

CUADERNO FIRP S369-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES
en español

ASFALTENOS

composición, agregación,
precipitación

José Gregorio DELGADO

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Mérida-Venezuela
Versión # 1 (2006)

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
1.- GENERALIDADES	1
2.- COMPOSICION Y ESTRUCTURA	1
3.- AGREGACION Y DEPOSICION DE ASFALTENOS	5
3.1.- MECANISMOS DE DEPOSICION	7
3.1.1.- Efecto de la polidispersidad	8
3.1.2.- Efecto estérico coloidal	9
3.1.3.- Efecto de agregación	10
3.1.4.- Efecto electrocinético	10
3.2.- MODELOS DE PRECIPITACIÓN	11
3.2.1.- Modelos de Solubilidad	11
3.2.2.- Modelos de Sólidos	12
3.2.3.- Modelo termodinámico coloidal	12
3.2.4.- Modelos termodinámicos de micelización	12
4.- AGREGACIÓN EN SOLVENTES ORGÁNICOS	13
5.- PRECIPITACIÓN CON PARAFINAS LINEALES	19
5.1.- MODELADO DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS	22
6.- COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SOLUCIONES	23
7.- INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO	25
8.- PROPIEDADES DE LA MONOCAPA DE ASFALTENOS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA	30
9.- REFERENCIAS	33

1.- GENERALIDADES.

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desea obtener.

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos [1]; este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos producción y conversión.

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n–alcano (pentano o heptano) [2,3,4]. Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O [5].

Estudios recientes [2] muestran que la relación C/H en los asfaltenos está por el orden de 1 : 1.1, así mismo aproximadamente el 40% del carbono presente, es aromático.

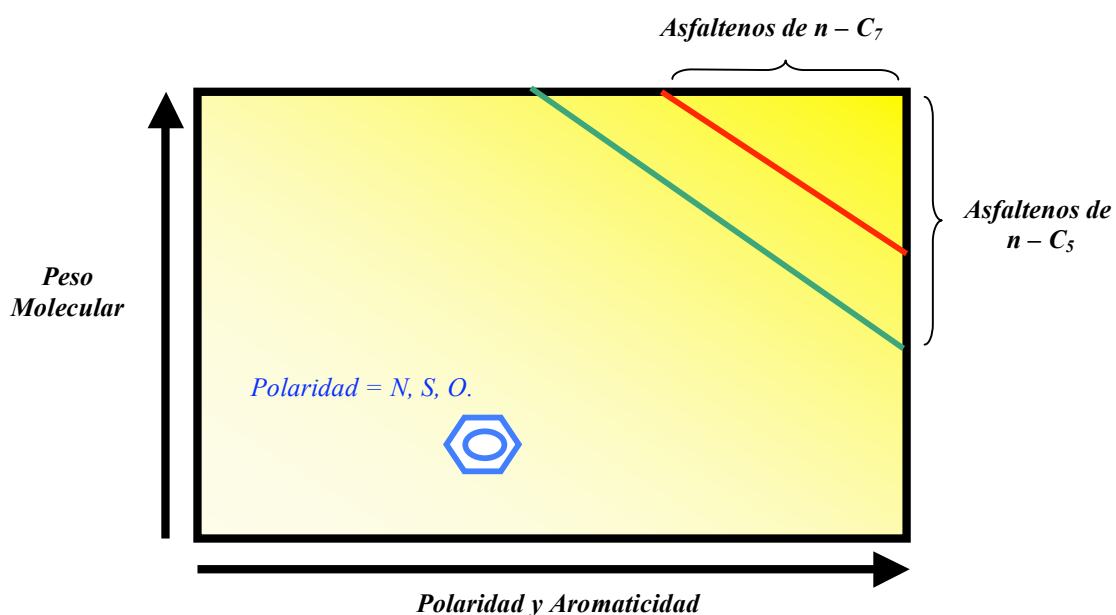
2.- COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA.

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. En la tabla 1 se muestra la composición promedio de asfaltenos de varias partes del mundo, precipitados con n–pentano y n–heptano.

Tabla 1. Composición elemental de varios asfaltenos [6]

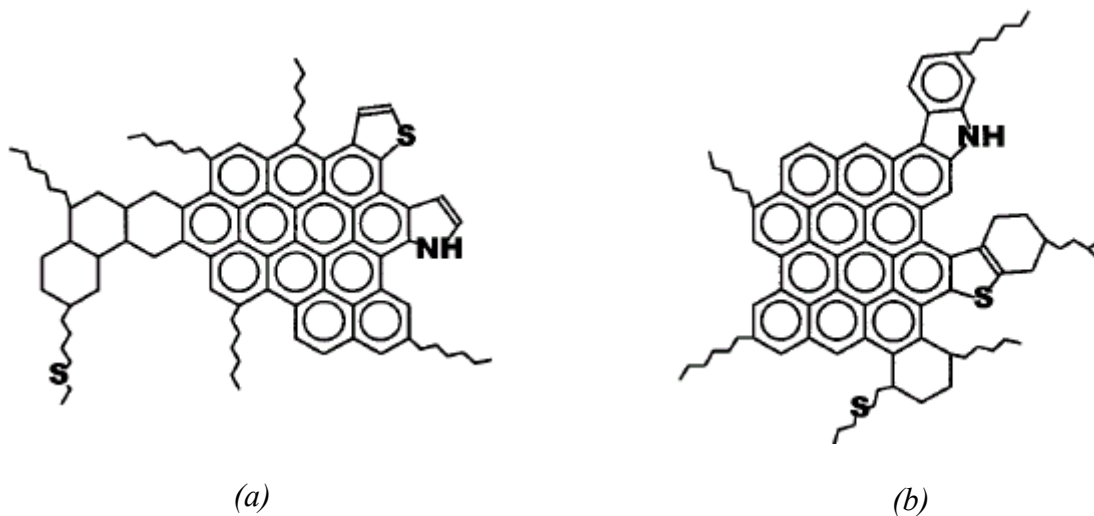
ORIGEN	AGENTE PRECIPITANTE	COMPOSICIÓN (%PESO)					RELACIONES ATÓMICAS			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
CANADA	n - pentano	79,5	8	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	n - heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8	1,16	0,015	0,044	0,038
IRAN	n - pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5	1,07	0,014	0,021	0,022
	n - heptano	84,2	7	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
IRAQ	n - pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,01	0,039
	n - heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,01	0,014	0,046
KUWAIT	n - pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	n - heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,01	0,017	0,036

Existe una significativa diferencia de los asfaltenos precipitados con n-heptano respecto a los precipitados con n-pentano, la relación H/C de los primeros es más baja, lo que indica su alto grado de aromaticidad. Las relaciones N/C, O/C y S/C son usualmente más altas en los asfaltenos precipitados con n-heptano, lo que se debe a la alta proporción de heteroátomos en esta fracción. En la figura 1 se muestran gráficamente las principales características de las fracciones asfálticas de C₅ (precipitados con n-pentano) y C₇ (precipitados con n-heptano) y su relación con el peso molecular.

Figura 1. Características de asfaltenos C₇ y C₅ [7].

El alto contenido de heteroátomos permite establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos y el kerógeno (producto de la degradación de la materia orgánica por microorganismos) hasta el punto de que una de las hipótesis que intentan explicar el origen de los asfaltenos los presentan como un estado de maduración intermedio entre el kerógeno y los hidrocarburos livianos [5]. Acevedo y colaboradores [10] determinaron que todos los asfaltenos estudiados poseían relaciones C/H y N/C similares sin importar el crudo de donde provienen, lo que sugiere que pueden tener una composición relativamente definida.

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos [2,6]. En la figura 2 se muestran las estructuras de algunos asfaltenos.



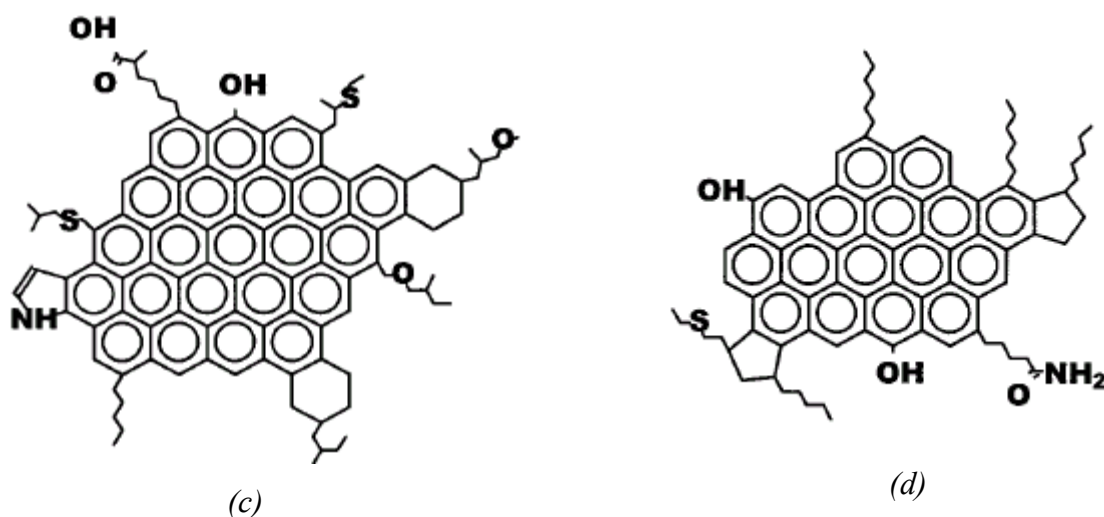


Figura 2. Estructura de algunos asfaltenos.

La determinación de la estructura molecular de los asfaltenos se realiza mediante diversas técnicas analíticas, entre las más importantes se tiene difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, absorción óptica, espectroscopia molecular de fluorescencia, difracción de neutrones a pequeños ángulos, espectroscopia de masas, ultracentrifugación, microscopía de sonda de barrido, hidrogenación, oxidación, entre otras [2,8]; los resultados de muchas de estas técnicas convergen para asfaltenos que contienen de 4 a 10 anillos aromáticos [2].

Los diferentes tipos de heteroátomos presentes en los asfaltenos están organizados en grupos funcionales como: carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos [1]. Los metales, como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en las fracciones asfálticas en cantidades importantes, son difíciles de integrar a la estructura del asfalteno. Estos metales se encuentran comúnmente en las porfirinas, pero aún se desconoce si estas son parte o no de la estructura de los asfaltenos.

Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las micelas de asfaltenos, se aglomeran en forma de partículas ramificadas debido al precipitante introducido. Incluso en soluciones diluidas, los asfaltenos tienden a asociarse [11]; debido a esto, los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de asfaltenos aglomerados son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno. Sin embargo, estudios realizados empleando técnicas de depolarización fluorescente han demostrado

que el peso molecular de una molécula de asfalteno se encuentra entre valores de 500 a 1000, y un diámetro que oscila entre 10 y 20 Å [2].

Las mediciones del peso molecular de los asfaltenos han sugerido que las micelas de asfaltenos forman aglomerados y esta asociación está en función de la polaridad del disolvente, de la concentración de asfaltenos en el petróleo y de la temperatura para la cual las mediciones son hechas. También se ha establecido que el benceno (cuya constante dieléctrica es baja y su parámetro de solubilidad de disolvente es mínimo) no varía los pesos moleculares con el cambio de concentraciones asfálticas. El uso de disolventes altamente polares (parámetros de solubilidad altos), tales como la piridina, causan variaciones significativas en los pesos moleculares de los asfaltenos [9].

3.- AGREGACIÓN Y DEPOSICIÓN DE ASFALTENOS.

Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano (Ver figura 3.a). Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalteno con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite (Ver figura 3. b y c). A este fenómeno se le conoce como agregación. En otras palabras, la agregación es el proceso en el que

las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan.

Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse a las paredes de las tuberías. A este fenómeno se le conoce como deposición orgánica (Ver figura 3. d).

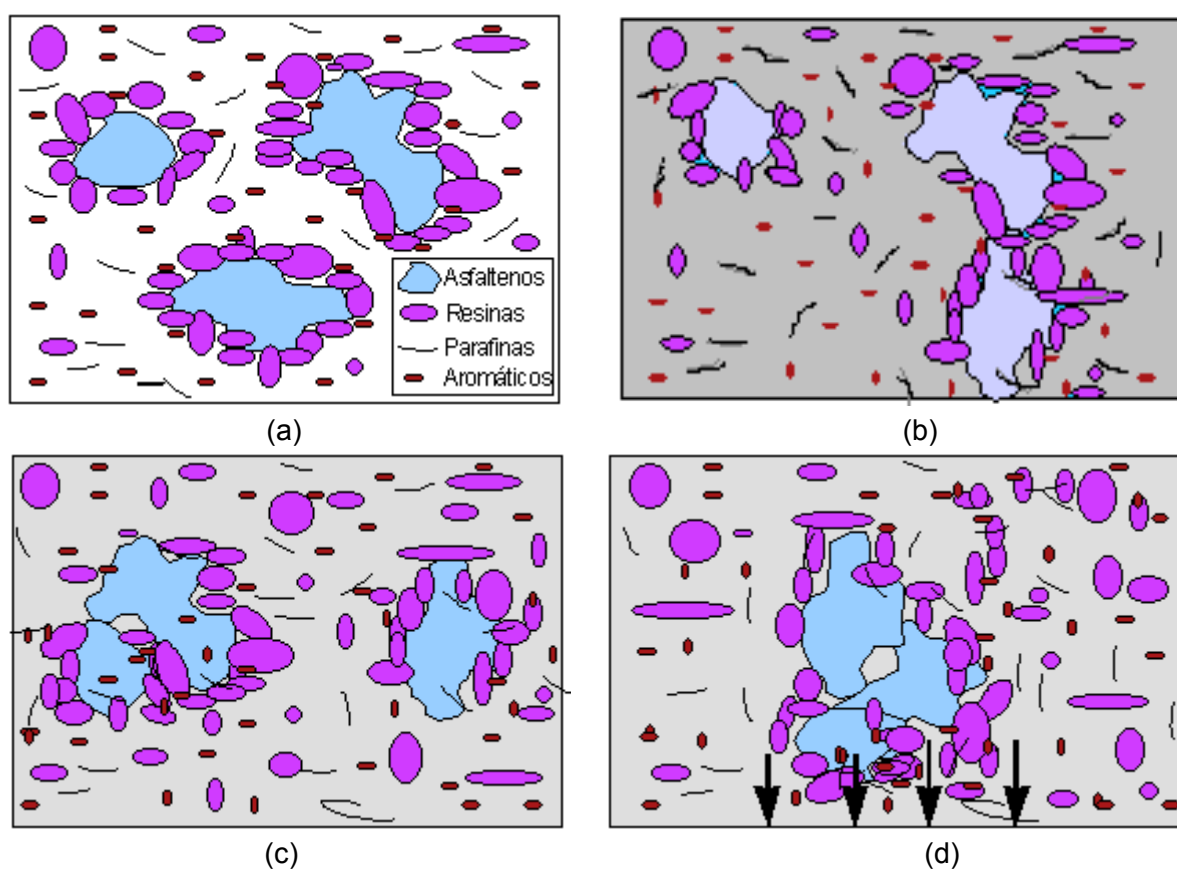


Figura 3. Fenómeno de Agregación de Asfaltenos. (a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo [9].

Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos

parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en el crudo líquido.

La composición del crudo se refiere a las características y concentración de asfaltenos y resinas, a la naturaleza de los componentes del petróleo excluyendo a los asfaltenos, y al tipo y proporción de solvente suministrado al crudo. La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas de la micela resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos. Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos.

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre las moléculas de la fase líquida y las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. El efecto de energía libre de Gibbs es tal que algunas micelas de resina-asfalteno, que inicialmente se difunden en el espacio de manera independiente, debido a las altas densidades y presiones, se agregan formando grandes cúmulos al disminuir la presión y la densidad [9].

3.1.- MECANISMOS DE DEPOSICIÓN.

El tipo y la cantidad de depósitos de compuestos orgánicos pesados del petróleo varían dependiendo de los hidrocarburos presentes, y de la cantidad relativa de cada familia orgánica involucrada. En general la deposición de asfaltenos se puede explicar detalladamente con base en cuatro efectos (mecanismos): 1) Efecto de la polidispersidad; 2) efecto estérico coloidal; 3) efecto de agregación y 4) efecto electrocinético. Uno o más de estos mecanismos puede describir la deposición de asfaltenos durante los procesos de producción, transporte ó procesamiento de crudo [12].

3.1.1.- Efecto de la polidispersidad

El grado de dispersión de las fracciones pesadas en el crudo depende de la composición química del petróleo. La relación moléculas polares/moléculas no polares y partículas presentes (figura 4) son los factores responsables de la estabilidad de la polidispersión presente en el seno del crudo; cualquier perturbación que altere el balance de los factores mencionados dará origen a la deposición de fracciones pesadas.



Figura 4. Composición del petróleo a nivel microscópico. Las líneas rectas y curvas representan las moléculas de parafina, las elipses sólidas representan las moléculas aromáticas, las elipses huecas las moléculas de resinas y las formas sólidas representan las moléculas de asfaltenos.

Un cambio en la temperatura, presión, composición, así como la adición de un solvente miscible en el crudo puede desestabilizar el sistema (figuras 5 y 6).



Figura 5. Fenómeno de agregación coloidal debido al incremento en la concentración de un solvente polar miscible (aromático).



Figura 6. Floculación y precipitación de asfaltenos debido a la adición de un solvente miscible no polar (parafina).

3.1.2.- Efecto estérico coloidal

Es conocido que algunos de los constituyentes del petróleo, especialmente los asfaltenos tienen una fuerte tendencia a la autoasociación. Un incremento en el contenido de parafinas permite que una parte de los asfaltenos presentes en el crudo formen coloides, que se separan de la fase aceite en forma de agregados, en tanto que otra parte permanezca suspendida estabilizada por agentes peptizantes como resinas, que se adsorben en su superficie y evitan la agregación (figura 7).



Figura 7. Fenómeno estérico coloidal debido al incremento en la concentración de parafinas

La estabilidad de los coloides estéricos se debe a la concentración de agente peptizante en solución, la fracción superficial de los agregados ocupada por el agente peptizante y las condiciones de equilibrio en solución entre éste y los agregados asfálticos.

3.1.3.- Efecto de agregación

Una variación en la concentración de agente peptizante (como las resinas) origina también un cambio en la cantidad que se absorbe de éste en la superficie de los asfaltenos. La concentración de las resinas puede caer a tal punto que la cantidad presente no sea suficiente para cubrir toda la superficie de los asfaltenos.

Esto permite la agregación irreversible de partículas asfálticas y su posterior floculación (figuras 8 y 9).



Figura 8. Migración de resinas de la superficie de los asfaltenos debido a la diferencia del potencial químico entre el seno del crudo y la superficie de las partículas. Esto origina un potencial de agregación entre los asfaltenos.



Figura 9. Floculación y precipitación de asfaltenos.

3.1.4.- Efecto electrocinético

Cuando el crudo circula por un determinado conducto (medio poroso, tuberías), se genera una diferencia de potencial eléctrico debida al movimiento de partículas coloidales cargadas (figura 10). Esto constituye un factor determinante en la deposición de asfaltenos.

Los factores que influyen en este efecto son: el eléctrico, térmico y las características de mojabilidad del conducto, régimen de flujo, temperatura, presión, propiedades de transporte del crudo y características de las partículas coloidales.

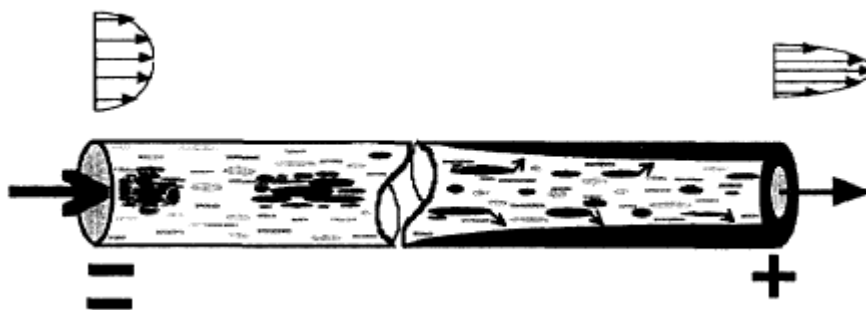


Figura 10. Deposición electrocinética.

3.2.- MODELOS DE PRECIPITACIÓN .

Constituyen una herramienta matemática que relaciona los parámetros físico-químicos del sistema asfaltenos-solvente (medio de dispersión ó solubilización) con los mecanismos intermoleculares que dan origen a la aglomeración y precipitación.

Los modelos predictivos se dividen en cuatro grupos: 1) modelos de solubilidad; 2) modelos de sólido; 3) modelos termodinámico coloidal y 4) modelos termodinámico de micelización [13].

3.2.1.- Modelos de Solubilidad

Estos modelos se basan en la teoría de Flory – Huggins y describen la estabilidad de los asfaltenos en términos del equilibrio reversible en solución.

En primer lugar, el equilibrio líquido – vapor (VLE) modela las propiedades de la fase líquida; entonces el equilibrio líquido-pseudolíquido es descrito suponiendo que la precipitación de los asfaltenos no afecta el VLE.

Se han desarrollado modelos de precipitación basados en ecuaciones de estado como la de Soave, y en la termodinámica de los polímeros en solución que describen bastante bien el comportamiento de la fase asfalteno; incluso se emplean modelos que combinan ambas alternativas.

3.2.2.- Modelos de Sólidos

Estos modelos tratan los asfaltenos precipitados como un componente simple en fase sólida, mientras que las fases crudo y gas son modeladas con una ecuación de estado cúbica. Los modelos de sólidos requieren gran cantidad de parámetros experimentales.

3.2.3.- Modelo termodinámico coloidal

Es un modelo basado en la termodinámica estadística y en la ciencia de los coloides. Supone que los asfaltenos son partículas dispersas en el crudo en suspensión coloidal, estabilizados por resinas adsorbidas en su superficie.

El modelo se fundamenta en los siguientes métodos:

- a) Potencial químico de las resinas y la teoría de polímeros en solución de la termodinámica estadística.
- b) Adsorción de las resinas e isoterma de Langmuir.
- c) Fenómenos electrocinéticos durante la precipitación de los asfaltenos.

En este modelo, el equilibrio Líquido – Vapor es modelado por una ecuación de estado cúbica para establecer la composición de la fase líquida (crudo). En base a medidas experimentales del punto de floculación de los asfaltenos se estima el potencial químico crítico de las resinas usando la teoría de polímeros en solución de Flory – Huggins. Este potencial químico crítico es usado para predecir el punto de floculación para otras condiciones.

3.2.4.- Modelos termodinámicos de micelización

En estos modelos, se asume que las moléculas de asfaltenos forman micelas rodeadas por resinas adsorbidas en la superficie de los agregados. El principio de la minimización de la energía libre de Gibbs es usado para determinar la estructura y concentración de las micelas. Estos métodos permiten calcular el tamaño de las micelas de asfaltenos y arroja una buena aproximación respecto a los datos experimentales.

4.- AGREGACIÓN DE ASFALTENOS EN SOLVENTES ORGÁNICOS.

Las partículas de asfaltenos se encuentran en el petróleo disueltas en forma de coloide estérico o en forma micelar dependiendo de la polaridad del solvente en el cual se encuentren.

Un coloide estérico se forma cuando una partícula (asfaleno) insoluble en el medio, es estabilizada en la solución por adsorción de polímeros (resinas) en su superficie. La capa de resina puede, en un solvente adecuado, impedir que las partículas de asfaltenos se agreguen, contrarrestando las fuerzas de atracción de van der Waals. Una micela es una estructura geométrica que se forma cuando se agregan moléculas en solución (en este caso asfaltenos) debido a sus fuerzas de interacción física; la micelización es un fenómeno de autoasociación originalmente observado en materiales tensoactivos en solución acuosa.

Estos materiales tensoactivos, conocidos como surfactantes, tienden a agruparse en micelas de diferentes formas (esféricas, cilíndricas, discoidales) y a mantenerse suspendidas en solución, este fenómeno sólo ocurre cuando la concentración de surfactante excede la concentración micelar crítica (CMC). Si se aumenta la concentración de surfactante sobre la CMC, y el solvente es el apropiado, buena parte de las micelas se separan en una nueva fase; se crean entonces dos fases líquidas a partir de una solución homogénea: una rica y otra pobre en micelas. La fase rica en micelas en estado disperso se presenta como gotas amorfas de líquido llamadas gotas de coacervado; con el tiempo las gotas coalescen y forman una capa de líquido homogénea rica en micelas denominada coacervado que puede ser depositada y separada.

La coacervación y separación de fases en medio acuoso u orgánico, envuelve muchas propiedades, materiales y procesos tales como agentes inductivos de la separación de fases, velocidad de agitación, características del polímero, velocidad de calentamiento o enfriamiento, entre otros. En el caso de los asfaltenos en solventes orgánicos este proceso puede ocurrir y es posible representarlo de manera sencilla como:

MOLÉCULAS ←————→ MICELAS ←————→ COACERVADO ASFALTENICO

Las partículas de asfaltenos están disueltas en el petróleo, como coloides estéricos o en forma micelar, dependiendo de su tamaño, y de la presencia de otras moléculas (parafinas, aromáticos, resinas, etc.)[14].

Los agregados asfalténicos pueden tomar diferentes formas, dependiendo del tamaño de las partículas, su polaridad y de la polaridad del solvente; pequeñas partículas de asfaltenos pueden

ser disueltas en fluidos petroleros, mientras que partículas relativamente grandes pueden flocular debido a la presencia de parafinas, formando agregados al azar, tal como se muestra en la figura 11. Esta floculación es irreversible [14].

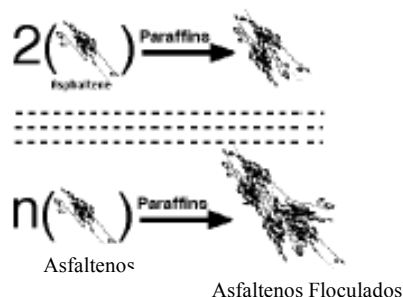


Figura 11. Floculación de asfaltenos inducida por la presencia de parafinas [14].

Se ha observado la presencia de microestructuras organizadas del tipo micelar en soluciones de asfaltenos [14,15,16] en solventes aromáticos, tales como: tolueno, nitrobenceno, piridina, quinolina, etc.,

El incremento de la concentración de asfaltenos en solventes orgánicos aromáticos, fomenta la formación de micelas, coacervados y finalmente la separación de los asfaltenos en una nueva fase.

El diámetro molecular promedio de las moléculas de asfaltenos es de aproximadamente 5 nm, la distribución de tamaños de las micelas asfalténicas tiene un promedio de 25 nm, y los coacervados sobrepasan en tamaño los 25 nm; varios estudios indican que las micelas de asfaltenos, en solventes aromáticos, pueden tener forma esférica, cilíndrica o discoidal [15], tal como se muestra en la figura 12.

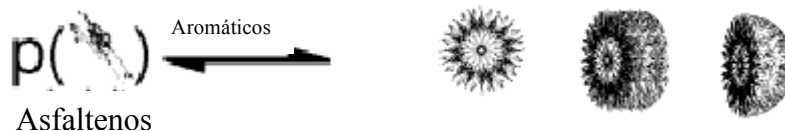


Figura 12. Micelización de asfaltenos en solventes aromáticos[14].

La figura 13 muestra el fenómeno de coacervación que ocurre cuando la concentración de asfaltenos es lo suficientemente elevada



Figura 13. Coacervación de micelas de asfaltenos debido al incremento en la concentración en solventes aromáticos [14].

Varios estudios se han enfocado en determinar la **concentración de agregación crítica (CAC)**, lo que hasta ahora se ha denominado **concentración micelar crítica (CMC)** de soluciones de asfaltenos, utilizando varias técnicas como medición de tensión superficial, calorimetría, osmometría de presión de vapor y viscosidad [4, 14, 16, 17, 18, 19], encontrando valores que oscilan entre 0,6 y 15 g/L en concentración de asfalteno en solventes aromáticos.

En la figura 14 se muestra la curva tensión superficial vs logaritmo de la concentración para un sistema de asfalteno en ciclohexano.

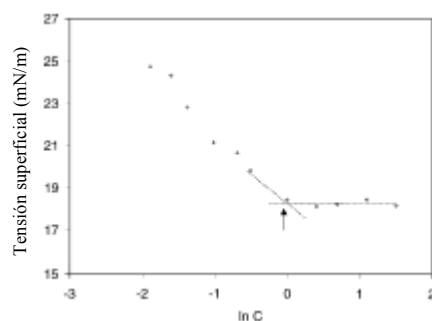


Figura 14. Concentración micelar crítica para asfalteno en ciclohexano a 25 °C [17]

Rogel y colaboradores [17] correlacionaron el valor experimental de la CMC de diferentes sistemas de asfaltenos y solventes orgánicos, con el parámetro de interacción de Flory – Huggins (χ), expresado en términos del parámetro de solubilidad de Hildebrand como sigue

$$\chi = (\delta_a - \delta_s)^2 v_s / kT \quad (1)$$

Donde δ_a y δ_s son los parámetros de solubilidad para el asfalto y el solvente respectivamente, v_s es el volumen molar del solvente a la temperatura T.

El parámetro de solubilidad de los asfaltenos se estima usando la ecuación derivada por van Krevelen para carbonos:

$$\delta = (140H/C + 614O/C + 235N/C + 460S/C + 136f_a) / V_c \quad (2)$$

donde V_c es el volumen molar por átomo de carbono; H/C, O/C y S/C son las relaciones atómicas de hidrógeno, oxígeno y azufre respecto al carbono en el asfalto y f_a es la aromaticidad, relación entre el número de carbonos aromáticos y el número total de carbonos. A continuación (figura 15) se muestra la variación de la CMC respecto al parámetro de interacción para diferentes soluciones de asfaltenos

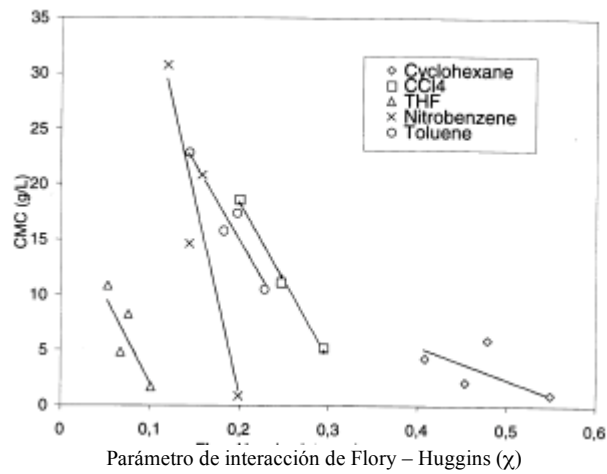


Figura 15. CMC como función del parámetro de interacción de Flory – Huggins [17].

Se han realizado estudios de SANS (Small-Angle Neutron Scattering) [20] para determinar la estructura de las micelas de asfaltenos en solución, para lo cual la función de distribución de intensidad de dispersión viene dada por:

$$I(Q) = N_p (\Delta\rho)^2 V_p P(Q) S(Q) \quad (3)$$

donde N_p es el número de densidad de las partículas (en este caso micelas de asfaltenos), $\Delta\rho$ es el contraste de la dispersión entre las partículas y el solvente, y V_p es el volumen de partícula. $P(Q)$ es el factor de estructura de la partícula gobernado por su forma, tamaño y polidispersidad. $S(Q)$ es el factor de estructura interpartícula y es gobernado por la correlación interpartícula. Q es el momento transferido ($(4\pi / \lambda)\text{sen}(\theta / 2)$).

Para partículas esféricas, $\Delta\rho$ puede describirse con la distribución de tamaños de Schultz:

$$\Delta\rho = \frac{A[(z+1)/\langle R \rangle]}{C(z+6)(z+5)(z+4)} \quad (4)$$

Siendo $\langle R \rangle$ y z parámetros de polidispersidad, C es la concentración y A un prefactor propio del modelo.

La aplicación del modelo de distribución de Schultz para partículas esféricas se adapta mejor que el de partículas cilíndricas, por tanto se presume la esfericidad de las micelas de asfaltenos. En la figura 16 se muestra la curva función de distribución de intensidad de dispersión vs vector de dispersión para un ajuste esférico del modelo ya mencionado y para el modelo monodisperso cilíndrico.

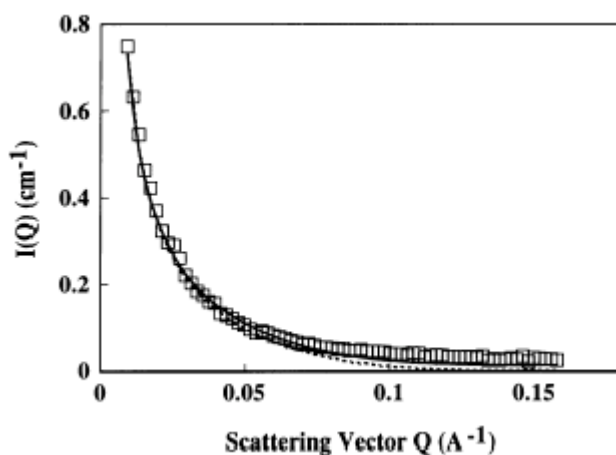


Figura 16. Ajuste de datos de SANS usando el modelo esférico de Schultz (línea continua) y el modelo cilíndrico monodisperso (línea punteada)[20].

Estudios realizados por Pacheco-Sánchez y colaboradores [15] sugieren que la forma de las micelas asfálticas en solventes aromáticos (tolueno) depende de la temperatura, una vez que se ha sobrepasado la concentración micelar crítica.

La CMC para soluciones de asfaltenos en solventes aromáticas se ve claramente influenciada por la temperatura, como se muestra en la figura 17, donde se refleja la exotermicidad de la agregación de las moléculas asfálticas en el seno de la fase orgánica; el quiebre en la curva refleja la débil actividad superficial de tales fracciones.

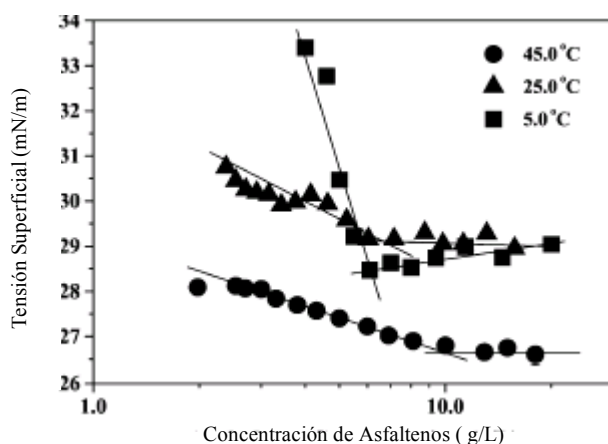


Figura 17. Tensión superficial vs concentración de asfaltenos en tolueno a diferentes temperaturas [21]

La micelización de los asfaltenos también puede determinarse por cambios en la viscosidad de la solución, tal como se muestra en la figura 18.

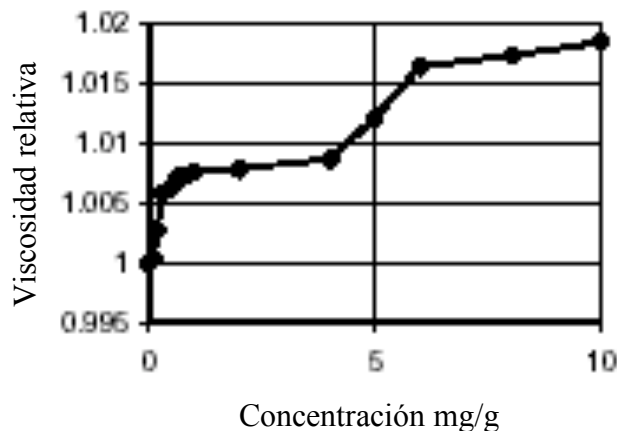


Figura 18. Viscosidad relativa vs concentración de asfaltenos en 1-metilnaftaleno [14].

El primer punto de quiebre en la gráfica representa la agregación inicial de los asfaltenos, comienzan a formarse las micelas (CMC); el segundo cambio de pendiente representa la completa micelización o como también se le llama el punto de separación de los coacervados [14].

5.- PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS CON PARAFINAS LINEALES.

Debido a su naturaleza aromática, los asfaltenos son insolubles en parafinas de cadena lineal. Mitchell y Speight [22] mostraron el efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles del crudo (% de precipitado), tal como se ilustra en la figura 19. En ésta se puede observar como la cantidad de precipitado se incrementa cuando disminuye el número de carbonos del agente precipitante, y también que a partir del n-heptano, la cantidad precipitada presenta muy poca diferencia con respecto a aquella producida por los alcanos más pesados, lo cual indica que los componentes más polares y, por lo tanto, los más insolubles, precipitan con n-heptano. Por tal razón los asfaltenos se definen generalmente como la fracción del crudo que precipita con el n-heptano.

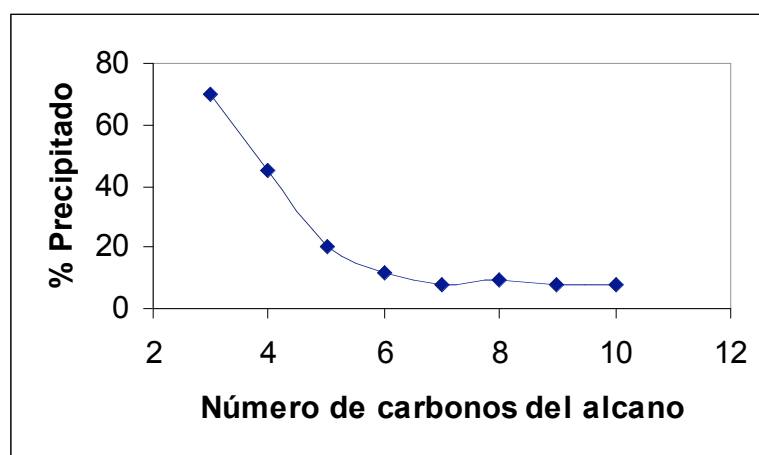


Figura 19. Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles [5]

La precipitación de asfaltenos se incrementa sustancialmente con el aumento de la relación solvente/aceite, para concentraciones menores que 10 cm^3 de n-alcano / gramo de aceite. Por encima de este valor la precipitación se incrementa en muy pequeñas cantidades (ver figura 20) [19, 23, 24, 25].

Para relaciones de dilución menores de 10 cm^3 de n-alcano/gramo de aceite, los datos de precipitación no son muy precisos debido a la viscosidad de las soluciones solvente – aceite, no obstante, la exactitud de los resultados mejora para elevadas relaciones de dilución.

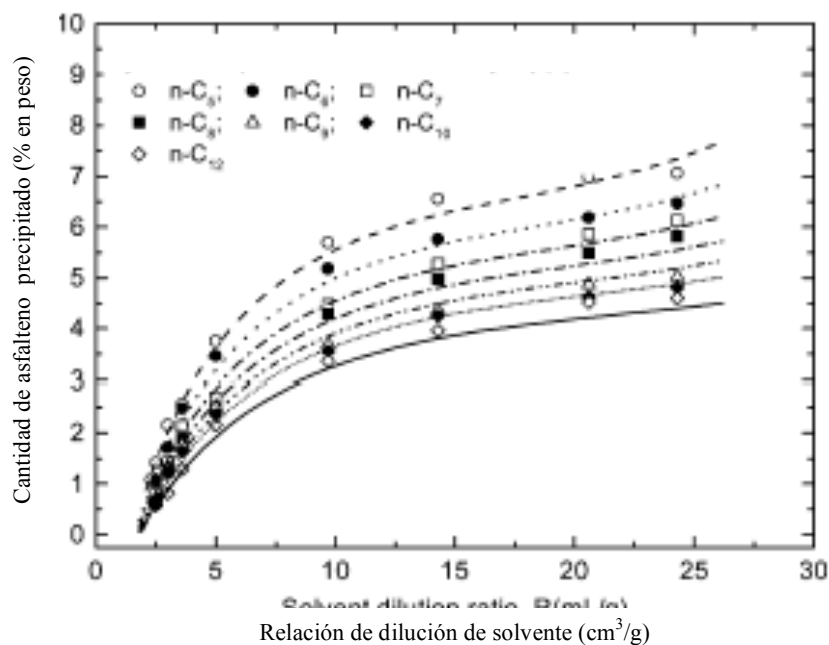


Figura 20. Comparación de la precipitación de asfaltenos por varios solventes a 20 °C (curvas de superior a inferior: n-C5; n-C6; n-C7; n-C8; n-C9; n-C10; n-C12)[24].

Otro factor importante en la precipitación es la temperatura; a mayor temperatura la cantidad de asfaltenos precipitada es menor [24].

Diferentes métodos instrumentales se han empleado para determinar el punto de precipitación de los asfaltenos, siendo los más utilizados los métodos ópticos como: medición del índice de refracción, intensidad de luz ó dispersión de luz [26-28]. En todos los casos se observa una desviación del comportamiento de la propiedad medida una vez que comienzan a precipitar los asfaltenos, respecto al sistema cuando tales fracciones están disueltas.

Mousavi y colaboradores [29] han medido el punto de precipitación de asfaltenos en diferentes crudos haciendo medidas de tensión interfacial crudo-agua, titulando la fase oleica con n-heptano, observándose un aumento considerable de la tensión en el punto de donde comienza la precipitación, tal como se muestra en la figura 21.

Una técnica experimental de considerable sencillez y alta precisión para determinar el punto de floculación de los asfaltenos, es el método de la mancha. Dicho método consiste en cuantificar la cantidad de alcano necesario para provocar la floculación de los asfaltenos de un crudo diluido previamente con xileno, y en algunos aditivos, ya sea las resinas, los asfaltenos o aromáticos; considerando a la mezcla formada por crudo y aditivo como un crudo para fines del cálculo. El

error de este método es inferior al 1%. El porcentaje de alcano obtenido indica, con relación al punto de control (Punto de floculación del crudo puro), si existen diferencias debería atribuirse a la acción de los aditivos.

El principio del método de la mancha consiste en la observación de las manchas hechas por una gota de la mezcla depositada sobre un papel de filtro. Al caer, el líquido difusa a través del papel para formar una mancha redonda. Si los asfaltenos están bien dispersados, después de secarse, la mancha es de color uniforme. Si los asfaltenos han floculado, los agregados difusan menos rápidamente en el papel y, la mancha exhibe una aureola central más o menos nítida según los casos. En la figura 22, se representa la forma de la mancha, cuando los asfaltenos se encuentran dispersados y floculados.

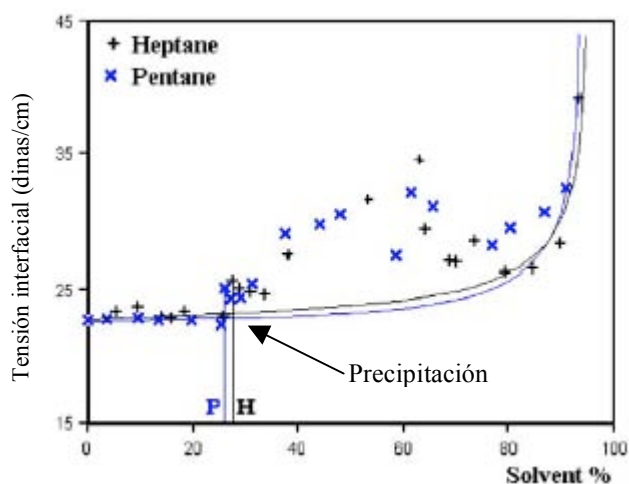


Figura 21. Determinación del punto de precipitación de asfaltenos usando dos parafinas precipitantes[29]

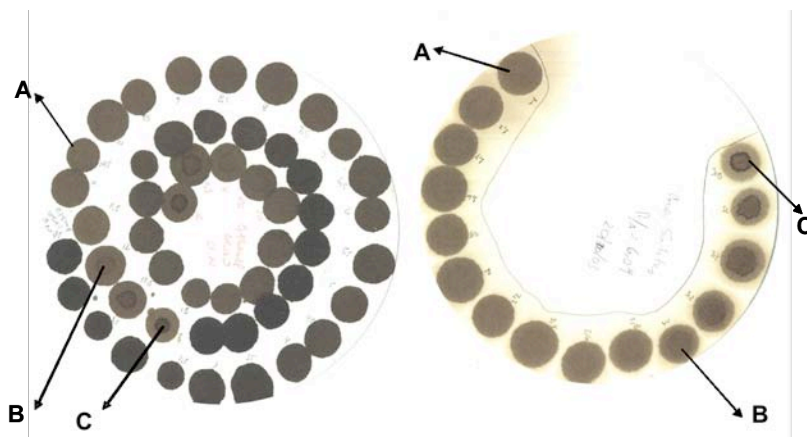


Figura 22. Metodo de la mancha para determinación de punto de floculación de asfaltenos, (A) Asfaltenos dispersos, (B) Asfaltenos comenzando a flocular y (C) Asfaltenos floculados

5.1.- MODELADO DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS [25].

La precipitación de asfaltenos con n-alcanos puede modelarse bastante bien con la **ecuación de escalado** propuesta por Rassaamdana y colaboradores [30], que involucra tres variables, a saber: el porcentaje en peso de la alimentación que precipita (gramos de asfalteno/gramos de alimentación (crudo) x 100), W , la relación de volumen del diluyente (agente precipitante) añadido respecto al peso de alimentación (crudo), R (cm^3 de diluyente / gramos de crudo), y el peso molecular del diluyente, M . Las tres variables se agrupan en los parámetros X y Y tal como sigue:

$$X = R/M^Z \quad (5)$$

$$Y = W/R^{Z'} \quad (6)$$

Z y Z' son constantes. Se ha demostrado [30-32] que Z' es una única constante ($Z' = -2$), mientras que Z depende de la composición del aceite y este valor está generalmente entre 0,1 y 0,5. La ecuación de escalado puede representarse en términos de X y Y como un polinomio de orden 3 [24, 26], que es válido para $X \geq X_c$, donde X_c es el valor de X cuando los asfaltenos comienzan a precipitar (onset point):

$$Y = A_1 + A_2X + A_3X^2 + A_4X^3 \quad (7)$$

Es de notar, de acuerdo a las ecuaciones (5), (6) y (7) que las propiedades de los asfaltenos, difíciles de medir, no están involucradas en la ecuación de escalado.

6.- COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SOLUCIONES DE ASFALTENOS.

Se han realizado estudios reológicos de soluciones de asfaltenos en distintos solventes orgánicos, encontrándose dos cambios en la tendencia del aumento de la viscosidad con la concentración [19,21,29,33]; el primero de ellos se debe a la formación de micelas asfálticas (CMC), el segundo a una concentración significativamente mayor, corresponde a la aparición de agregados de mayor tamaño que produce su eventual precipitación, tal como se muestra en la figura 23.

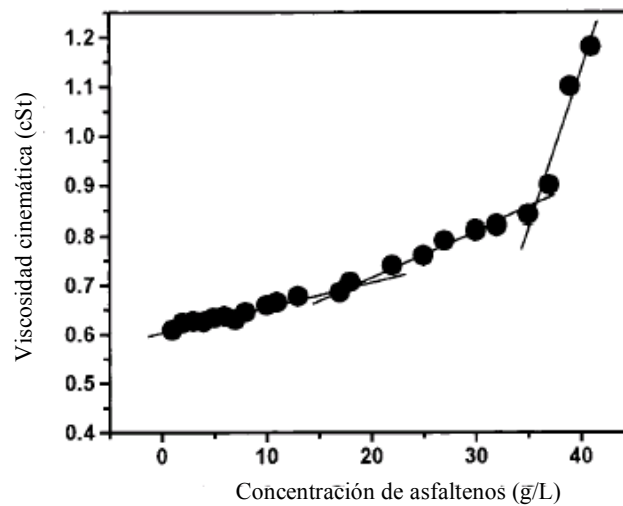


Figura 23. Viscosidad de soluciones de asfaltenos en tolueno a 25 °C [19].

Pierre y colaboradores [33] encontraron que soluciones de asfaltenos en xileno exhiben un comportamiento Newtoniano para tasas de corte comprendidas entre 10 y 1000 s⁻¹; no obstante existe una concentración crítica donde la viscosidad aumenta dramáticamente, en la que el comportamiento elástico del sistema es significativo.

La viscosidad de las soluciones de asfaltenos en régimen diluido (antes del cambio brusco de pendiente observado en la figura 23) pueden modelarse satisfactoriamente con la ecuación de Huggins:

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 C \quad (8)$$

donde η_r = viscosidad relativa, calculada dividiendo la viscosidad absoluta entre la viscosidad del solvente; C = concentración en peso de asfaltenos, $[\eta]$ = viscosidad intrínseca y k' = coeficiente de Huggins, que considera la tendencia de las partículas a agregarse en un determinado solvente (interacciones de pares de partículas). La viscosidad intrínseca es indicativa de la forma de las partículas (perturbación hidrodinámica) y es influenciada por otras contribuciones como las interacciones de pares de partículas.

La presencia de resinas retarda la aparición del régimen concentrado, es decir, la concentración crítica donde aumenta bruscamente la viscosidad es mayor para soluciones de asfaltenos con resinas que para el caso donde estas no están presentes; así mismo en el régimen concentrado las resinas disminuyen la viscosidad relativa (ver figura 24).

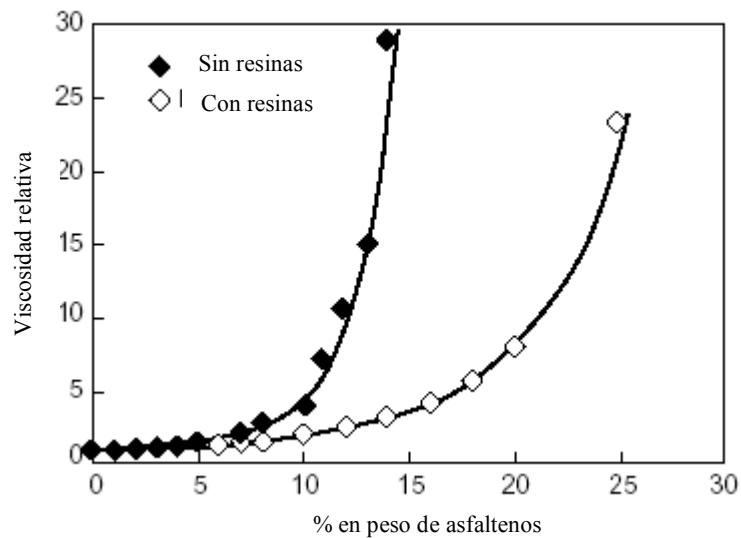


Figura 24. Viscosidad relativa de soluciones de asfaltenos en xileno a 20 °C [33].

7.- INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO.

La formación de emulsiones de agua en crudo (W/O) es un problema recurrente en los procesos de recuperación, tratamiento y transporte de petróleo [34-37]; tales emulsiones deben romperse para lograr la separación de las fases acuosa y oleica.

Se ha establecido que los asfaltenos y las resinas son componentes del crudo, que debido a su actividad interfacial y estructura, se acumulan en la interfase agua-aceite e influyen los procesos de estabilización y ruptura de las emulsiones [37]. Las resinas constituyen la fracción del crudo que comprende moléculas polares que contienen a su vez heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno. Operacionalmente, las resinas se definen como la fracción del petróleo soluble en alcanos ligeros como n-pentano y n-heptano pero solubles en propano.

Las resinas poseen una relación de C/H que oscila entre 1,2 – 1,7, su estructura es similar a la de los asfaltenos pero su peso molecular es menor (< 1000 g/mol) [38].

Como se mencionó en apartados anteriores los asfaltenos tienden a formar agregados que adsorben en su superficie una capa de resinas que los estabilizan y los mantienen solubilizados en el crudo [37]. Tales interacciones resinas asfaltenos se ilustran en la figura 25.

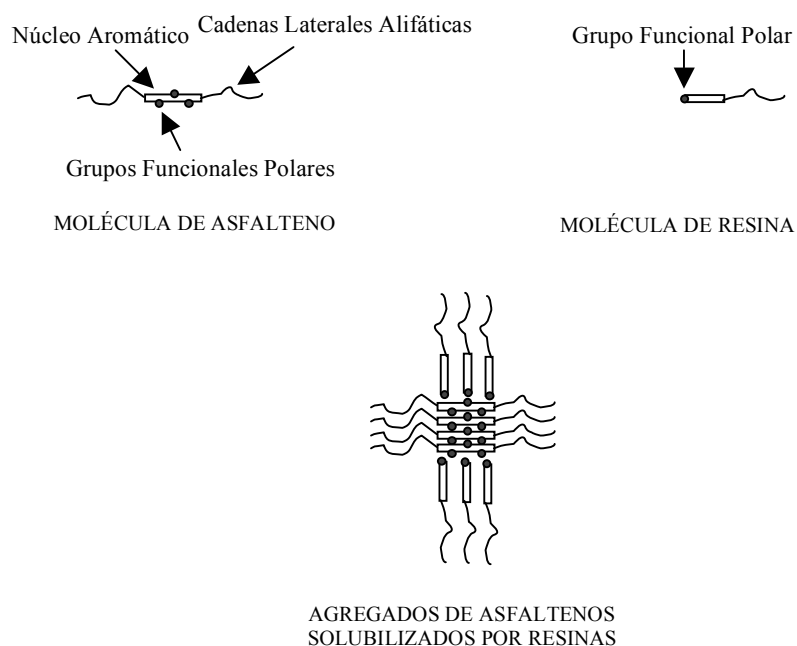


Figura 25. Esquema del mecanismo de interacción entre asfaltenos y resinas [37]

Varios estudios han demostrado que la estabilidad de las emulsiones de crudo que contienen moléculas de asfaltenos disueltas en fase oleica en forma de solución molecular, es menor que la estabilidad de las emulsiones con asfaltenos dispersos en forma coloidal [39, 40], esto se debe a que los agregados de asfaltenos generan una película rígida alrededor de las gotas de agua, lo cual dificulta el colapso de la emulsión, como se muestra en la figura 26.

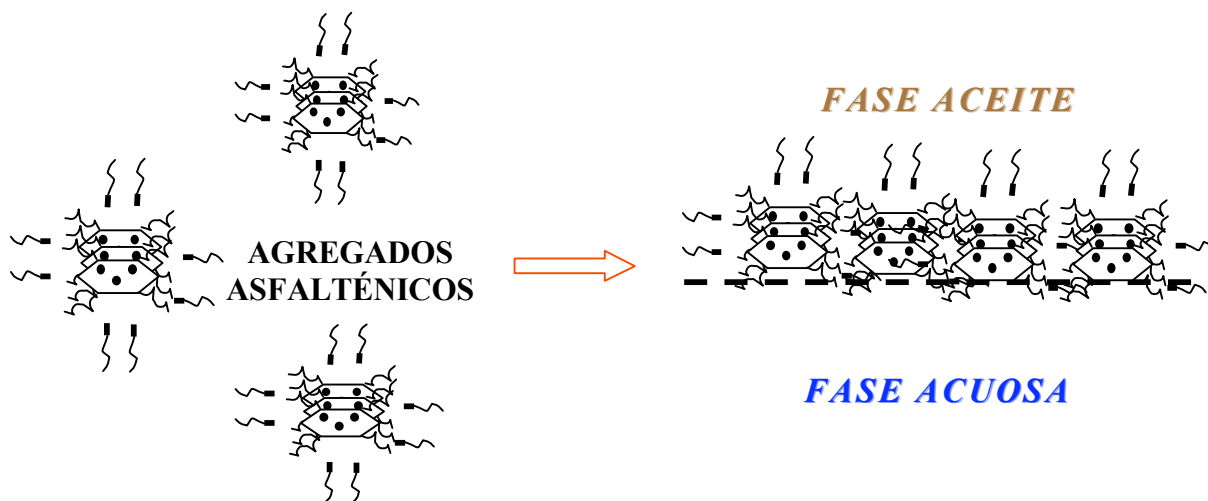


Figura 26. Formación de película en la interfase agua-crudo

Uno de los factores determinantes en la estabilidad de las emulsiones es la composición química de los asfaltenos y las resinas; la aromaticidad, la disminución de la longitud de cadenas alquílicas laterales y la reducción de ramificaciones en las cadenas alifáticas están asociados a la formación de emulsiones estables.

El incremento de la cantidad de anillos aromáticos condensados y la presencia de carbonos cuaternarios muestra una clara tendencia de los asfaltenos a formar emulsiones estables. Así mismo, al aumentar la condensación de anillos se aumenta también el grado de sustitución de grupos alquilo y la ramificación de cadenas alifáticas en los anillos aromáticos [41].

McLean y colaboradores [37] propusieron un mecanismo para describir la estabilización de emulsiones de agua en crudo por asfaltenos y resinas, el cual se basa en la interacción de ambas moléculas entre sí y con el medio aceitoso.

Como se mencionó en párrafos anteriores, las resinas ayudan a la solubilización de los asfaltenos, solvatando los agregados asfálticos, lo cual tiende a disminuir la naturaleza tensoactiva de los asfaltenos; sin embargo, tales coloides de asfaltenos deben disminuir su energía libre por

desplazamiento de las resinas que los rodean, de uno de sus lados para formar agregados parcialmente solvatados que son interfacialmente activos y capaces de adsorberse en la interfase aceite/agua, tal como se muestra en la figura 27.

La extensión en que los asfaltenos son solvatados por resinas es un factor controlante de la naturaleza tensoactiva de sus agregados coloidales, de hecho, los asfaltenos molecularmente disueltos son inefectivos como agentes estabilizantes de emulsiones, respecto a los asfaltenos colooidalmente dispersos.

La tendencia de resinas a solvatar asfaltenos se ve influenciada principalmente por dos factores:

- A medida que aumenta la aromaticidad del crudo, lo hace también la de los asfaltenos y la de las resinas, lo que ocasiona mayor tendencia de los asfaltenos a permanecer en estado molecular.
- Las interacciones tipo puente de hidrógeno entre resinas y asfaltenos, induce el fenómeno de solvatación. Igualmente, la alta concentración de grupos funcionales polares (como por ejemplo grupos carbonilo $C=O$), y las fuerte interacciones entre ellos, refuerzan el recubrimiento de los agregados de asfaltenos por parte de las resinas, y disminuye sustancialmente su actividad interfacial.

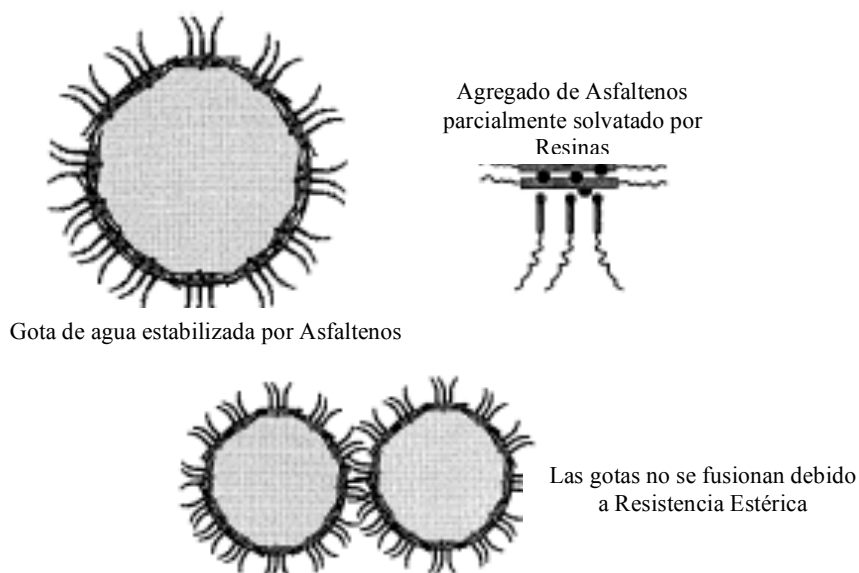


Figura 27. Mecanismo de estabilización de emulsiones. Adsorción de agregados asfálticos [37.]

Aparentemente, la solubilidad de los asfaltenos en el crudo, su tendencia a agregarse, y su tendencia a adsorberse en la interfase aceite/agua, estaría controlada por:

- 1) La relación resinas/asfaltenos
- 2) La aromaticidad del crudo, resinas y asfaltenos
- 3) La concentración de grupos funcionales polares (carbonilos, carboxilos, pirroles, amidas y fenoles) en los asfaltenos y las resinas.

La influencia de tales factores en la solvatación de los agregados de asfaltenos se esquematiza en la figura 28

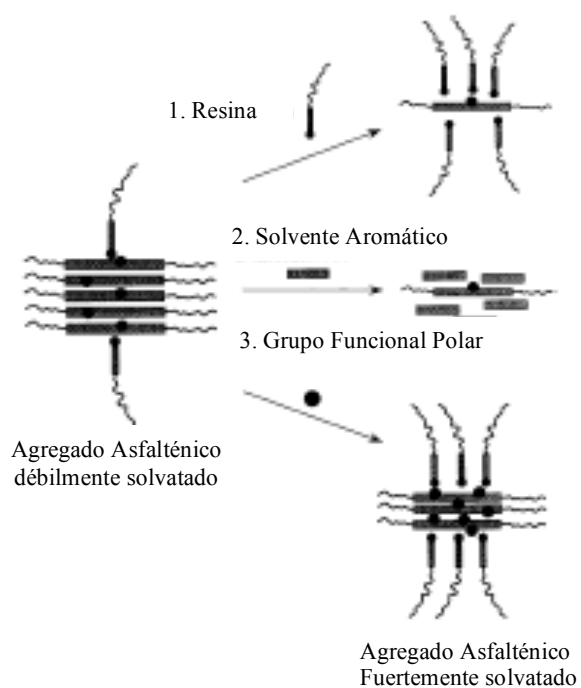


Figura 28. Esquema de las principales contribuciones a la solubilidad de los asfaltenos [37].

Es importante destacar que cada una de las contribuciones mencionadas no actúan independientemente, sino que por el contrario, se refuerzan o contrarrestan dependiendo del sistema en estudio.

En la figura 29 se muestra de manera resumida el efecto, en la estabilidad de las emulsiones agua en crudo, de los tres factores enumerados.

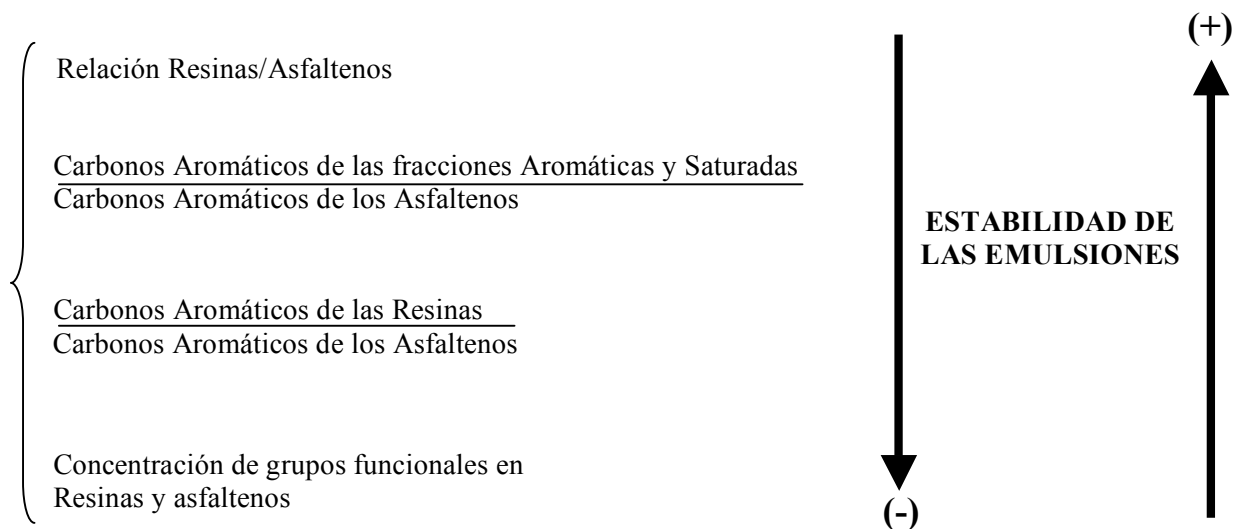


Figura 29. Efectos de los factores que inducen la solvatación de los asfaltenos por resinas sobre la estabilidad de las emulsiones[37].

Otro parámetro de gran influencia en la estabilidad de las emulsiones es el pH de la fase acuosa; si los asfaltenos y las resinas contienen alta concentración de grupos funcionales polares, éstos se ionizarán con valores extremos de pH, tal y como puede observarse en una curva tensión interfacial agua-aceite vs pH de la fase acuosa [42] (ver figura 30) . La ionización de tales grupos crea una alta densidad de carga superficial que cambia drásticamente las propiedades de la película interfacial, pues genera fuerzas repulsivas internas que destruyen las propiedades mecánicas que evitan la coalescencia de las gotas [37].

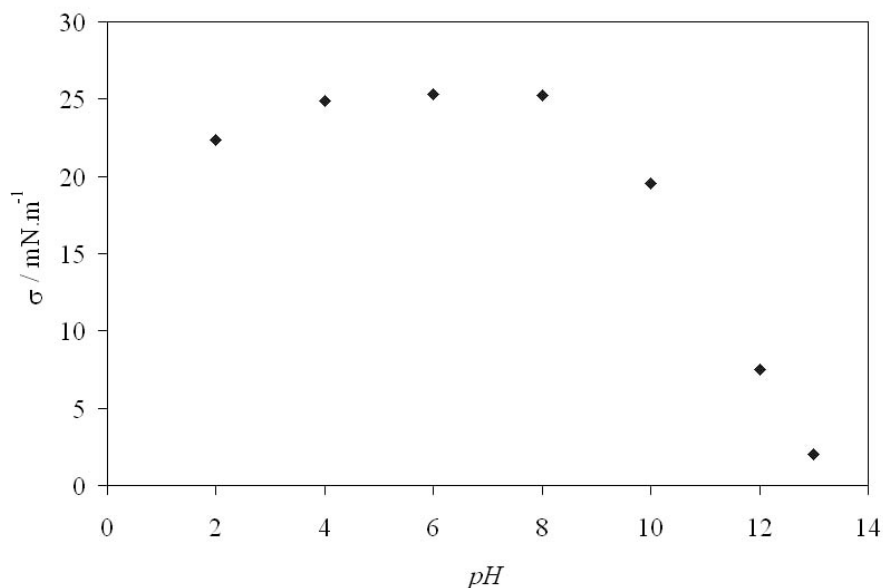


Figura 30. Efecto del pH de la fase acuosa en la tensión interfacial agua-tolueno, en presencia de asfaltenos [42]

8.- PROPIEDADES DE LA MONOCAPA DE ASFALTENOS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA.

Las propiedades de la monocapa de asfalteno que se forma en la interfase agua-aire se estudian mediante la técnica de Langmuir; el asfalteno se disuelve en un solvente orgánico, generalmente aromático, y luego se crea la monocapa sobre la fase acuosa a temperatura constante. Una vez alcanzado el equilibrio y evaporado el solvente se mide la presión superficial (π), definida como:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (9)$$

donde σ_0 = tensión superficial del agua (72.8 mN/m a 20°C) y σ = tensión superficial del agua cubierta por la monocapa de asfalteno.

Una isoterma típica de presión superficial, para diferentes fracciones de asfaltenos se muestra en la figura 31. En ningún caso se observa con claridad la transición de la fase gas a la fase líquida, y de la fase líquida a la fase sólida, lo cual refleja la existencia de una variedad de moléculas en cada fracción con diferentes puntos de transición. A elevadas áreas por molécula, la monocapa de asfalteno se comporta como una fase gaseosa bidimensional (región 1), donde las moléculas no interactúan con sus vecinas; en esta zona la energía libre y la tensión superficial de la subfase acuosa permanecen inalteradas.

Cuando el área por molécula es reducida, las moléculas se acercan unas a otras y comienzan a interactuar, creando una fase líquida expandida (región 2). Si aumenta la compresión, las cadenas alifáticas presentes en las moléculas de asfaltenos se orientan paralelamente una respecto a la otra, dando origen a una fase líquida condensada (región 3). Si el área por molécula se reduce aún más, hasta alcanzar el área crítica (A_c), se produce un pliegue en la monocapa (región 4) que probablemente origina una nueva fase tridimensional [43]

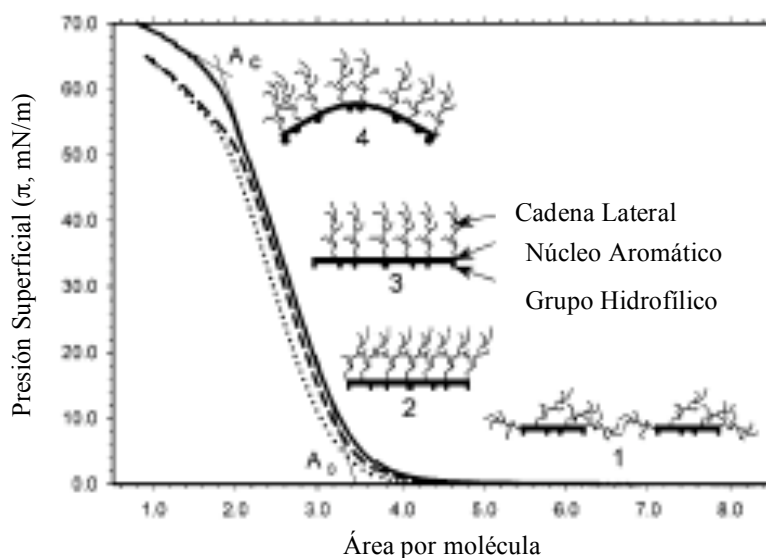


Figura 31. Isoterma de presión superficial para tres tipos de asfaltenos a 20°C [43].

Ese M. y colaboradores [44] estudiaron el efecto de la adición de resinas sobre la isoterma de presión superficial de la monocapa de asfaltenos, para fracciones disueltas en tolueno, y halló un comportamiento como el que se muestra en la figura 32.

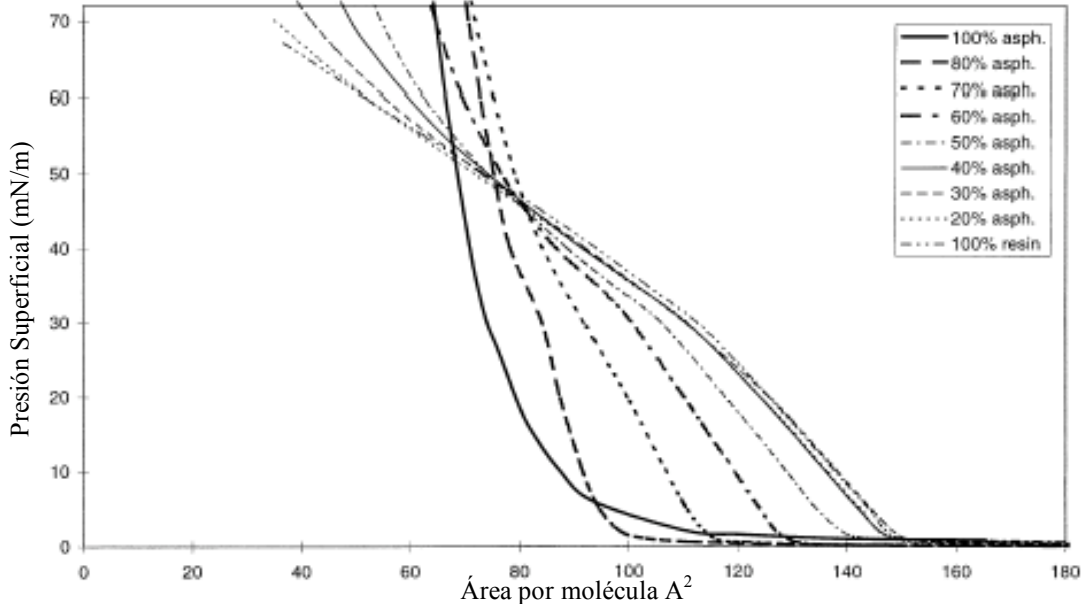


Figura .32. Isoterma de mezclas de asfaltenos y resinas sobre agua a 20°C [43].

Como puede notarse en la figura, a presiones superficiales moderadas aumentan las repulsiones moleculares cuando incrementa la concentración de resinas, lo cual se refleja como un aumento en el área por molécula; esto es una consecuencia del aumento de la polaridad de la monocapa. Cuando el contenido de resinas sobrepasa el 40% se nota un aumento de la compresibilidad de la monocapa a elevadas presiones superficiales, a estas concentraciones las fracciones más polares dominan las propiedades de la película, debido a la mayor afinidad de las resinas hacia la interfase aire-agua respecto a los asfaltenos [43].

9.- REFERENCIAS.

- [1] Speight J., “*Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues*,” Symposium International, pp. 32 – 41, Éditions Technip, Paris, 1984.
- [2] Groenzin H., Mullins O., *J. Phys. Chem. A.*, 103, 50 (1999), 11237.
- [3] Heinemann J., “*Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*,” pp. 22-39, Marcel Dekker, INC, New York, 1994.
- [4] Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 8 (2000), 2916.
- [5] Dávila A., “*Floculación de Asfaltenos Parte III*”, Tesis de Pregrado, Universidad de Los Andes, 1997.
- [6] Speight J. G., “*The Chemistry and Technology of Petroleum*,” Marcel Dekker, pp. 401 – 471, New York, 1980.
- [7] Binger J. W., “*Chemistry of Asphaltenes*,” American Chemical Society, pp. 17 – 27, Washington DC, 1984.
- [8] Branco V., Mansoori G., De Almeida X. L., Park S., Manafi H., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32 (2001), 217.
- [9] Eslava G., “*Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfalténicos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos*”. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, pp. 10 – 20, México, 2000.
- [10] Acevedo S., Méndez B., Rojas A., Layrisse I., Rivas H., *Fuel*, 60 (Nov)(1985)
- [11] Moschopedis S.E., Fryer J.f. y Speight J.G., *Fuel*, 55 (1976).
- [12] Mansoori A., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 17 (2001), 101.
- [13] Qin X., Wan P., Sepehrnoori K., Pope G., *Ind. Eng. Chem.Res.*, 39 (2000), 2644.
- [14] Priyanto S., Mansoori A., Suwono A., *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), 6933.
- [15] Pacheco-Sánchez J., Mansoori A., *Petroleum Science and Technology*, 16 (1998), 377.
- [16] Oh K., Ring T., Deo M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 271 (2004), 212.
- [17] Rogel E., León O., Torres G., Espidel J., *Fuel*, 79 (2000), 1389.
- [18] Andersen S., Christensen S., *Energy & Fuels*, 14 (2000), 38.
- [19] Mohamed R., Ramos A., *Energy & Fuels*, 13 (1999), 323.
- [20] Sheu E., *J. Phys. Condens. Matter*, 8 (1996), A125.

-
- [21] Ramos A. C., Haraguchi L., Notrispe F., Loh W., Mohamed R. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 32 (2001), 201– 216.
- [22] Speight J.G., Mitchell D. L., *Fuel*, 52 (1973), 165.
- [23] Buenrostro-González E., Lira-Galeana C., *AIChE Journal*, 50, 10 (2004), 2552.
- [24] Yu-Feng H., Tian-Min G., *Fluid Phase Equilibria*, 192 (2001), 13.
- [25] Hong E., Watkinson P., *Fuel*, 83 (2004), 1881.
- [26] Buckley J., *Energy & Fuels*, 13 (1999), 328.
- [27] Laux H., Rahimian I., Butz T., *Fuel Processing Technology*, 53 (1997), 69.
- [28] León O., Rogel E., Espidel J., Torres G., *Energy & Fuels*, 14 (2000), 6.
- [29] Mousavi S., Riazi M., Vafaie M., Mansoori G., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 42 (2004), 145.
- [30] Rassamdana H., Dabir B., Nematy M., Farhani M., Sahimi M., *AIChE Journal*, 42 (1996),10.
- [31] Rassamdana H., Farhani M., Dabir B., Mozaffarian M. *Energy & Fuels*, 13 (1999), 176.
- [32] Hu YF., Chen GJ, Yang JT., Guo TM., *Fluid Phase Equilibria*, 171 (2000), 181.
- [33] Pierre C., Barré L., Pina A., Moan M., *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 59, 5 (2004), 489.
- [34] Sztukowski D., Jafari M., Alboudwarej H., Yarranton H., *Journal of Colloid and Interface Science*, 265 (2003), 279.
- [35] Schorling P., Kessel D., Rahimian I., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 152 (1999), 95.
- [36] Khadim M., Sarbar M., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 23 (1999), 213.
- [37] McLean J., Kilpatrick P., *Journal of Colloid and Interface Science*, 189 (1997), 242.
- [38] Aske N., “*Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis*”, Tesis de Doctorado, Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology, pp. 3 – 4, Trondheim, 2002.
- [39] Mackay G., McLean A., Betancourt O., Johnson B., *J. Inst. Petrol.* 59, 568 (1973), 164.
- [40] Waarden M., *Kolloid Z.Z . Polymer*, 156, 2 (1958), 116.
- [41] Khadim m., Sarbar M., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 23 (1999), 213.

[42] Rodríguez C., Delgado J., Bullon J., *Journal of Oleo Science*, 55, 11(2006).

[43] Zhang L., Lawrence S., Xu Z., Masliyah J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 264 (2003), 128.

[44] Ese M., Yang X., Sjoblom J., *Colloid Polym Sci*, 276 (1998), 800.

Texto: ASFALTENOS Composición, agregación, precipitación
Autor: J. G. Delgado
Referencia: Cuaderno FIRP 369A
Versión #1: Septiembre de 2006
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadenos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del autor o del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
[e-mail: firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve)
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
www.firp.ula.ve