

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“DEPENDENCIA DE LA AGREGACIÓN Y ADSORCIÓN DE ASFALTENOS SOBRE
VIDRIO, CON CARACTERÍSTICAS DE POLARIDAD DEL SOLVENTE”**

Tutores:

Dra. María Antonieta Ranaudo

Dr. Vincent Piscitelli

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Génesis Betzabeth
González Contreras, para optar al título
de Licenciado en Química

Caracas, junio de 2016

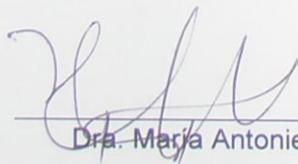
Yo Profesora María Antonieta Ranaudo, Investigadora del Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor Vincent Piscitelli, Investigador del Laboratorio de Espectroscopia Láser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

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

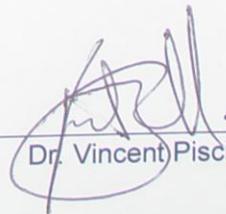
“DEPENDENCIA DE LA AGREGACIÓN Y ADSORCIÓN DE ASFALTENOS SOBRE VIDRIO, CON CARACTERÍSTICAS DE POLARIDAD DEL SOLVENTE”

Que presenta la Br. Génesis González, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los de Laboratorio Físicoquímica de Hidrocarburos y Espectroscopia Láser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, junio de 2016

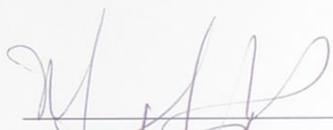


Dra. María Antonieta Ranaudo



Dr. Vincent Piscitelli

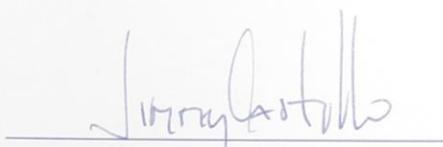
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“DEPENDENCIA DE LA AGREGACIÓN Y ADSORCIÓN DE ASFALTENOS SOBRE VIDRIO, CON CARACTERÍSTICAS DE POLARIDAD DEL SOLVENTE”**. Presentado por la Br. Génesis Betzabeth González Contreras, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dra. Maria Antonieta Ranaudo



Dr. Vincent Piscitelli



Dr. Jimmy Castillo
(Jurado)



Dra. Liliana López
(Jurado)

RESUMEN

Las propuestas de asociaciones asfalteno-asfalteno se pueden interpolar a las interacciones asfalteno-superficie y viceversa, en virtud de esto la presente investigación se propuso evaluar la adsorción de asfaltenos sobre vidrio a partir de soluciones de concentración conocida preparadas en solventes con características diferentes de polaridad. La agregación de asfaltenos debe considerar al solvente como un factor importante en las asociaciones intermoleculares y por ende en el tipo de agregado existente. Se consideraron dos medios con características diferentes con el objetivo de evaluar la dependencia entre la adsorción y el tamaño del agregado formado en solución.

Los asfaltenos empleados fueron separados de tres muestras de crudos venezolanos: Furrial, Hamaca y Cerro Negro, con características de estabilidad y contenido de asfaltenos diferentes. Se prepararon soluciones de los asfaltenos en 1-metilnaftaleno y en mezcla tolueno:heptano 3:2 en el intervalo de concentraciones comprendido entre 200 y 5000 mg L⁻¹.

Para los experimentos de adsorción se emplearon placas de vidrio. La determinación del espesor de capa adsorbida se realizó empleando un microscopio interferométrico de luz blanca, medida como la altura entre la superficie de muestra adsorbida y la superficie de referencia de la placa. Los resultados se presentaron como isothermas de adsorción de las tres muestras de asfaltenos, a partir del espesor de capa adsorbida en función de la concentración de asfaltenos en solución, para los dos solventes empleados.

Los comportamientos de adsorción para los asfaltenos en 1-metilnaftaleno, revelaron una adsorción en bicapas en el intervalo de concentraciones estudiado, encontrándose valores de espesor de capa adsorbido entre 3,5 y 10,3 nm. En contraste, en la mezcla tolueno:heptano 3:2, se observaron valores de espesor de capa superiores a los obtenidos en 1-metilnafateleno. Los resultados indicaron que la magnitud de la adsorción depende del medio y por tanto el tamaño del agregado existente en la solución de concentración correspondiente. Resultó evidente que mientras mejor sea la capacidad de solvatación por parte del medio, como lo es el caso del 1-metilnaftaleno, menor será la tendencia a la asociación y menor el tamaño de los agregados en solución. No se encontró relación entre el origen del asfalteno y su comportamiento de adsorción.

Los interferogramas de las superficies adsorbidas estuvieron en concordancia con los valores de espesor obtenidos, mostrando una superficie uniforme y con presencia de picos de menor altura para las placas adsorbidas a partir de soluciones en 1-metilnaftaleno. Las imágenes de la superficie adsorbida de los asfaltenos en la mezcla tolueno:heptano 3:2 mostraron picos de mayor altura y superficie poco uniforme.

Palabras clave: asfaltenos, adsorción, agregación, 1-metilnaftaleno, mezcla tolueno:heptano 3:2.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a personas y entidades que me han guiado y acompañado a alcanzar esta etapa de mi desempeño académico. He decidido organizarlo en cinco grupos que considero imprescindibles por igual.

- Gracias a Dios, por estar presente en absolutamente todo lo que nos rodea, en cada camino, en cada decisión, en cada actitud, en cada experiencia.
- Gracias a mis padres, en especial a mi mamá Lisbeth Contreras, por hacerme parte de su realidad, por su amor incondicional y por forjar gran parte de la persona en la que me he convertido.
- Gracias a mi familia y amigos, por simplemente compartir el día a día, trascendiendo nuestras diferentes realidades. Gracias por estar allí.
- Gracias a Prof. María Antonieta y Prof. Vincent, por permitirme ser parte del proyecto de investigación y recibir sus tiempos, apoyos y enseñanzas, reflejo de sus experiencias profesionales. Les deseo mucho éxito a ambos en todos sus proyectos académicos y personales.
- Gracias a la Universidad Central de Venezuela, por abrirme las puertas hacia la búsqueda de la excelencia en ser mejores personas y profesionales. Aquí me gustaría incluir a mis jurados Prof. Liliana López y Prof. Jimmy Castillo, agradezco sus tiempos y comentarios en miras a enriquecer la investigación.

Finalmente un especial agradecimiento a las Profesoras María Antonieta Ranaudo, Marisol Ortega, María Rodríguez y María de Los Ángeles Álvarez, por haberme guiado con devoción en mi desempeño académico. Gracias.

ÍNDICE

RESUMEN	I
AGRADECIMIENTOS	III
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Asfaltenos.....	4
2.2. Estructura molecular y coloidal de los asfaltenos.....	6
2.3. Comportamiento de asfaltenos en solución – agregación de asfaltenos.....	10
2.4. Adsorción de asfaltenos	16
2.4.1. Dependencia de la adsorción de asfaltenos con características de polaridad del solvente.....	22
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	29
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	31
4.1. Materiales.....	31
4.2. Precipitación de asfaltenos.....	32
4.3. Extracción de resinas coprecipitadas	32
4.4. Isotermas de adsorción de asfaltenos y sub-fracciones.....	35
4.5. Equipo: microscopio interferométrico de luz blanca	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
5.1. Obtención de muestras de asfaltenos	39
5.2. Experimentos de adsorción de asfaltenos y subfracciones sobre vidrio en 1-metilnaftaleno y mezcla tolueno:heptano 3:2	40

5.3. Medidas del espesor de capa adsorbido empleando el microscopio interferométrico de luz blanca	42
5.4. Isotermas de adsorción	46
5.4.1. Isotermas de adsorción de asfaltenos Furrial, Hamaca y Cerro Negro en 1-metilnaftaleno	47
5.4.2. Isotermas de adsorción de subfracciones A1 de asfaltenos Furrial, Hamaca y Cerro Negro en 1-metilnaftaleno.....	51
5.4.3. Isotermas de adsorción de subfracciones A2 de asfaltenos Furrial y Hamaca en 1-metilnaftaleno	55
5.4.4. Isotermas de adsorción de asfaltenos Furrial, Hamaca y Cerro Negro sobre vidrio en mezcla tolueno:heptano 3:2	58
5.5. Interferogramas de la superficie de muestra adsorbida sobre vidrio en 1-metilnaftaleno y mezcla tolueno:heptano 3:2	62
6. CONCLUSIONES	66
7. RECOMENDACIONES.....	68
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
9. ANEXOS.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras moleculares promedio propuestas por León y colaboradores ^[5] para crudos estables e inestables. ^[6]	5
Figura 2. Fragmentación observada para asfaltenos y compuestos modelos con estructuras tipo isla (arriba) y tipo archipiélago (abajo). ^[10]	7
Figura 3. Estructuras propuestas por Gutiérrez y colaboradores, para ilustrar la diferencia en la movilidad de las sub-fracciones de asfaltenos, la estructura b (relacionada con A1) es más rígida que a (relacionada con A2). ^[11]	8
Figura 4. Estructura flexible tipo rosario propuesta para la sub-fracción A2. ^[3] y ^[12]	9
Figura 5. Dos disposiciones (confórmeros) para la estructura de la figura 3. ^[3] y ^[12]	9
Figura 6. Estructura rígida condensada propuesta para la sub-fracción A1. ^[3] y ^[12]	10
Figura 7. Modelo de Yen-Mullins, que propone la estructura molecular y coloidal de los asfaltenos. ^[9] y ^[13]	11
Figura 8. Representación molecular propuesta para la asociación supramolecular de asfaltenos. Interacciones ácido-base (A), complejos de coordinación metálica (B), paquete hidrofóbico (C) y apilamientos π - π (D), con una interacción tipo anfitrión-huésped con tolueno (E). ^[14]	12
Figura 9. Simulación por dinámica molecular de la disposición de moléculas de asfaltenos modelos, propuesta por Sedghi y colaboradores. Conformación (a) “apilamiento contrarrestado” y (b) “forma-T”. ^[15]	13
Figura 10. Índices de refracción obtenidos para soluciones de asfaltenos en tolueno, provenientes de dos muestras de crudo, obtenido por Evdokimov y colaboradores. ^[24]	15
Figura 11. Mecanismo de agregación de asfaltenos en varios pasos propuesto por Evdokimov y colaboradores. ^[24]	15
Figura 12. Isotermas de adsorción sobre vidrio para los asfaltenos Furrial en solución de tolueno, (a) 48 h, (b) 120 h. Obtenidas por Acevedo y colaboradores. ^[4]	18

Figura 13. Modelo esquemático del arreglo de moléculas de asfaltenos (o resinas) en la interfaz tolueno-sílica, propuesto por Acevedo y colaboradores. ^[16]	19
Figura 14. Modelo de agregación y adsorción de asfaltenos propuesto por Castillo y colaboradores. ^[17]	20
Figura 15. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de sílica y sílica modificada (NiO o PdO). La adsorción incrementa con el porcentaje de n-heptano. ^[3]	23
Figura 16. Isotherma de adsorción de la sub-fracción A2 de asfaltenos Hamaca sobre placas de vidrio. ^[19]	24
Figura 17. Isotherma de adsorción de la sub-fracción A1 de asfaltenos Furrial sobre placas de vidrio. ^[19]	24
Figura 18. Interferogramas de las superficies adsorbidas de asfaltenos Hamaca (derecha) y Furrial (izquierda). ^[19]	25
Figura 19. Tiempo de detección de partículas de asfaltenos en solución, en función de la concentración de n-heptano, para soluciones de éstos en 1-metilnaftaleno (1-MN), 1-MN + tolueno; y tolueno. ^[7]	26
Figura 20. Distribución de los tamaños de partículas de asfaltenos, luego de la adición de compuestos orgánicos promotores de la desagregación (izquierda) y agregación (derecha). Obtenido por Larichev y colaboradores. ^[23]	27
Figura 21. Esquema de separación de los asfaltenos provenientes de los crudos Hamaca, Furrial y Cerro Negro. ^[19]	33
Figura 22. Montaje para la extracción de las resinas coprecipitadas con n-heptano. ^[21]	34
Figura 23. Esquema de preparación de soluciones de asfaltenos y sus sub-fracciones; y placas de vidrio. ^[19]	36
Figura 24. Esquema del procedimiento de rayado de la placa, basado en el empleado por Bernadas. ^[19]	37
Figura 25. Esquema del procedimiento empleado en la medida de adsorción con el microscopio interferométrico de luz blanca.	38

Figura 26. Profundidad del rayado (a) y perfil de la superficie de la línea indicada en la gráfica de profundidad (b). Muestra: asfaltenos Cerro Negro a 4000 mg L^{-1} en 1-metilnaftaleno.	43
Figura 27. Distribución de los valores de espesor adsorbido en tres zonas de la placa, en solución de 1-metilnaftaleno para los asfaltenos Hamaca a 5000 mg L^{-1}	45
Figura 28. Distribución de los valores de espesor adsorbido en tres zonas de la placa, en solución de mezcla tolueno:heptano 3:2 para los asfaltenos Hamaca a 5000 mg L^{-1}	46
Figura 29. Isotherma de adsorción de asfaltenos Furrial sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	48
Figura 30. Isotherma de adsorción de asfaltenos Cerro Negro sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	49
Figura 31. Isotherma de adsorción de asfaltenos Hamaca sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	49
Figura 32. Isothermas de adsorción de asfaltenos sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	50
Figura 33. Isotherma de adsorción de subfracción A1 de asfaltenos Furrial sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	52
Figura 34. Isotherma de adsorción de subfracción A1 de asfaltenos Cerro Negro sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	53
Figura 35. Isotherma de adsorción de subfracción A1 de asfaltenos Hamaca sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	53
Figura 36. Isothermas de adsorción de subfracciones A1 de asfaltenos sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	54
Figura 37. Isotherma de adsorción de subfracción A2 de asfaltenos Furrial sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	55
Figura 38. Isotherma de adsorción de subfracción A2 de asfaltenos Hamaca sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.	56

Figura 39. Isotermas de adsorción sobre vidrio de subfracciones A2 de asfaltenos en solución de 1-metilnaftaleno.....	57
Figura 40. Isotherma de adsorción sobre vidrio de asfaltenos Furrial en mezcla tolueno:heptano 3:2.....	58
Figura 41. Isotherma de adsorción sobre vidrio de asfaltenos Hamaca en mezcla tolueno:heptano 3:2.....	59
Figura 42. Isotherma de adsorción sobre vidrio de asfaltenos Cerro Negro en mezcla tolueno:heptano 3:2.....	59
Figura 43. Isotermas de adsorción sobre vidrio de asfaltenos en mezcla tolueno:heptano 3:2.	60
Figura 44. Interferogramas y apariencia de las placas con muestra adsorbida de asfaltenos Cerro Negro a 5000 mg L^{-1} , en a) mezcla tolueno:heptano 3:2 y b) 1-metilnaftaleno.	63
Figura 45. Interferogramas de los asfaltenos Furrial y Hamaca a 5000 mg L^{-1} en 1-metilnaftaleno y mezcla tolueno:heptano 3:2.	64
Figura 46. Interferogramas para los asfaltenos Cerro Negro y subfracción A1 a 5000 mg L^{-1} en 1-metilnaftaleno.....	65

1. INTRODUCCIÓN

La principal fuente de energía empleada en Venezuela y en el mundo, proviene del petróleo. Su composición compleja de hidrocarburos como parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y la presencia de heteroátomos (N, O, S, y metales), lo han convertido en un producto de gran valor agregado para la industria petroquímica. Se han estado desarrollando investigaciones con el objetivo de entender, y si es posible, predecir su comportamiento fisicoquímico a lo largo de la cadena de producción de la industria petrolera (extracción, refinación, transporte). Sin embargo, su elevada complejidad dada a su condición de muestra de origen natural, su procedencia y las condiciones en la que se encuentra, dirigen las investigaciones al campo de la química básica y de allí extrapolar al campo aplicado. Se hace necesario entonces el fraccionamiento del crudo a nivel de laboratorio, para así obtener cuatro grupos de compuestos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (composición SARA del crudo), siendo éste último separado por precipitación selectiva con un exceso de un n-alcano ^[1].

La estabilidad de un crudo se puede relacionar con la tendencia que muestren sus asfaltenos a precipitar. Así se ha reportado que a pesar que un crudo posea bajo contenido de asfaltenos, puede presentar serios problemas de precipitación, por lo que durante la producción ocurren una serie de inconvenientes. Los depósitos de asfaltenos pueden generar taponamiento del pozo, tuberías y en los sitios de almacenaje, formación de fuertes emulsiones de crudo-agua, adsorción y corrosión; envenenamiento de catalizadores y formación de coke. ^[2] Dado que el proceso de producción y transporte debe continuar, las acciones inmediatas se orientan realizando

inyección de solventes o procedimientos de remoción mecánica, que implican cuantiosas inversiones económicas y que resultan solo soluciones temporales.

Algunas de las estrategias que se incorporan para disminuir los efectos de los asfaltenos, requieren un conocimiento previo de la materia prima para evitar agravar los inconvenientes, al tiempo que se conserva el contenido de asfaltenos en la matriz del crudo. Entre éstas se encuentran la adición de: diluentes, químicos que inhiban la precipitación o mezcla con crudos estabilizantes. En contraste, se pueden aplicar métodos que son independientes de las características del crudo en tanto consideran a los asfaltenos como un producto secundario, que mediante transformaciones puede retornar parte de la energía requerida en las operaciones de refinería. Algunas son: desasfaltado con solvente combinado (o no) con la extracción de emulsiones, ultrafiltración, oxidación selectiva de especies que contengan heteroátomos y adsorción selectiva. ^[2]

Lo expuesto hasta ahora, ha impulsado investigaciones hacia el tratamiento del crudo por adsorción selectiva de asfaltenos, los cuales resultan como las especies primarias adsorbidas, a partir de experimentos de adsorción empleando mezclas de asfaltenos maltenos, asfaltenos resinas, asfaltenos crudo y todo el crudo. Entre los elementos claves que definen el estudio de la adsorción están la procedencia de los asfaltenos, la cantidad asociada de resinas, concentración, estado de agregación, aromaticidad, contenido de heteroátomos, poder del solvente, tipo de adsorbente, morfología de la superficie y condiciones de adsorción. ^[2] En la evaluación de cada variable por separado, se ha demostrado que el tamaño de los agregados en solución es similar al de los agregados de asfaltenos adsorbidos; por lo que el estudio de la adsorción de asfaltenos resulta como una estrategia indirecta para examinar el fenómeno de agregación de asfaltenos, realizando aportes a modelos propuestos.

La adsorción de asfaltenos ha sido estudiada a través de isothermas de adsorción, donde el comportamiento de monocapa (tipo Langmuir) o multicapa (adsorción paso a paso), junto con las características moleculares del asfalteno, dan información sobre la estabilidad de sus agregados en solución. El grado de agregación de los asfaltenos es altamente dependiente de la concentración, procedencia de la muestra y del solvente; por lo que el presente trabajo se propuso evaluar la agregación de asfaltenos provenientes de crudos con y sin problemas de estabilidad, a partir de experimentos de adsorción sobre vidrio, en dos sistemas de solventes con diferentes características de polaridad. Se comprobó cómo el poder del solvente modifica la formación de agregados y por tanto su adsorción en superficies. La adsorción fue medida a partir del espesor de capa de asfaltenos adsorbida empleando microscopía interferométrica de luz blanca.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Asfaltenos

Los asfaltenos son considerados como el grupo de compuestos más polar del crudo, que existen en el mismo como una dispersión coloidal. Mediante análisis de espectroscopia de masa por transformada de Fourier en resonancia ciclométrica iónica, se ha encontrado que están constituidos por una columna aromática policondensada con un pequeño porcentaje de heteroátomos como N, O, S (V y Ni en cantidades trazas); además de anillos parafínicos, olefinas y cadenas alifáticas. Algunos de los grupos funcionales asociados a los heteroátomos son: azufre (S) tiofeno, sulfídico, sulfóxido; nitrógeno (N) pirrólico, piridina, quinolina; y oxígeno (O) hidroxilo, carbonilo, carboxilo. ^[2]

Debido a que los asfaltenos comprenden un continuo de moléculas con características químicas similares, son ampliamente definidos por un régimen de solubilidad: insolubles en parafinas de bajo peso molecular como n-pentano (C₅), n-hexano (C₆) o n-heptano (C₇), pero solubles en hidrocarburos aromáticos livianos como tolueno, benceno o piridina. ^[3]

La presencia de moléculas polares, no polares y grupos funcionales con heteroátomos en la estructura de los asfaltenos resulta en un comportamiento anfifílico. Sus partes lipofílicas e hidrofílicas, en conjunto con otras interacciones como puentes de hidrogeno, fuerzas de dispersión, inducción y electroestáticas, podrían facilitar la nucleación y crecimiento; y la subsecuente formación de nanoagregados coloidales (≈ 2 -5 nm). ^[3]

Se caracterizan por presentar una baja relación atómica H/C (0,7-1,3), que varía de acuerdo a la procedencia del crudo. Por ejemplo las relaciones atómicas para los asfaltenos provenientes de tres crudos estudiados por Acevedo y colaboradores (1997) son 0,97 para el crudo inestable Furrial; 1,13 y 1,12 para los crudos estables Hamaca y Jobo respectivamente; lo que indica una mayor aromaticidad para el primero ^[4]. En virtud a esto, León y colaboradores en el 2000, reportaron que los asfaltenos de crudos inestables presentan mayor aromaticidad, mayor grado de condensación aromática y más anillos aromáticos que aquellos de muestras de crudos estables. En efecto, las estructuras promedio propuestas para dos crudos estables y dos inestables estudiados (figura 1), muestran que los primeros poseen menos anillos aromáticos condensados y menor cantidad de heteroátomos que los de crudos inestables. ^{[5] y [6]}

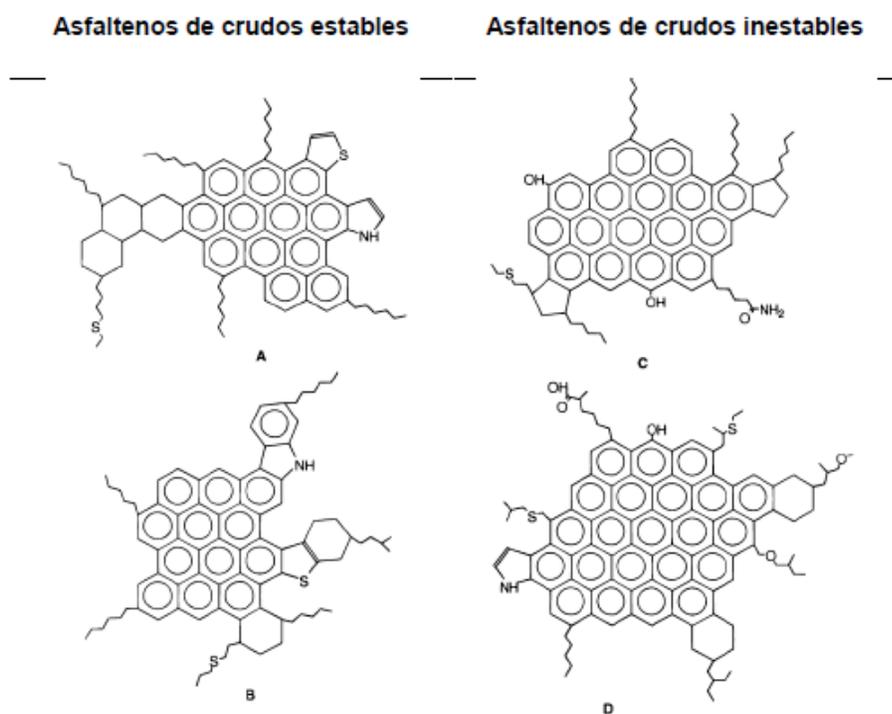


Figura 1. Estructuras moleculares promedio propuestas por León y colaboradores ^[5] para crudos estables e inestables. ^[6]

2.2. Estructura molecular y coloidal de los asfaltenos

Debido a la complejidad química de los asfaltenos, su estructura y estado natural es materia de debate, sin embargo han sido postulados como partículas coloidales pequeñas en tamaño nano ^[7]. Sus moléculas primarias se caracterizan por presentar pesos moleculares pequeños, en promedio $750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dependiendo de la procedencia. ^[2]

La elucidación de la estructura molecular de los asfaltenos se ha apoyado en medidas de algunas propiedades como la composición elemental, peso molecular y análisis espectroscópico (RMN de ^1H y ^{13}C). ^[8] A pesar que se ha encontrado que sus estructuras pueden variar para un mismo yacimiento, de un pozo a otro; en general, se ha aceptado que está basada en hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH por sus siglas en inglés “polycyclic aromatic hydrocarbon”) o varios PAH entrecruzados, cuyas formas de unión a las cadenas alquílicas definen si la estructura es de tipo isla, archipiélago, continental o rosario. ^[3]

La estructura tipo isla comprende un núcleo poliaromático con grupos alquílicos alrededor. ^[2] Estudios de absorción óptica y análisis de emisión junto a cálculos de orbital molecular, basados en el modelo de Yen-Mullins (ver siguiente sección), han indicado que el número más probable de los anillos fusionados es siete. ^[9] Por otro lado, la estructura tipo archipiélago está formada por varias secciones aromáticas, unidas por grupos alquílicos. ^[2]

Sabbah y colaboradores (2011), mediante análisis de muestras de asfalto y compuestos modelos, por espectrometría por ionización de masa a partir de desorción láser en dos pasos, evidenciaron que aquellos tipos archipiélago presentaban mayor fragmentación que los compuestos tipo isla (figura 2). Estos experimentos mostraron un caso fuerte del dominio de la arquitectura molecular tipo isla para los asfaltenos, debido a la inestabilidad de los compuestos en disposición archipiélago. ^[10]

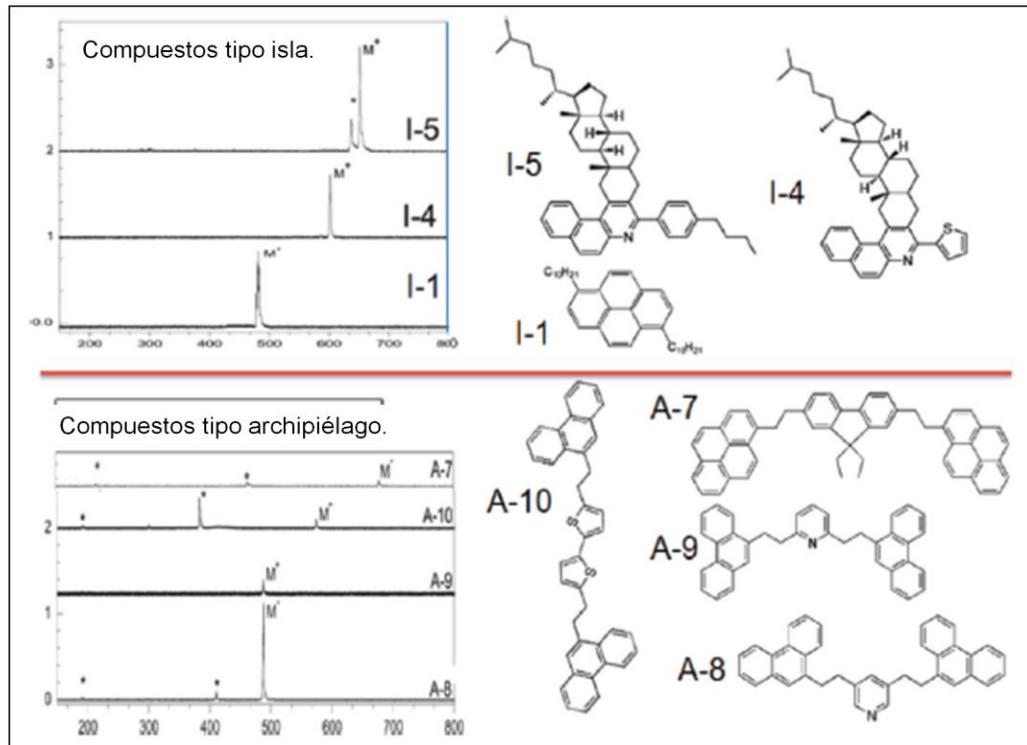


Figura 2. Fragmentación observada para asfaltenos y compuestos modelos con estructuras tipo isla (arriba) y tipo archipiélago (abajo). ^[10]

Para simplificar el estudio de la estabilidad coloidal de los asfaltenos, se ha sugerido su fraccionamiento, apoyándose en la diferencia de solubilidad que presentan sus sub-fracciones en tolueno, donde la menos soluble ($\sim 0,09 \text{ g.L}^{-1}$) es denominada A1 y la más soluble A2 ($\sim 50-100 \text{ g.L}^{-1}$).

En el 2001, Gutiérrez y colaboradores, propusieron un método basado en la formación de complejo de transferencia de carga del p-nitrofenol (PNF) con compuestos aromáticos, lo que favorece la separación de las sub-fracciones. Para ello, trataron con PNF soluciones de asfaltenos en cumeno y el precipitado fue colectado luego de 3 días; quien fue disuelto en cloroformo para facilitar la remoción del PNF por extracción con hidróxido de sodio diluido (como fenolato de sodio).^[11]

Las sub-fracciones A1 y A2 de asfaltenos presentan grandes similitudes en su peso molecular, aromaticidad y contenido de heteroátomos; sin embargo, como se mencionó anteriormente, sus solubilidades en tolueno son considerablemente diferentes. Los mismos autores, propusieron estructuras modelos de asfaltenos para ilustrar la diferencia en la solubilidad. Sugieren una estructura más rígida para las sub-fracciones A1 (figura 3), quienes se empaquetan de manera compacta obstaculizando la entrada del solvente. La libre rotación, que le confiere las cadenas alquílicas, a la estructura propuesta para la sub-fracción A2, puede explicar su alta solubilidad en el medio.^[11]

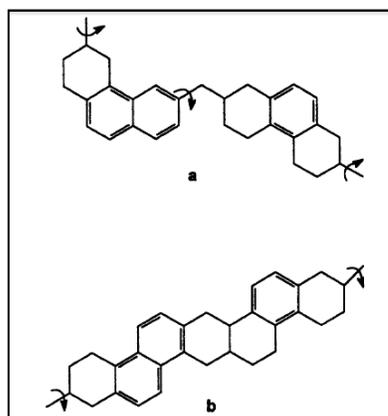


Figura 3. Estructuras propuestas por Gutiérrez y colaboradores, para ilustrar la diferencia en la movilidad de las sub-fracciones de asfaltenos, la estructura b (relacionada con A1) es más rígida que a (relacionada con A2).^[11]

Asimismo, Acevedo y colaboradores (2004), postularon estructuras tipo rosario para las sub-fracciones de asfaltenos, cuya forma de unión entre las cadenas alquílicas y las unidades policíclicas, pudieran explicar el comportamiento de solubilidad. Proponen que las sub-fracciones A2 presentan unidades policíclicas interconectadas a lo largo de la cadena alifática (figura 4), confiriéndole la posibilidad de disponerse en gran cantidad de confórmeros plegados (figura 5). Para la sub-fracción A1, proponen una estructura más rígida que no puede plegarse de la misma manera, debido a que las unidades policíclicas están conectadas directamente, es decir, sin la presencia de cadenas alifáticas entre ellas (figura 6).^[12]

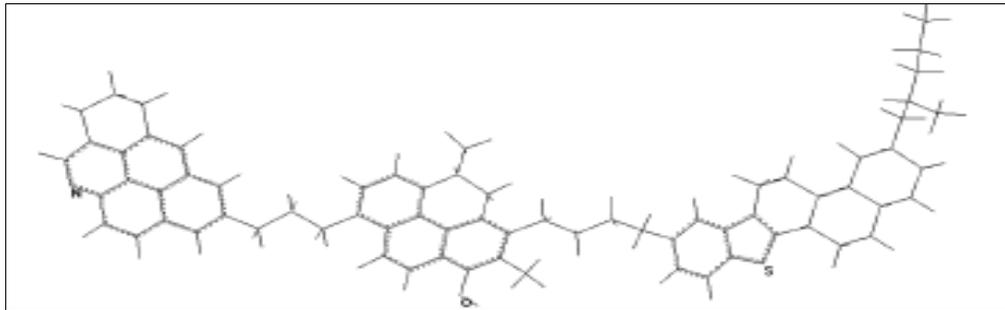


Figura 4. Estructura flexible tipo rosario propuesta para la sub-fracción A2. ^[3] y ^[12]

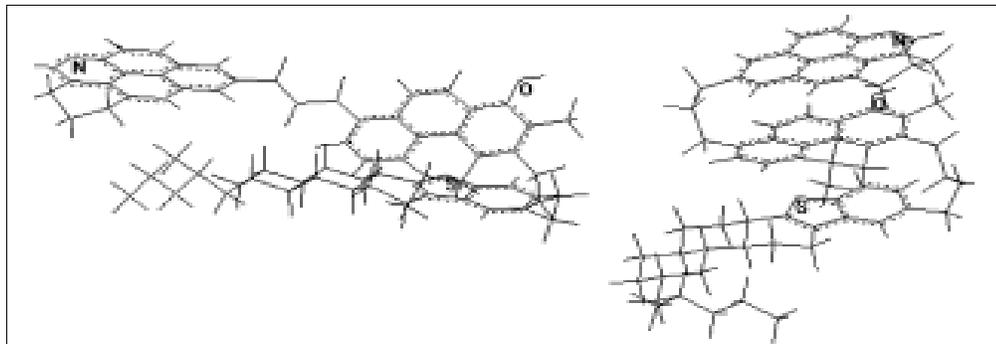


Figura 5. Dos disposiciones (confórmeros) para la estructura de la figura 3. ^[3] y ^[12]

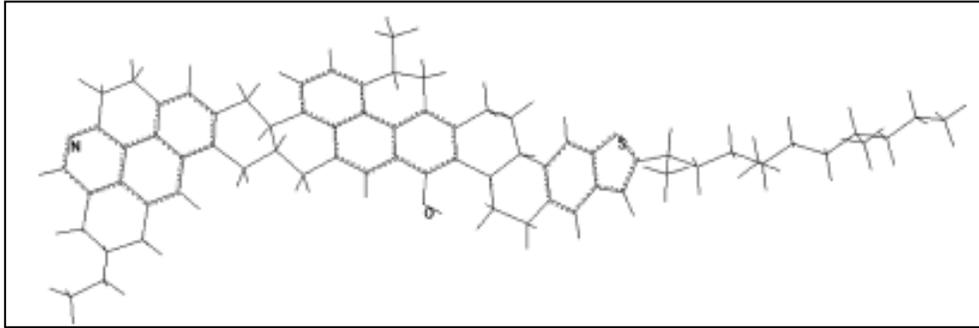


Figura 6. Estructura rígida condensada propuesta para la sub-fracción A1. ^[3] y ^[12]

2.3. Comportamiento de asfaltenos en solución – agregación de asfaltenos

En general los asfaltenos existen como una distribución de nanoagregados por debajo de ciertas concentraciones ($\sim 20\text{-}100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), su agregación dependerá de la procedencia del asfalteno, del medio que lo soporta y del ambiente físico. ^[2] En conformidad con este supuesto, Acevedo y colaboradores (2001), postularon un modelo para las soluciones coloidales de asfaltenos en solventes aromáticos; el cual señala que la sub-fracción poco soluble A1 puede formar la fase coloidal, dispersa en el medio por la sub-fracción soluble A2. ^[11]

En 2010 Mullins ^[13], postuló un modelo que describía las especies moleculares y nanocoloidales de los asfaltenos presentes en crudos y en soluciones modelos de éstos. Establece que el peso molecular más probable es $\sim 750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, con el domino de la arquitectura molecular tipo isla. A una concentración suficiente, las moléculas de asfaltenos pueden formar nanoagregados con un número de agregados menor a 10 y si la concentración aumenta, los mismos se unen para generar grupos o racimos (con menos de 10 nanoagregados). Estos racimos son los precursores de la formación de

flóculos, quienes en suspensión conducen a la precipitación. La figura 7 muestra el modelo de Yen Mullins, con los tamaños estimados para cada especie. ^[9] La formación de nanoagregados o racimos lo atribuyen a apilamientos π - π (interacciones tipo van der Waals) entre los anillos aromáticos presentes en la estructura de los asfaltenos.

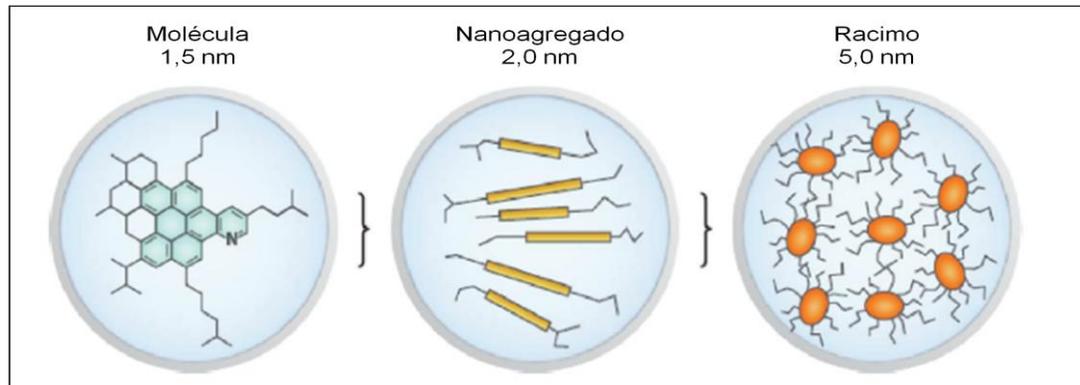


Figura 7. Modelo de Yen-Mullins, que propone la estructura molecular y coloidal de los asfaltenos. ^[9] y ^[13]

Otro modelo de agregación de asfaltenos fue propuesto por Gray y colaboradores en el 2011, basado en asociaciones supramoleculares, que incluye el reconocimiento molecular e interacciones tipo anfitrión-huésped (sinergia para dar una estructura más estable que la de los componentes por separado). Ellos enlistan algunos de los atributos más importantes de los asfaltenos, que deben ser consistentes con cualquier modelo de agregación. Entre ellos se encuentran: la complejidad molecular (variedad de grupos funcionales), el comportamiento de agregación y coagulación heterogénea, oclusión en los agregados de asfaltenos, porosidad de los agregados, adhesión a la superficie, formación de películas en las interfaces agua-crudo, propiedades mecánicas, interacciones entre resinas y surfactantes. ^[14]

Los autores proponen que el mecanismo de autoasociación involucra la formación y rompimiento de enlaces débiles, hasta que un mínimo local termodinámico es alcanzado, quien se ve afectado ante cualquier cambio en la condición que rodea al asfalteno. ^[2] El modelo combina interacciones tipo ácido-base Bronsted (consideradas como las asociaciones más fuertes), puentes de hidrogeno, complejos de coordinación metálicos, interacciones entre grupos cicloalquílicos y alquílicos para formar paquetes hidrofóbicos (interacciones de van der Waals); y apilamiento aromático π - π (figura 8). A pesar de que cada interacción es relativamente débil, los efectos acumulativos originan una fuerte asociación. ^[14]

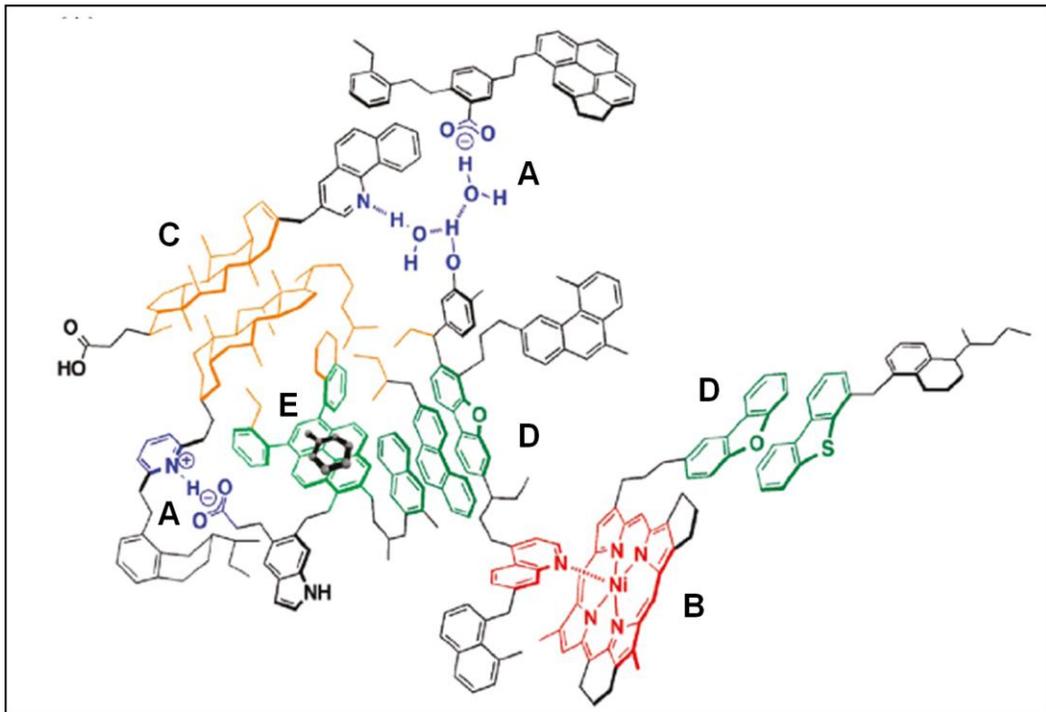


Figura 8. Representación molecular propuesta para la asociación supramolecular de asfaltenos. Interacciones ácido-base (A), complejos de coordinación metálica (B), paquete hidrofóbico (C) y apilamientos π - π (D), con una interacción tipo anfitrión-huésped con tolueno (E). ^[14]

Recientemente Sedghi y colaboradores (2013), demostraron por dinámica molecular que la fuerza motora de la agregación es el apilamiento π - π o las interacciones aromáticas desde el núcleo aromático de los asfaltenos; la cual se ve limitada por los impedimentos estéricos causados por las cadenas alifáticas laterales. Las interacciones aromáticas son consecuencia de atracciones electroestáticas entre la nube electrónica negativa π ; y la estructura positiva σ de los anillos aromáticos. En la figura 9 se muestran dos de las configuraciones para la interacciones aromáticas, a la izquierda “apilamiento contrarrestado” y a la derecha “forma-T”, siendo la primera, la conformación más estable cuando el número de anillos fusionados incrementa; y la segunda estable para sistemas pequeños como benceno, a manera de minimizar las repulsiones entre las nubes electrónicas. ^[15]

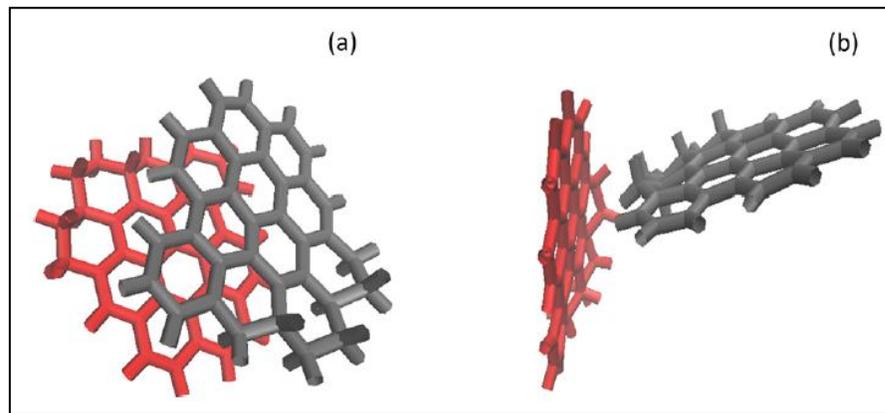


Figura 9. Simulación por dinámica molecular de la disposición de moléculas de asfaltenos modelos, propuesta por Sedghi y colaboradores. Conformación (a) “apilamiento contrarrestado” y (b) “forma-T”. ^[15]

Los autores encontraron que la interacción entre los núcleos aromáticos, o la energía libre de asociación, incrementa con el número de anillos y con el contenido de heteroátomos unidos a esos núcleos. Además, la energía libre de asociación es mayor en heptano que en tolueno, debido a las interacciones aromáticas entre las moléculas

de tolueno y asfalteno. El tamaño y el número de las cadenas alifáticas laterales, afecta la agregación, debido a las repulsiones estéricas. Por último, la simulación por dinámica molecular de los asfaltenos estudiados en heptano, estuvo en concordancia con el modelo de Yen-Mullins y manifestó tres estados de agregación: nanoagregación, agrupamiento y floculación. ^[15]

En una investigación reciente publicada por Evdokimov y colaboradores (2016) ^[24], estudiaron la agregación molecular de asfaltenos en soluciones de tolueno (0,15-4500 mg.L⁻¹) empleando medidas del índice de refracción (RI). Las muestras de asfaltenos fueron separadas de cuatro crudos rusos, con propiedades y procedencias diferentes. Para todos los asfaltenos observaron una etapa de agregación entre 85-125 mg.L⁻¹, que puede ser interpretada como la “concentración crítica de nanoagregado” (CNAC), y a bajas concentraciones, al menos dos etapas de agregación entre 8-18 mg.L⁻¹ y entre 0,6-1,5 mg.L⁻¹. Por lo que proponen que se alcanzan varias etapas de agregación previas a la aparición de las nanopartículas coloidales. Como soporte a esto, la figura 10 muestra las gráficas del índice de refracción en función de la concentración de asfaltenos en solución, para dos asfaltenos provenientes de muestras de crudos diferentes. Se observa por un lado las fluctuaciones en el índice de refracción que se atribuye a los cambios en la agregación. Por otro lado, se evidencia que el proceso de agregación, es diferente a dos tiempos (3 h ó 10 d), poniendo en manifiesto el carácter cinético del proceso. En virtud a esto, reportan que se alcanza un equilibrio en las etapas de agregación luego de una semana, a partir de la cual los resultados fueron independientes del tiempo. Encontraron además, que todas las muestras alcanzaron las etapas de agregación a las mismas concentraciones de la subfracción “poco soluble” A1 de asfaltenos, iniciando la agregación a la “concentración de dimerización crítica” (CDC) de 0,48 mg.L⁻¹. En conformidad con esto, proponen un mecanismo de agregación que se esquematiza en la figura 11, un monómero de

asfalteno que se encuentra solvatado por moléculas de tolueno, alcanza la CDC y conduce a la formación de dímeros de asfaltenos; seguidamente el dímero puede continuar generando oligómeros, hasta la formación de nanoagregados coloidales a la CNAC.

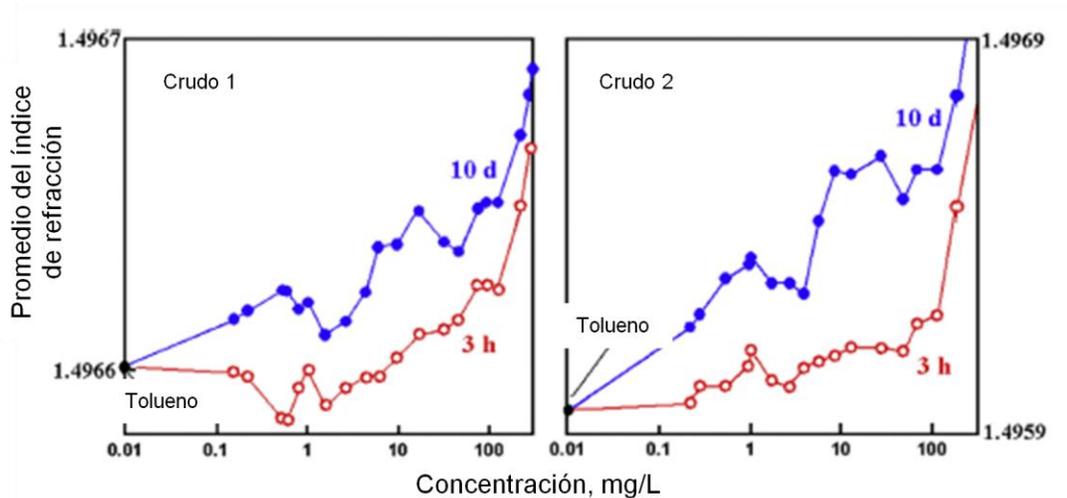


Figura 10. Índices de refracción obtenidos para soluciones de asfaltenos en tolueno, provenientes de dos muestras de crudo, obtenido por Evdokimov y colaboradores. ^[24]

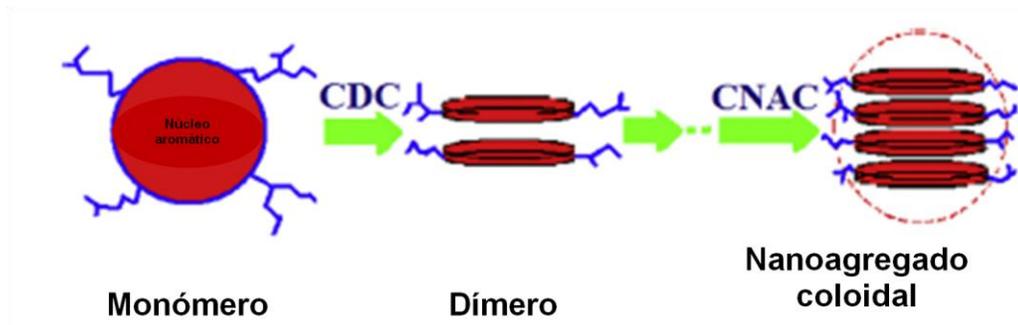


Figura 11. Mecanismo de agregación de asfaltenos en varios pasos propuesto por Evdokimov y colaboradores. ^[24]

2.4. Adsorción de asfaltenos

La adsorción de asfaltenos es un proceso multifacético que depende de muchas variables. Se ha observado que es consecuencia de la agregación de asfaltenos en solución, sin embargo la relación entre ambos fenómenos aún no ha sido elucidada completamente. Según el modelo de Yen-Mullins, las moléculas primarias de asfaltenos se asocian para formar nanoagregados, que en presencia de menos de 10 forman grupos o racimos, los cuales pueden flocular y conducir a la precipitación. Hasta ahora no ha sido aclarado en qué instante de la agregación de asfaltenos, ocurre la interacción asfalteno-superficie.

Algunas de las variables de las que depende la adsorción de asfaltenos fueron resumidas por Adams (2014) de la siguiente manera: ^[2]

- El grado de agregación del asfalteno depende de la concentración; así un crudo más agregado (moléculas más grandes por sitio activo) puede generar una mayor cantidad de asfalteno adsorbido que un crudo menos agregado.
- La fuerza del medio líquido que contiene los asfaltenos (será discutida en la siguiente sección). Esto involucra la concentración de los asfaltenos en solución.
- La procedencia del asfalteno, su composición física y química, y la forma en que los asfaltenos fueron separados de la matriz del crudo. Asfaltenos precipitados con n-pentano (asfaltenos C₅) contienen más resinas que aquellos precipitados

con n-heptano (asfaltenos C₇), y se ha argumentado que la estabilidad de los asfaltenos está relacionada con la cantidad de resinas presentes.

- El tiempo entre la preparación de la muestra y su detección. En cortos períodos de tiempo, se puede observar un comportamiento de monocapa, mientras que a períodos mayores, el comportamiento de multicapa predomina debido a la lenta agregación de asfaltenos en solución. También la formación de multicapas puede estar relacionada con la estructura del asfalteno, el estado de agregación o la estabilidad coloidal del mismo bajo condiciones específicas.
- Propiedades químicas y físicas del adsorbente. Por ejemplo, haciendo modificaciones en la morfología de la superficie, área superficial; volumen interno, diámetro y distribución de poro, se puede incrementar la capacidad de adsorción.
- La temperatura, donde un incremento en la misma puede originar un decrecimiento en la adsorción; y la humedad, donde el agua puede competir por los sitios activos o adsorberse sobre la capa de asfaltenos.

Los estudios de la adsorción de asfaltenos se han llevado a cabo colocando en contacto soluciones modelos de asfaltenos (precipitados con n-pentano o n-heptano), con varios adsorbentes como vidrio, minerales, sílica, alúmina, óxidos, metales, polímeros, entre otros ^[2]. Mediante alguna técnica como: espectroscopia uv-visible, fototérmica por deformación de superficie, fotoelectrónica de rayos x; termogravimetría, microscopía de fuerza atómica, interferométrica de luz blanca, entre otras; obtienen la

cantidad adsorbida sobre la superficie, y grafican isothermas de adsorción. A partir de ello se extrae información sobre la forma de adsorción del asfalto y se correlaciona con su estabilidad. [2]

Acevedo y colaboradores en 1998, estudiaron la adsorción de asfaltenos provenientes de los crudos Furrial, Hamaca y Jobo, midiendo directamente la cantidad adsorbida sobre vidrio en solución de tolueno, por espectroscopia fototérmica por deformación de superficie. Obtuvieron isothermas de adsorción dependientes del tiempo, donde a largos períodos de tiempo se obtenía un comportamiento de adsorción en multicapas, mientras que a cortos tiempos, ocurría un incremento continuo en la adsorción. La figura 12, muestra las isothermas de adsorción obtenidas para los asfaltenos del crudo Furrial, en dos tiempos. [4]

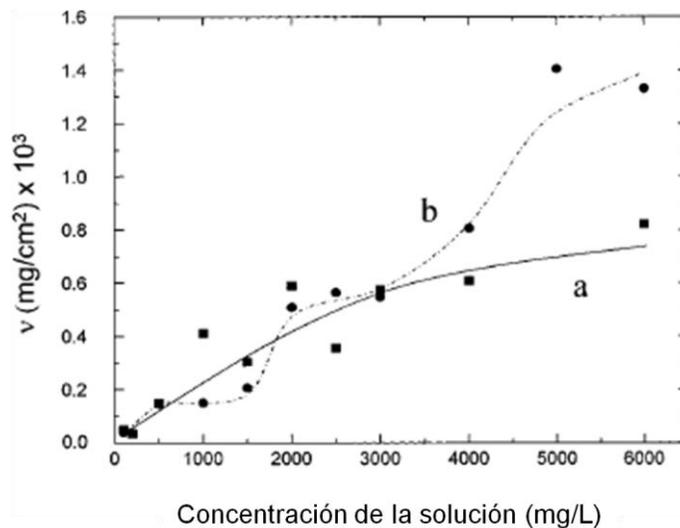


Figura 12. Isothermas de adsorción sobre vidrio para los asfaltenos Furrial en solución de tolueno, (a) 48 h, (b) 120 h. Obtenidas por Acevedo y colaboradores. [4]

Sugirieron que tanto la adsorción, como el establecimiento del equilibrio de la solución, son procesos lentos, lo que fue respaldado con medidas del peso molecular promedio de los asfaltenos en solución en el tiempo, encontrando que los asfaltenos de crudos estables (Hamaca y Cerro Negro), mostraron un lento incremento en el tamaño de los agregados. [4]

La adsorción y desorción de asfaltenos fue estudiada por Acevedo y colaboradores (2014), en la interfaz tolueno-sílica. Observaron que la desorción fue despreciable y lo atribuyen a los efectos combinados de los campos eléctricos locales, polarización molecular e interacciones de dispersión, entre las moléculas de asfalto adsorbidas y la superficie de sílica. La figura 13 muestra esquemáticamente que el campo eléctrico local alinea a las moléculas a través de dipolos inducidos o permanentes. Se muestra una adsorción en multicapas, donde el efecto de campo eléctrico es menor por encima de la altura "d". [16]

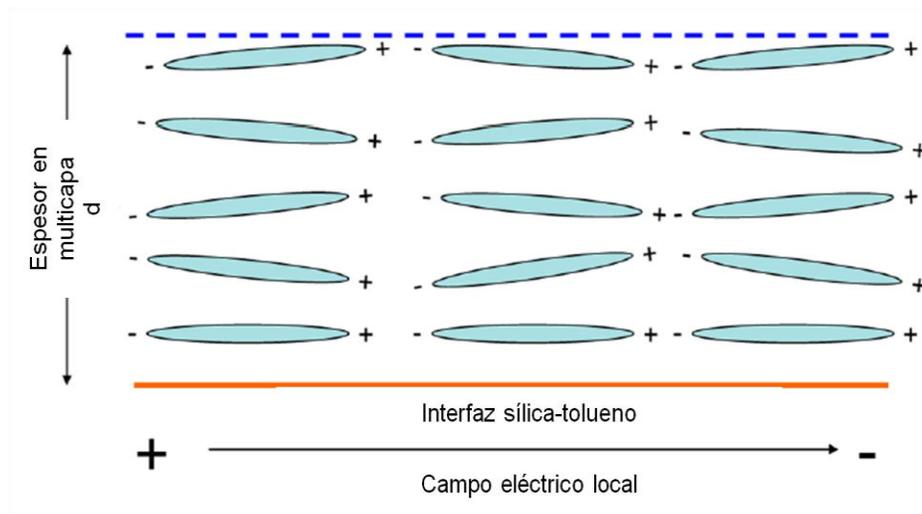


Figura 13. Modelo esquemático del arreglo de moléculas de asfaltenos (o resinas) en la interfaz tolueno-sílica, propuesto por Acevedo y colaboradores. [16]

Castillo y colaboradores (2013), propusieron un mecanismo para la adsorción de asfaltenos sobre vidrio y evidenciaron la importancia de la sub-fracción A1 en la agregación de asfaltenos. Para esto separaron los asfaltenos de dos crudos de diferente estabilidad (Furrial y Carabobo) y prepararon soluciones en cloroformo, que estuvieron en contacto por 3 días con placas de vidrio. El espesor de capa adsorbido fue determinado por interferometría de luz blanca y fue graficado en función de la concentración de los asfaltenos (isotermas de adsorción).^[17] Observaron un comportamiento de adsorción paso a paso para las sub-fracciones A1 (y sus asfaltenos), y un aumento lineal con la concentración para las sub-fracciones A2. Esto fue coherente con un modelo que propone que la sub-fracción A2 interacciona con A1 para formar colides estables en solución, debido a que la solubilidad de A2 es mayor que A1 en cloroformo. Mediante el análisis de imágenes topográficas, concluyeron que la sub-fracción A1 es la responsable del incremento en el número de pequeños agregados. Por último, proponen un mecanismo de adsorción (figura 14) apoyándose en el hecho que el espesor de capa adsorbido para los dos asfaltenos, mostró un incremento en la concentración cerca de la superficie, permitiendo la formación de coloides y su sedimentación, debido a fuerzas atractivas. ^[17]



Figura 14. Modelo de agregación y adsorción de asfaltenos propuesto por Castillo y colaboradores. ^[17]

Recientemente Montoya y colaboradores (2014), propusieron un modelo teórico a nivel macroscópico del equilibrio sólido-líquido, para describir las isothermas de adsorción de asfaltenos sobre superficies sólidas. Se basa en supuestos que la adsorción está dividida en tres regiones: ^[18]

- Una primera región, donde la adsorción ocurrirá en los sitios altamente energéticos, debido a la preferencia y afinidad de las moléculas a esos sitios por sus fuertes interacciones. Los asfaltenos pueden ser posiblemente adsorbidos como monómeros ^[3].
- Una segunda región, donde los asfaltenos formarán grupos de agregados alrededor de los sitios altamente energéticos, vía uniones tipo puente de hidrógeno.
- Una tercera región (típicamente observada como una saturación en la isoterma de adsorción), donde el volumen finito disponible para la adsorción estará lleno de moléculas de asfaltenos, que se espera que estén en forma de isómeros, nanoagregados, etc. Consecuentemente una cantidad limitada de sitios activos estará disponible para racimos de asfaltenos.

2.4.1. Dependencia de la adsorción de asfaltenos con características de polaridad del solvente

En la sección anterior se mencionó que la agregación de asfaltenos y por consiguiente su adsorción, está fuertemente influenciada por diversas variables, sin embargo, se prestará especial atención a la fuerza del medio líquido donde se encuentren. Se ha reportado que solventes fuertes pueden romper agregados o competir por la adsorción; si la fuerza incrementa, los mecanismos de intercambio iónico dominan, debido a ionización de los asfaltenos; y solventes débiles (p.e.: mezclas de heptano-tolueno), incrementan el grado de agregación con la disminución de la fuerza del solvente. ^[2]

Franco y colaboradores (2015), probaron la adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de sílica y de sílica modificada con NiO o PdO, evaluando isotermas de adsorción de soluciones modelos en mezclas de n-heptano:tolueno (heptol). Observaron que la afinidad de adsorción aumenta con el porcentaje de n-heptano (figura 15). Se apoyan en que la solubilidad de los asfaltenos decrece con la adición del precipitante (heptano), por tanto la agregación y autoasociación conducen a la formación de grandes agregados que se adsorben sobre la superficie sólida. ^[3]

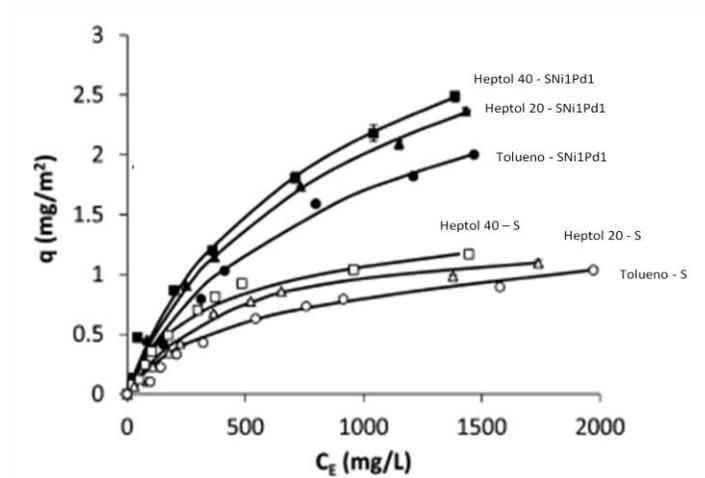


Figura 15. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de sílica y sílica modificada (NiO o PdO). La adsorción incrementa con el porcentaje de n-heptano. [3]

En el caso de un solvente más polar como cloroformo, Bernadas (2015) estudió las isotermas de adsorción de dos crudos de diferente estabilidad (Furrial y Hamaca), donde empleó un microscopio interferométrico de luz blanca, para medir el espesor de capa adsorbida sobre vidrio. Obtuvo que para soluciones muy diluidas (entre 5-300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de asfaltenos y sub-fracciones, no se observó adsorción sobre la placa, lo que puede atribuirse a la solubilidad que presentan las fracciones de asfaltenos en cloroformo. Teniendo esto como punto de apoyo, las isotermas de adsorción, le permitieron determinar que el tamaño del primer agregado adsorbido para las muestras de asfaltenos y sub-fracciones A2 es de 5 nm; y entre 6-7 nm para las sub-fracciones A1. La figura 16 muestra la isoterma de adsorción de la sub-fracción A2 de Hamaca, donde la adsorción fue proporcional a la concentración (isoterma tipo Langmuir). En contraste, las sub-fracciones A1 de ambos crudos, presentaron adsorción en multicapas, donde se alcanzan varias condiciones de saturación de la superficie (figura 17). [19]

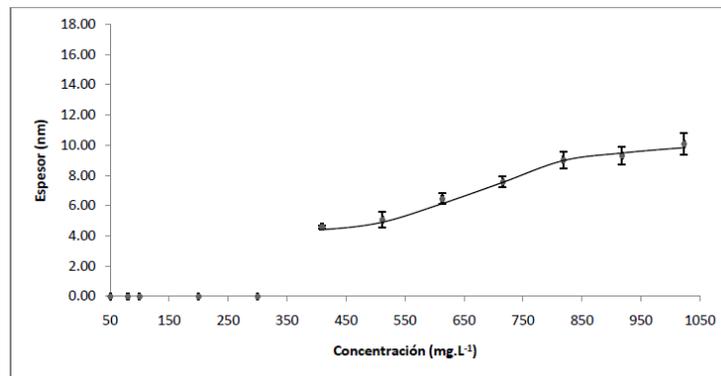


Figura 16. Isotherma de adsorción de la sub-fracción A2 de asfaltenos Hamaca sobre placas de vidrio. ^[19]

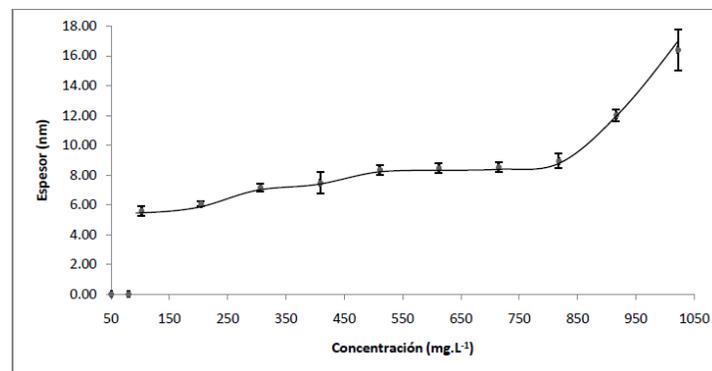


Figura 17. Isotherma de adsorción de la sub-fracción A1 de asfaltenos Furrial sobre placas de vidrio. ^[19]

La morfología de los agregados en cloroformo, fue evaluada a través de interferogramas, donde se evidenció que los agregados del crudo estable (Hamaca) fueron de mayor tamaño, con respecto a los del crudo inestable (Furrial) (figura 18), debido a la presencia de picos más pequeños para este último. Sugirió, que puede haber una mayor densidad de agregados en solución de los asfaltenos Furrial, debido a que los espesores de capa adsorbidos, son comparables para ambos crudos. ^[19]

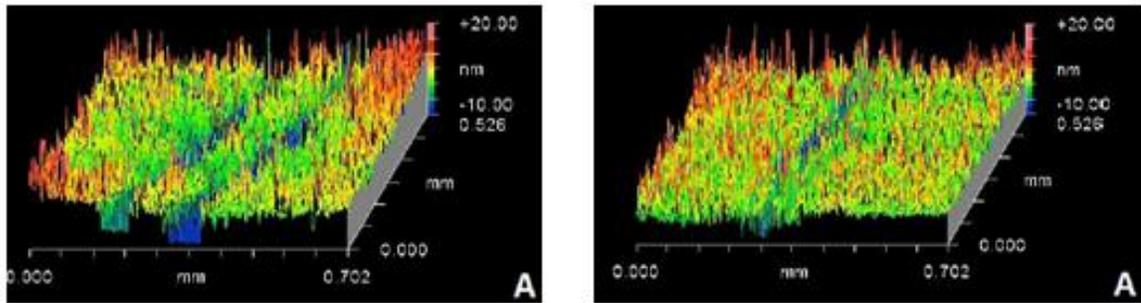


Figura 18. Interferogramas de las superficies adsorbidas de asfaltenos Hamaca (derecha) y Furrial (izquierda).^[19]

Haji-Akbari y colaboradores (2013), analizaron la dependencia de la agregación de asfaltenos, con las propiedades (parámetros de solubilidad y viscosidad) del solvente usado para estabilizarlos. Para esto, prepararon soluciones modelos de asfaltenos en tolueno, 1-metilnaftaleno; y una mezcla 1:1 de ambos solventes. Indujeron la precipitación de éstos, agregando heptano a diferentes concentraciones; y detectaron por microscopía óptica las partículas de asfaltenos en solución a diferentes tiempos; considerando la primera aparición de una partícula, como el tiempo de detección.^[7] Por un lado, observaron que son requeridas grandes cantidades de heptano para detectar los agregados de asfaltenos en 1-metilnaftaleno, comparado con tolueno (figura 19). Y por otro lado, los tiempos de detección (relacionados con la velocidad de agregación) en 1-metilnaftaleno, se pueden considerar similares, en comparación con los obtenidos en tolueno.^[7] Este resultado se apoya en que la mayor viscosidad del 1-metilnaftaleno decrece la velocidad de difusión de las partículas. Además la interacción (tipo van der Waals) entre las moléculas de 1-metilnaftaleno y asfaltenos, es más fuerte comparada con la que se establece con tolueno. Esto se debe a el 1-metilnaftaleno es más polarizable porque posee un anillo aromático más que el tolueno. Por lo tanto, la fuerte interacción decrecerá la tendencia a la agregación de asfaltenos. De hecho, un análisis del tamaño de los agregados en función del tiempo,

mostró que éstos no incrementan su radio, mientras que en tolueno si ocurre crecimiento en el tamaño de los agregados. Lo atribuyen a la estabilidad termodinámica que presentan los asfaltenos en 1-metilnaftaleno. [7]

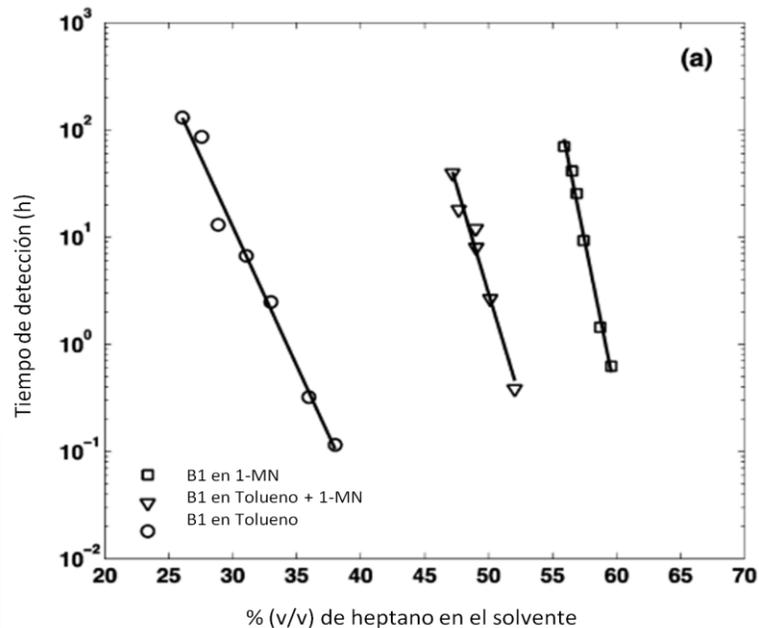


Figura 19. Tiempo de detección de partículas de asfaltenos en solución, en función de la concentración de n-heptano, para soluciones de éstos en 1-metilnaftaleno (1-MN), 1-MN + tolueno; y tolueno. [7]

Larichev y colaboradores, en este mismo año (2016) [23], reportaron un estudio en el que evaluaron la influencia de diferentes solventes orgánicos en el tamaño y forma de los agregados de asfaltenos, empleando dispersión de rayos X de ángulo bajo y microscopía de efecto túnel. Estudiaron la agregación de asfaltenos en 30 compuestos orgánicos de varias clases, entre ellos hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sulfonados, clorados, alcoholes, éteres, aminas, olefinas, entre otros, donde algunos de ellos han sido empleados para disolver los sedimentos de asfaltenos en las tuberías.

Determinan la morfología inicial de los agregados de asfaltenos en solución de tolueno. Luego, mediante las dos técnicas evidenciaron los cambios en la morfología de los agregados dependiendo de la presencia de alguno de los compuestos orgánicos estudiados. Los resultados indicaron que los compuestos de diferente polaridad, polares o no polares, pueden promover la agregación o desagregación de asfaltenos. La figura 20, muestra la distribución de las partículas por longitud, considerando partículas con forma elipsoidal, luego de la adición de compuestos promotores de la agregación o desagregación. Reportan evidencia en el incremento o disminución de la longitud de la partícula de asfalteno, respectivamente.

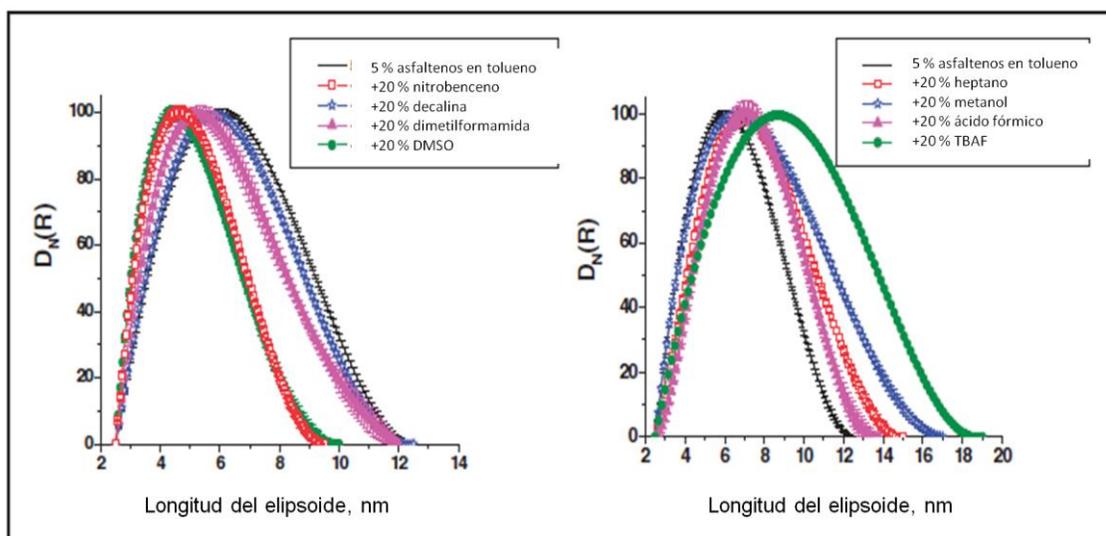


Figura 20. Distribución de los tamaños de partículas de asfaltenos, luego de la adición de compuestos orgánicos promotores de la desagregación (izquierda) y agregación (derecha). Obtenido por Larichev y colaboradores. [23]

De los datos obtenidos, dividieron la presencia de compuestos orgánicos en tres grupos:

- Primer grupo: aquellos que aumentaron la agregación, obteniéndose partículas de asfaltenos de tamaños ~10-13 nm y de forma elipsoidal. Entre estos compuestos se encontraron: ciclohexano, metanol, ácido fórmico, acetonitrilo, decano, furfural, heptano, entre otros.
- Segundo grupo: aquellos que promovieron la desagregación, causando un decrecimiento en el tamaño de los agregados de asfaltenos. Entre estos se encuentran decalina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, nitrobenzeno, anilina, ciclohexanol, dicloroetano, 1-metilnaftaleno, entre otros. Explican que para los compuestos no polares, los efectos estéricos posiblemente sean el factor decisivo para permitir que las moléculas se introduzcan en la estructura de los agregados de asfaltenos y lo deshagan parcialmente hacia la formación de agregados pequeños, más estables. En el caso de los compuestos polares, el factor determinante lo atribuyen a las interacciones locales específicas. Sugieren la formación de un complejo termodinámicamente favorable con los asfaltenos, resultando en una perturbación del agregado de asfaltano inicial, disminuyendo así su tamaño.
- Tercer grupo: los cuales mostraron una débil influencia en el proceso de agregación o desagregación de asfaltenos. Entre estos se encontraron: acetona, glicerina, acetato de etilo, dioxano, ácido oléico, limoneno.

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La complejidad asociada a la elucidación de la estructura de los asfaltenos, conjuntamente con el hecho que su adsorción sobre superficies, se ve afectada por diversas variables; ha hecho que establecer un mecanismo claro por el que los asfaltenos se agregan, se encuentre bajo constante debate. El modelo de Yen-Mullins ha sido uno de los más citados para explicar el mecanismo de agregación, sin embargo han surgido otras propuestas para las asociaciones asfalteno-asfalteno, que se pueden interpolar a las interacciones asfalteno-superficie y viceversa.

Se ha demostrado que la fuerza del medio líquido determina la formación de agregados, pero el mecanismo por el que ocurre requiere más investigación. Es por esto que el estudio de la agregación de asfaltenos a partir de las medidas de adsorción sobre vidrio, variando las características de polaridad del solvente; resulta como una estrategia para evaluar diferencias en los tamaños de los agregados y formas de adsorción entre solventes de distinta naturaleza. A partir de esto, se propone como objetivo general:

- Evaluar la adsorción de asfaltenos provenientes de crudos venezolanos de diferente estabilidad, variando las características de polaridad del solvente; a partir de la determinación del espesor de capa adsorbido sobre vidrio por interferometría de luz blanca; y su relación con la agregación de asfaltenos.

Para alcanzar el objetivo general, se proponen como objetivos específicos:

- Separar las muestras de asfaltenos de crudos venezolanos de diferente estabilidad, por precipitación con un exceso de *n*-heptano.
- Determinar el espesor de capa adsorbido de asfaltenos sobre placas vidrio, empleando soluciones modelos en 1-metilnaftaleno y mezclas de tolueno:heptano, por interferometría de luz blanca.
- Evidenciar la morfología de la capa de asfalteno adsorbida de cada crudo, a partir de imágenes topográficas (interferogramas).

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Materiales

Se emplearon muestras de crudos venezolanos de diferente estabilidad. Algunas de sus características se muestran en la tabla 1. Asimismo se trabajó con algunas subfracciones de los mismos asfaltenos disponibles en el laboratorio. Las concentraciones de asfaltenos, subfracciones A1 y A2, expresadas en porcentaje m/m, fueron reportados por Marcano, Bernadas y Navarro. ^[6, 19, 22]

Tabla 1. Características de las muestras de crudos a analizar. ^[6]							
Crudo	°API	Estabilidad	% Asfaltenos	% m/m A1	% m/m A2	Procedencia	
Furrial	24	Inestable	4	64	35	Cuenca	Oriental, Monagas
Hamaca	9	Estable	13	37	62	Faja Petrolífera del	Orinoco o Cuenca
Cerro Negro	8		11	19	40	Oriental	

La gravedad API (American Petroleum Institute) denota la relación correspondiente de peso específico y fluidez de los crudos respecto al agua. Lo grados API indican si el crudo es: extra-pesado <10, pesado 10-22, mediano 22-32; o liviano >32. Por otro lado, la clasificación de los crudos según su estabilidad se basa en un trabajo reportado por Ocanto y colaboradores (2009) ^[20], donde los crudos inestables estudiados presentan problemas de precipitación de asfaltenos. ^[6]

4.2. Precipitación de asfaltenos

Los asfaltenos se obtuvieron de las muestras de crudos Furrial, Hamaca y Cerro Negro, por adición de n-heptano en una relación de volúmenes de 1:40 crudo:heptano (100 mL crudo + 4 L n-heptano). Se tomaron 100 mL de muestra en un beacker de 400 mL y se trasvasó cualitativamente a una fiola de 6 L, con ayuda de calentamiento a 60 °C. Fue necesario un paso previo de dilución de los crudos Hamaca y Cerro Negro, en relación 1:1 con tolueno, para disminuir la viscosidad y facilitar la manipulación. Se colocó bajo agitación mecánica durante 4 horas, para homogenizar el sistema. Luego se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, para promover la decantación de las partículas, favoreciendo el siguiente paso de filtración por succión, para la separación de los asfaltenos junto a las resinas coprecipitadas. La filtración se realizó en dos etapas, primero se empleó un embudo Buchner con papel tipo Whatman número 1; luego se filtró en milipore®, usando una membrana micropore® de tamaño de poro 0,5 µm.

4.3. Extracción de resinas coprecipitadas

Se realizó una extracción sólido-líquido, empleando un extractor Soxhlet para remover la mayor cantidad de fracción de maltenos del precipitado, con n-heptano a ebullición. El sólido fue envuelto en un papel de filtro, dentro de un dedo de celulosa y colocado en el extractor. Se agregó n-heptano en el matraz de destilación y se ajustó la temperatura hasta obtener un flujo de 2 a 4 gotas por segundo. La extracción se mantuvo hasta observar transparencia del solvente. Finalmente el sólido fue secado al vacío a 40 °C durante 6 horas, para asegurar la remoción completa del solvente. Las figuras 21 y 22 muestran el esquema de obtención de asfaltenos y el montaje para la extracción sólido líquido, respectivamente.

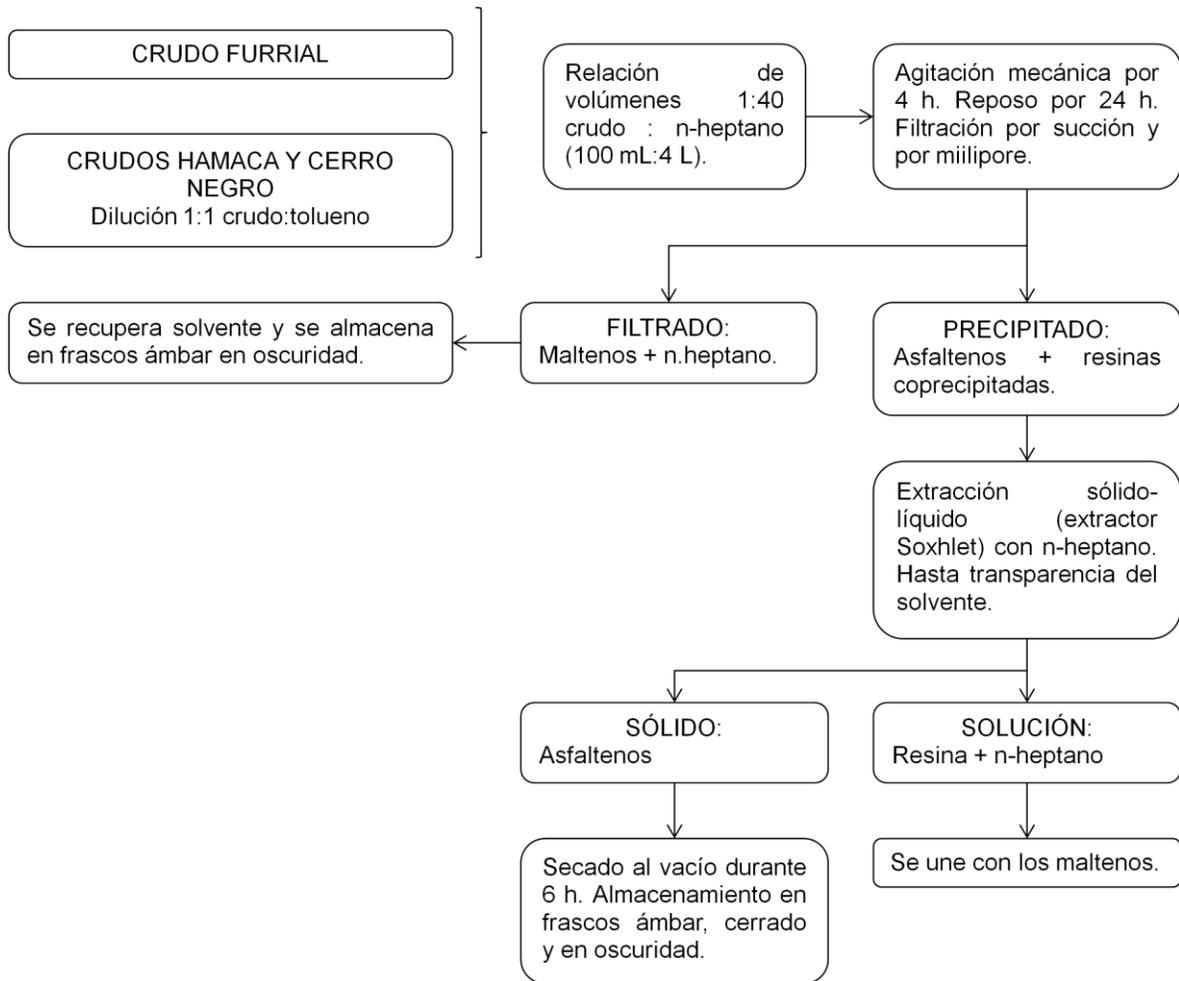


Figura 21. Esquema de separación de los asfaltenos provenientes de los crudos Hamaca, Furrial y Cerro Negro. ^[19]

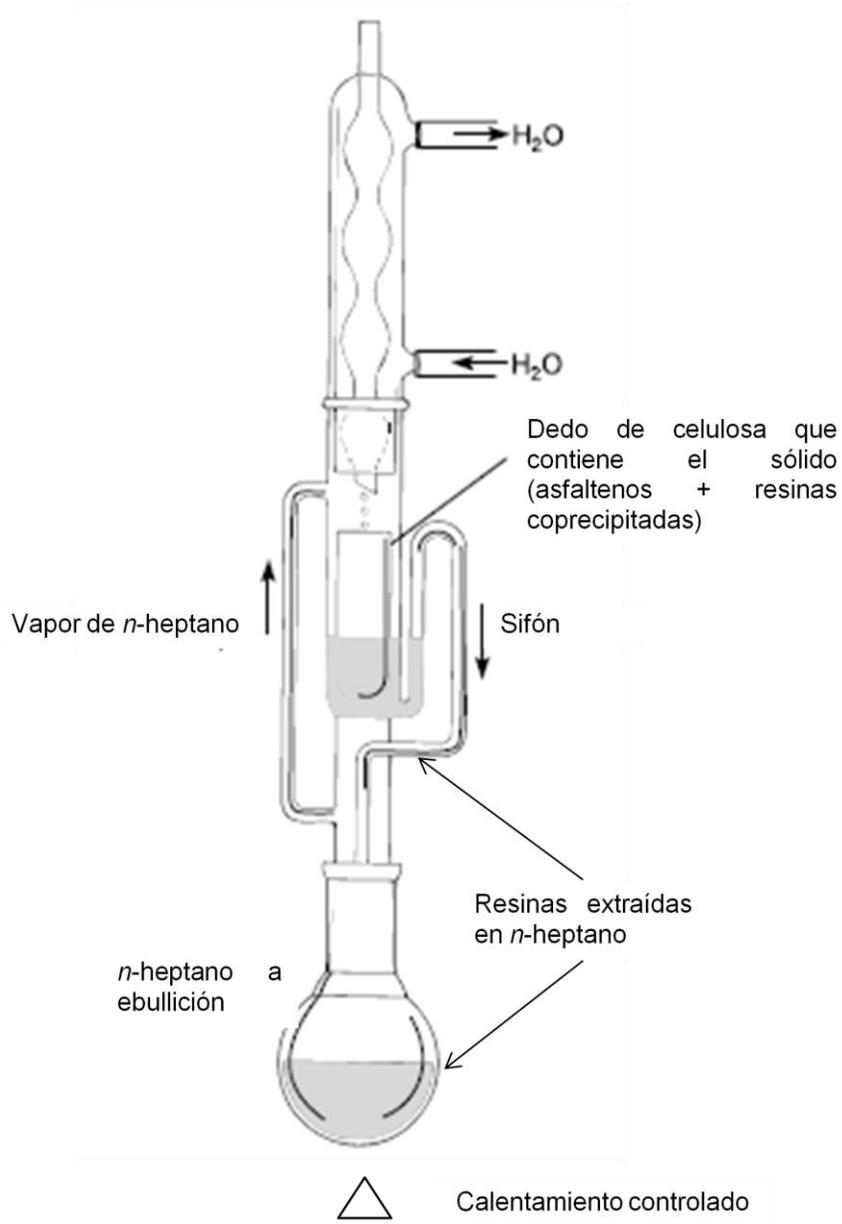


Figura 22. Montaje para la extracción de las resinas coprecipitadas con *n*-heptano. ^[21]

4.4. Isotermas de adsorción de asfaltenos y sub-fracciones

Se prepararon soluciones de los asfaltenos y sub-fracciones (A1 y A2) disponibles, en 1-metilnaftaleno y en una mezcla de tolueno:heptano 3:2, en las siguientes concentraciones: 5000, 2000, 1500, 1000, 800, 500 y 200 mg L⁻¹, seleccionadas a fin de comparar con trabajos previos de adsorción reportados en la literatura [19, 22]. Para esto, se prepararon 50 mL de una solución madre de 5000 mg L⁻¹ de cada muestra, se favoreció la disolución colocando en ultrasonido (máximo 45 min) y se dejó reposar durante 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se realizaron las diluciones correspondientes para las demás concentraciones y se enrasó a 25 mL cada una. Las mismas se dejaron reposar durante 24 horas.

Se cortaron portaobjetos estándar de microscopio, en placas de (2,5 ± 0,1) cm de largo y (0,8 ± 0,1) cm de ancho. Se lavaron con una solución de potasa alcohólica (10 g de KOH en 100 mL de metanol) para remover de la superficie residuos de grasa, polvo o cualquier otra partícula. Luego se lavaron con metanol y un último lavado con acetona. Una vez limpias y secas, se colocaron en viales ámbar, con 7 mL de la solución de asfaltenos de concentración conocida, durante un período de tiempo de 96 horas para asegurar la adsorción completa sobre la superficie.

Una vez transcurrido el tiempo, se retiraron las placas y una a una se sumergió rápidamente en el solvente o mezcla de solvente, fresco; para eliminar el exceso de solución. Las placas se almacenaron en viales limpios ámbar, para las mediciones siguientes. Se realizaron tres réplicas para cada concentración de muestra, para estimar la reproducibilidad del proceso de adsorción sobre la superficie. La figura 23,

muestra el esquema de acondicionamiento de la superficie de adsorción y el experimento de adsorción.

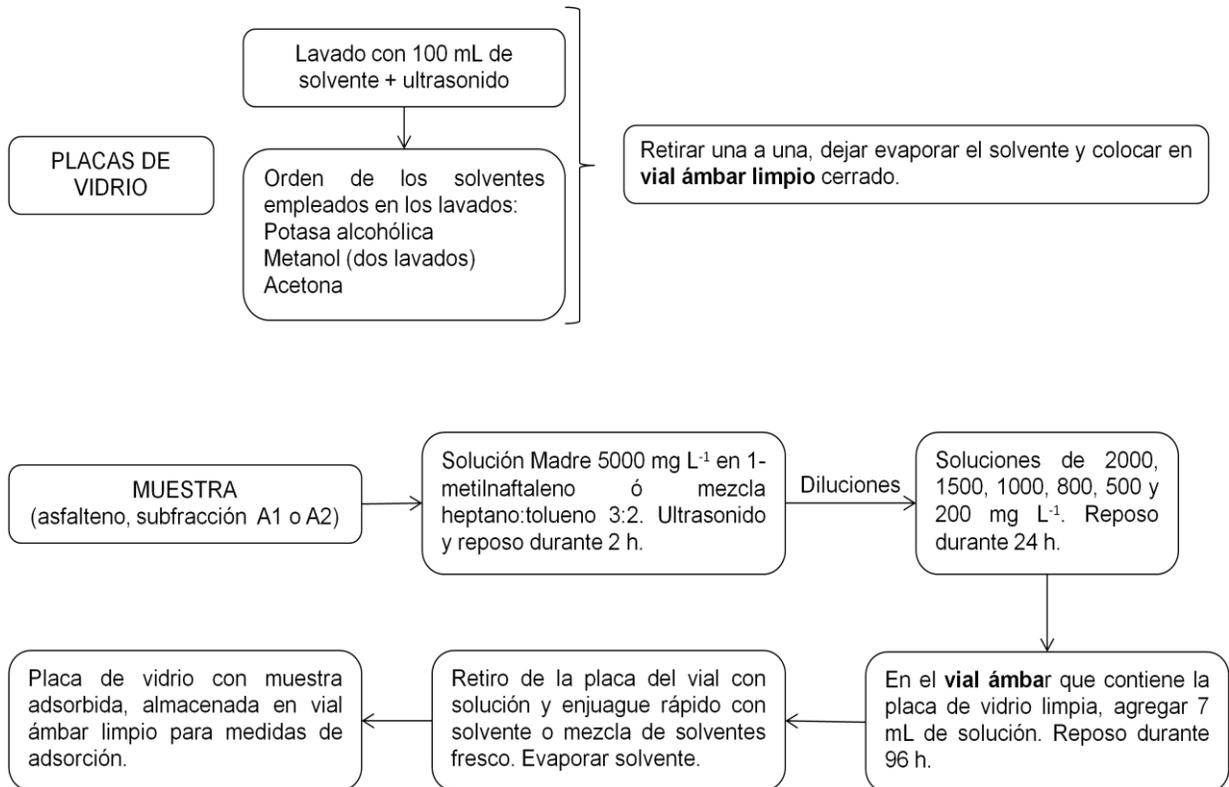


Figura 23. Esquema de preparación de soluciones de asfaltenos y sus sub-fracciones; y placas de vidrio. ^[19]

4.5. Equipo: microscopio interferométrico de luz blanca

La determinación del espesor de capa adsorbida de asfaltenos y sub-fracciones, se realizó con un interferómetro de luz blanca, marca ZYGO, modelo New View 600; el cual utiliza el software ZYGO MetroPro v.8.3.2 para procesar las imágenes. Para esto,

se retiró mecánicamente parte de muestra adsorbida de la placa de vidrio con una aguja y, seguidamente, con el equipo fue medida la altura desde la superficie de muestra adsorbida hasta la superficie del adsorbente. Un resumen de los procedimientos utilizados para la remoción de muestra y para la medida del espesor de capa adsorbida, son mostrados en las figuras 24 y 25 respectivamente.

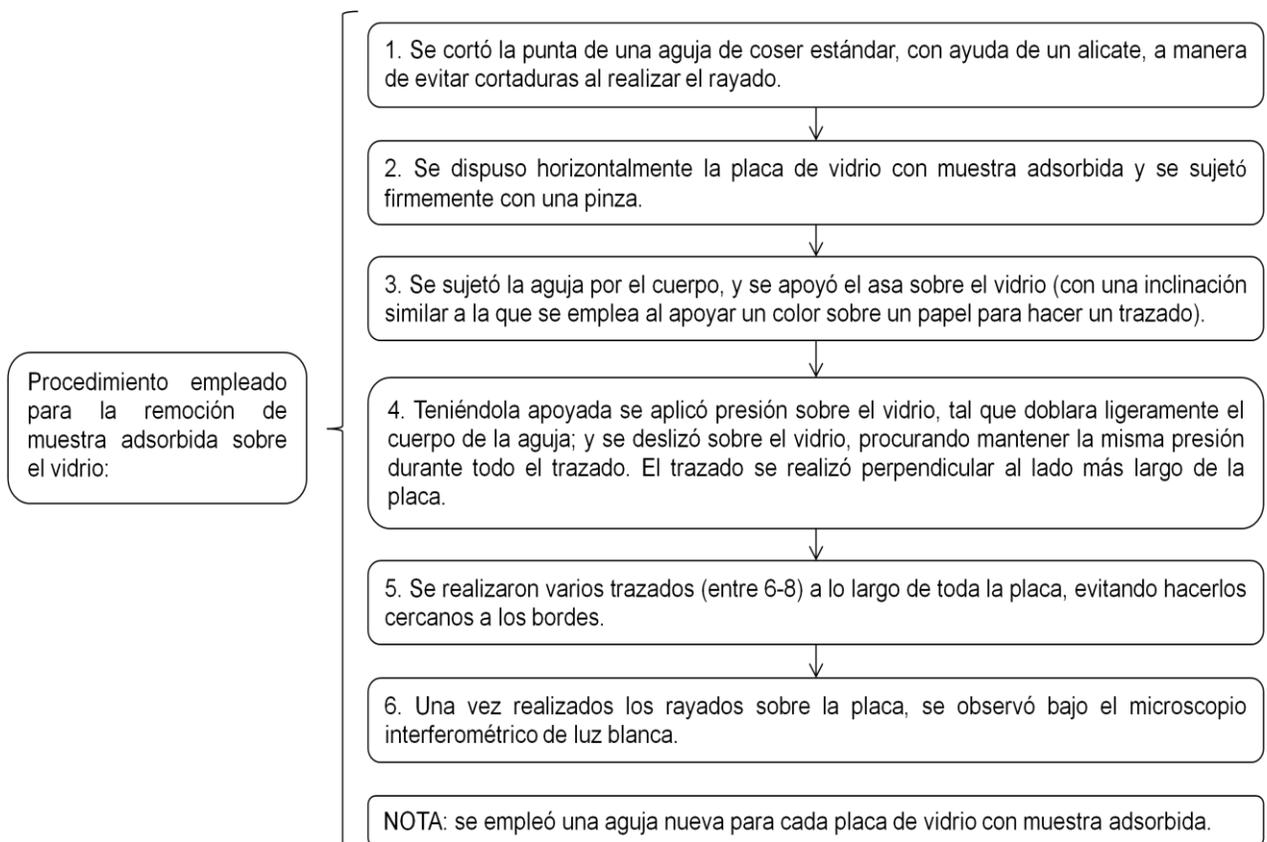


Figura 24. Esquema del procedimiento de rayado de la placa, basado en el empleado por Bernadas. ^[19]

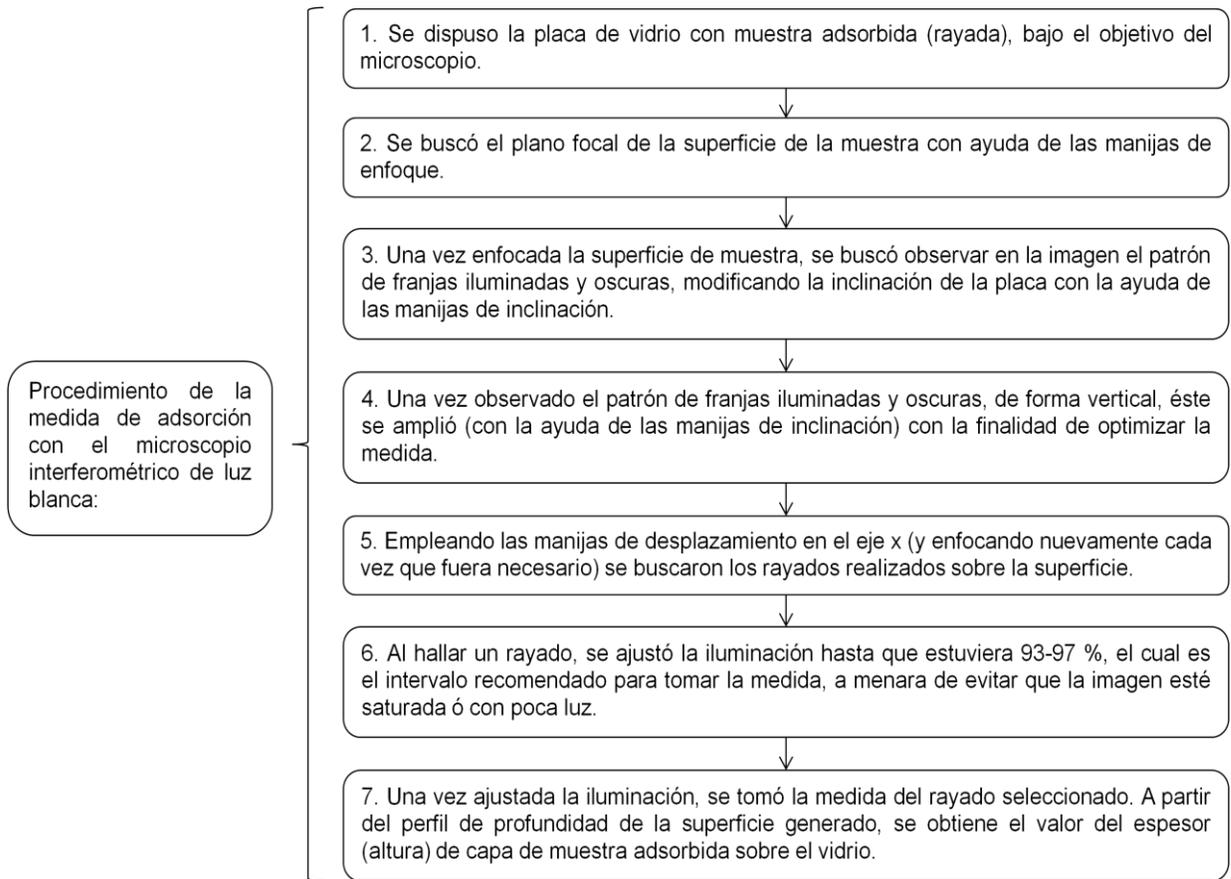


Figura 25. Esquema del procedimiento empleado en la medida de adsorción con el microscopio interferométrico de luz blanca.

Luego de procesadas las imágenes, se seleccionaron 3 zonas por rayado, de cada uno se tomaron 3 valores de espesor de capa, haciendo un total de 9 valores por rayado. En una réplica se realizaron entre 6-8 rayados. Para cada concentración de asfaltenos en solución, se realizaron 3 réplicas (placas) de las medidas de adsorción. Se promediaron los datos de espesor de capa y se graficaron en función de la concentración, obteniendo de esta manera las isotermas de adsorción para las muestras estudiadas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Obtención de muestras de asfaltenos

La primera etapa del estudio de la adsorción de asfaltenos, comprendió la separación de éstos de la matriz de la muestra origen, a partir de los crudos Furrial, Hamaca y Cerro Negro. De acuerdo a su gravedad API, el crudo Furrial se clasifica como liviano (24° API), por lo que su manipulación no requirió un paso previo de dilución con tolueno, como es necesario para los crudos Hamaca y Cerro Negro, cuya gravedad API indican que se trata de crudos extra-pesados (9° y 8° API respectivamente).

Una vez puesto en contacto la muestra de crudo con un exceso del precipitante, el *n*-heptano, esta mezcla es homogenizada, agitando durante 4-6 horas. De esta forma, se promueve que la muestra sea dispersada en el volumen del solvente, permitiendo que éste solvate aquellas especies que son solubles (saturados, aromáticos, resinas) y haciendo precipitar aquellas insolubles (asfaltenos). Seguidamente, la metodología experimental recomienda el reposo de la solución durante 24 h y 48-72 h para asfaltenos provenientes de crudo Furrial (debido a que el tamaño de partículas es pequeño). Durante estos intervalos de tiempo, el precipitado sedimenta y, debido que se maneja un volumen de 4 litros de solución, se favorece la siguiente etapa de filtración del sólido, al procurar que lo que tomará más tiempo de filtración esté al fondo de la fiola.

Con el propósito de obtener la fracción de asfaltenos lo más libre posible de resinas, se lleva a cabo la extracción sólido-líquido en un extractor Soxhlet con *n*-heptano a ebullición. Al inicio de la extracción el *n*-heptano, pasó de ser incoloro, a color

marrón una vez que estuvo en contacto con el sólido en el extractor Soxhlet. A medida que la extracción avanzaba, el solvente se iba aclarando, hasta alcanzar un color amarillo pálido, a los ocho días de extracción (192 h), donde el color del solvente no continuó variando. El proceso de vaporización, condensación, extracción y sifón, repetido varias veces ^[21], favorece la separación de la fracción de maltenos (saturados, aromáticos y resinas) que coprecipita con el sólido, para quienes se ha reportado una mejor solubilidad en *n*-heptano.

5.2. Experimentos de adsorción de asfaltenos y subfracciones sobre vidrio en 1-metilnaftaleno y mezcla tolueno:heptano 3:2

Los experimentos de adsorción se realizaron en dos sistemas de solventes. Previa a la preparación de las soluciones, se ensayó la solubilidad de las muestras a emplear en 1-metilnaftaleno y en mezclas tolueno:heptano. En la tabla 2, se muestran las observaciones de estos ensayos. Para el caso de la mezcla tolueno:heptano, se decidió entre dos relaciones, 3:1 y 3:2. Se evidenció que el 1-metilnaftaleno, solubilizó las muestras que en principio presentaban solubilidad parcial, luego de ser colocadas en ultrasonido durante 15 min. Al observar que las subfracciones de asfaltenos, presentaban similar comportamiento de solubilidad que sus asfaltenos, los siguientes ensayos de solubilidad en la mezcla se realizaron únicamente con la fracciones de asfaltenos. A pesar de requerir mayor tiempo para solubilizar a los asfaltenos (tabla 2), la mezcla tolueno:heptano 3:2 (60 % tolueno y 40 % heptano), fue la seleccionada para llevar a cabo los experimentos de adsorción, debido a que se tiene como referencia el uso de ésta en otros estudios de adsorción ^[2, 3], y se buscaba observar el efecto de la mezcla que tuviera mayor porcentaje de heptano.

Muestra de asfalteno	1-metilnaftaleno	Mezcla heptano:tolueno 3:2	Mezcla heptano:tolueno 3:1
Furrial	Se solubilizó en su totalidad luego de 15 min en ultrasonido. Subfracción A1, mismo comportamiento.	Se logró disolver en su totalidad luego de ultrasonido y reposo durante 24 h.	En principio poco soluble. Luego de 15 min en ultrasonido y reposo durante 24, se solubilizó.
Hamaca	Se solubilizó. Subfracción A1 y A2, solubles (15 min ultrasonido).	Se disolvió luego de 45 min en ultrasonido.	Se disolvió luego de 30 min en ultrasonido.
Cerro Negro	Asfaltenos y subfracción A1, solubles (15 min ultrasonido).	Se disolvió con ayuda de 45 min en ultrasonido.	Se disolvió luego de 15 min en ultrasonido.

Los experimentos de adsorción sobre vidrio, se llevaron a cabo colocando en contacto 7 mL de la solución del asfalteno (o subfracciones) en 1-metilnaftaleno ó en mezcla tolueno:heptano 3:2, con la placa de vidrio limpia. Se ha reportado que el proceso de adsorción es de carácter cinético ^[2, 4], por lo que se empleó el tiempo de contacto de 96 horas, reportado por Bernadas ^[19], como el tiempo suficiente para que el sistema alcance el equilibrio, es decir, no hay cambios en la adsorción para tiempos mayores a este valor. Una vez transcurrido el tiempo de contacto entre la solución y el adsorbente, el siguiente paso fue sumergir la placa rápidamente en el solvente empleado para las soluciones de contacto y así retirar el exceso de solución, procurando de esta manera, que sólo quedara la capa de asfalteno adsorbida. En este punto, la volatilidad del solvente fue un aspecto a considerar. En el caso de la mezcla tolueno:heptano 3:2, los puntos de ebullición de los dos componentes (110 °C y 98 °C respectivamente), permitieron que el tiempo de evaporación del solvente de la placa fuese más corto en comparación al 1-metilnaftaleno (256 °C), quien requirió alrededor de 3 horas para la evaporación completa del solvente.

5.3. Medidas del espesor de capa adsorbido empleando el microscopio interferométrico de luz blanca

Previo a la medida del espesor de capa adsorbido sobre la placa, se realizó el rayado de la superficie adsorbida. Al retirar parte de la muestra se estaba exponiendo la superficie de referencia (el vidrio) de manera de poder medir la cantidad adsorbida sobre el adsorbente. El procedimiento seguido para el rayado de las placas de vidrio se resumió en la sección 4.5 de la parte experimental. Se destaca que se evitó hacer rayados cercanos a los bordes de la placa, debido a que son áreas poco representativas de la superficie adsorbida, dado que por allí se manipula con la pinza o se observa la evaporación del solvente que escurre hacia el borde inferior de ésta.

Con la finalidad de evitar contaminar una placa con muestra adsorbida al realizar el rayado y por tanto obtener medidas de adsorción erróneas, fue recomendado el empleo de una aguja nueva por cada placa. Dado que por placa se realizaban entre 6-8 rayados con la misma aguja, parte de muestra quedaba en el asa de la misma. Esto fue evidenciado al emplearla en el rayado de otra placa, donde se observaba muestra en su trayectoria. El mismo efecto se observó al emplear las agujas usadas, luego de ser lavadas con un solvente polar como cloroformo.

Una vez realizado el rayado, se tomó la medida del espesor de capa adsorbido con el microscopio interferométrico de luz blanca, empleando el procedimiento resumido en la figura 22, de la parte experimental. Cuatro de las gráficas generadas por el software del equipo fueron: una representación en tres dimensiones de la superficie de muestra (interferograma, que muestra la topografía), un mapa de intensidad (muestra la imagen de la placa que se observa bajo el microscopio), profundidad del rayado

(muestra las diferencias de alturas) y un perfil de la superficie, que se deriva de una sección que se seleccione en la imagen de profundidad. De las dos últimas se obtuvo la altura o espesor de capa adsorbido (figura 26).

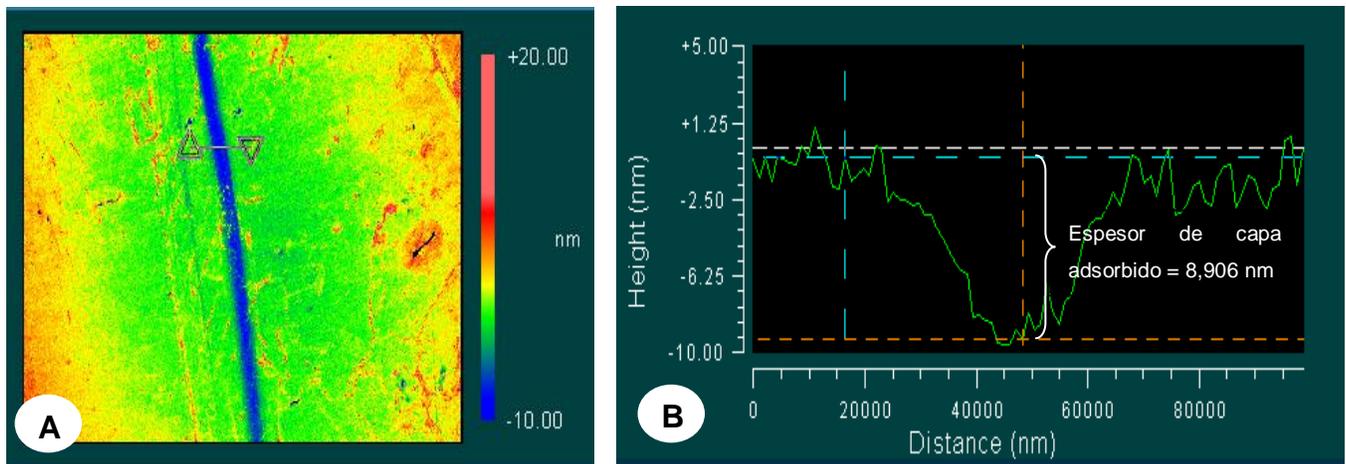


Figura 26. Profundidad del rayado (a) y perfil de la superficie de la línea indicada en la gráfica de profundidad (b). Muestra: asfaltenos Cerro Negro a 4000 mg L^{-1} en 1-metilnaftaleno.

La figura 26.a muestra el perfil de profundidad del rayado en una escala de colores, hacia el rojo indica los puntos más altos y hacia el azul los más bajos. Se observa un trazado en azul, que representa la superficie expuesta del vidrio luego del rayado. El área en verde representa la superficie adsorbida de muestra (asfaltenos Cerro Negro en la imagen), que muestra zonas en rojo, indicando que hay mayor cantidad de muestra adsorbida. Sin embargo el rayado se encuentra ubicado en una zona de muestra homogéneamente repartida. La línea negra sobre el rayado, puede ser ubicada a lo largo del mismo y genera un perfil de superficie en dos dimensiones (figura 26.b), que grafica la profundidad en el eje z en función de la longitud de la línea. A partir de la gráfica, se obtiene el valor de la altura de capa adsorbida, por debajo de cero

debido a que el equipo fija la superficie adsorbida como la referencia. La línea fue ubicada en tres zonas del rayado (escogidas al azar) y se tomaron tres valores de espesor para cada una. Se obtuvieron por tanto, nueve valores de espesor por cada rayado. Se presentaron ocasiones (con muy poca frecuencia) en las que se obtenían valores de espesor adsorbido notablemente por encima (de 40 nm en adelante) de aquellos obtenidos en las medidas de adsorción de esta investigación (16 nm máximo valor de espesor encontrado). Bernadas, en su Trabajo Especial de Grado, probó rayar placas de vidrio limpias, y observó que no se logra retirar parte del vidrio. Por lo tanto, esto puede ser atribuido a errores durante la captura de la imagen con el equipo y no a que se raya la superficie del vidrio.

Otra observación importante, fue la distribución de los valores de espesor de capa obtenidos, sobre una misma placa. Si bien los bordes de estas, fueron despreciados, el resto de la superficie de la placa se podía dividir en tres zonas: superior, central e inferior. Fue conveniente en este punto, indicar la zona aproximada de la placa, donde se estaba tomando la medida. Se graficó el espesor de capa en función de la distancia en la placa. Considerando el largo alrededor de 24 mm, despreciando 6 mm de los bordes (3 mm superior y 3 mm inferior), restan 18 mm, donde se estimó una distancia de 6 mm para cada zona (tabla 3). La distribución de los valores de espesor obtenidos en solución de 1-metilnaftaleno, se presenta en la figura 27, se grafica los espesores de capa obtenidas en tres zonas de la placa que se delimitan con las barras de error horizontales: la zona superior, comprendida entre 0-6 mm; la central, entre 6-12 mm y la inferior, entre 12-18 mm.

Tabla 3. Distribución de los espesores de capa en la placa.			
Zona de la placa		Espesor de capa adsorbido (nm)	
		1-metilnaftaleno	Tolueno:hexano 3:2
Superior	0-6 mm	6,0 ± 1,2	12,3 ± 1,0
Central	6-12 mm	9,3 ± 0,6	12,5 ± 0,3
Inferior	12-18 mm	8,7 ± 2,1	11,0 ± 1,6

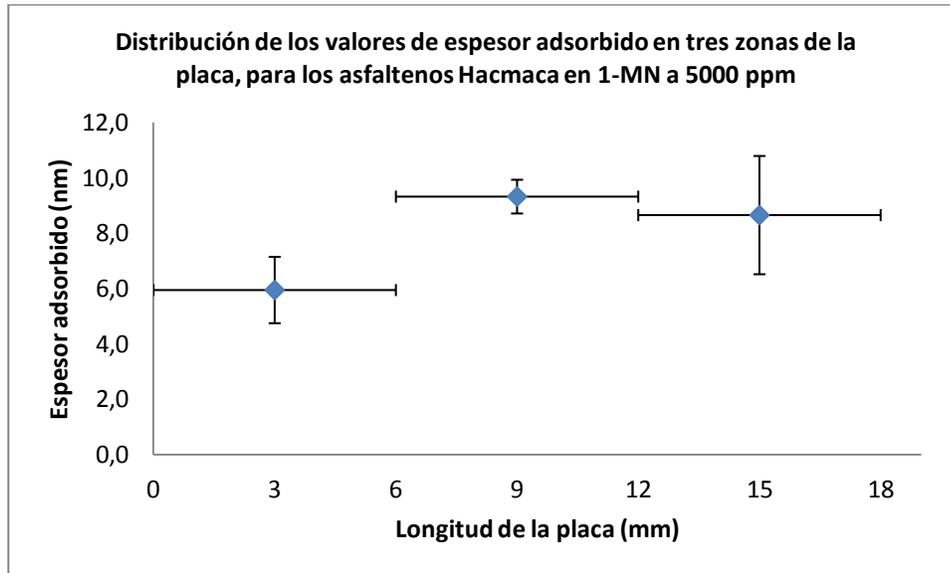


Figura 27. Distribución de los valores de espesor adsorbido en tres zonas de la placa, en 1-metilnaftaleno para los asfaltenos Hamaca a 5000 mg L⁻¹.

La distribución de los espesores de capa en una placa para uno de los asfaltenos (Hamaca) en 1-metilnaftaleno, pone en manifiesto que las tres zonas generan valores de espesor diferentes. Lo que destaca a la zona central de la placa del resto, es que en ella se encontraron valores de espesor con menor dispersión. El hecho que el espesor en la zona superior esté notablemente por debajo al de la zona central, puede atribuirse a que los agregados de asfaltenos formados, sedimenten por gravedad, lo que se traduce en un incremento en la cantidad de asfaltenos encontrados del centro hacia abajo de la placa. En contraste, la distribución de los espesores de capa adsorbido para los asfaltenos en mezcla tolueno:heptano 3:2, presentó menor diferencia entre las zonas de la placa (figura 28). Igualmente se destaca menor dispersión de los valores de espesor en la zona central de la placa. Una vez que se fijó la zona central de la placa como el área representativa de muestra adsorbida a considerar, se obtuvieron valores de espesor con el microscopio interferométrico de luz blanca con una precisión \leq al 10 %.

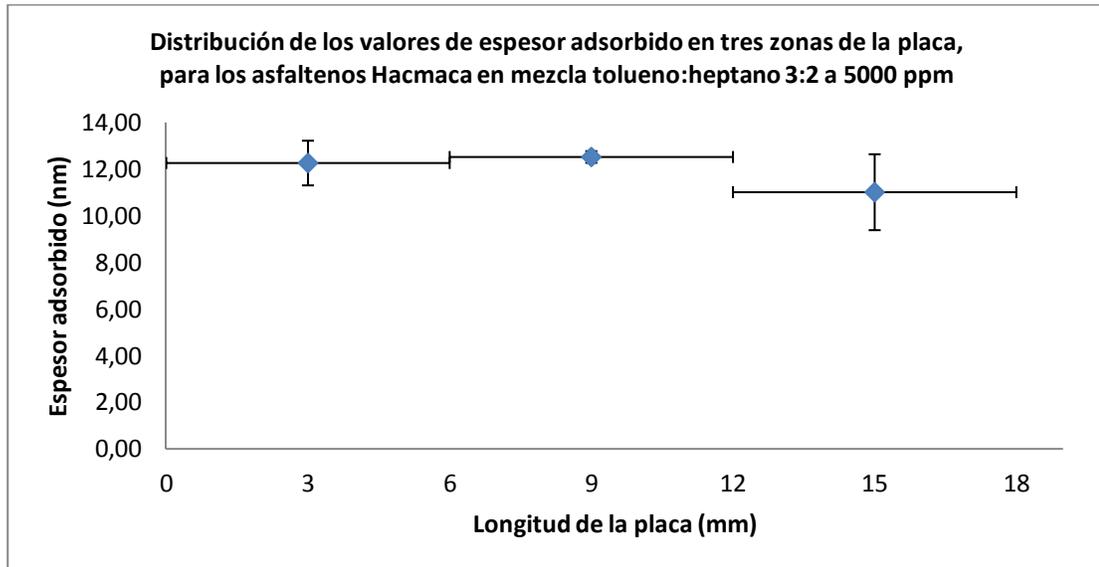


Figura 28. Distribución de los valores de espesor adsorbido en tres zonas de la placa, en solución de mezcla tolueno:heptano 3:2 para los asfaltenos Hamaca a 5000 mg L^{-1} .

5.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción fueron elaboradas a partir de las medidas de espesor de capa adsorbido en función de la concentración de asfaltenos en solución. Las medidas de espesor resultaron del promedio de tres réplicas para cada concentración. Una réplica (una placa), contenía entre 6-8 rayados, sin embargo debido a la distribución de los espesores de capa a largo de la placa, discutida anteriormente, sólo se consideraron los rayados ubicados en la zona central de la placa, lo que redujo la cantidad de rayados a 3 ó 4. En un rayado se tomaban 9 valores, repartidos en grupos de tres a lo largo de su trayectoria. Debido a esto cada valor representa el promedio de 27 medidas realizadas por cada réplica.

A continuación se mostrarán las isotermas de adsorción obtenidas para dos solventes utilizados en este trabajo y con características de polaridad diferentes. Por un lado se encuentra 1-metilnaftaleno, el cual es reportado por Larichev y colaboradores [23], como uno de los solventes no polares que promueve la desagregación de asfaltenos. En contraste, uno de los componentes de la mezcla (tolueno:heptano 3:2), el heptano, fue clasificado por los mismos autores, entre aquellos que incrementan la agregación de los asfaltenos. Asimismo se compararan los comportamientos de adsorción en cloroformo, de las muestras de asfaltenos Hamaca y Furrial, obtenidos por Bernadas [19].

5.4.1. Isotermas de adsorción de asfaltenos Furrial, Hamaca y Cerro Negro en 1-metilnaftaleno

La figura 29, muestra la isoterma de adsorción de los asfaltenos provenientes del crudo Furrial, en solución de 1-metilnaftaleno. Se observa para concentraciones de asfaltenos en solución comprendidas entre 200-500 mg L⁻¹, un valor de espesor de capa alrededor de 3,5 nm. Seguidamente, ocurre un incremento en el espesor de capa con la concentración, hasta alcanzar un valor alrededor de 9 nm a 2000 mg L⁻¹ de asfaltenos en solución, el cual se mantiene hasta la máxima concentración estudiada, que fue 5000 mg L⁻¹. Se observan claramente dos etapas de saturación de la superficie, indicando que en el intervalo de concentraciones estudiadas en este solvente, los asfaltenos forman agregados de tamaño constante. La isoterma de adsorción de los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro mostrada en la figura 30, inicia con un valor de espesor de capa de 3,6 nm que incrementa progresivamente hasta alcanzar 4,4 nm a 800 mg L⁻¹. Luego ocurre un aumento pronunciado en el espesor de capa para concentraciones de asfaltenos en solución entre 1000 y 5000 mg L⁻¹, encontrado valores alrededor de (9,0 ± 0,3) nm. Nuevamente se encuentran dos etapas de

adsorción, una de ellas a baja concentración y otra a partir de 1000 mg L⁻¹, indicando que existe una dependencia de la adsorción con las características del solvente. La isoterma de adsorción de los asfaltenos provenientes del crudo Hamaca en 1-metilnaftaleno, presentada en la figura 31, exhibe un comportamiento similar a los asfaltenos descritos anteriormente. Una etapa inicial de adsorción con un espesor de capa de alrededor de 5 nm para concentraciones comprendidas entre 200 y 800 mg L⁻¹, a partir del cual se observa un aumento pronunciado en la adsorción, para alcanzar espesores de capa adsorbida entre 8,5 y 9 nm para concentraciones de asfaltenos en solución de 1000 y 5000 mg L⁻¹.

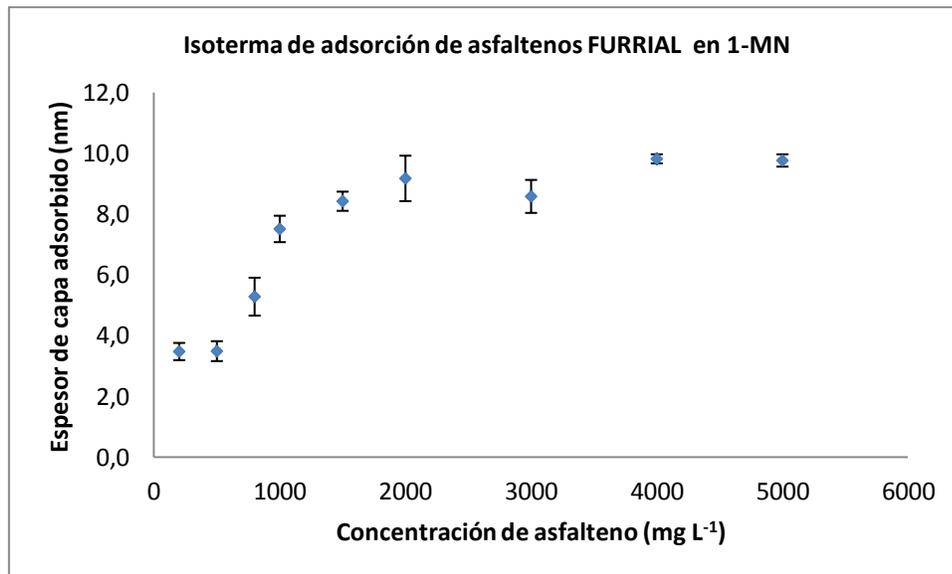


Figura 29. Isoterma de adsorción de asfaltenos Furrial sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

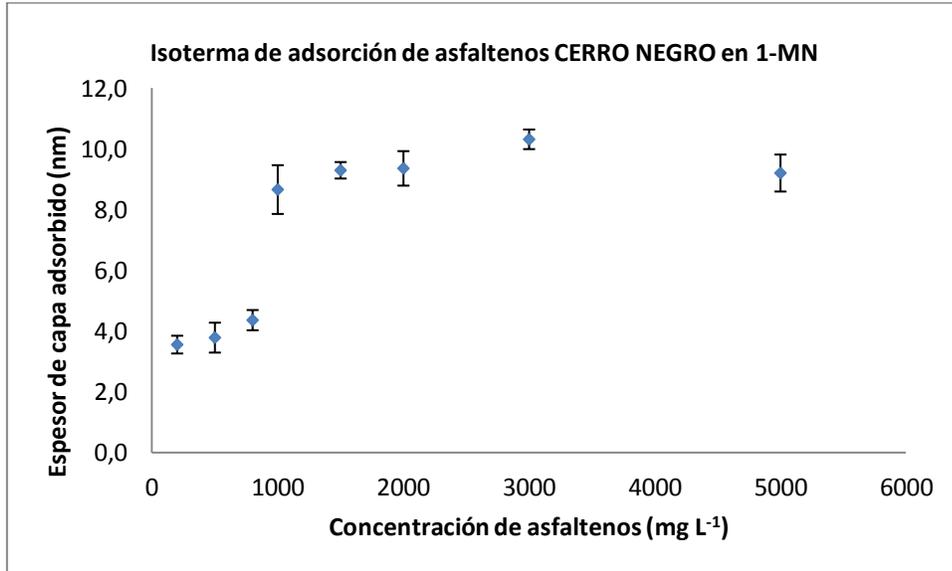


Figura 30. Isoterma de adsorción de asfaltenos Cerro Negro sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

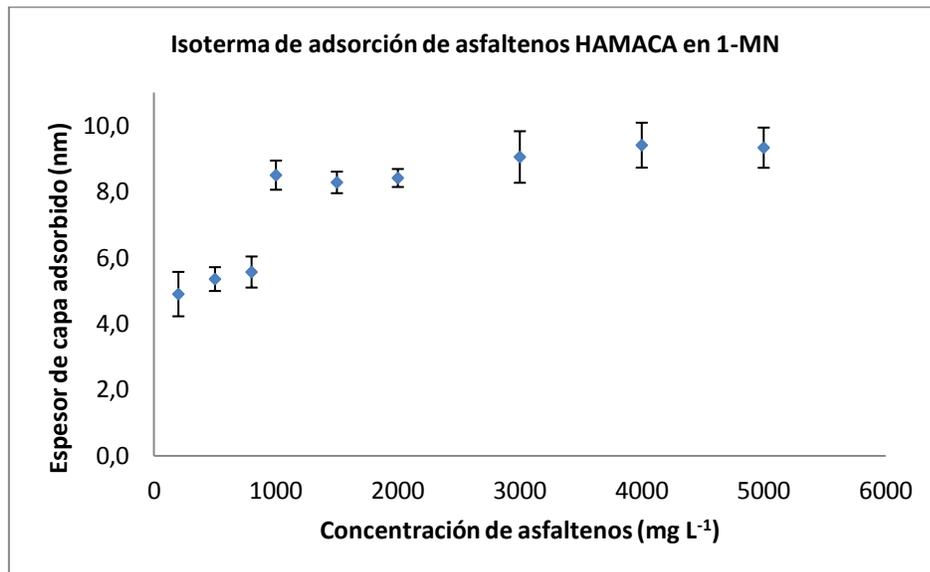


Figura 31. Isoterma de adsorción de asfaltenos Hamaca sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

A fin de comparar la forma y espesor de capa de adsorbido sobre vidrio de las tres muestras estudiadas en solución de 1-metilnaftaleno, en la figura 32 se muestran en conjunto. Se observa claramente que la forma de las isotermas indica que, para las tres muestras, la adsorción ocurre en bicapas, una inicial para espesores de capa adsorbido entre 4 y 5 nm y una siguiente capa de espesor alrededor de 9 nm. Este comportamiento indica que, a pesar de ser muestras procedentes de crudos con diferencias en estabilidad, composición SARA y gravedad API, no mostraron diferencias significativas en su comportamiento de adsorción a partir de soluciones de 1-metilnafatleno.

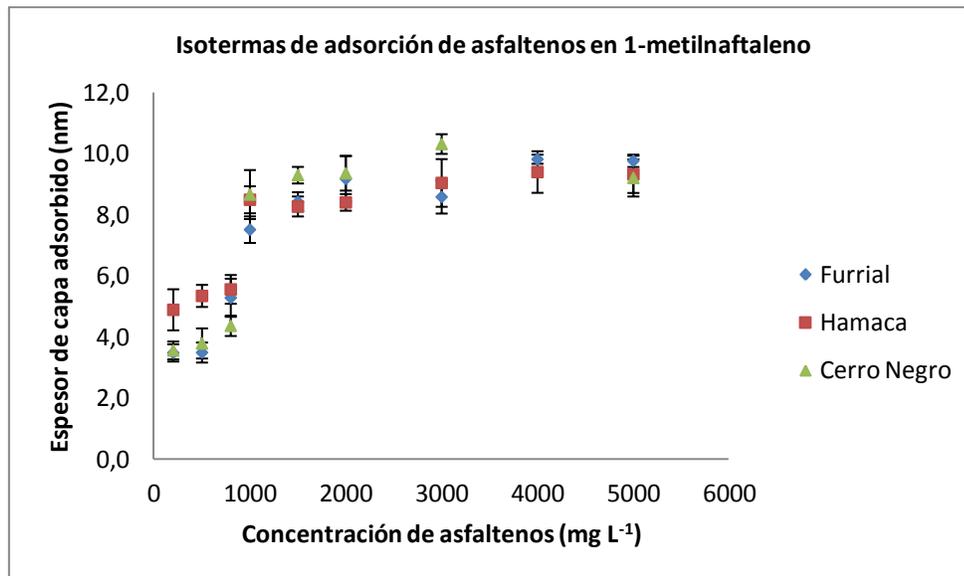


Figura 32. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

Hasta ahora, se puede destacar que existe una dependencia del tipo de adsorción de asfaltenos con el solvente empleado. Al comparar las isotermas de adsorción obtenidas con las reportadas por Bernadas, empleando CHCl_3 como solvente (dos de ellas mostradas en figuras 16 y 17), el espesor de capa encontrado con 1-

metilnaftaleno fue significativamente menor. Por ejemplo, para los asfaltenos Furrial en solución de 1000 mg L^{-1} en cloroformo, el espesor de capa fue 15 nm, mientras que en 1-metilnaftaleno fue 5,3 nm. Además, la forma de la isoterma de adsorción reportada para CHCl_3 , presenta más de dos capas. Esta dependencia de la adsorción con las características del solvente, ponen en manifiesto las diferencias en la agregación de los asfaltenos en solución. La mayor capacidad de solvatación del 1-metilnaftaleno^[7] modifica el tipo de agregación de los asfaltenos en solución y por tanto la especie que se adsorbe sobre la placa de vidrio. Para soluciones de concentración comprendida entre 200 hasta 800 mg L^{-1} , la especie predominante del agregado en solución es el nanoagregado, ya que coincide con el tamaño de éstos reportados por Mullins y colaboradores en diversos trabajos^[9, 13]. Para concentraciones mayores hasta 5000 mg L^{-1} , la especie agregada en solución puede corresponderse con un tamaño similar al espesor de capa, es decir 9 nm.

5.4.2. Isotermas de adsorción de subfracciones A1 de asfaltenos Furrial, Hamaca y Cerro Negro en 1-metilnaftaleno

Los resultados de la adsorción obtenidas para la subfracción A1 de asfaltenos Furrial en 1-metilnaftaleno, se muestra en la figura 33. Se notan claramente dos etapas de adsorción. Una inicial comprendida entre 200 y 800 mg L^{-1} , en el cual el espesor de capa muestra una dependencia con la concentración y una primera saturación aparente para un espesor de capa de 5,5 nm. Posteriormente, se observa un incremento de forma progresiva con la concentración hasta 2000 mg L^{-1} , alcanzando un nuevo valor de espesor de capa adsorbida alrededor de 9,6 nm. La isoterma de adsorción de la subfracción A1 de asfaltenos Cerro Negro en 1-metilnaftaleno se presenta en la figura 34. Muestra una dependencia del espesor de capa con la concentración hasta alcanzar una saturación alrededor de 9,6 nm entre 2000 y 5000 mg L^{-1} . La diferencia en el

espesor de capa obtenido abajas concentraciones para la subfracción A1 de Cerro Negro, superior a la obtenida para los asfaltenos, se puede corresponder con una investigación reportada por Acevedo y col. (2010)^[27], que propone que la subfracción A1 sin el efecto estabilizador de la subfracción A2, promueve la formación de agregados y su adsorción sobre una superficie. La isoterma de adsorción de la subfracción A1 de asfaltenos Hamaca en 1-metilnaftaleno se muestra en la figura 35. Si bien presenta dos etapas de adsorción, alcanza su primera saturación a una concentración de asfaltenos en solución superior a la obtenida para sus homólogos. Muestra un incremento del espesor proporcional con la concentración hasta alcanzar su primera saturación a 1000 mg L^{-1} alrededor de $7,2 \text{ nm}$. Seguidamente alcanza una segunda etapa de adsorción a un espesor de $9,2 \text{ nm}$ a partir de 2000 mg L^{-1} .

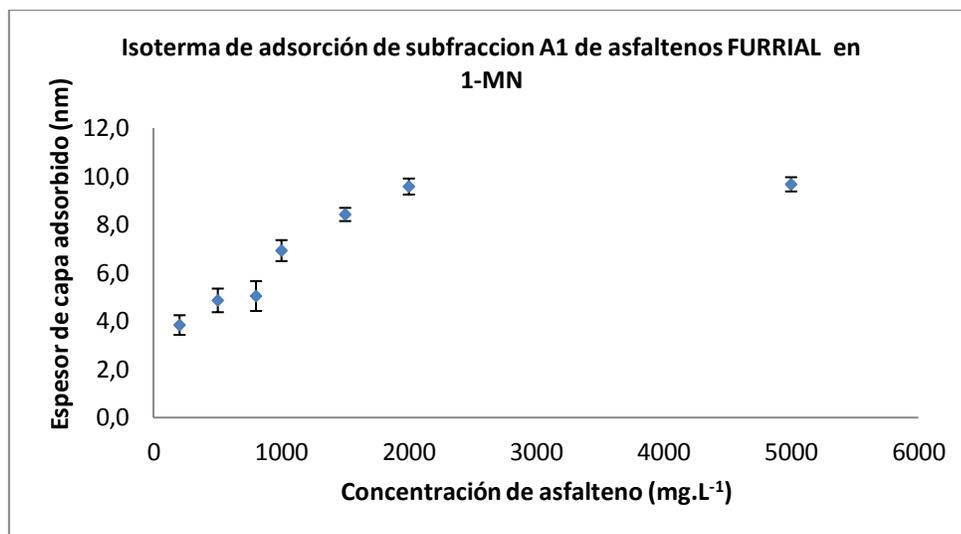


Figura 33. Isoterma de adsorción de subfracción A1 de asfaltenos Furrial sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

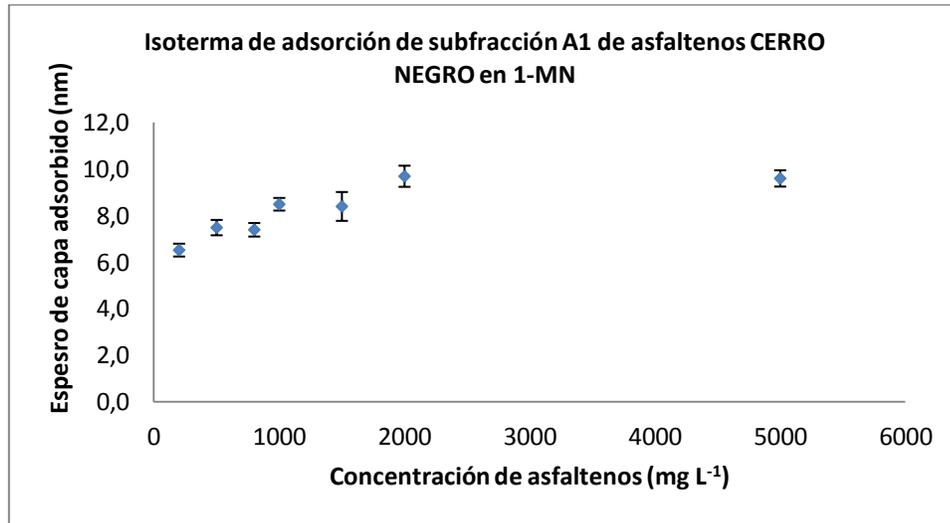


Figura 34. Isoterma de adsorción de subfracción A1 de asfaltos Cerro Negro sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

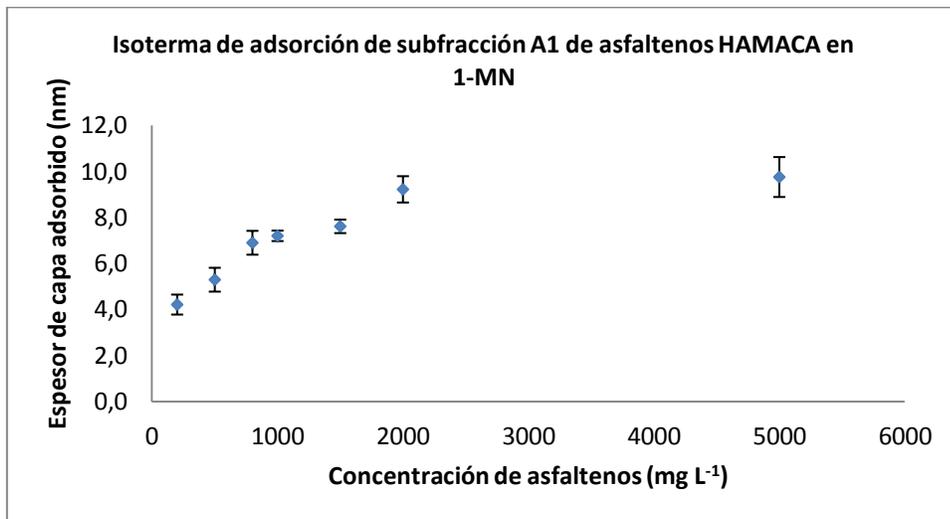


Figura 35. Isoterma de adsorción de subfracción A1 de asfaltos Hamaca sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

En la figura 36 se comparan los comportamientos de adsorción de las subfracciones A1 de los asfaltenos estudiados. Nuevamente se observa que las tres muestras alcanzan dos estados de saturación, indicando una adsorción en bicapas en 1-metilnaftaleno. Se diferencian en la concentración de asfaltenos en solución a la que alcanzan su primer estado de saturación. Asimismo, el comportamiento de adsorción encontrado para las subfracciones A1 es comparable a la fracción de asfaltenos de las que provienen, encontrándose nanoagregados en una primera etapa de adsorción, con tamaños alrededor de $(4,0 \pm 0,2)$ nm.

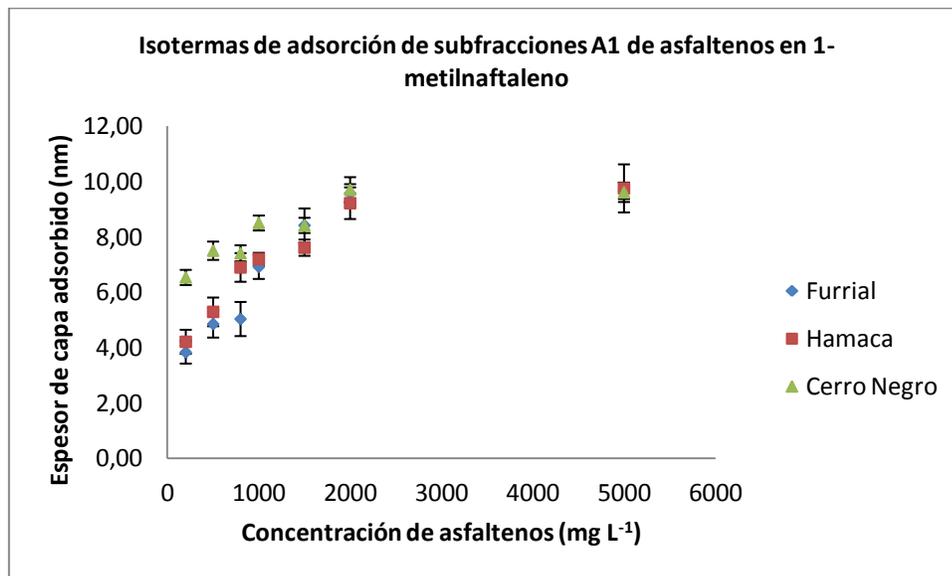


Figura 36. Isotermas de adsorción de subfracciones A1 de asfaltenos sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

5.4.3. Isotermas de adsorción de subfracciones A2 de asfaltenos Furrial y Hamaca en 1-metilnaftaleno

La isoterma de adsorción de la subfracción A2 de los asfaltenos Furrial en 1-metilnaftaleno se muestra en la figura 37. Ocurren dos etapas de adsorción, alcanzándose la primera a 4,2 nm en el intervalo de concentraciones comprendido entre 200 y 800 mg L⁻¹. Y la segunda etapa a partir de 2000 mg L⁻¹ alrededor de 9,5 nm. Asimismo, la isoterma de adsorción para la subfracción A2 de los asfaltenos Hamaca en 1-metilnaftaleno presentada en la figura 38, muestra dos etapas de saturación de la superficie, ligeramente superiores a las encontradas para la subfracción A2 Furrial. Se observa una primera saturación a (4,6 ± 0,1) nm en el intervalo de concentraciones comprendidas entre 200 y 500 mg L⁻¹; y una segunda saturación a partir de 1500 mg L⁻¹ a 8,2 nm. El valor de espesor aumenta a 10,3 nm a la mayor concentración estudiada, 5000 mg L⁻¹, indicando que la adsorción puede ocurrir sobre la bicapa formada.

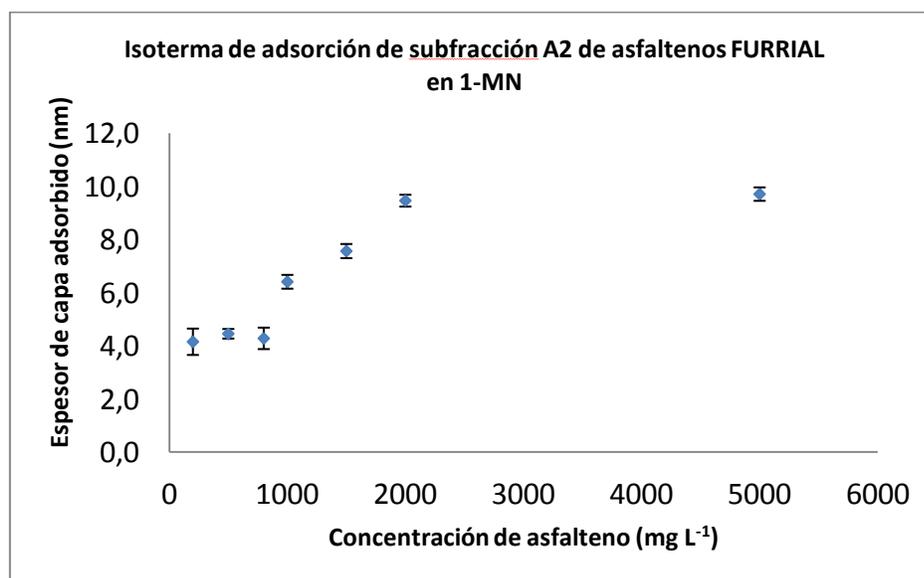


Figura 37. Isoterma de adsorción de subfracción A2 de asfaltenos Furrial sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

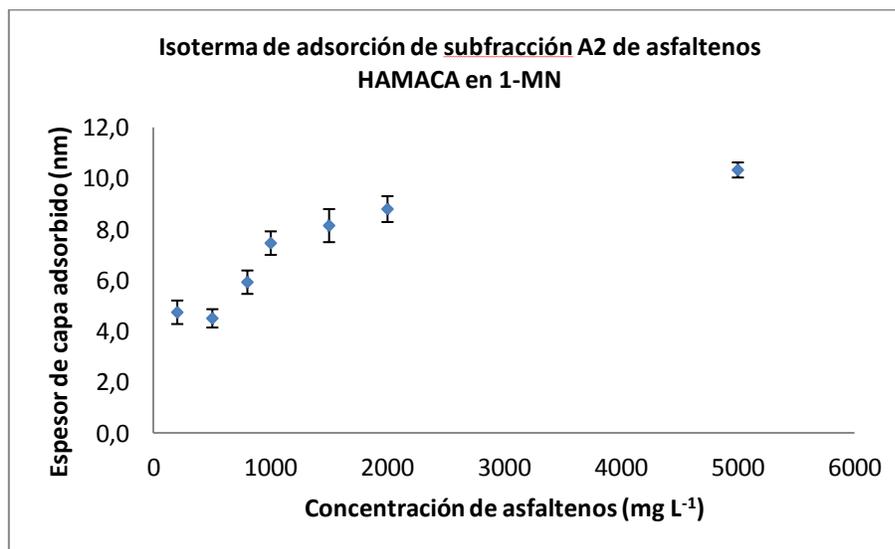


Figura 38. Isotherma de adsorción de subfracción A2 de asfaltenos Hamaca sobre vidrio en solución de 1-metilnaftaleno.

La figura 39 compara gráficamente las isotermas de adsorción obtenidas para las subfracciones A2 estudiadas. Se evidencia que no existe diferencia significativa en los valores de espesor de capa encontrados y en la forma de la adsorción en dos etapas, en 1-metilnaftaleno. Se reafirma que la adsorción se ve influenciada por el solvente, en tanto define la formación de agregados con un tamaño alrededor de 4,5 nm, que son adsorbidos en una primera etapa, y a concentraciones superiores genera espesores de capa alrededor de 8,8 y 9,5 nm, que se pueden relacionar con el tamaño de los agregados presentes en solución. Los espesores de capa encontrados por Bernadas para las mismas muestras en cloroformo, se encontraron ligeramente por encima de los obtenidos en 1-metilnaftaleno (5-11 nm para Hamaca y 5-10 nm para Furrial). En contraste, la forma de la isoterma reportada por Bernadas para soluciones de CHCl_3 , se corresponde a una tipo Langmuir.

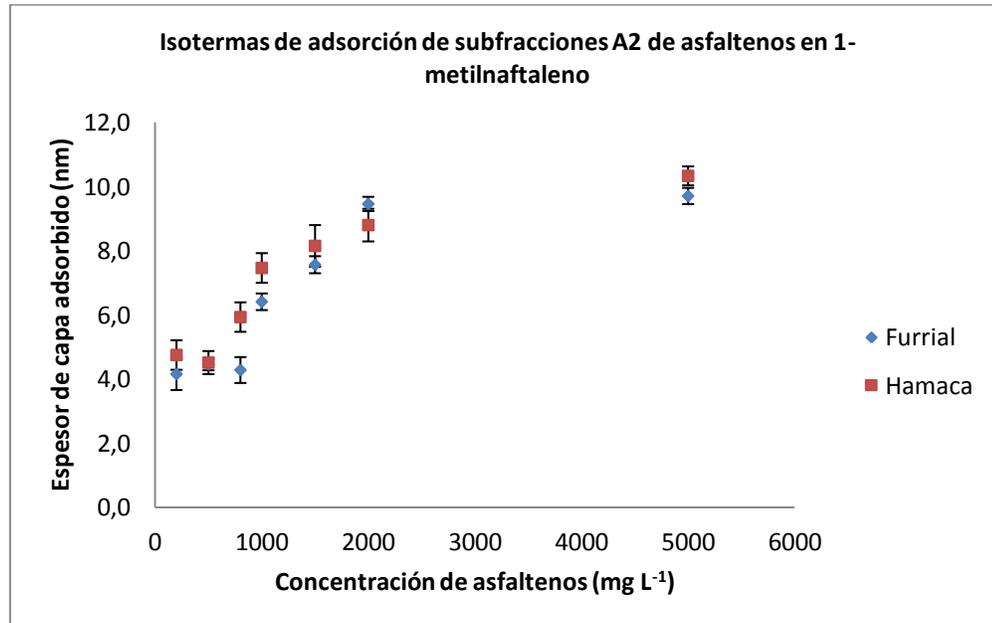


Figura 39. Isotermas de adsorción sobre vidrio de subfracciones A2 de asfaltos en solución de 1-metilnaftaleno.

Con respecto a la forma de las isotermas de adsorción, no se observó correlación entre la estabilidad de la muestra (de la cual proviene el asfalto) y su forma de adsorción. De hecho, en general todas las fracciones de asfaltos y subfracciones (A1 y A2), alcanzaron dos estados de saturación de la superficie. Esta adsorción en bicapa sobre el vidrio en soluciones de 1-metilnaftaleno, se puede apoyar en el trabajo reciente publicado por Evdokimov y colaboradores (2016), quienes mediante resultados experimentales, sugieren un mecanismo de agregación complejo de varios pasos, independientemente del origen de la muestra de asfaltos ^[24].

5.4.4. Isotermas de adsorción de asfaltenos Furrial, Hamaca y Cerro Negro sobre vidrio en mezcla tolueno:heptano 3:2

La figura 40 muestra el comportamiento de adsorción obtenido para los asfaltenos Furrial en mezcla tolueno:heptano 3:2. Se observa que el espesor de capa adsorbido, incrementa proporcionalmente con la concentración, ajustándose a una línea de tendencia lineal. Se observa un valor de espesor de capa mínimo de 7 nm a 200 mg L⁻¹ y un espesor máximo de 16 nm a 5000 mg L⁻¹. En la isoterma de adsorción para los asfaltenos Hamaca en mezcla tolueno:heptano 3:2, mostrada en la figura 41, se observa un incremento del espesor de capa adsorbido con la concentración hasta alcanzar una saturación alrededor de 12 nm a 2000 mg L⁻¹. Para el caso de los asfaltenos Cerro Negro mostrado en la figura 42, se observa una saturación inicial para concentraciones de asfaltenos en solución comprendida entre 200 y 800 mg L⁻¹ y espesor de capa adsorbido de 7 nm. Seguidamente ocurre un incremento del espesor de proporcional con la concentración hasta alcanzar un valor máximo de espesor de capa adsorbido de 16,5 nm a 2000 mg L⁻¹.

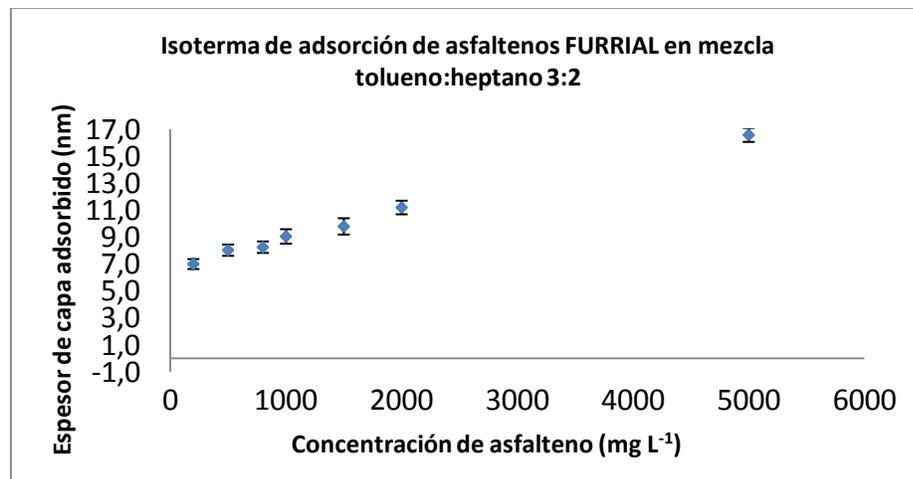


Figura 40. Isoterma de adsorción sobre vidrio de asfaltenos Furrial en mezcla tolueno:heptano 3:2.

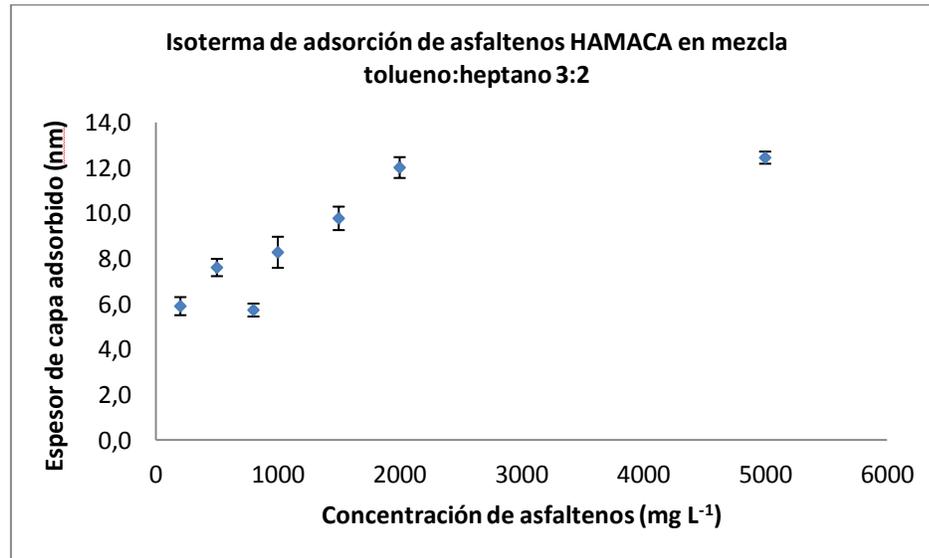


Figura 41. Isoterma de adsorción sobre vidrio de asfaltenos Hamaca en mezcla tolueno:heptano 3:2.

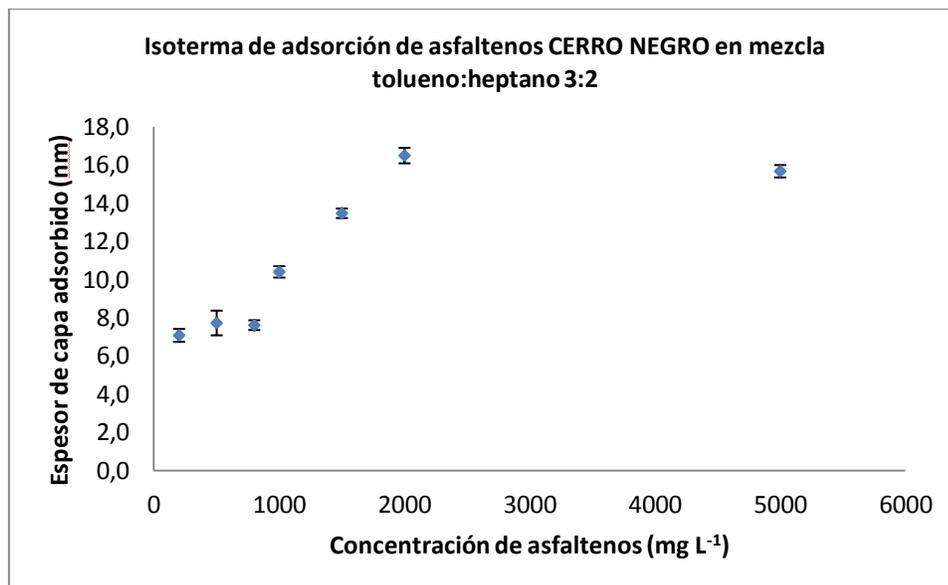


Figura 42. Isoterma de adsorción sobre vidrio de asfaltenos Cerro Negro en mezcla tolueno:heptano 3:2.

Un gráfico comparativo de las isoterms de adsorción obtenidas para las tres muestras de asfaltenos en mezcla tolueno:heptano 3:2, se muestran en la figura 43. Los asfaltenos provenientes del crudo inestable Furrial y el crudo estable Cerro Negro, mostraron comportamientos muy similares para concentraciones comprendidas entre 200 y 1000 mg L⁻¹. A concentraciones mayores, los asfaltenos Cerro Negro mostraron mayor espesor de capa adsorbida, indicando que sus agregados en esta mezcla de solventes son de mayor tamaño que los formados por los asfaltenos de Furrial. La isoterma de adsorción de los asfaltenos Hamaca mostró valores de espesor de capa menor a los dos anteriores, principalmente para concentraciones mayores a 1000 mg L⁻¹. Para todos los casos, los valores de adsorción de asfaltenos encontrados para la mezcla tolueno:heptano 3:2, resultan superiores a los encontrados utilizando 1-metilnaftaleno y a los reportados en solución de cloroformo. Estas diferencias en el espesor de capa adsorbido, evidencian el efecto del solvente sobre las características de las especies de asfaltenos en solución, es decir, el tamaño del agregado que se forma.

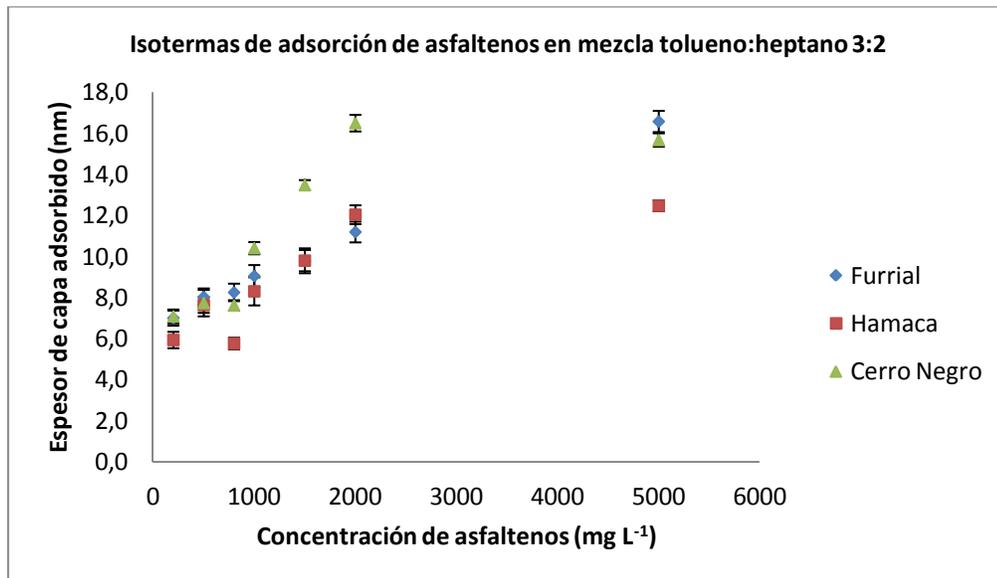


Figura 43. Isoterms de adsorción sobre vidrio de asfaltenos en mezcla tolueno:heptano 3:2.

Al evaluar la polaridad de los solventes empleados, expresada como el momento dipolar reportado en la literatura (tabla 4), se tiene que el 1-metilnaftaleno es no polar, al igual que el n-heptano ($\mu \approx 0$ D para ambos) y el tolueno es ligeramente más polar. Dado que se comparó con los espesores de capa adsorbidos en cloroformo obtenidos por Bernadas, se indica también el valor de momento dipolar en la tabla 3, que lo distingue como el de mayor polaridad.

Tabla 4. Momentos dipolares reportados para los solventes empleados en experimentos de adsorción. ^[25]	
Solvente	μ (D)
Tolueno	0,377
n-heptano	≈ 0
1-metilnaftaleno	≈ 0
Cloroformo	1,863

Organizando los solventes empleados (incluyendo el cloroformo reportado por Bernadas) en orden creciente de acuerdo al espesor de capa obtenido se tiene que: 1-metilnaftaleno < cloroformo < tolueno:heptano 3:2. En soluciones de asfaltenos en 1-metilnaftaleno, a pesar de ser un solvente no polar, se obtuvieron espesores de capa menores a los observados en mezcla tolueno:heptano 3:2; e inferiores a los reportados por Bernadas en cloroformo. El 1-metilnaftaleno es reportado por Haji-Akbari y colaboradores ^[7] como un compuesto más polarizable (debido a que posee un anillo aromático más) con respecto al tolueno, por lo que la fuerte interacción que establece con los núcleos aromáticos de las moléculas de los asfaltenos, disminuye la tendencia a su agregación, por lo tanto el espesor de capa adsorbido. Con respecto a la mezcla tolueno:heptano 3:2, el hecho que se encontraron mayores espesores de capa adsorbida, se apoya en el hecho de que la solubilidad de los asfaltenos decrece con la presencia del n-heptano, tal y como es la definición operacional de éstos ^[2]. Además se reafirma en el trabajo reciente reportado por Larichev y colaboradores ^[23], que clasifica

al n-heptano como uno de los solventes que incrementan la agregación de asfaltenos. Por tanto, mientras mejor sea la capacidad de solubilizar del medio, menor tamaño presentan los agregados de asfaltenos en solución.

5.5. Interferogramas de la superficie de muestra adsorbida sobre vidrio en 1-metilnaftaleno y mezcla tolueno:heptano 3:2

La morfología de la superficie de muestra adsorbida, se logró evidenciar a partir de los interferogramas generados por el software del microscopio interferométrico de luz blanca. La apariencia de las placas con muestra adsorbida, dio indicios de las diferencias en la adsorción en 1-metilnaftaleno y en mezcla tolueno:heptano 3:2. En la figura 44 se muestran las imágenes de la apariencia de las placas y sus interferogramas, para los asfaltenos Cerro Negro adsorbidos, en los dos solventes. Se observa la presencia picos más altos para la muestra en la mezcla, indicando mayor adsorción, con respecto a los obtenidos en 1-metilnaftaleno. Esto se corresponde con los valores de espesor de capa obtenidos. De igual manera se presentan las imágenes de la morfología de la superficie para los asfaltenos Furrial y Hamaca, en los dos solventes (figura 45). Se observa una superficie adsorbida uniforme y con picos de menor altura para la adsorción correspondiente en 1-metilnaftaleno, en comparación con la imagen mostrada para la adsorción en la mezcla tolueno:heptano 3:2. Las imágenes se corresponden con los valores de espesor e isothermas descritas en las secciones anteriores.

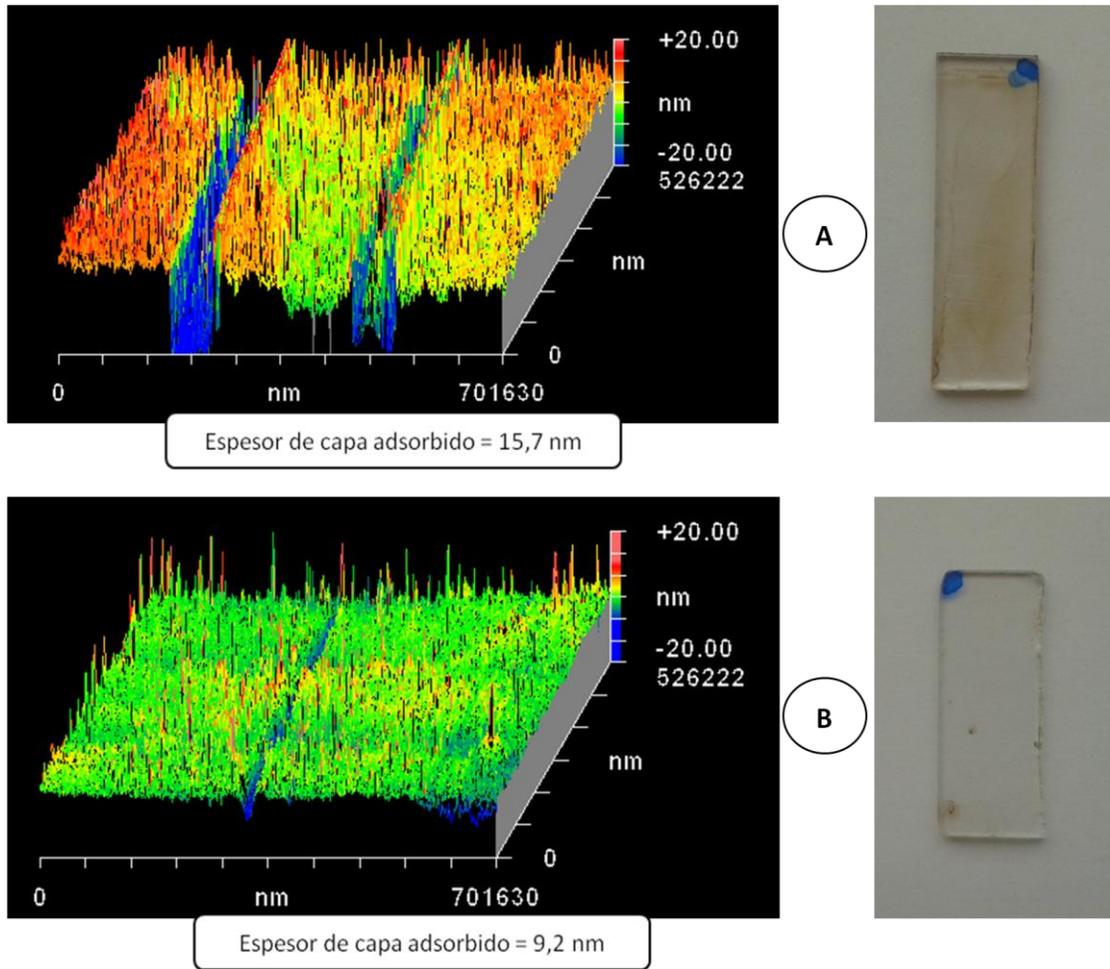


Figura 44. Interferogramas y apariencia de las placas con muestra adsorbida de asfaltenos Cerro Negro a 5000 mg L⁻¹, en a) mezcla tolueno:heptano 3:2 y b) 1-metilnaftaleno.

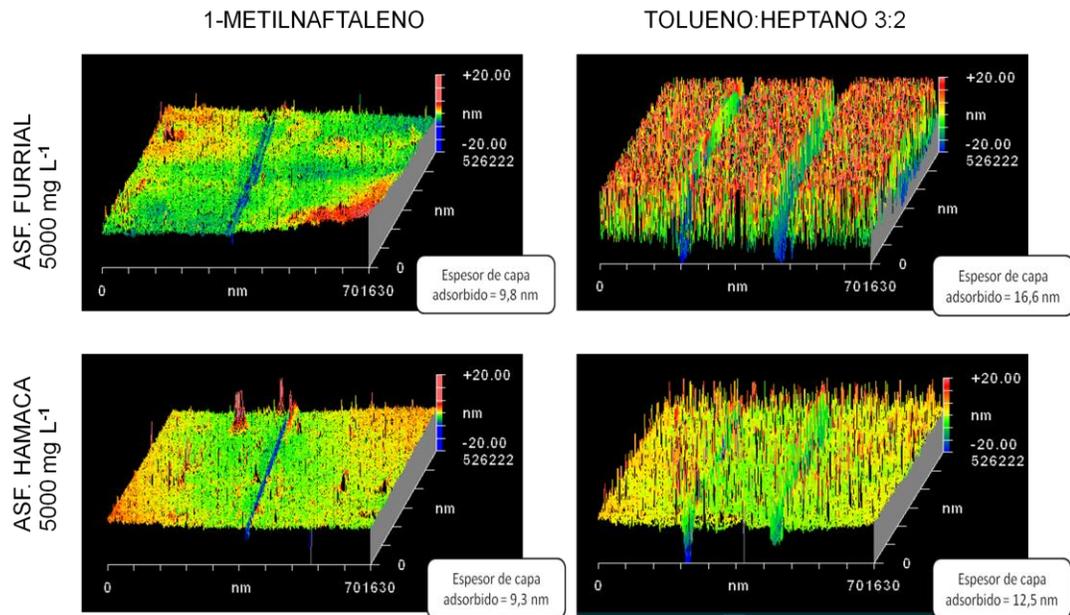


Figura 45. Interferogramas de los asfaltenos Furrrial y Hamaca a 5000 mg L⁻¹ en 1-metilnaftaleno y mezcla tolueno:heptano 3:2.

Finalmente, la morfología de la superficie adsorbida de las subfracciones A1 y A2 de los asfaltenos Furrrial y Hamaca, fue semejante a la encontrada para sus asfaltenos de procedencia (anexo 1), indicando que la morfología de la capa adsorbida no muestra dependencia con el tipo de subfracción empleado, en 1-metilnaftaleno. Una excepción a esto, se observó a partir del interferograma de la superficie adsorbida para la subfracción A1 de los asfaltenos Cerro Negro (figura 46), quienes presentaron picos menos uniformes y con una apariencia diferente respecto a la fracción de asfaltenos.

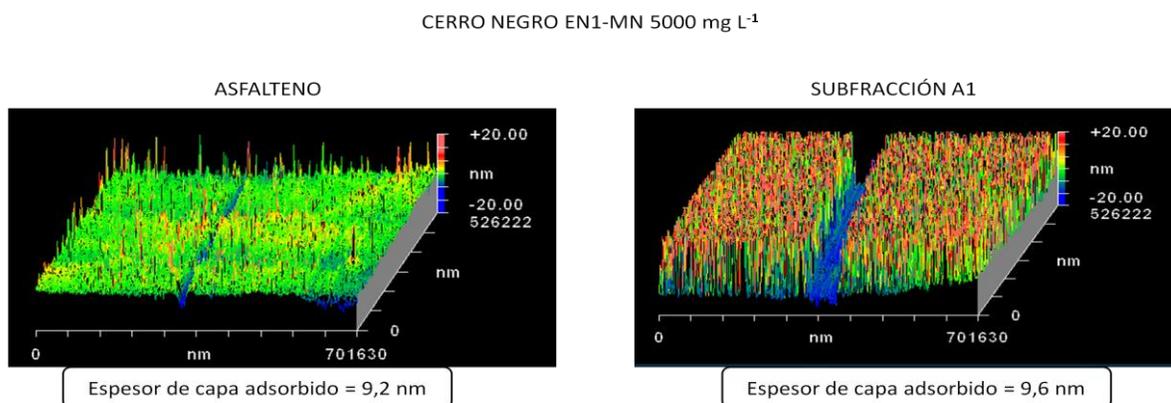


Figura 46. Interferogramas para los asfaltenos Cerro Negro y subfracción A1 a 5000 mg L⁻¹ en 1-metilnaftaleno.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción e interferogramas, es posible destacar que el solvente ejerce un efecto sobre el espesor de capa adsorbido, y que guarda relación con las características de las especies formadas en solución. Cuando se tiene un solvente o medio con menor capacidad de solubilizar a los asfaltenos, como es la mezcla tolueno:heptano 3:2, se evidencia la formación de agregados de mayor tamaño. Tomando como punto de apoyo la investigación de Sedghi y colaboradores ^[15], que demuestra que la fuerza motora de la agregación es el apilamiento π - π entre los núcleos aromáticos, se puede proponer que el 1-metilnaftaleno, por presentar dos anillos aromáticos, interacciona de forma eficiente con las moléculas de asfaltenos, impidiendo este tipo de interacción entre ellos y por tanto los agregados de asfaltenos que logran formarse serán de menor tamaño.

6. CONCLUSIONES

- El espesor de capa adsorbido, no se reparte homogéneamente sobre toda la superficie de la placa, indicando una posible sedimentación por gravedad, debido a la dispersión en el espesor de capa adsorbido encontrado a lo largo de la placa de vidrio. La zona central, presentó menor dispersión de valores de espesor, siendo por tanto la más adecuada para medir la adsorción y construir las isothermas de adsorción.
- Los asfaltenos Furrial, Hamaca y Cerro Negro y sus subfracciones, en solución de 1-metilnaftaleno, presentaron espesores de capa similares y coincidieron en la forma de sus isothermas de adsorción.
- El espesor de capa adsorbido sobre la superficie de vidrio para bajas concentraciones de asfaltenos en solución de 1-metilnaftaleno se encontró comprendido entre 3,5 y 4,9 nm. Este valor se puede corresponder con el tamaño reportado para los nanoagregados o clúster de asfaltenos en el modelo de Yen-Mullins.
- Los valores máximos de espesor de capa adsorbida para asfaltenos y sus subfracciones en solución de 1-metilnaftaleno se encontraron entre 9,3 y 10,3 nm para una concentración de 5000 mg L⁻¹. Indicando menor tendencia a la agregación en este medio, debido a la mejor capacidad de solvatación de asfaltenos que presenta.

- Para las tres muestras empleadas en solución de tolueno:heptano 3:2, el espesor de capa adsorbida y por tanto el tamaño del primer agregado existente en solución se encontró entre 5,9 y 7,1 nm, con valores de espesor máximo entre 12,5 y 16,6 nm. Al comparar estos valores con los encontrados en 1-metilnaftaleno y los reportados en cloroformo, evidencia la dependencia de la agregación de los asfaltenos con las características del medio, es decir la capacidad de solubilizarlos.
- Los interferogramas de la superficie de muestra adsorbida, guardan concordancia con las isothermas de adsorción, mostrando que los agregados formados en la mezcla tolueno:heptano 3:2 fueron de mayor tamaño con respecto a los obtenidos en 1-metilnaftaleno.
- No se observaron diferencias en la morfología de las muestras adsorbidas de asfaltenos con respecto a sus subfracciones (A1 y A2) en 1-metilnaftaleno. A excepción de los asfaltenos Cerro Negro, cuya subfracción A1 mostró menor uniformidad en la capa adsorbida.

7. RECOMENDACIONES

- Incorporar otros solventes orgánicos de polaridades diferentes, en estudios de la adsorción de asfaltenos, con el objetivo de ampliar la información acerca del comportamiento de agregación de asfaltenos con el medio.
- Evaluar la adsorción de asfaltenos, sobre otro tipo de superficies, como cuarzo, micas, arcilla, etc.; a fin de evaluar el efecto de la superficie sobre la adsorción de asfaltenos en solución con cloroformo, 1-metilnaftaleno y mezcla tolueno:heptano 3:2.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Speight, J. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, 22, 3-15.
- [2] Adams, J. Asphaltene adsorption, a literature review. *Energy Fuels*, 2014. American Chemical Society.
- [3] Franco, C.; Nassar, N.; Montoya, T.; Ruiz, M.; Cortés, F. Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles. *Energy Fuels*, 2015.
- [4] Acevedo, S.; Castillo, J.; Fernández, A.; Goncalves, S.; Ranaudo, M. A. 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.
- [5] León, O.; Contreras, E.; Rogel, E.; Espidel, J.; Torres, G. Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy Fuels*, 2000, 14, 6-10.
- [6] Marcano, F. Evaluación de parámetros estructurales de asfaltenos y sus efectos sobre propiedades físicas y químicas de crudos. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 2012.
- [7] Haji-Akbari, N.; Masirisuk, P.; Hoepfner, M.; Folger, S. A unified model for aggregation of asphaltenes. *Energy Fuels*, 2013.
- [8] Acevedo, S.; Castro, A.; Negrin, J. G.; Fernández, A.; Escobar, G.; Piscitelli, V. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure. *Energy Fuels*, 2007, 21, 2165-2175.
- [9] Mullins, O.C.; Sabbab, H.; Eyssautier, J.L.; Pomerantz, A. E.; Andrews, A.B.; Ruiz-Morales, Y.; Mostowfi, F.; McFarlane, R.; Gloval, L. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model. *Energy Fuels*, 2012, 26, 3986-4003.
- [10] Sabbah, H.; Monrow, A. L.; Pomerantz, A. E.; Zare, R. N. Evidence for Island structures as the dominant architecture of asphaltenes. *Energy Fuels*, 2011, 25, 1597-1604.

- [11] Gutiérrez, L. B.; Ranaudo, M. A.; 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*, 2011, 15, 624 – 628.
- [12] Acevedo, S.; Escobar, O.; Echeverría, 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.
- [13] Mullins, O.C. The modified Yen model. *Energy Fuels*, 2010, 24, 2179-2207.
- [14] Gray, M.R.; Tykwinski, R.R.; Stryker, J. M.; Tan, X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, 2011, 25, 3125-3135.
- [15] Sedghi, M.; Goual, L.; Welch, W.; Kubelka, J. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics. *Physical Chemistry*, 2013, 117, 5765-5776.
- [16] Acevedo, S.; Castillo, J.; Del Carpio, E. H. Precipitation of asphaltenes and resins at the toluene-silica interface: an example of precipitation promoted by local electrical fields present at the silica-toluene interface. *Energy Fuels*, 2014, 28, 4905-4910.
- [17] Castillo, J.; Ranaudo, M.A.; Fernández, A.; Piscitelli, V.; Maza, M.; Navarro, A. Study of the aggregation and adsorption of asphaltene sub-fractions A1 and A2 by white interferometry: importance of A1 sub-fraction in the aggregation process. *Colloids and surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 427, 41-46.
- [18] Montoya, T.; Coral, D.; Franco, C. A.; Nassar, N.; Cortés, F. B. A novel solid-liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the “chemical theory”. *Energy Fuels*, 2014, 28, 4963-4975.
- [19] Bernadas, M. Estudios de agregación y adsorción de sub-fracciones A1 y A2 de asfalteno. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 2015.
- [20] Ocanto, O.; Marcano, F.; Castillo, J.; Fernández, A.; Caetano, M.; Chirinos, J.; Ranaudo, M. A. Influence of experimental parameters on the determination of asphaltenes flocculation onset by the titration method. *Energy Fuels*, 2009, 23, 3039-3044.

[21] Pavia, D.; Lampaman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G. A Small Scale Approach to Organic Laboratory Techniques. Brooks/Cole Laboratory Series for Organic Chemistry. Pages 702, 703.

[22] Navarro, A. Estudios de adsorción de las subfracciones A1 y A2 de asfaltenos sobre superficies inorgánicas. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 2010. Página 54.

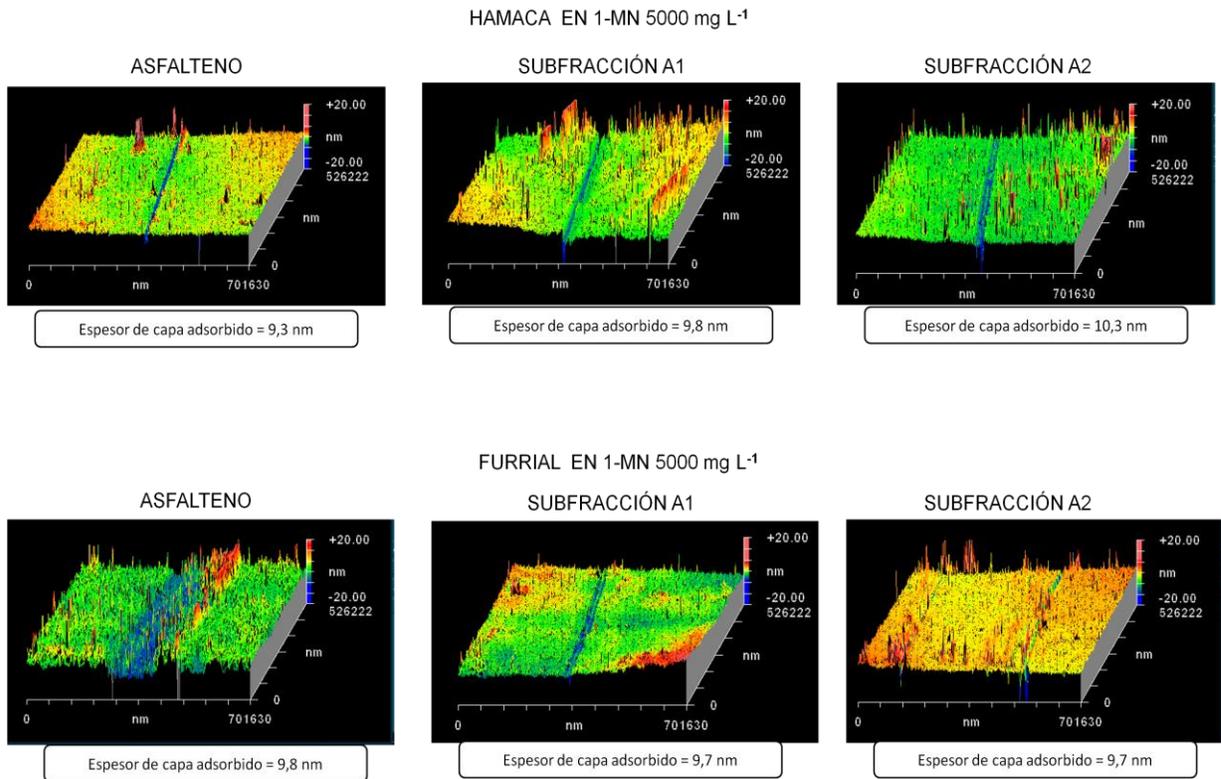
[23] Larichev, Y. V.; Nartova, AV.; Martyanov, ON. The influence of different organic solvents on the size and shape of asphaltene aggregates studied via small-angle scattering and scanning tunneling microscopy. Science & Technology, 2016, 34, 244-257.

[24] Evdokimov, I. N.; Fesan, A. A. Multi-step formation of asphaltene colloids in dilute solutions. Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 2016, 492, 170-180.

[25] Haynes, W. M. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 91st edition. 2010-2011. Pages 9-53, 9-59, 15-13, 15-22.

[26] Acevedo, S.; Castro, A.; Vásquez, E.; Marcano, F.; Ranaudo, M. A. Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 y A2. Energy Fuels, 2010, 24, 5921-5933.

9. ANEXOS



Anexo 1. Comparación de la morfología de la superficie adsorbida sobre vidrio, entre las muestras de asfaltenos Hamaca y Furrial, con sus respectivas subfracciones.

A continuación se muestran los valores de espesor promediados de los rayados en la zona central de la placa, sus desviaciones estándar y coeficientes de varianza.

H. Asf. 1MN.			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	9,3	0,6	7
4000	9,4	0,7	7
3000	9,0	0,8	9
2000	8,4	0,3	3
1500	8,3	0,3	4
1000	8,5	0,4	5
800	5,6	0,5	8
500	5,3	0,4	7
200	4,9	0,7	14

H. A1. 1MN.			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	9,7	0,9	9
2000	9,2	0,6	6
1500	7,6	0,3	4
1000	7,2	0,2	3
800	6,9	0,5	8
500	5,3	0,5	10
200	4,2	0,4	10

H. Asf. Mezcla tolueno:heptano 3:2.			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	12,5	0,3	2
2000	12,0	0,5	4
1500	9,8	0,5	5
1000	8,3	0,7	8
800	5,7	0,3	5
500	7,6	0,4	5
200	5,9	0,4	7

H. A2. 1MN.			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	10,3	0,3	3
2000	8,8	0,5	6
1500	8,2	0,6	8
1000	7,5	0,5	6
800	5,9	0,5	8
500	4,5	0,4	8
200	4,8	0,5	10

Anexo 2. Espesores de capa para las muestras de asfaltenos Hamaca en 1-metilnaftaleno y en mezcla tolueno:heptano 3:2.

F. Asf. 1MN.			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV (%)
5000	9,8	0,2	2
4000	9,8	0,1	2
3000	8,6	0,5	6
2000	9,2	0,7	8
1500	8,4	0,3	4
1000	7,5	0,4	6
800	5,3	0,6	12
500	3,5	0,3	9
200	3,5	0,3	8

F. A1. 1MN.			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	9,7	0,3	3
2000	9,6	0,3	3
1500	8,4	0,3	3
1000	6,9	0,4	6
800	5,0	0,6	12
500	4,8	0,5	10
200	3,8	0,4	11

F. Asf. Mezcla tolueno:heptano.			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV (%)
5000	16,6	0,5	3
2000	11,2	0,5	5
1500	9,8	0,6	6
1000	9,0	0,5	6
800	8,2	0,4	5
500	8,0	0,4	5
200	7,0	0,4	5

F. A2. 1MN.			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	9,7	0,3	3
2000	9,5	0,2	2
1500	7,6	0,3	4
1000	6,4	0,3	4
800	4,3	0,4	9
500	4,5	0,2	4
200	4,2	0,5	12

Anexo 3. Espesores de capa para las muestras de asfaltenos Furril en 1-metilnaftaleno y en mezcla tolueno:heptano 3:2.

CN Asf en 1MN			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	9,2	0,6	7
3000	10,3	0,3	3
2000	9,4	0,6	6
1500	9,3	0,3	3
1000	8,7	0,8	9
800	4,4	0,3	8
500	3,8	0,5	13
200	3,6	0,3	8

CN A1 en 1MN			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	9,6	0,4	4
2000	9,7	0,5	5
1500	8,4	0,6	7
1000	8,5	0,3	3
800	7,4	0,3	4
500	7,5	0,3	4
200	6,5	0,3	4

CN Asf en mezcla tolueno:heptano 3:2			
Concentración (ppm)	Espesor de capa (nm)	Desviación (nm)	CV
5000	15,7	0,3	2
2000	16,5	0,4	2
1500	13,5	0,2	2
1000	10,4	0,3	3
800	7,6	0,3	3
500	7,7	0,6	8
200	7,1	0,3	5

Anexo 4. Espesores de capa para las muestras de asfaltenos Cerro Negro en 1-metilnaftaleno y en mezcla tolueno:heptano 3:2.