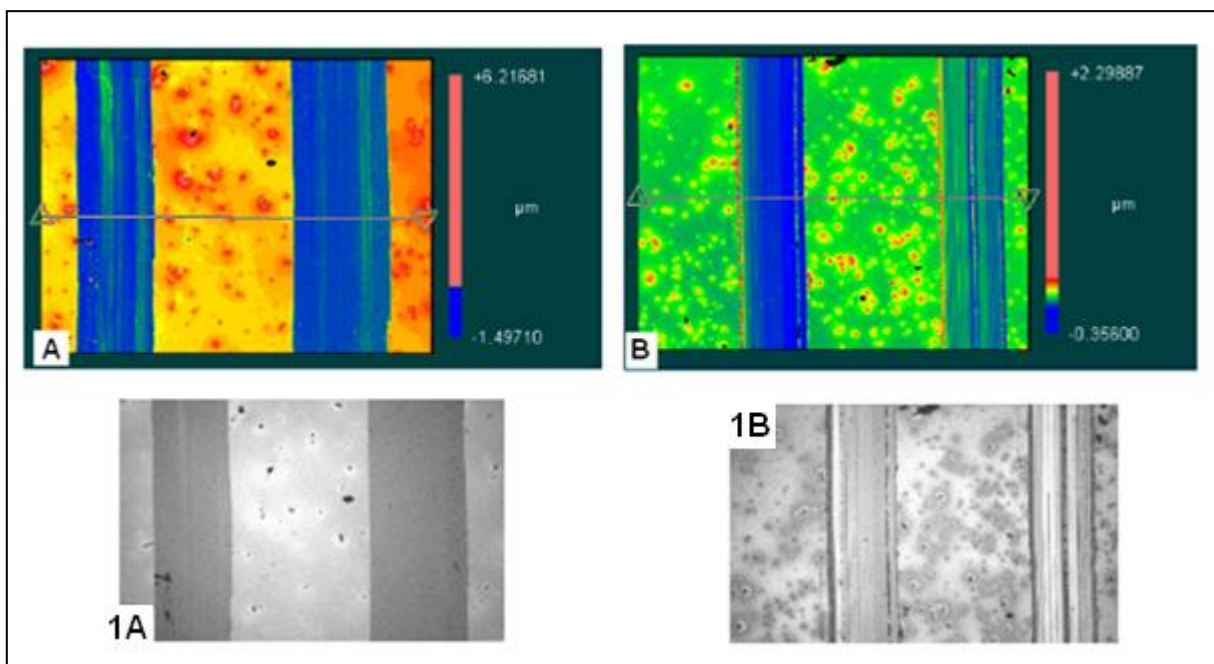


Figura 45. Imágenes comparativas de las placas de la fracción A1 de los crudos Carabobo y Furrial respectivamente donde: (A y B) imágenes interferométricas en dos dimensiones simuladas por el equipo que indican el espesor y (1A y 1B) imágenes en dos dimensiones tomados por el microscopio con el equipo

5.7.3 Correlación de los resultados de la fracción A2 de los crudos Carabobo y Furrial

En la figura 46 se muestran imágenes tomadas por el equipo SWLI en la que se describen las películas adsorbidas de A2 de ambos crudos analizados. A y B muestran la imagen interferométrica en dos dimensiones arrojada por el equipo de las placas adsorbidas para crudos Carabobo y Furrial respectivamente, mientras que las imágenes 1A y 1B serían las imágenes de las placas observadas por el microscopio con el equipo. La superficie de A2 adsorbida sobre vidrio muestra una adsorción uniforme, ya que la morfología de la superficie es bastante homogénea, evidenciando un comportamiento totalmente diferente al compararlos con asfaltenos y A1. Este comportamiento está en concordancia con el tipo de isoterma de adsorción tipo I, encontrada para A2 de ambos crudos.

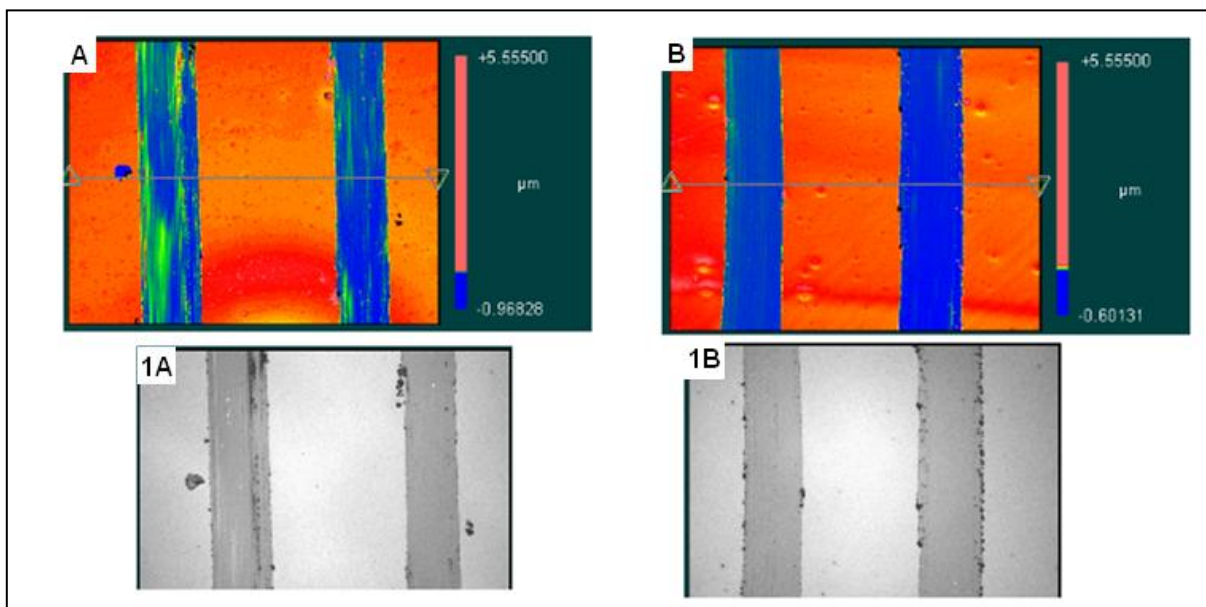


Figura 46. Imágenes comparativas de las placas de la fracción A2 de los crudos Carabobo y Furrial respectivamente donde: (A y B) imágenes interferométricas en dos dimensiones simuladas por el equipo que indican el espesor y (1A y 1B) imágenes en dos dimensiones tomadas por el microscopio con el equipo

5.7.4 Valor medio del tamaño de los cúmulos de agregados de Asfaltenos y la fracción A1 de crudos Carabobo y Furrial

Las imágenes interferométricas mostradas anteriormente para asfaltenos y la fracción A1 de ambos crudos estudiados, evidencian zonas en las placas donde se observan diferencias en la superficie adsorbida. Esta diferencia dan una idea de cómo los asfaltenos logran adsorberse a partir de una solución en la cual la agregación está gobernada por mecanismos dependientes de las características de estabilidad del crudo.

En la tabla 7 se reportan los valores promedios obtenidos para los tamaños de cúmulos de los agregados de asfaltenos y la fracción A1, donde se puede observar que los mayores valores los mostraron las muestras del crudo Carabobo.

Tabla 7. Valores promedios medidos para los cúmulos de agregados de asfaltenos y fracción A1 de los crudos Carabobo y Furrial

Crudo	Asfaltenos (nm)	Fracción A1 (nm)	Fracción A2 (nm)
Carabobo	157 ± 27	452 ± 37	--
Furrial	28 ± 7	122 ± 17	--

Esta información es importante ya que permite soportar la afirmación hecha en las secciones anteriores, así como la coincidencia con trabajos reportados en la literatura. La agregación de asfaltenos y A1 de Carabobo está gobernada por el crecimiento en su tamaño y para el caso de los de Furrial la agregación se presenta gobernada por el aumento en el número de agregados mas no en el tamaño de los mismos.

Una vez obtenidos estos valores mostrados en la tabla 7, se puede también plantear una hipótesis en la cual fracción A1 de los asfaltenos gobierna el fenómeno de agregación adsorción.

6. CONCLUSIONES

- El fraccionamiento de los asfaltenos empleando el método de PNF resultó ser efectivo y práctico, ya que permitió obtener las subfracciones A1 y A2 debido a la diferencia de solubilidad que estos presentan.
- Las superficies inorgánicas empleadas (placas de vidrios) permitieron una adecuada adsorción de asfaltenos y sus fracciones, con reproducibilidad y homogeneidad en la superficie adsorbida.
- Para los asfaltenos del crudo Carabobo la formación de agregados se traduce en un incremento en el tamaño de los cúmulos de agregados de los mismos.
- Para la fracción A1 del crudo Furrial la formación de agregados está gobernada por el aumento en el número de los mismos, formando multicapas en la superficie y evidenciado por el valor medido del tamaño de los cúmulos de agregados comparados con los de la fracción A1 del crudo Carabobo.
- Para la fracción A2 de ambos crudos se confirma la hipótesis de la no formación de agregados obteniéndose isothermas de tipo I asociándolos a la tendencia proporcional con la concentración que estos presentan en el rango de concentración en estudio.
- Las medidas del tamaño de los cúmulos de agregados de los asfaltenos permiten asociar que subfracción gobierna los parámetros de adsorción en las superficies y el comportamiento posible en solución.

7. RECOMENDACIONES

- Deben realizarse nuevas investigaciones que involucren el uso de esta poderosa técnica para observar el comportamiento de agregación de los asfaltenos provenientes de otros crudos pesados y extrapesados, que presente problemas de agregación.
- El uso de placas de vidrio como superficie empleada para los estudios de adsorción fue bastante eficiente, pero se recomienda evaluar el comportamiento de los asfaltenos y sus subfracciones en otras superficies.
- Finalmente, sería interesante preparar soluciones con otros solventes diferentes al utilizado (cloroformo) para evaluar el comportamiento de los asfaltenos y sus subfracciones.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. **US GEOLOGICAL SURVEY** . *"Wold petroleum assesment executive summary"*. USA. 2002, 10.
2. **Mullins, O; Sheu, E; Hammami, A; Marshall, A.** *"Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics"*. New York : Springer, 2007.
3. **Delgado, J.G.** *Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales "Asfaltenos Composición, Agregación y Precipitación"*. Cuaderno Firp S369-A. ULA. Merida, Venezuela. 2006.
4. **Alayon, M.** *Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales "Asfaltenos Ocurrencia y Floculación"*. Cuaderno Firp S369-pp. ULA. Mérida, Venezuela. 2004.
5. **Acevedo, S; Mendez, B; Rojas, A; Layrisse, I; Rivas, H.** *"Asphaltenes and Resins from Orinoco Basin"*. Fuels. 1985. Vol. 63.
6. **Acevedo S, Gutiérrez L, Escobar G.** *"Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco"*. Acta Científica Venezolana. 1982; 33; 440-444.
7. **León, O; Contreras, E; Rogel, E; Espidel, J y Torres, G.** *"Asphaltenes: Structural characterization, self-association, and stability behavior"*. Energy & Fuels. 2000; 14; 6.
8. **Murgich J, Merino-García D, Andersen S. I, Del Río J. M, Lira Galeana C.** *"Molecular mechanics and microcalorimetric investigations of the effects of molecular water on the aggregation of asphaltenes in solutions"*. Langmuir. 2002; 18; 9080-9086.

9. **Murgich, J, Abanero, J and Strausz, O.** *"Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resins molecules from the athabasca oil sand"*. Energy & Fuels. 1999, 13, 278-286.
10. **Gutiérrez, L; M, Ranaudo; Méndez, B; Acevedo, S.** *"Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids"*. Energy & Fuels, 2001, 15, 624-628.
11. **Acevedo, S; Escobar, O; Echevarría, L; Gutiérrez, L.B., Méndez, B.** *"Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility"*. Energy & Fuels, 2004, 18, 305-311.
12. **Acevedo, S; Castro, A; Negrín, J. G; Fernández, A; Escobar, G; Piscitelli, V; Delolme, F; Dessalces G.** *"Relations between asphaltene structure and their physical and chemical properties. The Rosary Type Structure"*. Energy & Fuels, 2007, 21, 2165-2175.
13. **Joesten, M; Kots, J; Moore, J; Stanitski, C; Wood, J.** *"El Mundo de la Química, Conceptos y Aplicaciones"*. 2000, 16, 754.
14. **Acevedo, S.** *"Peso molecular, solubilidad y propiedades coloidales de los Asfaltenos"*. S.V.Q., 2001, V24, 3, 33-43.
15. **Espinat, D; Rosemberg, E; Scarella, M; Barré, L; Fenistein, D And Broseta, D.** *"Colloidal Structural Evolution from Stable to Flocculated Stated of Asphaltene Solutions and Heavy Crudes"*. Structures and Dynamics of Asphaltenes, 1998, 145-201.

16. **Pfeifer, J. P and SAAL, R. N.** *"Asphaltic bitumen as colloid system"*. J. Phys. Chem. 1940; 44; 139-149.
17. **Winniford, R. S. J.** Inst. Petrol. 1963; 49; 215.
18. **Yen, T. F and Dickie, J.** *"Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods"*. Analytical Chemistry. 1967; vol 39; nº 14;1847-1852.
19. **Contreras, H.** *"Estudio teórico experimental de la cinética de adsorción de asfaltenos sobre superficie de sílica"*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. 2000.
20. **Acevedo, S; Castillo, J; Fenández, A; Goncalvez, S; Ranaudo, M.** *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. 1998, 12, 386-390.
21. **Leon, O; Contreras, E; Rogel, E; Damblaki, G; Acevedo, S, Carbognani, L; Espidel, J.** *"Adsorption of native resins on asphaltene particles: A correlation between adsorption and activity"*. Langmuir, 2002, 18, 5106-5112.
22. **Marczewski, A and Szymula, M.** *"Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface"*. Colloids and Surfaces. Phisicochemical and Engineering Aspects 2002, 208, 259-266.
23. **Acevedo, S; Ranaudo, M; Garcia, C; Castillo, J; Fernandez, A.** *"Adsoption of asphaltenes at the toluene- silica interface: A kinetic study"*. Energy& Fuels. 2003. 17, 2, 257-261.

24. **Juoault, N; Corvis, Y; Cousin, F; Jestin, J; Barré, L.** *"Asphaltene adsorption mechanisms on the local scale probed by neutron reflectivity: Transition from monolayer to multilayer growth above the flocculation threshold"*. Langmuir. 2009. 25, 3991-3998.
25. **Castro, M, De la Cruza, J and Gonzalez, E.** *"Predicting adsorption isotherms of asphaltenes in porous materials"*. Fluid Phase Equilibria. 2009, 289, 113-119.
26. **Goual, L; Abudu, A.** *"Predicting the adsorption of asphaltenes from their electrical conductivity"*. Energy&Fuels. 2009. .
27. **Dugarte, S and Hidalgo, B.** *"El uso de la interferometría óptica para evaluar la corrosión por picadura en la aleación comercial de aluminio 3003"*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2005, 25, 2, 46-52.
28. **Gil, S y Rodriguez, E.** *"Física re-Creativa"*. Prentice Hall. Madrid. 2001, 1-13.
29. **Acevedo, S; Borges, R.** *"Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo"*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2007; 27, 83-94.
30. **Miller, N; Miller, J.** *Estadística y quimiometría para Química Analítica*. Madrid : Pearson Education, 2002. 4ta edición. 296.
31. **Lovera, R.** *Caracterización textural de adsorbentes*. Chile : Universidad de Concepción. Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias, 2008; 1-9.