

Estudio comparativo de sub-fracciones de asfaltenos en sistemas modelo: estructura,
agregación y estabilidad coloidal

Lina Rocío Morantes Perico

Trabajo de Grado para Optar el título de Doctora en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Doctorado en Química

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

*“Empieza haciendo lo necesario, después lo posible y
de repente te encontrarás haciendo lo imposible”*

(San Francisco de Asís)

A mis padres *Guillermo* y *Fanny*, mis hermanos *Fredy* e *Iván* y mi novio *Óscar* por su paciencia, amor y apoyo incondicional en este sueño de mi doctorado.

Agradecimientos

A mi director, el doctor Enrique Mejía Ospino, por todos sus aportes a mi tesis doctoral a partir de una sólida base humanística, ética y científica.

Al doctor Raúl Montiel Campos (Q.E.P.D), por el tiempo dedicado y su buena disposición para atender siempre mis inquietudes a pesar de la distancia.

Al jurado evaluador, Dra. Sonia Maria Cabral de Menezes, Dr. Alexander Guzmán Monsalve, Dr. Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañez y Dr. Jairo René Martínez Morales, por la lectura crítica, correcciones y aportes al documento.

A la doctora Ana María Percebom y al doctor Watson Loh por poner a disposición su laboratorio durante mi pasantía de investigación, asimismo por el apoyo recibido de su grupo de estudiantes.

A mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular muchas gracias por su hospitalidad, compañerismo, trabajo en equipo y aportes en mi investigación.

Finalmente, agradezco a las siguientes unidades académicas y administrativas que contribuyeron significativamente en el desarrollo de este trabajo con apoyo económico, toma de datos y/o tiempo de equipos: Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (Colciencias – Convocatoria 647 de 2014); Vicerrectoría de Investigación y Extensión, Escuela de Química y Parque Tecnológico Guatigará de la Universidad Industrial de Santander; Departamentos de Química de la Pontificia Universidad Católica de Río de Janeiro (PUC-Rio) y la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP), y al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Brasil.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	17
1. Estudio sobre el rol de la estructura molecular en la solubilidad de asfaltenos colombianos en sistemas binarios de solventes	22
1.1 Resumen.....	22
1.2 Introducción	23
1.3 Metodología	32
1.3.1 Materiales.....	33
1.3.2 Extracción de los asfaltenos.....	33
1.3.3 Fraccionamiento de los asfaltenos.	34
1.3.4 Análisis elemental.....	35
1.3.5 Espectrometría de masas.....	35
1.3.6 Resonancia magnética nuclear.....	36
1.4 Resultados y Discusión	37
1.4.1 Fraccionamiento de los asfaltenos.	37
1.4.2 Análisis elemental.....	38
1.4.3 Espectrometría de masas.....	42
1.4.4 Resonancia magnética nuclear	46
1.5 Conclusiones	55

2. Estudio de las tendencias de agregación de sub-fracciones de asfaltenos por espectroscopia ordenada por difusión (^1H DOSY NMR).....	57
2.1 Resumen.....	57
2.2 Introducción	58
2.3 Metodología	64
2.3.1 Preparación de las muestras	64
2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear 2D.....	65
2.4 Resultados y Discusión	67
2.4.1 Influencia de la concentración de asfaltenos.	74
2.4.2 Influencia de la temperatura.....	76
2.5 Conclusiones	80
2.6 Recomendaciones	82
3. Caracterización estructural de sub-fracciones de asfaltenos en sistemas modelo por técnicas de dispersión (DLS y SAXS).....	83
3.1 Resumen.....	83
3.2 Introducción	84
3.3 Metodología	90
3.3.1 Fraccionamiento SAR para recuperación de resinas.	91
3.3.2 Análisis del tamaño de partícula por dispersión de luz dinámica (DLS).....	91
3.3.3 Análisis estructural de agregados de asfaltenos por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).....	93
3.4 Resultados y Discusión	95

3.4.1 Influencia de la estructura y composición de los asfaltenos en la agregación.	97
3.4.2 Efecto de un floculante en la agregación de asfaltenos.	108
3.4.3 Efecto de un estabilizante en la agregación.	112
3.5 Conclusiones	117
3.6 Recomendaciones	118
 4. Estabilidad coloidal de sub-fracciones de asfaltenos en tolueno por un nuevo método de centrifugación analítica	 120
4.1 Resumen.....	120
4.2 Introducción	121
4.3 Fotocentrifugación	123
4.4 Metodología	127
4.5 Resultados y Discusión	131
4.5.1 Caracterización de las sub-fracciones	131
4.5.2 Estabilidad de las sub-fracciones	132
4.5.3 Propiedades de las sub-fracciones y su relación con la estabilidad	138
4.6 Conclusiones	140
4.7 Recomendaciones	141
 5. Conclusiones	 143
Referencias bibliográficas.....	145

Lista de Figuras

Figura 1.1 Ejemplos de estructuras isla y archipiélago de los asfaltenos	27
Figura 1.2. Representación del método de separación de los asfaltenos en sub-fracciones por precipitación secuencial en mezclas tolueno/acetona.	34
Figura 1.3 Composición elemental de las sub-fracciones de asfaltenos	41
Figura 1.4. Distribuciones de peso molecular de los asfaltenos no fraccionados	42
Figura 1.5 Espectro de protones (^1H -NMR) de los asfaltenos: a) ACP y b) ARV	47
Figura 1.6 Espectro de carbonos (^{13}C -NMR) de los asfaltenos: a) ACP y b) ARV	47
Figura 1.7 Modelos propuestos para representar las estructuras promedio de los asfaltenos: a) ACP y b) ARV	51
Figura 1.8 Tendencias del factor de aromaticidad f_a para las sub-fracciones	52
Figura 1.9 Tendencias de los AMPs de las sub-fracciones: en naranja el ACP y en verde el ARV; (la línea negra punteada es de ayuda visual).	53
Figura 2.1 Modelo de agregación de asfaltenos propuesto por Gray et al. (2011)	59
Figura 2.2 Espectro ^1H DOSY NMR de los asfaltenos en tolueno	62
Figura 2.3 Secuencia de pulsos eco de espín de gradiente de campo pulsado	66
Figura 2.4 Espectros ^1H DOSY NMR de soluciones al 1% p/v de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno- d_8 medidos a 25 °C	68
Figura 2.5 Correlación entre D y R_H para el componente-I de las sub-fracciones de asfaltenos	70
Figura 2.6 Correlación de los parámetros moleculares promedio y los coeficientes de difusión de las sub-fracciones	73

Figura 2.7 Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión del componente-I para las sub-fracciones en tolueno: (a) 1% p/v y (b) 5% p/v	77
Figura 2.8 Espectro ^1H DOSY NMR de la sub-fracción ACP3 en tolueno (1% p/v) a 50 °C	78
Figura 2.9 Distribución del radio hidrodinámico de las sub-fracciones en tolueno (1% p/v, 50°C)	79
Figura 3.1 Representación del modelo de solubilidad de Wiehe y Kennedy (2000)	84
Figura 3.2 Representación esquemática del modelo Yen-Mullins	88
Figura 3.3 Estados de agregación propuestos para los asfaltenos en solución en función de la concentración	89
Figura 3.4 Propiedades moleculares de las sub-fracciones ACP (izquierda) y ARV (derecha) obtenidas del análisis elemental, MS y NMR	97
Figura 3.5 Distribuciones de tamaño de partícula de los asfaltenos en tolueno (0.1% p/v) medidas a 25 °C y 30 min de tiempo de envejecimiento	98
Figura 3.6 Distribución de tamaño de partícula de las sub-fracciones ARV (a) y ACP (b) en tolueno (0.1% p/v) a 25 °C y 30 min de tiempo de envejecimiento	99
Figura 3.7 Espectros SAXS de los asfaltenos y las sub-fracciones en tolueno (1% p/v) medidos a 25 °C y 1 semana de tiempo de envejecimiento	102
Figura 3.8 Representación de la estructura fractal de los agregados	104
Figura 3.9 Correlación entre R_g y d_f derivados del ajuste del modelo unificado multinivel	105
Figura 3.10 Representación hipotética del estado coloidal de los asfaltenos no fraccionados: ARV1/ACP1 en negro, ARV2/ACP2 en verde, ARV3/ACP3 en amarillo, ARV4/ACP4 en naranja. Los puntos azules representan el solvente (tolueno).	108

Figura 3.11 Funciones de correlación (a) y distribución de tamaño de partícula (b) del ACP en heptol (50% en volumen de n-heptano) a 25 °C.	109
Figura 3.12 Comparación de los espectros SAXS de las sub-fracciones ACP en tolueno (línea negra) y en heptol (línea roja) medidos a 25 °C	111
Figura 3.13 Comparación de la distribución de tamaño de partícula para soluciones en tolueno de la sub-fracción ACP1 (azul) y de la mezcla ACP1:RES (rojo)	114
Figura 3.14 Comparación de los espectros SAXS de los sistemas ACP1 (negro), RES (rojo) y ACP1:RES (azul) en tolueno medidos a 25 °C y 1 semana de envejecimiento	115
Figura 3.15 Representación del modelo de agregación propuesto para los asfaltenos en tolueno en presencia de resinas	117
Figura 4.1 Esquema de medición de la fotocentrífuga analítica LUMiSizer	125
Figura 4.2 Evolución del perfil de transmisión durante la medición	126
Figura 4.3 Porta-muestra múltiple del analizador de dispersión LUMiSizer	130
Figura 4.4 Progreso de la precipitación de los asfaltenos de la sub-fracción ARV1 a condiciones ambiente en función del tiempo	133
Figura 4.5 Perfiles de transmisión de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno obtenidos por fotocentrifugación: (a) ARV1, (b) ARV2, (c) ARV3 y (d) ARV4	135
Figura 4.6 Perfiles de estabilidad de las sub-fracciones en términos del índice de inestabilidad en función del tiempo	136
Figura 4.7 Número de átomos de C por cadena alquilo y relación H/C de las sub-fracciones	139
Figura 4.8 Correlación entre el índice de inestabilidad y el contenido de heteroátomos de las sub-fracciones	139

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Composición de asfaltenos de diferentes crudos pesados y residuos	26
Tabla 1.2 Condiciones del solvente y rendimientos de las sub-fracciones	38
Tabla 1.3 Propiedades de los asfaltenos no fraccionados	39
Tabla 1.4. Pesos moleculares promedio de los asfaltenos y sub-fracciones obtenidos por MALDI-TOF MS	44
Tabla 1.5 Datos de espectroscopia ^1H y ^{13}C NMR para el ACP y sus sub-fracciones	48
Tabla 1.6 Datos de espectroscopia ^1H y ^{13}C NMR para el ARV y sus sub-fracciones	48
Tabla 1.7 Parámetros moleculares promedio de los asfaltenos y sus sub-fracciones	49
Tabla 2.1 Coeficientes de difusión ($\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) de las sub-fracciones en tolueno a una concentración de 1% p/v medidos de 25 °C	70
Tabla 2.2 Recopilación de las propiedades moleculares de las sub-fracciones	72
Tabla 2.3 Coeficientes de difusión ($\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) de las sub-fracciones en tolueno en función de la concentración de asfaltenos	75
Tabla 2.4 Comparación del radio hidrodinámico (en nm) para todos los estados de agregación de las sub-fracciones en función de la concentración	76
Tabla 3.1 Recopilación de las propiedades de los asfaltenos no fraccionados	96
Tabla 3.2 Tamaño de partícula medido por DLS para las sub-fracciones en tolueno	100
Tabla 3.3 Parámetros estructurales derivados del ajuste del modelo unificado a los espectros SAXS de las sub-fracciones en tolueno (1% p/v)	103
Tabla 3.4 Parámetros estructurales derivados del ajuste del modelo unificado a los espectros SAXS de las sub-fracciones en heptol (50% vol. de n-heptano)	111

Tabla 3.5 Parámetros estructurales del ajuste del modelo unificado a los espectros SAXS de la sub-fracción ACP1, las resinas (RES) y su mezcla (ACP1:RES)	116
Tabla 4.1 Recopilación de las condiciones del medio solvente, rendimientos y propiedades de las sub-fracciones del asfalteno del residuo de vacío	128
Tabla 4.2 Condiciones del procedimiento de operación estándar (SOP)	130

Resumen

Título: Estudio comparativo de sub-fracciones de asfaltenos en sistemas modelo: estructura, agregación y estabilidad coloidal*

Autor: Lina Rocío Morantes Perico**

Palabras clave: asfaltenos, propiedades coloidales, $^1\text{H-NMR}$ DOSY, DLS, SAXS, fotocentrifugación

Descripción:

Aunque la industria del petróleo tiene más de un siglo, las propiedades fisicoquímicas de este fluido siguen explorándose para poder entenderlo y transformarlo al menor costo posible. A medida que las reservas de petróleo convencional se agotan, se tienen crudos con composiciones y comportamientos reológicos más complejos. A estos crudos se les categoriza como pesados y en Colombia constituyen casi la totalidad de lo que se explota. Por tanto, en este trabajo se estableció una nueva estrategia para desarrollar un método de caracterización de crudos pesados con el fin de obtener una mejor visión de la relación entre las nanoestructuras presentes en la matriz de crudo y sus propiedades macroscópicas. Para ello, se seleccionaron dos muestras de estudio: un crudo pesado de un pozo colombiano y un residuo de vacío (fracción obtenida en la unidad de destilación al vacío durante el proceso de refinación). El método de caracterización consistió en la separación y análisis de los asfaltenos (del crudo y el residuo) en diferentes fracciones para así poder analizar su tendencia a la agregación usando técnicas de caracterización coloidal como *Small-Angle X-ray Scattering* (SAXS), *Dynamic Light Scattering* (DLS), *Diffusion-Ordered Spectroscopy* (DOSY) y un nuevo método de fotocentrifugación.

Por otro lado, se realizó una racionalización de algunas características químicas y moleculares de las fracciones y se correlacionaron cualitativamente con la tendencia que muestran los asfaltenos a aglomerarse y precipitarse en sistemas modelo. Además, se investigó el efecto de algunas variables como la temperatura, concentración y el medio solvente en la agregación de los asfaltenos. Los resultados mostraron que el método propuesto permite una caracterización más rápida y práctica de los crudos pesados, en donde los asfaltenos (fracción más compleja del petróleo) pueden clasificarse en ‘estables’ o ‘inestables’ en función de su estructura coloidal, estado de agregación y tendencia a la floculación.

* Tesis doctoral

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dr. Enrique Mejía Ospino

Abstract

Title: Comparative study of asphaltene subfractions in model systems: structure, aggregation and colloidal stability*

Author: Lina Rocío Morantes Perico**

Keywords: asphaltenes, colloidal properties, ^1H -NMR DOSY, DLS, SAXS, photocentrifugation

Description:

Although the oil industry is more than a century old, the physicochemical properties of this fluid continue to be explored in order to understand and transform it at the lowest possible cost. As conventional oil reserves run out, there are oils with more complex compositions and rheological behaviors. These crudes are categorized as heavy and in Colombia they constitute almost all of what is exploited. Therefore, in this work a new strategy was established to develop a method of characterization of heavy crude oils in order to obtain a better view of the relationship between the nanostructures present in the crude matrix and their macroscopic properties. For this, two study samples were selected: a heavy crude oil from a Colombian well and a vacuum residue (fraction obtained in the vacuum distillation unit during the refining process). The method of characterization consisted of the separation and analysis of asphaltenes (from crude oil and waste) in different fractions in order to analyze their tendency to aggregation using colloidal characterization techniques such as Small-Angle X-ray Scattering (SAXS), Dynamic Light Scattering (DLS), Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) and a new photocentrifugation method.

On the other hand, a rationalization of some chemical and molecular characteristics of the fractions was performed and they were qualitatively correlated with the tendency shown by asphaltenes to agglomerate and precipitate in model systems. In addition, the effect of some variables such as temperature, concentration and solvent medium on the aggregation of asphaltenes was investigated. The results showed that the proposed method allows a faster and more practical characterization of heavy crude oils, where asphaltenes (more complex fraction of oil) can be classified as 'stable' or 'unstable' depending on their colloidal structure, state of aggregation and tendency to flocculation.

* Doctoral thesis

** Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Ph.D. Enrique Mejía Ospino

Introducción

El petróleo se define como una mezcla compleja de origen natural que consiste principalmente de hidrocarburos (hasta más de un 90% de su composición) y de derivados orgánicos de nitrógeno, azufre y oxígeno. Del total de las reservas de petróleo en el mundo, se estima que cerca del 70% corresponde a petróleo no convencional (crudos pesados y extra-pesados) y sólo el 30% a petróleo convencional (crudos ligeros e intermedios). La gran demanda mundial de hidrocarburos, los escasos hallazgos de yacimientos convencionales y el declive natural de su producción ha llevado a potencializar la exploración y producción de los crudos pesados y extra-pesados, los cuales tienen composiciones y comportamientos reológicos más complejos. Las principales características de estos crudos son una alta viscosidad y contenido significativo de heteroátomos, lo cual está directamente relacionado con la presencia de compuestos como las resinas y los asfaltenos, que constituyen las fracciones más polares del petróleo. El petróleo también está compuesto por saturados y aromáticos, y este conjunto de compuestos es lo que se conoce como fracciones SARA.

En el modelo coloidal del petróleo, los asfaltenos son sólidos nanométricos dispersados en el crudo por las resinas. La dispersión asfalteno/resina es disuelta en la matriz del crudo por los aromáticos, los cuales pueden verse como solventes, y por los saturados considerados anti-solventes. La floculación y eventual precipitación de los asfaltenos puede ocurrir al perturbar este equilibrio termodinámico por cambios en la presión, temperatura y composición del crudo durante su producción. La precipitación de los asfaltenos puede ocurrir durante la explotación, transporte y refinamiento del petróleo, induciendo daños en la formación y el taponamiento de las instalaciones por acumulación de sólidos. La necesidad de caracterizar los crudos pesados

surge del hecho de que su producción representa un gran reto tecnológico y comercial para las industrias debido a que sus propiedades fisicoquímicas hacen más complejos los métodos de extracción, transporte y refinamiento, elevando los costos operacionales.

La caracterización detallada de los crudos pesados es generalmente difícil de lograr debido a la gran complejidad de sus fracciones y las limitaciones de las técnicas analíticas. Para facilitar la caracterización de estas mezclas complejas, se recomienda un paso preliminar de simplificación de la matriz. Para esto se pueden considerar diferentes métodos de separación, siendo el más común el fraccionamiento químico que consiste en el des-asfaltado y la separación SAR. El des-asfaltado se basa en la precipitación de los asfaltenos por contacto con un solvente parafínico (anti-solvente) durante un tiempo y temperatura dados. A partir de la muestra libre de asfaltenos, la separación SAR se utiliza para obtener las fracciones de saturados, aromáticos y resinas eluidas por polaridad, generalmente por métodos cromatográficos.

Una vez que la matriz se simplifica, se puede obtener información sobre la composición química, los principales grupos funcionales y tipos de estructuras contenidos en las fracciones del crudo pesado mediante el uso de una variedad de técnicas analíticas y espectroscópicas. Por otro lado, la caracterización coloidal del petróleo consiste en la investigación de la dispersión de las fracciones polares (asfaltenos y resinas) en un buen disolvente o en su medio natural, ya que de estas mezclas altamente funcionalizadas emergen propiedades específicas como la agregación. Los principales parámetros que pueden definir la estructura coloidal son el peso molecular y la polidispersidad de tamaño de los agregados, que se pueden obtener por varias técnicas como espectrometría de masas (MS), dispersión de rayos X y neutrones (SAXS/SANS), resonancia magnética nuclear de gradiente de campo pulsado (PFG NMR), entre otras.

Los asfaltenos son considerados los componentes más problemáticos del petróleo y por lo tanto han obtenido una mayor atención que las demás fracciones. Los asfaltenos contienen moléculas con diferentes aromaticidades, contenidos de heteroátomos, metales y grupos funcionales. Además, consisten en una mezcla compleja de moléculas polidispersas en términos de tamaño y composición química. Debido a esta alta polidispersidad, la caracterización molecular de los asfaltenos proporciona información promedio que no es representativa de toda la variedad química y estructural de esta fracción del crudo.

Para reducir la alta polidispersidad de los asfaltenos, se pueden usar distintos métodos de fraccionamiento que pueden ser de tipo químico (como la precipitación con solventes) o de tipo físico (centrifugación, filtración, entre otras). El método más tradicional consiste en el fraccionamiento por solubilidad, que se basa en la re-precipitación de los asfaltenos en un buen solvente por varios anti-solventes de diferentes polaridades. Las ventajas de este método son las bajas pérdidas de muestra durante la recuperación de las fracciones, la obtención de suficiente muestra para análisis posteriores y la recuperación de los solventes. La tendencia mundial del estudio de los asfaltenos empleando técnicas de fraccionamiento tiene como objetivo obtener estructuras menos complejas y encontrar fracciones que puedan estar involucradas de forma específica en los procesos de precipitación. Una recopilación de trabajos sobre el fraccionamiento de los asfaltenos muestra que las comparaciones entre sub-fracciones destacan su alta polidispersidad química y permiten identificar los factores que están principalmente relacionados con la solubilidad, llevando a sugerir mecanismos de precipitación.

La decisión de acentuar la operación en crudos pesados hace que las compañías se fijen el reto de ser más competitivas en su procesamiento y por eso se requieren innovaciones tecnológicas importantes. El crudo que comercializa Colombia es en su mayoría pesado y, por lo

tanto, resulta esencial desarrollar nuevas estrategias para su uso eficiente, lo cual requiere de modelos analíticos y evaluación experimental. En este sentido, en este trabajo se estableció una nueva estrategia para desarrollar un método de caracterización de crudos pesados con el fin de obtener una mejor visión de la relación entre las nanoestructuras presentes en la matriz de crudo y sus propiedades macroscópicas. Para ello, se seleccionaron dos muestras de estudio: un crudo pesado de un pozo colombiano y un residuo de vacío (fracción obtenida en la unidad de destilación al vacío durante el proceso de refinación). El método de caracterización consistió en la separación y análisis de los asfaltenos (del crudo y el residuo) en diferentes sub-fracciones para así poder analizar su tendencia a la agregación usando técnicas de caracterización coloidal como *Small-Angle X-ray Scattering* (SAXS), *Dynamic Light Scattering* (DLS), *Diffusion-Ordered Spectroscopy* (DOSY) y un nuevo método de fotocentrifugación.

El capítulo 1 se enfoca en la extracción de los asfaltenos del crudo (residuo) y subsecuente fraccionamiento, la caracterización de las sub-fracciones y la proposición de características generales para explicar las diferencias de solubilidad. La caracterización molecular de los asfaltenos se desarrolló con base en una metodología que combina datos del análisis elemental, espectrometría de masas (MALDI-TOF MS) y resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C NMR), lo que permitió obtener una visión general de las estructuras promedio. La evidencia experimental presentada permitió identificar los diferentes compuestos presentes en un mismo asfaleno, cuyas características variaron de acuerdo con su solubilidad.

El capítulo 2 proporciona una rápida vista de los métodos de resonancia magnética nuclear para estudios de difusión molecular aplicados a fracciones del petróleo. En esta investigación, se empleó la técnica de espectroscopia ordenada por difusión ^1H -DOSY NMR para estudiar las tendencias de agregación de las sub-fracciones de asfaltenos en soluciones modelo de tolueno.

Adicionalmente, se evaluaron los efectos de la concentración y temperatura en las propiedades dinámicas (coeficientes de difusión y radios hidrodinámicos) de los asfaltenos. El énfasis de este capítulo consistió en mejorar la comprensión de cómo las diferentes características moleculares de las sub-fracciones se correlacionan con su estado de agregación.

El capítulo 3 introduce a los lectores en las técnicas de dispersión *Dynamic Light Scattering* (DLS) y *Small Angle X-ray Scattering* (SAXS) empleadas usualmente para obtener información del tamaño y estructura de partículas coloidales. El enfoque de este estudio consistió en obtener una descripción más profunda de la estructura coloidal de los asfaltenos ‘enteros’ a partir de la caracterización detallada de sus sub-fracciones. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la matriz del petróleo crudo en la estructura coloidal de los asfaltenos en tolueno por adición de un solvente parafínico (*n*-heptano) y de resinas de petróleo. Los resultados permitieron validar el modelo jerárquico de agregación de asfaltenos propuesto previamente en la literatura, y relacionar algunos tipos y geometrías de interacción responsables de las propiedades estructurales de los agregados.

Finalmente, el capítulo 4 se centra en la aplicación de un nuevo método de fotocentrifugación para la evaluación cualitativa/cuantitativa de la estabilidad coloidal de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno. Al inicio del capítulo se presenta una breve descripción sobre el principio de medición, el análisis e interpretación de datos. La evidencia experimental presentada demuestra que se pueden separar los asfaltenos ‘estables’ de aquellos ‘propensos a la floculación’ por el método de fraccionamiento por solubilidad y, además, que se puede obtener información del mecanismo de agregación de los asfaltenos a partir de la cinética de evolución del índice de inestabilidad. Según la revisión bibliográfica realizada, este es el primer informe sobre la caracterización de asfaltenos por este método de fotocentrifugación.

1. Estudio sobre el rol de la estructura molecular en la solubilidad de asfaltenos colombianos en sistemas binarios de solventes

1.1 Resumen

Comprender los aspectos relacionados con los fenómenos de desestabilización de los asfaltenos requiere no solo de una descripción de las condiciones en las que inicia su floculación, sino también de la comprensión de las propiedades moleculares responsables de la solubilidad. En este sentido, esta investigación presenta los datos de la caracterización molecular de dos asfaltenos derivados de hidrocarburos no convencionales de Colombia, que fueron separados por solubilidad en mezclas tolueno–acetona. La composición de las sub–fracciones fue obtenida por análisis elemental, el peso molecular por espectrometría de masas (MS) y los parámetros de la estructura promedio por resonancia magnética nuclear (NMR).

Los resultados muestran que los asfaltenos de una misma fuente son una mezcla de compuestos con distintas solubilidades, composiciones elementales y propiedades moleculares. Se encontró que los asfaltenos con mayor aromaticidad y mayor tamaño del sistema poliaromático son más propensos a la precipitación y, por lo tanto, exhiben una menor solubilidad. Por otro lado, los asfaltenos con mayor polaridad (mayor % heteroátomos), menor peso molecular y menor tamaño de la estructura aromática son más solubles y no precipitan de la solución a la máxima concentración del floculante (acetona). En general, el estudio sistemático de sub–fracciones de asfaltenos nos permitió obtener un conocimiento más amplio de sus propiedades y entender su relación con el comportamiento de solubilidad en el sistema solvente utilizado para su separación.

1.2 Introducción

El petróleo puede definirse como una mezcla compleja de origen natural que consiste principalmente de hidrocarburos (hasta más de un 90% de su composición) y de derivados orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno (Chrisman, Lima, & Menechini, 2012). Los petróleos no convencionales, normalmente conocidos como petróleos pesados y extra-pesados, se caracterizan por ser muy viscosos y poseer mayores concentraciones de metales y heteroátomos, lo que hace que se requieran mayores esfuerzos para la extracción de productos útiles y la disposición final de sus residuos. Un residuo de vacío (RV) es la fracción obtenida en la unidad de destilación al vacío durante el proceso de refinación del crudo. Estos residuos son, en su mayoría, formados por las fracciones más pesadas del petróleo y sus propiedades dependen del origen y composición del crudo y de la naturaleza del proceso de producción (Ancheyta & Speight, 2007).

Uno de los métodos más comunes para separar los componentes del petróleo y sus residuos es el fraccionamiento SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Generalmente, estos procedimientos están regidos por normas estándar IP y ASTM que consisten en separar inicialmente los asfaltenos por precipitación usando solventes no polares, mientras el residuo soluble (o maltenos) es fraccionado por cromatografía líquida de acuerdo a su polarizabilidad y polaridad en saturados, aromáticos y resinas. Varios autores han usado estos métodos y otros alternos para la extracción y caracterización de fracciones asfálticas de petróleos crudos y sus residuos (El-Bassoussi, Ahmed, Sayed, Basta, & Attia, 2010; Fan & Buckley, 2002; León, Parra, & Grosso, 2008; Liu, 2012; Woods et al., 2008). La separación de los asfaltenos se realiza generalmente con la adición de *n*-heptano al petróleo (o residuo) para causar su precipitación, luego este precipitado es lavado consecutivamente con el mismo solvente para remover los

maltenos y, finalmente, se realiza una extracción con tolueno para retirar el material inorgánico. Las propiedades de los asfaltenos obtenidos de esta manera pueden variar debido a factores tales como el tiempo de contacto, la relación de disolvente a crudo y la temperatura, a pesar de que están algo estandarizados. Además, en la mayoría de estas separaciones el lavado del precipitado con solvente no está estandarizado haciendo que las propiedades de los asfaltenos sean más sensibles al método (Alboudwarej et al. 2002). A pesar de esto, la precipitación de los asfaltenos con solventes es el método más comúnmente usado, tanto en los laboratorios como en las refinerías, para el fraccionamiento del petróleo y sus residuos.

Los asfaltenos son considerados la fracción más compleja del petróleo y son definidos en términos de su solubilidad como la fracción insoluble en *n*-heptano y soluble en tolueno (Buenrostro-Gonzalez, Groenzin, Lira-Galeana, & Mullins, 2001). Los asfaltenos se caracterizan además por ser una mezcla polidispersa de moléculas con una amplia distribución de masa molecular y composición química. Esta fracción es tan compleja que los detalles de sus estructuras tienden a ser cuestionables, sin embargo, numerosos estudios reconocen que los asfaltenos consisten básicamente de anillos aromáticos policondensados, cadenas laterales alifáticas, grupos funcionales conteniendo heteroátomos como S, N y O, y algunos metales como V y Ni ya sea en forma de sales o como complejos de porfirinas (Sheu 2002; Groenzin & Mullins 1999; Mullins & Sheu 1998).

La estructura de los asfaltenos ha sido objeto de múltiples investigaciones por una variedad de técnicas analíticas como: resonancia magnética nuclear (NMR) (Andrews et al., 2011), cromatografías de permeación en gel (GPC) y de exclusión de tamaño (SEC) (Dong & Striegel, 2013), osmometría de presión de vapor (VPO) (Acevedo et al., 2005), espectrometría de masas (MS) (Sabbah et al., 2010; Sabbah, Morrow, Pomerantz, & Zare, 2011), difracción de rayos X

(XRD) (Andersen & Speight, 2005), entre otras. Entre estas técnicas, las más usadas para la elucidación estructural de los asfaltenos son la resonancia magnética nuclear de protones y carbonos (^1H y ^{13}C NMR, respectivamente) en conjunto con mediciones del peso molecular (principalmente por GPC y VPO) y análisis elemental (CHNS).

Los asfaltenos tienen contenidos típicos de carbono e hidrógeno que varían entre 79–88 %p/p y 7–11 %p/p respectivamente, con relaciones H/C entre 1.0 y 1.6. Para los heteroátomos, el nitrógeno puede variar entre 0.5–3.0%, el azufre entre 1.9–10.8% y el oxígeno entre 0.7–6.6% p/p. El contenido de heteroátomos se refleja en la polaridad de las moléculas y en los asfaltenos se encuentran en un promedio de 1 a 10% en peso, siendo el azufre generalmente el de mayor concentración. Los metales en el petróleo (principalmente V y Ni) se encuentran concentrados en los asfaltenos en cantidades que pueden ir desde 1 hasta 1200 ppm (Abdel-Raouf, 2012; Speight, 2007). En la Tabla 1.1 se presentan como ejemplo las composiciones elementales para asfaltenos de diferentes orígenes derivados de crudos pesados (1–6) y residuos (7–11).

En cuanto a la masa molecular, resultados publicados a partir de una variedad de mediciones llegaron a la conclusión general de que el peso molecular promedio del asfalteno es 750 Da ($\pm$ 200) con una distribución más probable entre 500–1000 Da (Hortal, Hurtado, Martínez-Haya, & Mullins, 2007; O. C. Mullins, Martínez-Haya, & Marshall, 2008; Pomerantz, Wu, Mullins, & Zare, 2015; Sabbah et al., 2011). El hecho que más dificulta la determinación de masas moleculares de los asfaltenos es que éstos tienden a asociarse, incluso a muy bajas concentraciones (Goncalves, Castillo, Fernández, & Hung, 2004), formando agregados con otras moléculas de asfalteno siendo obtenidos valores de masa molecular del agregado y no del asfalteno aislado.

Tabla 1.1

Composición de asfaltenos de diferentes crudos pesados y residuos

	Fuente	Composición (%peso)				Metales (ppm)		H/C	Referencia
		C	H	N	S	V	Ni		
1	Castilla-Colombia	84.4	8.0	1.3	4.1	1530	404	1.14	(Navarro, Álvarez, Grosso, & Navarro, 2004)
2	asph_C-Brasil	88.4	7.8	1.6	0.9	47	185	1.06	(da Silva Oliveira, Neto, Júnior, de Castro, & de Menezes, 2014)
3	Cerro negro-Venezuela	81.2	7.7	2.1	4.5	--	--	1.16	(Acevedo, Escobar, Ranaudo, Piñate, & Amorín, 1997)
4	Maya-México	83.5	7.2	1.0	5.8	1492	336	1.04	(Durand et al., 2010)
5	Athabasca-Canadá	80.6	7.7	1.3	8.4	1110	388	1.15	
6	Buzurgan-Este medio	81.2	7.2	1.1	8.0	801	251	1.07	
7	Arlanskaya-Rusia	--	--	1.5	6.3	1410	500	1.09	(López-Salinas & Valente, 2007)
8	Bachaquero-Venezuela	--	--	1.7	4.4	2880	388	1.11	
9	Maya-México	--	--	1.7	6.9	1750	347	1.09	
10	Lloydminster-Canadá	--	--	1.3	7.5	624	317	1.17	
11	Khafji-Este medio	--	--	0.8	7.5	608	123	1.10	

Generalmente, los investigadores utilizan para la elucidación estructural de los asfaltenos datos obtenidos por resonancia magnética nuclear ya que éstos proporcionan información confiable para el cálculo de parámetros moleculares promedio de las características de los anillos aromáticos y cadenas alifáticas de las estructuras asfálticas (Dickinson, 1980; Poveda & Molina, 2012; Rongbao, Zengmin, & Bailing, 1988). La mayoría de los estudios sobre la estructura de asfaltenos están de acuerdo que están compuestos de sistemas aromáticos, pero existe una controversia sobre la forma de agrupamiento y el número de estas estructuras. Hasta ahora, no ha sido plenamente elucidada una estructura química definida para los asfaltenos y básicamente se han propuesto dos modelos distintos para su representación (*Figura 1.1*).

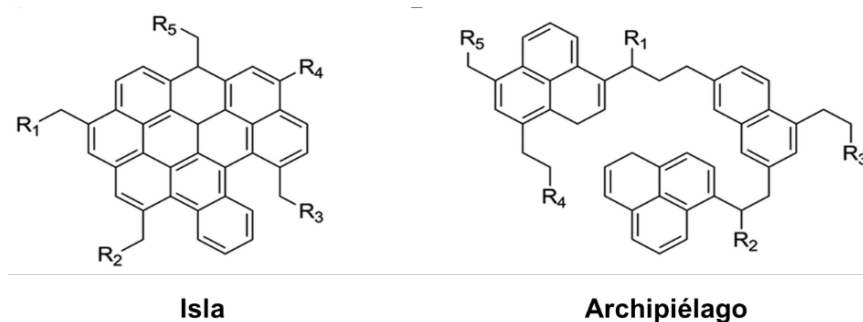


Figura 1.1 Ejemplos de estructuras isla y archipiélago de los asfaltenos. Adaptado de Santos et al. (2016)

El modelo "isla" es una estructura monomérica con un peso molecular en el rango de 500-1000 Da, que comprende de 5 a 8 anillos aromáticos unidos entre sí, rodeados por varios grupos alifáticos. El modelo "archipiélago" propone que las moléculas de asfaltenos son poliméricas, formadas por monómeros individuales de grupos policondensados con 3 a 4 anillos aromáticos unidos por cadenas laterales alifáticas (Groenzin & Mullins, 2000; O. C. Mullins, 2011; Ruiz-Morales, 2007; Speight, 2007). Una gran controversia está relacionada con el predominio de las estructuras archipiélago o isla. Reportes por Mullins et al. (2012) y Sabbah et al. (2011) indicaron que la estructura molecular dominante de los asfaltenos es la que describe el modelo tipo isla, con un solo sistema poliaromático y un peso promedio alrededor de 750 g/mol. Estudios más recientes han mostrado, por el contrario, que las estructuras isla y archipiélago coexisten en los asfaltenos de petróleo y que el predominio de dichos motivos estructurales depende de la muestra (Chacón-Patiño, Rowland, & Rodgers, 2017; Chacón-Patiño, Rowland, & Rodgers, 2018).

Como vemos, los asfaltenos han demostrado ser una mezcla extremadamente compleja y difícil de caracterizar y, por lo tanto, varios métodos de fraccionamiento han sido empleados para aislar los asfaltenos en “clases de compuestos” o “fracciones” con el fin de obtener una mejor visión de sus propiedades. El método más tradicional para el fraccionamiento de los asfaltenos se basa en la separación por solubilidad usando mezclas de un disolvente y un floculante. Como paso inicial, la fracción de asfaltenos es dispersada en un buen disolvente (como el tolueno) a una concentración fija de soluto y, posteriormente, un solvente floculante (como el heptano) es adicionado para inducir la precipitación parcial. Este método está subdividido en dos tipos de fraccionamiento conocidos como “*coarse*” y “*fine*”. En el fraccionamiento “*coarse*” sólo dos fracciones (insolubles y solubles) son obtenidas por precipitación del asfalto a una condición de solvente dada, mientras que en el fraccionamiento “*fine*” los asfaltenos son separados en varias fracciones al aumentar gradualmente la concentración del solvente floculante. Durante cada etapa de este último método, una pequeña cantidad de asfaltenos es precipitada y aislada, el filtrado soluble es recuperado y la siguiente fracción es precipitada después de un cambio en las condiciones del disolvente.

El fraccionamiento habitual de los asfaltenos con mezclas de disolventes conduce a una serie de fracciones en las que las propiedades cambian de manera continua, lo que mejora su análisis e interpretación. Por ejemplo, Spiecker, Gawrys & Kilpatrick (2003) fraccionaron los asfaltenos de cuatro crudos diferentes en mezclas de heptano y tolueno y los analizaron químicamente mediante osmometría de presión de vapor (VPO) y dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS). Los resultados mostraron que el precipitado y la fracción soluble tenían composiciones químicas y propiedades físicas marcadamente diferentes. La fracción precipitada es más aromática y polar que la fracción soluble, resultando en la formación de agregados

considerablemente más grandes, los cuales pueden ser responsables de los problemas de precipitación.

Acevedo et al. (2004) fraccionaron asfaltenos en insolubles (A1) y solubles (A2) mediante el método PNP desarrollado previamente por los autores, y luego los caracterizaron por análisis elemental, VPO/SEC/LDMS para determinar el peso molecular y NMR (^1H y ^{13}C) para la elucidación estructural. De acuerdo con la baja solubilidad en tolueno, la fracción A1 es consistente con una estructura de un núcleo único, rígido y plano formado por fusión de unidades aromáticas. En cambio, la alta solubilidad de la fracción A2 es consistente con una estructura más flexible de varios núcleos pequeños unidos por cadenas alifáticas. Estas diferencias estructurales explicaron la diferencia de solubilidad, mientras que el peso molecular y el contenido de heteroátomos mostraron desempeñar un papel menor o insignificante debido a que no fueron encontradas grandes diferencias entre ambas fracciones.

Más recientemente, Petrova et al. (2013) usaron asfaltenos de dos crudos pesados para mostrar que el patrón de ocurrencia de los procesos de floculación y precipitación de los asfaltenos concuerda con la diferencia en el contenido de las fracciones A1 y A2 y las peculiaridades estructurales de estas fracciones. Los resultados mostraron que la floculación y la precipitación son habituales para la fracción A1, pero no son típicas para la fracción A2 en una proporción idéntica de *n*-heptano/tolueno. Además, los autores mostraron que la diferencia en las estructuras moleculares entre A1 y A2 consisten en una mayor aromaticidad, mayor peso molecular y menor contenido de cadenas de alquilo laterales y heteroátomos.

Yarranton et al. (2013) fraccionaron asfaltenos en cortes de solubilidad por precipitación selectiva en soluciones de heptano y tolueno con el fin de revelar las posibles distribuciones de tamaño de los monómeros y agregados de asfaltenos. Los autores encontraron que los asfaltenos

en tolueno comprenden una mezcla de especies asociadas y no asociadas. Los componentes asociados son más densos, de mayor peso molecular, más polares y grandes que los componentes no asociados.

Un ejemplo de fraccionamiento “*fine*” fue reportado por Gawrys, Blankenship y Kilpatrick (2006), quienes separaron secuencialmente los asfaltenos de tres crudos diferentes (CS, B6 y HO) en varias fracciones discretas (20–30) en mezclas de *n*-heptano y tolueno para identificar las propiedades químicas específicas responsables de la precipitación de asfaltenos a un parámetro de solubilidad dado. Los resultados mostraron que para los asfaltenos CS, el 10% inicial del material precipitado fue generalmente menos aromático que las fracciones restantes. Las interacciones polares y de enlace de hidrógeno parecieron ser más importantes que las interacciones de dispersión en la precipitación de los asfaltenos B6 y HO, mientras que las interacciones de dispersión dominaron la solubilidad de los asfaltenos CS. Para los tres conjuntos de fracciones, el tamaño del agregado tiende a disminuir a menor parámetro de solubilidad.

En otros trabajos, Buenrostro-Gonzalez et al. (2002) separaron en diez fracciones los asfaltenos de un crudo por solubilidad usando como precipitantes un solvente polar (acetona) y uno no polar (*n*-heptano). Dado que la acetona contiene oxígeno en su estructura, permite la separación de las sub-fracciones en función de su tendencia al enlace de hidrógeno. Los resultados de este estudio mostraron que las fracciones de asfaltenos precipitadas con acetona tienen mayores diferencias estructurales en comparación con las de *n*-heptano. También encontraron que el tamaño promedio de las regiones de sustitución aromática y alifática de cada fracción se correlaciona con su solubilidad de tal manera que cuanto más pequeña es la región aromática y más grande es la sustitución alifática, mayor es la solubilidad.

Östlund et al. (2004) fraccionaron los asfaltenos de tres crudos diferentes y un residuo de vacío titulando con pentano (solvente no polar) una disolución de asfaltenos en cloruro de metileno (solvente polar) produciendo cuatro sub-fracciones, las cuales fueron analizadas con respecto a su solubilidad, aromaticidad, contenido de heteroátomos y comportamiento de difusión. Los autores encontraron que los asfaltenos de las cuatro sub-fracciones mostraron variaciones en su tendencia a flocular y también diferencias específicas en la aromaticidad, mientras que el contenido de heteroátomos fue similar en todas las sub-fracciones. También se encontró que la sub-fracción que consistía en asfaltenos con el tamaño promedio más grande y la aromaticidad más alta fueron las especies con la mayor tendencia a flocular.

En trabajos más recientes realizados por Zhang et al. (2014), los asfaltenos fueron separados en cuatro sub-fracciones en función de su solubilidad en mezclas de tetrahidrofurano (polar) y *n*-hexano (no polar) para el estudio de diferentes propiedades estructurales y fisicoquímicas tales como la polaridad, solubilidad, morfología, características de apilamiento y parámetros estructurales promedio. El análisis de los resultados mostró que las sub-fracciones menos solubles y que se precipitaron de la mezcla de solventes tuvieron mayor polaridad. Además, la polaridad, el número medio de apilamiento y el tamaño promedio del sistema de anillos poliaromáticos siguieron una disminución gradual desde la primera hasta la cuarta sub-fracción.

Los procedimientos analíticos para el fraccionamiento de los asfaltenos han demostrado ser una forma alternativa para llevar a cabo una caracterización más detallada, permitiendo comprender mejor muchos de los fenómenos relacionados con estos componentes problemáticos del petróleo. A pesar de los méritos que han recibido estos procedimientos en los últimos años, hasta donde sabemos no existen en la literatura reportes del uso de estos métodos de separación en asfaltenos derivados de petróleos colombianos. En un intento por probar la relación entre las

propiedades moleculares de los asfaltenos y la agregación, en este estudio se desarrolló un método para la caracterización de hidrocarburos no convencionales (un crudo pesado y un residuo de vacío) de Colombia, basado en la separación y análisis de los asfaltenos en diferentes sub-fracciones. La precipitación de los asfaltenos del crudo (y residuo) se desarrolló por el método estándar ASTM D6560-12 (2012) y su fraccionamiento por solubilidad en mezclas de tolueno (solvente aromático) y acetona (solvente polar). El reemplazo de *n*-heptano (usado habitualmente para el fraccionamiento de los asfaltenos) con acetona introduce importantes contribuciones polares y de enlaces de hidrógeno al carácter del solvente, lo que permitió a otros investigadores obtener una mejor distinción de los componentes asfálticos, tal como se mencionó anteriormente.

El énfasis de este capítulo está en la caracterización de las sub-fracciones y en la proposición de características generales que podrían ser útiles para explicar su diferencia de solubilidad. La caracterización de los asfaltenos se desarrolló con base en una metodología que combina datos del análisis elemental, espectrometría de masas (MALDI-TOF MS) y resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C NMR). En general, los resultados muestran que con la metodología desarrollada es posible distinguir los distintos componentes del ‘*bulk*’ de asfaltenos (independientemente de su fuente de origen) y, asimismo, obtener un conocimiento más amplio de sus propiedades, las cuales variaron de acuerdo con su solubilidad en el sistema solvente.

1.3 Metodología

Esta sección primero describe el método de extracción de los asfaltenos a partir de un crudo pesado y un residuo de vacío de Colombia. Seguidamente, se detalla el procedimiento para la separación de los asfaltenos por solubilidad en mezclas de tolueno/acetona y, al final, se

describen los detalles experimentales para la caracterización molecular de los asfaltenos y sus correspondientes sub-fracciones por análisis elemental, fluorescencia de rayos X (XRF), espectrometría de masas (MALDI–TOF MS) y resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C NMR).

1.3.1 Materiales. Los asfaltenos de un crudo pesado (CP) y un residuo de vacío (RV) de diferentes orígenes del territorio colombiano fueron empleados como muestras de estudio. Los solventes empleados para su extracción y fraccionamiento (tolueno, *n*–heptano y acetona) fueron de calidad analítica proporcionados por la compañía J.T. Baker (Alemania). El tolueno deuterado (99.5% D), el cloroformo deuterado (99.8% D) y el acetilacetato de cromo III utilizados en los análisis de NMR fueron suministrados por la compañía Sigma–Aldrich (Estados Unidos).

1.3.2 Extracción de los asfaltenos. Los asfaltenos fueron extraídos del CP (13.6° API) y del RV (11–12° API del crudo original) por precipitación con *n*–heptano siguiendo el procedimiento estándar ASTM D6560–12 (2012). Brevemente, se mezcló 1 g del CP/RV con 25 mL de *n*–heptano y se calentó a reflujo durante 1 h. Esta mezcla se dejó en reposo durante la noche, protegida de la luz del ambiente. Luego, los asfaltenos precipitados se recogieron por filtración en un dedal de celulosa. Las sustancias co–precipitadas se eliminaron mediante lavado exhaustivo con *n*–heptano en un extractor Soxhlet hasta que el disolvente se tornó incoloro. El asfalto purificado se recuperó por disolución en tolueno caliente. Finalmente, el tolueno se eliminó mediante roto–evaporación a 60 °C y los asfaltenos se almacenaron en frascos de vidrio ámbar dentro de un desecador con vacío hasta que su peso permaneció constante. Para

simplificar, las abreviaturas “ACP” y “ARV” se usarán en adelante para describir la fracción de asfaltenos que se extrajo del crudo pesado y del residuo de vacío, respectivamente.

1.3.3 Fraccionamiento de los asfaltenos. Se utilizaron mezclas de tolueno y acetona para fraccionar los asfaltenos (ACP, ARV) por solubilidad siguiendo el procedimiento descrito por Buenrostro–Gonzalez et al. (2002). Resumidamente, se preparó una solución inicial del asfalto en 100% de tolueno (3% p/v), luego se añadió un volumen de acetona para precipitar la primera sub-fracción. Esta mezcla se dejó equilibrar durante 24 h y luego se centrifugó durante 1 h a 4000 rpm para recuperar el precipitado. Posteriormente, se añadió un volumen adicional de acetona al sobrenadante y se repitió el procedimiento de recuperación del precipitado hasta que la relación de volumen de acetona en la mezcla aumentó de 20 a 80%. Los asfaltenos que permanecieron en solución al final del experimento fueron recuperados como una sub-fracción por evaporación del solvente. Todas las sub-fracciones se secaron en un desecador a vacío hasta que no hubo cambio en su peso. La *Figura 1.2* muestra esquemáticamente el procedimiento de fraccionamiento por precipitación secuencial de los asfaltenos.

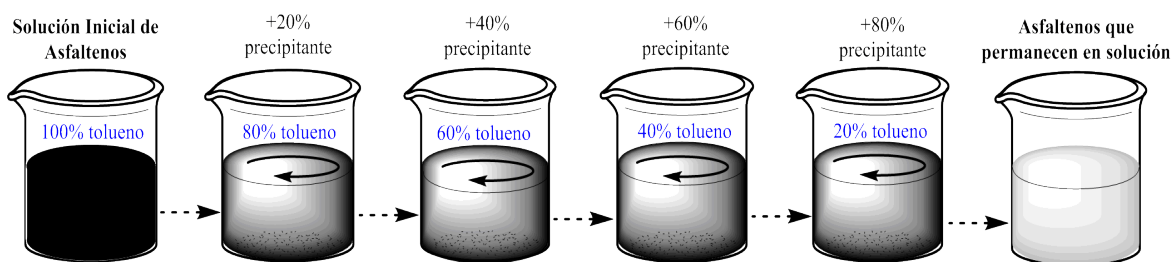


Figura 1.2. Representación del método de separación de los asfaltenos en sub-fracciones por precipitación secuencial en mezclas tolueno/acetona.

1.3.4 Análisis elemental. La composición química de CHNS se determinó en un analizador elemental de combustión a alta temperatura (Vario EL Cube, Elementar, Langenselbold, Alemania). El porcentaje de oxígeno se determinó por diferencia. A partir de estos datos se calcularon las relaciones atómicas de los diversos elementos respecto del carbono (H/C, N/C, S/C y O/C). Los contenidos de V y Ni se determinaron por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (S2 PICOFOX, Bruker, Alemania) para los asfaltenos.

1.3.5 Espectrometría de masas. La técnica MALDI–TOF (del inglés Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization–Time Of Flight) se usó para determinar las distribuciones de peso molecular de los asfaltenos y sus sub–fracciones. Los experimentos se realizaron en un instrumento UltrafleXtreme MALDI TOF/TOF (Bruker, Bremen, Alemania) operado en modo reflectron positivo y equipado con un láser Nd:YAG con emisión en el tercer armónico (355 nm). Las muestras se prepararon disolviendo ~ 1 mg de los asfaltenos en 500 µL de una solución de antraceno en tolueno (1% p/p) utilizada como matriz. Un equipo ultrasonido (Branson Ultrasonics CPX 2800, Estados Unidos) fue empleado para la disolución de los asfaltenos y después se depositaron 2 µL de cada solución en el portamuestras, el cual fue dejado a condiciones ambiente hasta la evaporación del disolvente. Los pesos moleculares promediados en número $\overline{M}_n$ y en peso $\overline{M}_w$ de los asfaltenos y sus sub–fracciones fueron calculados usando respectivamente las ecuaciones 1 y 2 (Palacio, Orrego-Ruiz, Barrow, Cabanzo, & Mejía-Ospino, 2016):

$$\overline{M}_n = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i} \quad (1)$$

$$\overline{M_w} = \frac{\sum I_i M_i^2}{\sum I_i M_i} \quad (2)$$

donde I_i es el área integrada relativa, y M_i es el peso molecular calculado del i -ésimo pico en el espectro MALDI.

1.3.6 Resonancia magnética nuclear. Los espectros ^1H y ^{13}C NMR se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance III de 9.4 T a frecuencias de resonancia de 400 y 100 MHz, respectivamente. Las muestras para los experimentos de ^1H -NMR se prepararon por disolución de los asfaltenos en tolueno- d_8 a una concentración de 5% p/v. Los espectros se obtuvieron usando pulsos de 30° (programa de pulsos Bruker zg30) con un tiempo de repetición del pulso de 10 s y 32 barridas. La concentración de las muestras para los experimentos de ^{13}C -NMR fue de 10% p/v de los asfaltenos en CDCl_3 . Se usó acetilacetonato de cromo III $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ (0.05 M en la solución final) como agente de relajación paramagnético. Se usaron secuencias de pulso de 30° (programa de pulso Bruker zgig30), con tiempos de repetición del pulso de 30 s y 1024 barridas. En ambos casos, los experimentos fueron realizados usando una sonda BBO $1\text{H}/\text{X}/\text{D}$ de 5 mm con una velocidad de rotación de 20 Hz. La temperatura se ajustó en 25°C . El procesamiento de los espectros se realizó en el software TopSpin 3.5 de Bruker. Los resultados representan el promedio de 5 repeticiones del procesamiento de los espectros que incluye la transformada de Fourier, fase de orden cero y uno, corrección de la línea base, integración y normalización, obteniendo errores absolutos máximos a ± 2.3 .

1.4 Resultados y Discusión

La separación de los asfaltenos por solubilidad depende básicamente de su naturaleza química y de las interacciones con el sistema solvente. Reportes por Groenzin y Mullins (2007) mostraron que si se utilizan solventes que prevalecen las interacciones de van der Waals, entonces la polarizabilidad de las moléculas es primordial. En cambio, si se usan solventes que promueven las interacciones polares, deben considerarse otros efectos diferentes a la polarizabilidad. En nuestro caso particular, el sistema solvente utilizado para para fraccionar los asfaltenos fue tolueno (aromático) y acetona (polar). El tolueno es polarizable debido a los electrones π , mientras que la acetona puede relacionarse con interacciones dipolo–dipolo y enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, es de esperarse que la floculación de los asfaltenos (ACP y ARV) en el medio tolueno/acetona se deba a la combinación de fuerzas de van der Waals del sistema de electrones π , enlaces de hidrógeno e interacciones dipolares, donde tales interacciones sean posibles.

1.4.1 Fraccionamiento de los asfaltenos. En la *Tabla 1.2* se presentan las condiciones del sistema solvente (en %vol.) y los rendimientos de las sub–fracciones ACP y ARV (en %peso). Para ambos asfaltenos se obtuvieron tres sub–fracciones precipitadas por el aumento gradual de la concentración de acetona, y una cuarta sub–fracción fue recuperada de los asfaltenos que permanecieron en solución después de que la composición del floculante alcanzó un máximo de 80%. Las pérdidas en masa (~1% del ACP y 2% del ARV) ocurrieron durante la recuperación de los precipitados en las distintas etapas del fraccionamiento. En las siguientes secciones, la sub–fracción que precipitó a la mayor relación tolueno/acetona se relaciona como "menos soluble" y como "más soluble" aquella que se recuperó de la solución al final del fraccionamiento.

Tabla 1.2

Condiciones del solvente y rendimientos de las sub-fracciones

Sub-fracción	Relación tolueno/acetona (%vol.)	Composición promedio (%peso)	Desviación estándar
ACP0	80/20	0.0	--
ACP1	60/40	80.9	0.2
ACP2	40/60	8.9	0.1
ACP3	20/80	3.0	0.1
ACP4	sobrenadante	6.3	0.4
ARV0	80/20	0.0	--
ARV1	60/40	65.8	0.1
ARV2	40/60	17.9	0.1
ARV3	20/80	4.8	0.2
ARV4	sobrenadante	9.4	0.3

Los resultados de la *Tabla 1.2* muestran que la mayoría de los asfaltenos (81% del ACP y 66% del ARV) se precipitaron a una relación tolueno/acetona de 60/40 en volumen. Este hecho sugiere que los asfaltenos de la primer sub-fracción (ACP1, ARV1) determinan el valor del “onset” de floculación, es decir, la cantidad mínima del solvente floculante (acetona) requerida para iniciar la precipitación. Vale la pena mencionar que las condiciones del inicio de la floculación son un punto de referencia útil en una variedad de situaciones de interés práctico para la industria del petróleo. Distintos fenómenos asociados a los asfaltenos, como la precipitación de agregados y formación de depósitos sólidos, han mostrado estar relacionados con las condiciones a las que ocurre la floculación (Wang, Buckley, & Creek, 2004).

1.4.2 Análisis elemental. Típicamente los asfaltenos se caracterizan por tener relaciones H/C entre 1.0 y 1.6, el nitrógeno puede variar entre 0.5–3.0%, el azufre entre 1.9–10.8% y el oxígeno entre 0.7–6.6% en peso; las concentraciones de metales (V y Ni) pueden variar desde 1 hasta

1200 ppm (Abdel-Raouf, 2012; Speight, 2007). La Tabla 1.3 compara los rendimientos, contenidos de heteroátomos y metales y relaciones atómicas H/C de los asfaltenos extraídos del crudo pesado (ACP) con los obtenidos para los asfaltenos del residuo de vacío (ARV). Estos datos evidencian una notable diferencia en el rendimiento de la fracción de asfaltenos (insolubles en n-heptano) obtenidos bajo el mismo procedimiento estándar, lo que demuestra que el residuo de vacío está enriquecido con compuestos asfalténicos.

Tabla 1.3

Propiedades de los asfaltenos no fraccionados

muestra	rendimiento (%p/p)	heteroátomos (%p/p)			metales (ppm)		H/C
		N	S	O	V	Ni	
ACP	16.9	1.2	4.8	5.4	330	100	1.10
ARV	31.9	1.5	7.9	3.3	2860	784	0.81

Los resultados también muestran que el ARV tiene una menor relación H/C y una concentración mucho mayor de S, V y Ni en su composición respecto al ACP. Estudios previos han mostrado una relación directa entre la polaridad y el contenido de heteroátomos y metales de los asfaltenos, mientras que la aromaticidad y la relación H/C son inversamente proporcionales (Kaminski, Fogler, Wolf, & Wattana, 2000; Nalwaya, Tantayakom, Piumsomboon, & Fogler, 1999). Con base en esto, se podría suponer que el ARV tiene una mayor aromaticidad y polaridad que el ACP. Estas propiedades han demostrado jugar un papel importante en la estabilidad coloidal del petróleo. Por ejemplo, Wattana et al. (2003) mostraron que los crudos con grandes cantidades de asfaltenos altamente polares tienden a ser más inestables que aquellos que contienen menos proporción de estas fracciones. Otros autores reportaron que los asfaltenos

con alta deficiencia de hidrógeno (baja relación H/C) son más inestables y tienden a agregarse a concentraciones relativamente más bajas que los asfaltenos con mayor saturación (Ancheyta, Centeno, Trejo, & Marroqui, 2003; Leon, Rogel, Espidel, & Torres, 2000; Rogel, Leon, Torres, & Espidel, 2000). En este sentido, uno esperaría que el ARV (más polar y aromático) sea más propenso a la agregación que el ACP, dando lugar seguramente a la aparición de fenómenos de desestabilización en el crudo como la precipitación.

La *Figura 1.3* presenta los resultados del análisis elemental de las sub-fracciones en términos de las relaciones atómicas de los diversos elementos respecto del carbono (H/C, N/C, S/C y O/C). Al comparar los resultados, se encontró que las sub-fracciones menos solubles (ACP1 y ARV1) tienen menor relación H/C que las demás sub-fracciones. Resultados similares han sido reportados previamente para fracciones de asfaltenos que difieren en su solubilidad (Rogel et al. 2015; Yang, Hamza y Czarnecki 2004; Spiecker, Gawrys y Kilpatrick 2003). Además, se observó que la relación H/C tiende a aumentar con el aumento en la solubilidad de las sub-fracciones, es decir, desde ACP1 a ACP4 y desde ARV1 a ARV4. Según Rogel (2000) y Wiehe y Liang (1996), la solubilidad de los asfaltenos depende esencialmente del contenido de hidrógeno y carbono, y no del contenido de heteroátomos. En este caso particular, el fraccionamiento de los asfaltenos en mezclas tolueno/acetona concentró las especies de menor relación H/C (es decir, las más aromáticas) en la sub-fracción menos soluble, independientemente del origen de la muestra de asfaltenos. Este hecho evidencia la dependencia de la solubilidad de los asfaltenos con su aromaticidad.

Los resultados también muestran que las sub-fracciones menos solubles (ACP1, ARV1) tienen mayor contenido de N y S que las demás sub-fracciones. Además, las relaciones atómicas N/C y S/C tienden a disminuir con el aumento en la solubilidad de las sub-fracciones. Por otro

lado, el contenido de O varió aleatoriamente, alcanzando un valor máximo para las sub-fracciones más solubles (ACP4, ARV4). De acuerdo con el contenido total de heteroátomos, las especies de mayor polaridad se concentraron en la sub-fracción más soluble de cada asfalto. Este comportamiento está de acuerdo con otros resultados encontrados en la literatura. Por ejemplo, Merino-garcia et al. (2004) fraccionaron asfaltos de Venezuela y México por precipitación con una mezcla tolueno/acetona, encontrando que los compuestos más polares se recogieron en la fracción soluble. Este resultado es consistente ya que siendo la acetona un solvente polar, es de esperar que, al aumentar su proporción en la mezcla de solventes, aumente la polaridad y, por consiguiente, la fracción extraída con la mayor cantidad de acetona sea más polar.

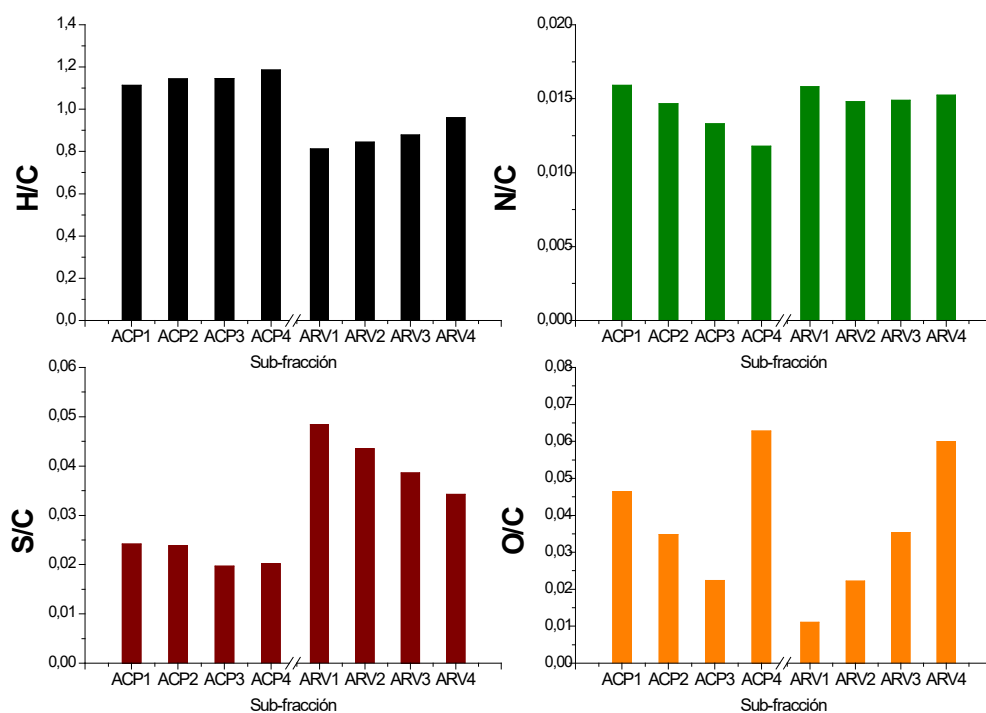


Figura 1.3 Composición elemental de las sub-fracciones de asfaltos

En general, el análisis elemental demostró que los asfaltenos son polidispersos en su composición elemental. Las relaciones H/C y heteroátomo/C de las sub-fracciones mostraron una gran influencia en su comportamiento de solubilidad en el medio tolueno/acetona. Durante el fraccionamiento, los asfaltenos con mayor contenido de heteroátomos (más polares) se agruparon en las sub-fracciones más solubles (ACP4 y ARV4), mientras los asfaltenos con menor relación H/C (más aromáticos) se concentraron en las sub-fracciones menos solubles (ACP1 y ARV1). Estas correlaciones sugieren que la floculación en el sistema binario de solventes fue dictada por las diferencias en la polaridad y aromaticidad de los asfaltenos.

1.4.3 Espectrometría de masas. El peso molecular es una característica crucial para los asfaltenos ya que ha mostrado tener un profundo impacto en su solubilidad, densidad, comportamiento de fase e interacciones intermoleculares (Groenzin & Mullins, 2007). En este contexto, se utilizó la espectrometría de masas MALDI-TOF para obtener información de los pesos moleculares y poder establecer su relación con el comportamiento de solubilidad de los asfaltenos. La *Figura 1.4* presenta como ejemplos las distribuciones de peso molecular (MWD) de los asfaltenos no fraccionados (ACP y ARV) en términos de la relación masa/carga (m/z).

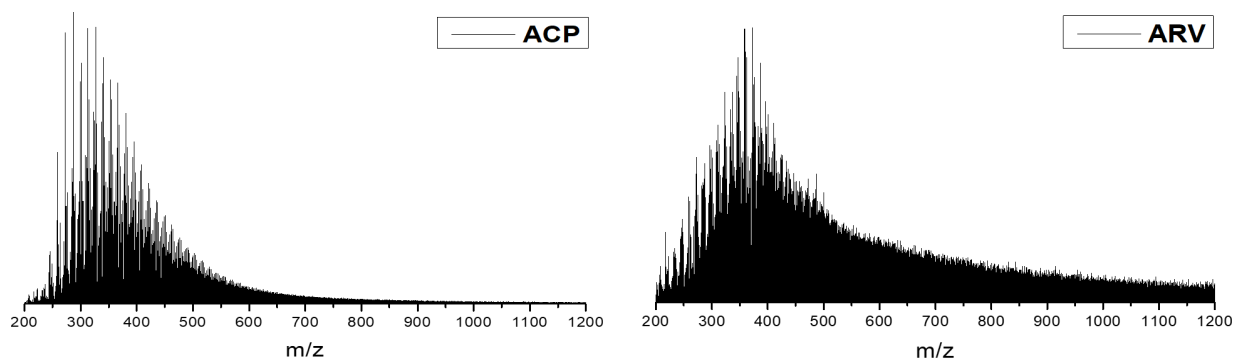


Figura 1.4. Distribuciones de peso molecular de los asfaltenos no fraccionados

Como puede verse en la *Figura 1.4*, el ARV presenta una MWD mucho más amplia que el ACP, la cual va desde ~ 200 m/z hasta más allá de 1200 m/z alcanzando un máximo en el rango de $350 < m/z < 450$. Por otro lado, el ACP muestra una MWD más estrecha que va desde ~ 200 m/z hasta 800 m/z, lo que sugiere que estos asfaltenos son más ligeros. Una característica sobresaliente de estos espectros es la abundancia de picos individuales bien resueltos, particularmente para el ACP. Mathews, Eser y Rahimi (1999) informaron un espectro similar para asfaltenos no fraccionados del crudo Athabasca, en donde dichos picos individuales se atribuyeron a la presencia de grandes cantidades de moléculas de resina en la muestra. Generalmente, parte de los maltenos (resinas y aromáticos) co-precipitan con los asfaltenos durante su extracción con *n*-heptano y se ocluyen durante su purificación. Otros reportes atribuyen los picos intensos que aparecen en los espectros a valores de bajo peso molecular (200–300 m/z) a la aparición de fragmentación o ionización múltiple de los asfaltenos debido a las condiciones experimentales usadas en esos estudios (Fergoug, Boukratem, Bounaceur, & Bouhadda, 2017).

Los pesos moleculares promediados en número $\overline{M}_n$ y en peso $\overline{M}_w$ son presentados en la *Tabla 1.4* para los asfaltenos y sus respectivas sub-fracciones. Por definición de los diferentes promedios obtenidos a partir de la MWD, las especies de bajo peso molecular (moléculas no asociadas) afectan principalmente la distribución de $\overline{M}_n$ mientras que $\overline{M}_w$ está influenciado predominantemente por los monómeros más grandes y agregados moleculares (Buenrostro-Gonzalez et al., 2002). Aunque el peso molecular de los asfaltenos ha sido objeto de una gran controversia, existen fuertes evidencias experimentales que soportan que las moléculas no asociadas tienen un peso molecular promedio de 600–750 g/mol con un MWD más probable entre 500–1000 g/mol, mientras que un peso molecular ≥ 1500 g/mol se debe a arreglos tales

como la agregación (Acevedo et al., 2005; Hortal et al., 2007; Hortal, Martínez-Haya, Lobato, Pedrosa, & Lago, 2006; O. C. Mullins et al., 2012; Pomerantz et al., 2015; Sabbah et al., 2011).

Tabla 1.4.

Pesos moleculares promedio de los asfaltenos y sub-fracciones obtenidos por MALDI-TOF MS

(Sub)fracción	M_n	M_w
<i>ACP</i>	551	884
ACP1	632	1042
ACP2	649	1105
ACP3	629	1045
ACP4	603	870
<i>ARV</i>	690	1200
ARV1	657	1092
ARV2	571	886
ARV3	665	948
ARV4	537	681

Los resultados de la *Tabla 1.4* muestran que los asfaltenos del residuo de vacío (ARV) tienen mayor peso molecular que los asfaltenos del crudo pesado, como era de esperarse según sus espectros de masas. Los valores de masa molecular de las sub-fracciones ACP (603–649 g/mol) son del mismo orden que los reportados recientemente en la literatura para los monómeros de asfaltenos, y ligeramente menores (537–665 g/mol) para las sub-fracciones ARV. Un hecho interesante de mencionar es que el valor de $\overline{M}_n$ del ACP es menor comparado con cualquiera de sus respectivas sub-fracciones, lo que sugiere la probable existencia de otras distribuciones de menor peso molecular ocultas en la muestra no fraccionada.

Los resultados no muestran una relación directa ni ninguna tendencia clara entre la solubilidad y el peso molecular de los asfaltenos. Sin embargo, se observó que los valores de $\overline{M}_n$ para los asfaltenos solubles (sub-fracciones ACP4 y ARV4) son menores que para los

asfaltenos insolubles (sub-fracciones ACP1–ACP3 y ARV1–ARV3). De acuerdo con los datos del análisis elemental, los asfaltenos de menor peso molecular son menos aromáticos y tienen mayor cantidad de heteroátomos. Al parecer, estas características favorecen la solubilidad de los asfaltenos en el medio tolueno/acetona.

La *Tabla 1.4* reporta diferencias más significativas en el peso molecular $\overline{M}_w$ de ambos grupos de sub-fracciones. Como se mencionó anteriormente, $\overline{M}_w$ es afectado por las moléculas más grandes o posibles agregados moleculares. Este parámetro es usado en algunos textos como un índice de comparación de la tendencia de agregación de los asfaltenos. Sin embargo, los valores de $\overline{M}_w$ informados en este trabajo son inferiores que los reportados previamente por técnicas de espectrometría de masas para agregados de asfaltenos (≥ 1500 g/mol). En este sentido, suponemos que los valores de $\overline{M}_w$ representan el peso molecular promedio de las especies más grandes de cada sub-fracción. Según nuestros resultados, los asfaltenos insolubles del ACP (sub-fracciones ACP1, ACP2 y ACP3) tienen una distribución similar de especies de alto peso molecular de aproximadamente 1000–1100 g/mol. Por otro lado, los asfaltenos insolubles del ARV (sub-fracciones ARV1, ARV2 y ARV3) se caracterizaron por un rango mayor de $\overline{M}_w$ con valores entre 886 y 1092 g/mol para las especies de alto peso molecular. Nuevamente, los asfaltenos solubles exhibieron un menor peso molecular con valores de $\overline{M}_w$ de 870 g/mol para la sub-fracción ACP4 y 681 g/mol para la sub-fracción ARV4.

Los resultados del análisis por MALDI–TOF MS no parecen muy concluyentes con respecto a la relación entre el peso molecular y la solubilidad de los asfaltenos. En general, se observó que el peso molecular de los asfaltenos solubles es notablemente menor comparado con los asfaltenos insolubles en ambos grupos de sub-fracciones. Sin embargo, para los asfaltenos

insolubles no se evidenció ninguna tendencia clara en los valores del peso molecular que explique su comportamiento de solubilidad. Por lo tanto, resulta necesario considerar otros aspectos relevantes de la estructura molecular de los asfaltenos. En ese contexto, se empleó la espectroscopia ^1H y ^{13}C NMR como herramienta para estudiar la relación entre la estructura y la solubilidad de las sub-fracciones a través del cálculo de un conjunto de parámetros moleculares promedio (AMPs).

1.4.4 Resonancia magnética nuclear. Los espectros ^1H y ^{13}C NMR de los asfaltenos no fraccionados se presentan en la *Figura 1.5* y *Figura 1.6* respectivamente, como ejemplos para ilustrar las diferentes regiones de integración usadas para el cálculo de los AMPs. En los espectros ^1H -NMR, las señales intensas alrededor de 7.0 y 2.2 ppm se deben al disolvente (tolueno- d_8) mientras que la amplia característica espectral que varía de 4.0 a 0.5 ppm está relacionada con los protones alifáticos (H_{al}) de los asfaltenos. H_{α} son átomos de hidrógeno unidos a los carbonos vecinales a los anillos aromáticos; H_{β} son átomos de hidrógeno unidos a los carbonos metilénicos y metínicos de cadenas alifáticas más hidrógenos conectados a los carbonos nafténicos, metílicos y metilénicos en posición β o más alejados en relación con el anillo aromático; H_{γ} son átomos de hidrógeno unidos a carbonos metílicos alifáticos y metílicos en posición γ o más alejados con relación al anillo aromático. En la región de los protones aromáticos (H_{ar}), entre 9.0 y 6.0 ppm, sólo se observaron unos pocos picos bien definidos debido a su superposición con las señales del disolvente.

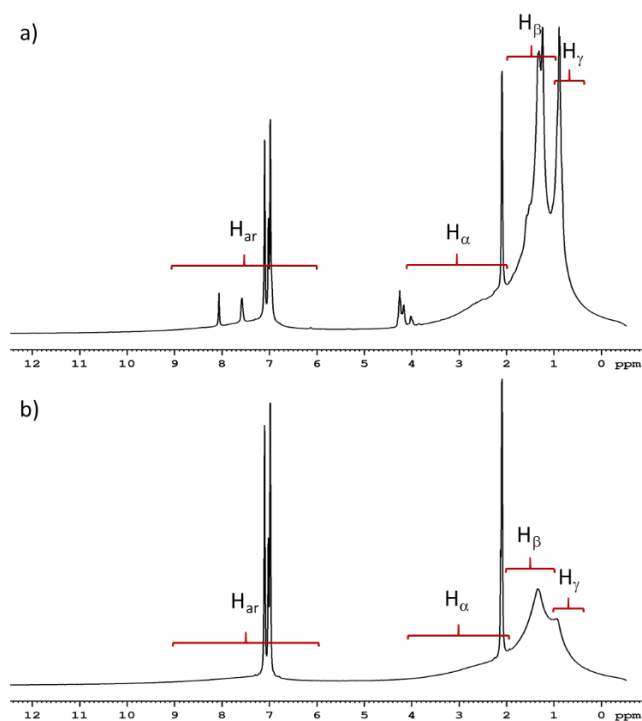


Figura 1.5 Espectro de protones (^1H -NMR) de los asfaltenos: a) ACP y b) ARV

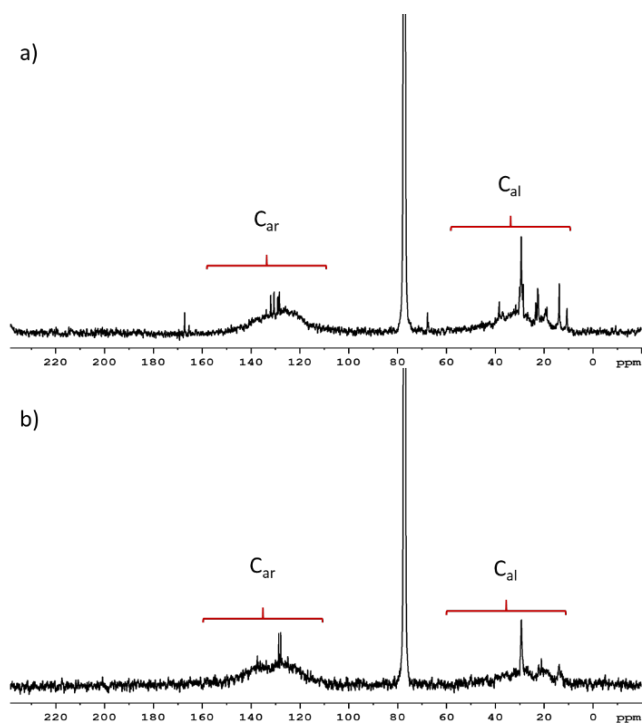


Figura 1.6 Espectro de carbonos (^{13}C -NMR) de los asfaltenos: a) ACP y b) ARV

En los espectros ^{13}C -NMR, la señal intensa alrededor de 77.0 ppm es debida al disolvente (CDCl_3), la región comprendida entre 160–110 ppm representa los carbonos aromáticos (C_{ar}) y la región entre 60–10 ppm a los carbonos alifáticos (C_{al}). Las regiones de integración, asignaciones estructurales y abundancias relativas de los diferentes tipos de protones y carbonos se resumen en la *Tabla 1.5* y *Tabla 1.6* para los asfaltenos y sus respectivas sub-fracciones.

Tabla 1.5

Datos de espectroscopia ^1H y ^{13}C NMR para el ACP y sus sub-fracciones

Región (ppm)		Porcentaje promedio de área integrada (%)				
		ACP	ACP1	ACP2	ACP3	ACP4
H_{ar}	9.0–6.0	10.2 ± 0.6	21.8 ± 2.0	10.0 ± 0.7	11.2 ± 0.2	13.3 ± 0.3
H_{al}	4.0–0.5	89.8 ± 0.5	78.2 ± 2.3	90.0 ± 1.4	88.8 ± 0.5	86.7 ± 0.6
H_{α}	4.0–2.0	19.9 ± 0.4	27.6 ± 0.3	24.8 ± 0.5	22.4 ± 0.7	22.0 ± 1.1
H_{β}	2.0–1.0	49.9 ± 0.8	37.9 ± 0.5	48.6 ± 0.4	49.0 ± 0.1	46.8 ± 0.9
H_{γ}	1.0–0.5	20.0 ± 0.3	12.8 ± 0.7	16.6 ± 0.8	17.4 ± 0.3	17.9 ± 0.3
C_{al}	10–60	46.7 ± 0.2	36.5 ± 0.6	39.0 ± 0.3	41.2 ± 0.7	47.1 ± 0.8
C_{ar}	110–160	53.3 ± 0.6	63.5 ± 1.0	61.0 ± 0.5	58.8 ± 0.9	52.9 ± 0.6

Tabla 1.6

Datos de espectroscopia ^1H y ^{13}C NMR para el ARV y sus sub-fracciones

Región (ppm)		Porcentaje promedio de área integrada (%)				
		ARV	ARV1	ARV2	ARV3	ARV4
H_{ar}	9.0–6.0	8.2 ± 0.2	8.5 ± 0.7	7.4 ± 0.9	7.8 ± 0.9	9.8 ± 1.6
H_{al}	4.0–0.5	91.8 ± 0.2	91.5 ± 0.1	92.6 ± 0.8	90.2 ± 1.1	90.2 ± 0.3
H_{α}	4.0–2.0	23.5 ± 0.2	21.3 ± 0.6	19.9 ± 0.5	13.6 ± 0.3	21.9 ± 0.9
H_{β}	2.0–1.0	49.7 ± 0.1	51.1 ± 0.5	52.0 ± 1.7	54.1 ± 0.1	52.3 ± 0.2
H_{γ}	1.0–0.5	18.6 ± 0.3	19.1 ± 0.2	20.8 ± 0.5	24.5 ± 0.5	16.1 ± 0.2
C_{al}	10–60	34.7 ± 0.5	39.2 ± 0.1	37.5 ± 0.4	38.3 ± 0.3	49.6 ± 0.3
C_{ar}	110–160	65.3 ± 0.4	60.8 ± 0.2	62.5 ± 0.8	61.7 ± 2.0	50.4 ± 0.1

Para obtener información de las características estructurales de los asfaltenos de las diferentes sub-fracciones, se usó la metodología propuesta por Dickinson (1980) en la cual se combinan los datos obtenidos de los espectros ^1H y ^{13}C NMR, los pesos moleculares promedio del análisis por MS y los contenidos de carbono e hidrógeno del análisis elemental. A partir de estos datos fue posible calcular el número de átomos de carbono por cadena lateral de alquilo (n), el número de sustituyentes alquilo (R_s) y el número de anillos aromáticos (R_A) por molécula promedio. Además, el factor de aromaticidad (f_a) fue calculado a partir de la relación entre C_{ar} y C_{total} de los espectros ^{13}C NMR. Los valores calculados se listan en la *Tabla 1.7*.

Tabla 1.7

Parámetros moleculares promedio de los asfaltenos y sus sub-fracciones

(Sub)fracción	n	R_s	R_A	f_a
<i>ACP</i>	4.5	3.8	6.6	0.53
ACP1	2.8	5.5	7.6	0.64
ACP2	3.6	4.8	9.6	0.61
ACP3	4.0	4.6	8.9	0.59
ACP4	3.9	4.8	6.1	0.53
<i>ARV</i>	3.9	4.5	11.9	0.65
ARV1	4.3	4.1	11.0	0.61
ARV2	4.7	3.1	10.3	0.63
ARV3	6.8	2.6	12.0	0.62
ARV4	4.1	4.2	6.1	0.50

En primer lugar, los resultados muestran que el ARV tiene mayor aromaticidad f_a que el ACP, indicando una mayor proporción de carbonos aromáticos. Este resultado es consistente con la relación H/C determinada del análisis elemental, en donde el ARV exhibió una mayor deficiencia de hidrógeno y, por consiguiente, una mayor aromaticidad. Este resultado también está relacionado con una mayor unión de anillos aromáticos, lo cual es corroborado por el

parámetro R_A . Para el ARV, el núcleo poliaromático está compuesto por ~ 12 anillos aromáticos, mientras que para el ACP éste consta de ~ 7 . Variedad de técnicas confirman que las moléculas típicas de los asfaltenos de petróleo crudo virgen poseen de 4 a 10 anillos aromáticos en su estructura (Badre, Goncalves, Norinaga, Gustavson, & Mullins, 2006; Ruiz-Morales, 2007; Sharma, Groenzin, Tomita, & Mullins, 2002), lo cual es comparable con nuestros resultados. Respecto a la estructura alifática, el ACP tiene menor número de sustituyentes alquilo (R_S) mientras que el ARV tiene menor número de carbonos por cadena lateral (n). Típicamente, la longitud de la cadena de alcano para los asfaltenos de petróleo es del orden de cuatro a seis carbonos (Scotti & Montanari, 1998), lo cual está de acuerdo con nuestros resultados.

Básicamente, los resultados de NMR sugieren la presencia de centros aromáticos unidos a sustituyentes alquilo, en donde la principal diferencia estructural entre el ARV y el ACP es el tamaño del núcleo poliaromático. Para representar las diferencias encontradas en los asfaltenos no fraccionados (ACP-ARV), se propusieron dos modelos estructurales hipotéticos con base en los datos obtenidos (*Figura 1.7*). En estos modelos, el peso molecular M_n y la relación H/C sólo pueden ajustarse a un único núcleo aromático en diferentes arreglos en una forma de pericondensación. Aunque la posición de las funcionalidades de heteroátomos y de las cadenas alifáticas son arbitrarias, también trataron de ajustarse a estas propiedades. McKenna, Marshall y Rodgers (2013) describieron a los asfaltenos como las especies químicas con números de carbono de 30 a 60, con altos grados de aromaticidad (relaciones H/C por debajo de 1.1) y con una condensación estructural máxima destinada a ser pericondensada, lo cual está de acuerdo con nuestros resultados.

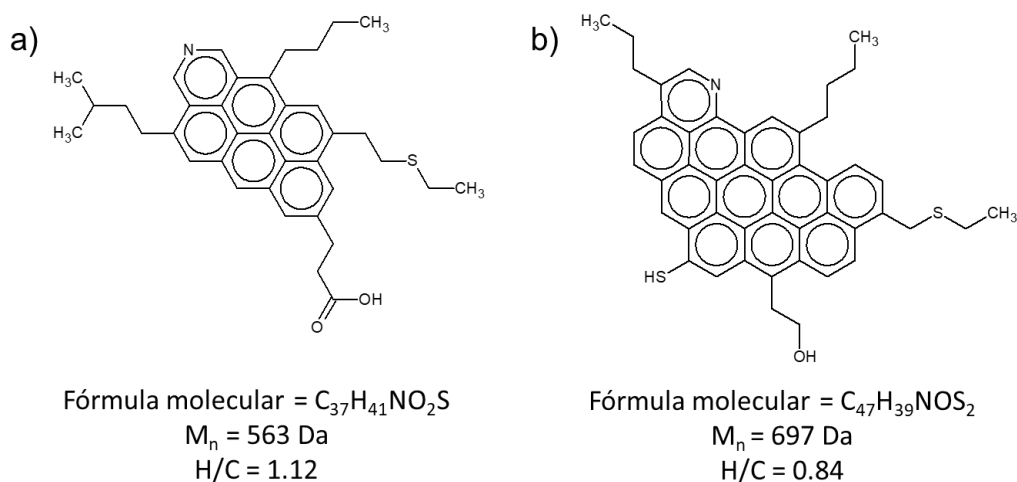


Figura 1.7 Modelos propuestos para representar las estructuras promedio de los asfaltenos: a) ACP y b) ARV

Los resultados obtenidos para los dos grupos de sub-fracciones muestran que la aromaticidad (f_a) tiende a disminuir con el aumento en la solubilidad de los asfaltenos (*Figura 1.8*), siguiendo una tendencia similar a la encontrada para la relación H/C obtenida del análisis elemental. Este resultado no es sorprendente ya que siendo el tolueno un solvente aromático, es de esperar que, al disminuir su proporción en la mezcla de solventes, disminuya la aromaticidad y, por consiguiente, la fracción extraída con la menor cantidad de tolueno sea menos aromática. Nuestros resultados sugieren que los asfaltenos con mayor carácter aromático exhiben mayor tendencia de agregación y menor solubilidad. Sin embargo, estudios previos desarrollados por Buenrostro-Gonzalez et al. (2002) mostraron que con el sub-fraccionamiento de asfaltenos en mezclas tolueno/acetona, la fracción más soluble concentró las especies con mayor aromaticidad, lo cual difiere con nuestros resultados.

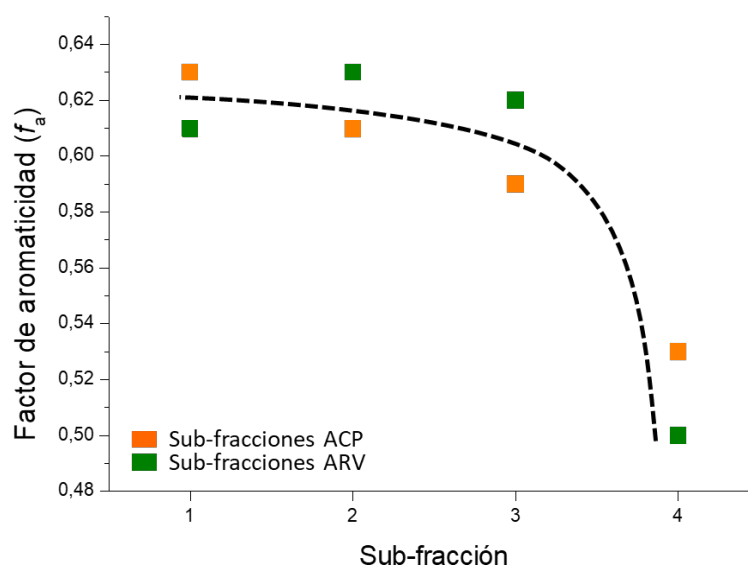


Figura 1.8 Tendencias del factor de aromaticidad f_a para las sub-fracciones

En cuanto a los demás parámetros estructurales, los resultados indican que para los asfaltenos solubles (ACP4, ARV4) el número de anillos aromáticos R_A es mucho menor que para los asfaltenos insolubles (ACP1–ACP3, ARV1–ARV3) (Figura 1.9). Las sub-fracciones ACP2 y ARV3 contienen las especies con mayor número de anillos aromáticos en su estructura, sin embargo, no son las menos solubles. Aunque las diferencias en el tamaño del núcleo poliaromático no proporcionaron una idea clara de su relación con la solubilidad (excepto para ACP4 y ARV4), los parámetros asociados a la estructura alifática sí mostraron tener una relación directa con la tendencia de agregación. Para los asfaltenos ACP1–ACP3 y ARV1–ARV3, la cantidad de sustituyentes alquilo (R_s) disminuye con el incremento en la solubilidad, mientras la longitud de las cadenas (n) aumenta (Figura 1.9). Nuestra hipótesis es que las sub-fracciones de asfaltenos con cadenas laterales más largas exhiben mayor impedimento estérico, lo cual induce un apilamiento π – π menos efectivo entre los núcleos aromáticos y, por lo tanto, una mayor solubilidad.

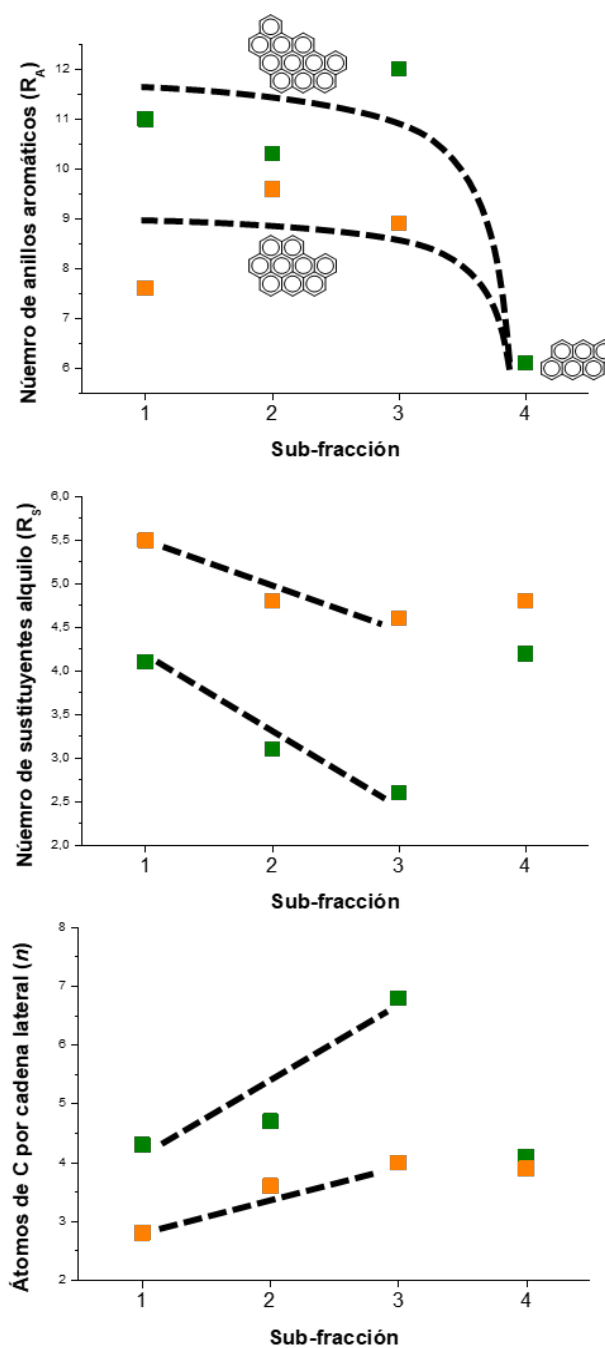


Figura 1.9 Tendencias de los AMPs de las sub-fracciones: en naranja el ACP y en verde el ARV; (la línea negra punteada es de ayuda visual).

Dos datos para destacar del análisis por NMR son que las sub-fracciones más solubles (ACP4, ARV4) consisten en las especies con menor tamaño del sistema poliaromático mientras

que las sub-fracciones menos solubles (ACP1, ARV1) contienen las especies con menor longitud de las cadenas de alquilo. Según Sharma et al. (2002), la solubilidad disminuye por el apilamiento de los sistemas de anillos fusionados principalmente por interacciones de van der Waals, mientras que los sustituyentes alquilo favorecen las interacciones estéricas aumentando la solubilidad. Estas interacciones intermoleculares aumentan, respectivamente, con el número de anillos aromáticos fusionados y la longitud de las cadenas de alcanos. Por lo tanto, suponemos que la alta solubilidad de las sub-fracciones ACP4 y ARV4 se debe a menores fuerzas atractivas de apilamiento π - π de los sistemas poliaromáticos debido a un área de contacto mucho menor. Por el contrario, la baja solubilidad de las sub-fracciones ACP1 y ARV1 se debe a menores interacciones estéricas de las cadenas de alcanos (es decir, fuerzas de repulsión más débiles), lo que favorece la agregación molecular.

En general, los resultados del análisis por NMR permitieron obtener información sobre las características estructurales representativas de los asfaltenos y las sub-fracciones. Las tendencias observadas en los parámetros moleculares promedio de las sub-fracciones proporcionaron un mejor entendimiento del comportamiento de solubilidad y de la selectividad del método de fraccionamiento en mezclas de tolueno y acetona. Por una parte, las sub-fracciones con baja aromaticidad (f_a), un alto grado de sustitución y sistemas poliaromáticos pequeños exhiben una mayor solubilidad. Por otro lado, las sub-fracciones con alta aromaticidad (f_a), alto contenido de anillos aromáticos y cadenas laterales cortas exhiben mayor tendencia de agregación y, por lo tanto, una menor solubilidad. Estos resultados validan una vez más que las técnicas de separación son importantes para identificar diferentes características en los compuestos que están presentes en los asfaltenos.

1.5 Conclusiones

La metodología de separación propuesta fue utilizada con éxito para identificar las características de los diferentes compuestos que están presentes en los asfaltenos. Estas características mostraron variar con respecto al comportamiento de solubilidad de las sub-fracciones en la mezcla de solventes.

Tanto los asfaltenos del crudo pesado como del residuo de vacío son completamente solubles en soluciones de tolueno con concentraciones de acetona menores al 40%. Con base en este comportamiento, se concluye que el *onset* de floculación de los asfaltenos, independientemente de su fuente de origen, ocurre alrededor de una relación 60/40 en volumen para mezclas de tolueno y acetona.

De acuerdo con el análisis elemental, la solubilidad de los asfaltenos aumenta a menor deficiencia de hidrógeno (mayor relación H/C). Por otro lado, los asfaltenos de mayor solubilidad exhiben mayor polaridad, la cual se relacionó con la concentración total de heteroátomos.

Los pesos moleculares de los asfaltenos estudiados y las sub-fracciones se encuentran en el rango entre 500 y 1000 g/mol. Estos resultados concuerdan plenamente con los estudios más recientes y de mayor aceptación entre los académicos especializados en asfaltenos. De acuerdo con este estudio, los asfaltenos solubles exhiben menor peso molecular que los asfaltenos insolubles, para los cuales no se observó una tendencia clara que explique su relación con el comportamiento de solubilidad en la mezcla de solventes. Por lo tanto, se concluye que el peso molecular de los asfaltenos no es un factor determinante en la tendencia de floculación, mientras que la aromaticidad juega un papel primordial.

Respecto a la estructura molecular, el comportamiento de solubilidad fue dominado básicamente por el tamaño de la estructura aromática y la longitud de los sustituyentes alquílicos. Se encontró que los asfaltenos más propensos a la precipitación fueron aquellos con mayor aromaticidad, mayor tamaño del núcleo poliaromático y cadenas laterales más cortas.

En general, las correlaciones entre las características de las sub-fracciones de asfaltenos y su solubilidad sugieren que las interacciones de apilamiento π - π son el mecanismo predominante para la floculación. Sin embargo, no se deben descartar las interacciones de repulsión estérica entre los sustituyentes alquilo y los efectos de polaridad debido a funcionalidades de heteroátomos.

2. Estudio de las tendencias de agregación de sub-fracciones de asfaltenos por espectroscopia ordenada por difusión (^1H DOSY NMR)

2.1 Resumen

La espectroscopia ordenada por difusión (DOSY, por su nombre en inglés) es considerada una técnica valiosa y potencial para el análisis de mezclas complejas como el petróleo y sus fracciones. En esta contribución, se investigaron las tendencias de agregación de sub-fracciones de asfaltenos en tolueno- d_8 por resonancia magnética nuclear 2D mediante la técnica ^1H DOSY NMR. Las sub-fracciones fueron obtenidas a partir de los asfaltenos de un crudo pesado (ACP) por precipitación secuencial en mezclas de tolueno y acetona. Los coeficientes de difusión (D) extraídos de los espectros DOSY se usaron como parámetro para representar los estados de agregación de los asfaltenos de las diferentes sub-fracciones. A partir de los valores de D se obtuvo información del tamaño promedio de los asfaltenos mediante la relación de Stokes-Einstein.

Los resultados muestran diferentes comportamientos y estados de agregación para las sub-fracciones en función de sus características. La sub-fracción de asfaltenos más aromática y con cadenas laterales más cortas exhibió una tendencia más alta de agregación y forma agregados más grandes que las sub-fracciones de menor aromaticidad y mayor sustitución alquímica. Además, la técnica ^1H DOSY NMR se usó para evaluar los cambios en los coeficientes de difusión con el aumento en la concentración de asfaltenos y la temperatura. Los resultados indicaron que el coeficiente de difusión disminuye con la adición de más asfaltenos a la solución, mientras que un aumento en la temperatura resulta en una mayor movilidad de las especies en solución, indicando una disminución en su tamaño.

2.2 Introducción

El análisis de mezclas complejas siempre ha desempeñado un papel importante en la industria petroquímica en el sentido de mejorar la comprensión de las relaciones estructura–propiedad y el desarrollo de nuevos procesos. Una de las características más importantes de los asfaltenos es su alta tendencia de auto–asociación, incluso a muy bajas concentraciones (Goncalves et al., 2004). La naturaleza coloidal de los asfaltenos afecta varias propiedades físicas de los crudos (Oseghale y Ebhodaghe 2011; Duda, Lira-galeana y Prausnitz 2006; Speight 1999) y, por lo tanto, ha sido objeto de extensas investigaciones. Gray et al. (2011) propusieron un modelo de ensamblaje supramolecular para la agregación de asfaltenos como resultado de múltiples interacciones intermoleculares (*Figura 2.1*), tales como el apilamiento π – π entre núcleos aromáticos (en verde), enlaces de hidrógeno por grupos funcionales de heteroátomos e interacciones ácido–base (en azul), complejación de metales pesados por grupos piridínicos (en rojo) y asociación de cadenas laterales de alquilo en ‘huecos’ hidrófobos (en naranja).

El fenómeno de agregación afecta la movilidad de las moléculas haciendo que la difusión molecular sea una herramienta excelente para explorar los procesos dinámicos de los asfaltenos en un fluido. El coeficiente de auto–difusión (D) es una característica interesante a partir de la cual se puede obtener información sobre el estado de agregación, el tamaño y el peso molecular de las especies en solución. Es bien sabido que el análisis de sistemas polidispersos (como los asfaltenos) produce distribuciones de los coeficientes de difusión en lugar de picos y posiciones definidas (Johnson, 1999a). En una mezcla, las moléculas más grandes se difunden más lento que las pequeñas, indicando que la difusión traslacional depende del tamaño molecular. Por lo tanto, la distribución de los coeficientes de difusión en una mezcla debe reflejarse en la distribución de tamaño de sus constituyentes. Por otro lado, el coeficiente de difusión también

depende del entorno común aportado por todas las moléculas. Generalmente, las variaciones en el coeficiente de difusión se usan para describir los procesos dinámicos (agregación/desagregación) entre las especies de una mezcla (Freed, Lisitza, Sen, & Song, 2007).

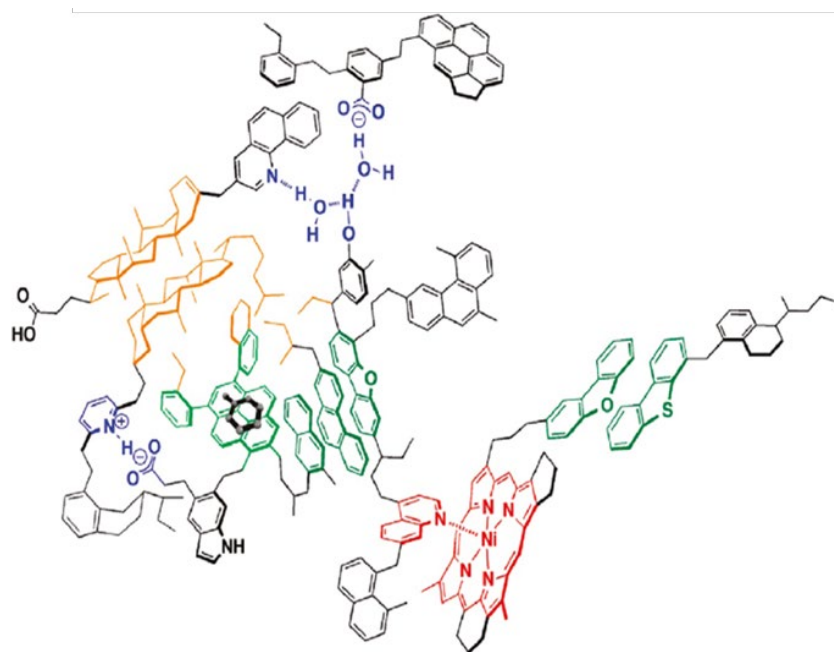


Figura 2.1 Modelo de agregación de asfaltenos propuesto por Gray et al. (2011)

Existen muchas técnicas que pueden emplearse para medir los coeficientes de difusión, dentro de las cuales está la resonancia magnética nuclear de gradiente de campo pulsado (PFG ^1H NMR) (Johnson, 1999b). Las mediciones de PFG ^1H NMR determinan el desplazamiento del protón en el intervalo de tiempo entre los dos pulsos de gradiente aplicados en la secuencia del pulso. El desplazamiento por el movimiento browniano suele estar relacionado con el coeficiente de auto-difusión de la molécula de la que forman parte los protones, sin importar cuántas

especies moleculares estén presentes o difundiendo simultáneamente. Por lo tanto, esta técnica es útil para el análisis de mezclas complejas tales como los compuestos asfálticos.

Östlund, Andersson y Nydén (2001) usaron la técnica PFG–SE NMR (eco de espín de gradiente de campo pulsado) para estudiar la auto–difusión de los asfaltenos en tolueno deuterado. Los autores mostraron que los asfaltenos tienen una amplia distribución del coeficiente de difusión, la cual es independiente de la concentración en el intervalo estudiado. Además, sus resultados indicaron que los asfaltenos tienen una forma similar a un disco y que el coeficiente de difusión a dilución infinita es $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. En otros trabajos, Kawashima et al. (2008) determinaron por PFG–SE ^1H NMR los coeficientes de difusión (D) de tres asfaltenos de residuo de vacío y una resina en solución de cloroformo deuterado, con el fin de estudiar los efectos de la concentración de asfaltenos en el tamaño del agregado y dilucidar el mecanismo de agregación. Sus resultados mostraron que la dependencia de los valores de D y los radios hidrodinámicos con la concentración apoyan el mecanismo de agregación jerárquico ampliamente aceptado: monómero $\rightarrow$ agregados pequeños $\rightarrow$ agregados de tamaño mediano $\rightarrow$ agregados grandes (precipitado). Para la resina, obtuvieron valores de D más altos (radios hidrodinámicos más bajos) que los asfaltenos.

La resonancia magnética nuclear por espectroscopia ordenada por difusión (DOSY NMR), basada en secuencias de gradiente de campo pulsado (PFG), es una herramienta poderosa para analizar muestras polidispersas con base en las diferencias en los coeficientes de difusión de los componentes individuales. La principal ventaja de esta técnica en comparación con las secuencias de difusión de resonancia magnética nuclear tradicionales, como el eco de espín de gradiente de campo pulsado (PFGSE), es que permite obtener una mejor resolución de las

señales superpuestas que hacen difícil la identificación de algunos componentes presentes en la mezcla (Silva et al., 2011).

Durand et al. (2008) presentaron por primera vez un espectro ^1H DOSY NMR de los asfaltenos en tolueno (*Figura 2.2*). Los autores confirmaron que esta técnica es muy importante en el análisis de mezclas complejas, ya que demostraron la separación en el coeficiente de difusión entre los asfaltenos, el tolueno y el heptano residual. La intención de ese estudio era analizar las interacciones intermoleculares entre el solvente y el soluto, y su dependencia con la concentración de soluto. Sus resultados mostraron que, a bajas concentraciones, los coeficientes de difusión se mantienen constantes porque solo las interacciones soluto–disolvente limitan la auto–difusión traslacional. Sin embargo, a alta concentración hay más interacciones intermoleculares involucradas como las interacciones atractivas soluto–soluto que conducen al proceso de agregación, las interacciones atractivas solvente–soluto y también los efectos de obstrucción.

Lisitz et al. (2009) usaron la espectroscopia ordenada por difusión (DOSY) para explorar la dinámica molecular del estado inicial de agregación de asfaltenos en soluciones diluidas de tolueno. Los resultados de este trabajo mostraron que a partir de los datos de difusión es posible determinar los tamaños tanto de los agregados como de las moléculas individuales de asfaltenos y, además, el número de moléculas en un agregado. Los autores también observaron que algunos de los protones se relajan muy rápidamente en los agregados debido al movimiento restringido de las cadenas de alquilo al agregarse.

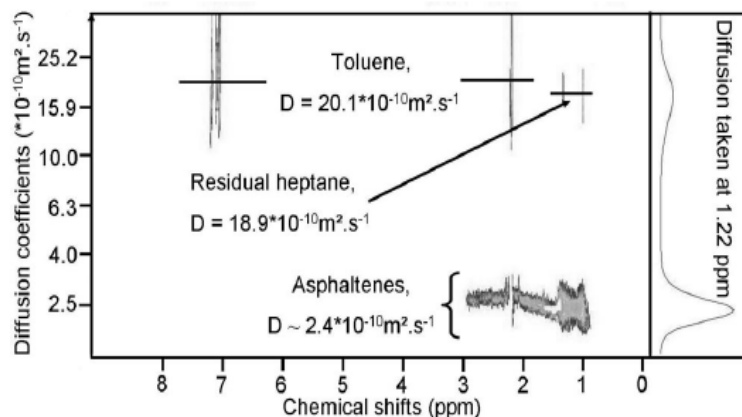


Figura 2.2 Espectro ^1H DOSY NMR de los asfaltenos en tolueno. Adaptado de Durand et al., (2008)

Más adelante, Durand et al. (2010) utilizaron la técnica DOSY en el estudio de asfaltenos de tres fuentes diferentes en tolueno deuterado. Los autores observaron diferentes comportamientos para los tres asfaltenos en función de su composición química, lo que dio como resultado dos estados de agregación llamados nanoagregado y macroagregado. En trabajos más recientes realizados por da Silva Oliveira et al. (2014), la técnica ^1H DOSY NMR se usó para estudiar la relación entre el tipo estructural (continental o archipiélago) y las propiedades de agregación de tres asfaltenos diferentes en tolueno deuterado. Los datos obtenidos demostraron la presencia de tres tipos de agregados, con tres coeficientes de difusión diferentes, denominados nanoagregado, microagregado y macroagregado.

La técnica DOSY NMR ha mostrado ser una herramienta importante para investigar el comportamiento de agregación de asfaltenos de diferentes orígenes geológicos en una variedad de concentraciones. Sin embargo, debido a la naturaleza compleja de estos compuestos aún quedan muchas dudas sobre los mecanismos detrás de su tendencia a asociarse y formar

agregados coloidales. Una forma de facilitar el estudio de los asfaltenos es separar esas matrices tan complejas en diferentes fracciones. En general, el análisis de fracciones de asfaltenos ha permitido a los investigadores distinguir los diferentes componentes que están presentes, obtener un conocimiento más amplio de sus propiedades y mejorar la comprensión de los mecanismos de agregación (Gawrys, Spiecker y Kilpatrick 2003; Spiecker, Gawrys y Kilpatrick 2003; Merino-garcia, Murgich y Andersen 2004; Gawrys, Blankenship y Kilpatrick 2006; Subramanian et al. 2017).

Según nuestro conocimiento, existen muy pocos informes en la literatura sobre la caracterización de fracciones de asfaltenos por espectroscopia ordenada por difusión (DOSY). Es más, los pocos informes existentes no sugieren diferencias claras en las características estructurales entre los asfaltenos de diferentes fracciones y su correlación con la agregación. Por ejemplo, Östlund et al. (2004) fraccionaron asfaltenos de diversos orígenes geológicos por solubilidad diferencial en mezclas de diclorometano y *n*-heptano. Los resultados de su investigación sugieren una variación en el tamaño promedio y estabilidad entre los asfaltenos, dependiendo de la sub-fracción a la que pertenecen. La principal conclusión de este trabajo fue que la sub-fracción que consiste en asfaltenos con el tamaño promedio más grande y la más alta aromaticidad exhibe la mayor tendencia a flocular.

En este trabajo nos hemos centrado en la técnica de espectroscopia ordenada por difusión (^1H DOSY NMR) como herramienta para estudiar más a fondo el comportamiento de agregación de los asfaltenos a partir del análisis de un conjunto de sub-fracciones extraídas en mezclas de tolueno y acetona. El objetivo de este estudio ha sido mejorar la comprensión de cómo las características de diferentes sub-fracciones de asfaltenos se correlacionan con su tendencia de auto-asociación. Los coeficientes de difusión (D) extraídos de los espectros DOSY se usaron

como parámetro para representar los estados de agregación de los asfaltenos de las diferentes sub-fracciones. A partir de los valores de D se obtuvo información del tamaño promedio de los asfaltenos mediante la relación de Stokes–Einstein. Además, la técnica de difusión por NMR se usó para evaluar los cambios en las propiedades dinámicas (coeficientes de difusión) de los asfaltenos en función de la concentración y la temperatura.

2.3 Metodología

Las sub-fracciones de asfaltenos de un crudo pesado (ACP) fueron usadas como muestras de estudio. El fraccionamiento basado en la solubilidad del ACP en diferentes mezclas de tolueno y acetona resultó en tres sub-fracciones precipitadas (ACP1, ACP2 y ACP3) y una sub-fracción recuperada del sobrenadante (ACP4). Las sub-fracciones fueron caracterizadas por análisis elemental, espectrometría de masas (MALDI–TOF) y resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C NMR). Los detalles de los métodos analíticos y técnicas de caracterización fueron presentados en el Capítulo 1. Este capítulo se enfoca en la investigación de la tendencia de agregación de sub-fracciones de asfaltenos en un solvente modelo (tolueno) mediante resonancia magnética nuclear 2D usando la técnica de espectroscopia ordenada por difusión (^1H DOSY NMR). Los detalles experimentales son descritos a continuación.

2.3.1 Preparación de las muestras. Se prepararon soluciones individuales de las sub-fracciones (ACP1–ACP4) por disolución en tolueno deuterado (99.6% D, Sigma Aldrich) usando un baño de ultrasonido (Branson Ultrasonics CPX 2800, Estados Unidos) a 40 kHz durante 30 minutos. Las concentraciones de asfaltenos en el tolueno deuterado fueron 1% y 5% p/v. Cada muestra fue transferida a tubos de resonancia magnética nuclear de 5 mm (Bruker

BioSpin). La superficie del tubo fue cubierta para evitar la evaporación del solvente. Finalmente, las muestras se dejaron equilibrar durante 30 minutos antes de iniciar los experimentos por resonancia magnética nuclear.

2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear 2D. Los coeficientes de difusión de las sub-fracciones de asfaltenos fueron determinados por resonancia magnética nuclear 2D con la técnica de espectroscopia ordenada por difusión (^1H DOSY NMR). Los experimentos se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz equipado con una sonda multinuclear directa de banda ancha de 5 mm BBO $^1\text{H}/\text{X}/\text{D}$ con gradiente del eje z capaz de generar una fuerza máxima del gradiente de 60 G/cm. Los coeficientes de difusión (D) se midieron utilizando una secuencia de pulsos ledbpgp2s (LED with bipolar gradient pulse pair, 2 spoil gradient) (Wu, Chen, & Johnson, 1995). La duración del gradiente de difusión (δ) se mantuvo en 5 ms y el tiempo de difusión entre los gradientes (Δ) se mantuvo en 50 ms para todos los experimentos. La fuerza del gradiente se incrementó en 32 etapas lineales de 2 a 95%. Los experimentos se realizaron a 25 y 50 °C. El procesamiento de los espectros ^1H DOSY NMR se llevó a cabo mediante el software TopspinTM 3.5.

Los experimentos de NMR para medidas de difusión generalmente utilizan una secuencia de pulso de eco estimulado con gradientes de campo pulsado (Callaghan, 1993; Johnson, 1999a). Estos pulsos de gradiente son idénticos en amplitud (G) y duración (δ) y están separados por un tiempo Δ . La función de un primer pulso de gradiente es desfazar la magnetización de acuerdo con la posición de las moléculas en la muestra. Durante el subsiguiente período Δ , las moléculas se dejan difundir. Un segundo pulso de gradiente se aplica para reenfocar la fase y producir un

eco. La relación entre la intensidad del eco (I) en presencia de un gradiente de amplitud G y el coeficiente de difusión D a lo largo de la dirección del gradiente viene dada por:

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left[-D(\gamma G \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right] \quad (1)$$

donde I_0 es la amplitud de la señal en gradiente cero y γ es la relación giro-magnética del núcleo ($2.68 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ para protones). El experimento de eco de espín de campo pulsado (PFGSE) se ilustra en la *Figura 2.3*. En una implementación común de esta secuencia, Δ y δ se mantienen fijos mientras que G varía. La atenuación de la señal de eco se mide entonces en función de G y el coeficiente de difusión puede ser determinado al aplicar un ajuste no lineal a la ecuación 1.

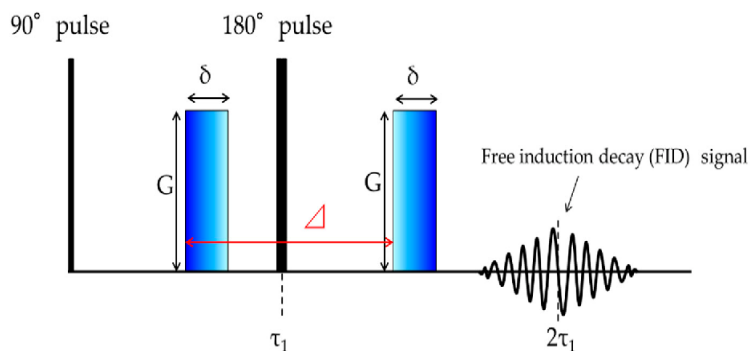


Figura 2.3 Secuencia de pulsos eco de espín de gradiente de campo pulsado. Adaptado de Johnson (1999a)

En la espectroscopia ordenada por difusión (DOSY), la frecuencia de resonancia se correlaciona con la movilidad molecular de las especies en la muestra (Johnson, 1999a; Morris

& Johnson, 1992). En un espectro DOSY convencional, los corrimientos químicos del núcleo (en este estudio ^1H) están dados en uno de los ejes mientras el otro eje proporciona el coeficiente de difusión D . Básicamente, el coeficiente de difusión depende del tamaño y forma del soluto y de las propiedades del fluido circundante. Por ejemplo, para una esfera dura en un disolvente con viscosidad η , la relación viene dada por la ecuación de Einstein–Stokes como:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2)$$

donde r es el radio de la esfera, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura. Esta relación implica que, al medir el coeficiente de difusión, se puede determinar el radio de la molécula siempre que se conozca la viscosidad del disolvente. Esta ecuación es aplicada para partículas esféricas, sin embargo, su uso puede ser extendido a pequeñas partículas no esféricas reemplazando el radio r de la molécula por su radio hidrodinámico, R_H . El uso de R_H en la ecuación 2 permite compensar factores como la forma no esférica de las moléculas y las esferas de solvatación.

2.4 Resultados y Discusión

Los espectros ^1H DOSY NMR (*Figura 2.4*) proporcionaron información directa de los coeficientes de difusión de las diferentes sub-fracciones de asfaltenos. Estos espectros corresponden a soluciones de concentración 1% p/v medidas a una temperatura de 25 °C. En todos los espectros se observan señales relacionadas con el desplazamiento químico del solvente alrededor de 7.0 y 2.2 ppm. El coeficiente de difusión se mantuvo constante para todas las

muestras y su valor promedio es $\sim 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Las señales espectrales que varían entre 2.0 y 0.5 ppm están relacionadas con los protones alifáticos de los asfaltenos, según su desplazamiento químico.

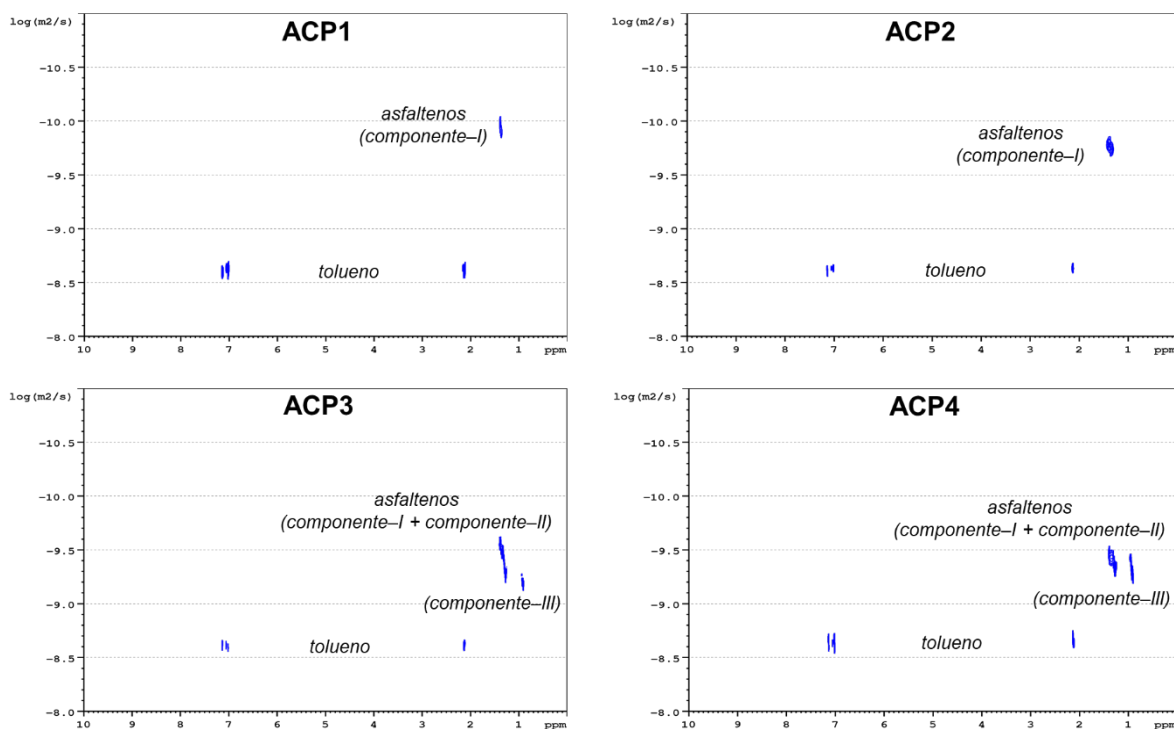


Figura 2.4 Espectros ¹H DOSY NMR de soluciones al 1% p/v de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno-d₈ medidos a 25 °C

Es interesante notar de los espectros DOSY que las sub-fracciones ACP3 y ACP4 presentan tres estados de agregación diferentes para los asfaltenos, que llamamos en orden de menor a mayor coeficiente de difusión como *componente-I*, *componente -II* y *componente -III*, respectivamente. Para ambas sub-fracciones se observó una primera señal solapada que corresponde a las especies *componente-I* y *componente-II*, y una segunda señal separada debida al *componente-III*. Un resultado similar fue reportado por da Silva Oliveira et al. (2014), quienes

mostraron la formación de tres tipos de agregados para los asfaltenos de tres muestras diferentes de petróleo crudo de Brasil. Por otro lado, las sub-fracciones ACP1 y ACP2 exhibieron un único estado de agregación para los asfaltenos a las mismas condiciones experimentales, representado por una sola señal a valores más altos en la escala de difusión (eje vertical).

Los valores obtenidos de los coeficientes de difusión para los distintos estados de agregación de las sub-fracciones de asfaltenos son informados en la *Tabla 2.1*. Reportes previos sugieren que los valores de los coeficientes de difusión para asfaltenos en tolueno varían en el rango entre ~ 1.0 y $6.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Por ejemplo, Östlund et al. (2001, 2003) midieron mediante la técnica PFG-SE NMR un coeficiente de difusión a dilución infinita en tolueno de $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para un asfalteno de un residuo de vacío de Venezuela y de $5.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para un asfalteno del Mar del Norte. Reportes por Wargadalam et al. (2002) mostraron un valor de $6.26 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para un asfalteno derivado de carbón utilizando dispersión de Taylor. Andrews et al. (2006) utilizaron espectroscopia de correlación de fluorescencia obteniendo un valor de $3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para un asfalteno UG8. En otros trabajos, Lisitza et al. (2009) utilizaron la técnica PFG-SE NMR obteniendo un valor de $2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para asfaltenos UG8 a dilución infinita y un valor de $\sim 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a una concentración de 2.1 g/L. Nuestros resultados parecen estar de acuerdo con los valores publicados en la literatura, con la excepción de los obtenidos para el *componente-III* que resultaron ser relativamente superiores.

Como se mencionó anteriormente, el espectro de difusión también refleja las distribuciones de tamaño de los asfaltenos, en donde los componentes más grandes tendrán una menor movilidad y, por lo tanto, un menor coeficiente de difusión. Según los valores de D de la *Tabla 2.1*, el *componente-I* representa las estructuras de mayor tamaño, el *componente-II* las de tamaño intermedio y el *componente-III* las más pequeñas. La *Figura 2.5* representa la

correlación entre D y el radio hidrodinámico R_H para un mismo estado de agregación (*componente-I*) de las diferentes sub-fracciones. Como puede verse, el *componente-I* establece un rango para los coeficientes de difusión entre 1.3 y $3.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, lo que da un radio hidrodinámico (equivalente al de una esfera) en el rango de ~ 1.1 a 3.1 nm . Para el *componente-II*, los valores del coeficiente de difusión de la Tabla 2.1 conducen a radios entre ~ 0.7 y 0.8 nm , mientras que el radio hidrodinámico para el *componente-III* se estimó entre ~ 0.4 y 0.6 nm . Estos valores son comparables con aquellos calculados a partir de los coeficientes de difusión previamente reportados en la literatura (D : $1.0\text{--}6.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; R_H : $0.6\text{--}4.0 \text{ nm}$).

Tabla 2.1

Coeficientes de difusión ($\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) de las sub-fracciones en tolueno a 1% p/v y 25°C

Sub-fracción	Estados de agregación		
	<i>componente-I</i>	<i>componente-II</i>	<i>componente-III</i>
ACP1	1.3 ± 0.1	---	---
ACP2	1.7 ± 0.0	---	---
ACP3	3.4 ± 0.1	5.9 ± 0.2	7.1 ± 0.1
ACP4	3.8 ± 0.1	4.9 ± 0.3	9.2 ± 0.1

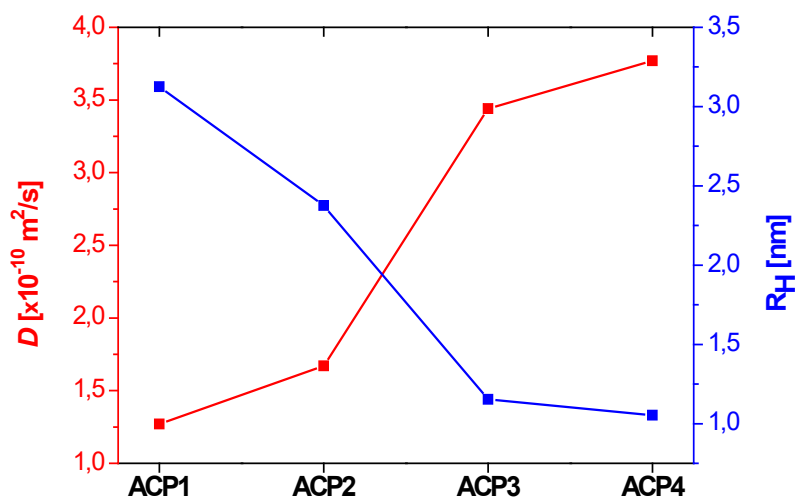


Figura 2.5 Correlación entre D y R_H para el *componente-I* de las sub-fracciones de asfaltenos

Una concurrencia de resultados de muchas técnicas diferentes presentados en el trabajo desarrollado por Mullins et al. (2012) indican que, en promedio, los sistemas aromáticos de los asfaltenos tienen entre 4–10 anillos fusionados, con diámetros moleculares más probables entre 10–20 Å que corresponden a un peso molecular de aproximadamente 500–1000 Da. Teniendo esto en cuenta, los valores de R_H presentados para las sub-fracciones de asfaltenos sugieren que el *componente-II* y el *componente-III* ($R_H \leq 0.8$ nm) corresponden probablemente a especies no asociadas (monómeros de asfaltenos). Estas especies sólo se detectaron para las sub-fracciones ACP3 y ACP4, reflejando una menor tendencia de agregación de sus constituyentes. Por otro lado, el radio hidrodinámico del *componente-I* ($R_H > 1.0$ nm), detectado para todas las sub-fracciones, muy posiblemente representa el tamaño de un agregado molecular (por ejemplo, un dímero o trímero). Otros resultados por NMR revelaron que los asfaltenos de petróleo forman agregados con un radio hidrodinámico de ~ 1.2 nm (Lisitz et al. 2009). Reportes por Durand et al. (2010) observaron que los asfaltenos de tres petróleos crudos de diferente origen forman agregados con radios entre aproximadamente 1.6 y 1.9 nm, lo cual es comparable con nuestros resultados.

Al comparar los valores de R_H del *componente-I*, es posible concluir que los asfaltenos de la sub-fracción ACP1 exhiben mayor tendencia de agregación que los asfaltenos de las demás sub-fracciones y, por lo tanto, forman agregados más grandes. En contraste, la sub-fracción ACP4 exhibió el menor valor de R_H , indicando un menor grado de auto-asociación entre las moléculas, resultando en agregados mucho más pequeños. Estos resultados son prueba de las diferentes tendencias de agregación encontradas para los asfaltenos de las distintas sub-fracciones, lo cual podría relacionarse en principio, con las diferencias en su composición elemental y propiedades estructurales promedio (*Tabla 2.2*).

Tabla 2.2

Recopilación de las propiedades moleculares de las sub-fracciones

Sub-fracción	ACP1	ACP2	ACP3	ACP4
Relación atómica H/C	0.99	1.02	1.15	1.19
Heteroátomos (%p/p)	11.7	10.3	8.2	12.1
Peso molecular M_n (g/mol)	632	649	629	603
Peso molecular M_w (g/mol)	1042	1105	1045	870
Aromaticidad f_a	0.63	0.61	0.59	0.53
No. de anillos aromáticos por molécula, R_A	7.6	9.6	8.9	6.1
No. de átomos de C por cadena lateral, n	2.8	3.6	4.0	3.9
No. de sustituyentes alquilo, R_S	5.5	4.8	4.6	4.8

La correlación de los resultados sugiere que la tendencia de auto-asociación de los asfaltenos aumenta con la disminución en la relación H/C, con el incremento en el factor de aromaticidad f_a y con la reducción en la longitud de los sustituyentes alquílicos n . La *Figura 2.6* muestra la relación entre estas propiedades y los coeficientes de difusión D , usados como parámetros representativos de la tendencia de agregación de los asfaltenos. Nuestra hipótesis es que para las especies más aromáticas y con menor impedimento estérico, la auto-difusión traslacional es limitada debido a fuertes interacciones atractivas soluto-soluto que conducen a la agregación. Por otro lado, para los asfaltenos con menor aromaticidad y cadenas laterales más largas, la auto-difusión esta menos limitada debido posiblemente a mayores efectos estéricos entre las cadenas alquilo o por interacciones con el solvente, lo que inhibe la agregación.

Otro aspecto importante de analizar es el papel que juegan los heteroátomos en el comportamiento de agregación observado para las sub-fracciones de asfaltenos, ya que éstos pueden inducir fuertes interacciones intermoleculares como los enlaces de hidrógeno y las asociaciones ácido-base. Como vemos en la *Tabla 2.2*, la polaridad (relacionada al contenido de heteroátomos) disminuye de ACP1 a ACP3 y luego aumenta alcanzando un valor máximo para

la sub-fracción ACP4. Al parecer, la tendencia de asociación es menor a medida que disminuye la polaridad de los asfaltenos, excepto para la sub-fracción ACP4. Este comportamiento podría ser explicado si consideramos que estos asfaltenos son menos aromáticos y tienen un menor tamaño del núcleo aromático sustituido por un número considerable de cadenas alquilo. Como resultado de esto, estas especies son menos propensas a la agregación a pesar de que su composición está enriquecida con heteroátomos.

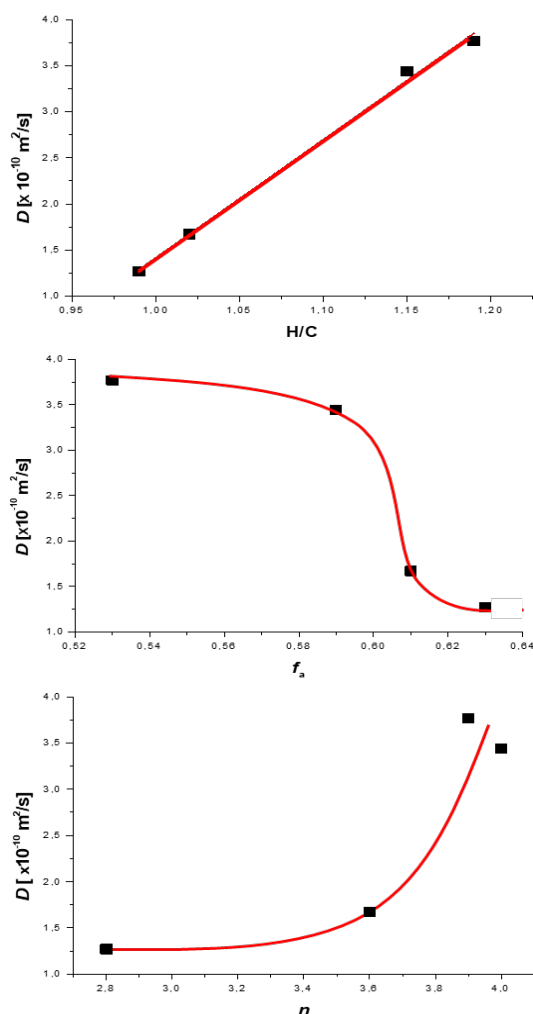


Figura 2.6 Correlación de los parámetros moleculares promedio y los coeficientes de difusión de las sub-fracciones

En general, el análisis de sub-fracciones de asfaltenos por ^1H DOSY NMR nos permitió obtener una mejor comprensión de las tendencias de auto-asociación de sus constituyentes a partir del estudio de sus propiedades hidrodinámicas (coeficientes de difusión). Nuestra conclusión es que la aromaticidad y la longitud media de las cadenas alquilo son los factores más importantes en la formación de agregados de asfaltenos, mientras que el contenido de heteroátomos tiene menor influencia. A la misma concentración (1% p/v), los asfaltenos de las sub-fracciones ACP1 y ACP2 forman una sola fase dominada por agregados con radios de 3.1 y 2.4 nm respectivamente, mientras los asfaltenos de las sub-fracciones ACP3 y ACP4 forman dos fases diferentes: una enriquecida por moléculas individuales caracterizadas por un alto coeficiente de difusión, y otra constituida por pequeños agregados ($R_H \sim 1$ nm) que se difunden más lentamente. Estos resultados sugieren que el procedimiento de fraccionamiento usado en este trabajo es un buen método para separar e identificar los asfaltenos que podrían causar los problemas de estabilidad más severos en el petróleo crudo debido a su alta tendencia de agregación.

2.4.1 Influencia de la concentración de asfaltenos. La *Tabla 2.3* muestra los coeficientes de difusión medidos a 25 °C para las sub-fracciones en tolueno a una concentración de 5% p/v y los compara con los obtenidos a 1% p/v. Los resultados indican que el estado de agregación de las sub-fracciones no cambia por efecto de la concentración. Sin embargo, los valores de D disminuyen para todos los componentes de las muestras. Estos resultados son consistentes con reportes previos en la literatura (Norinaga, Wargardalam, Takasugi, Iino, & Matsukawa, 2001; Östlund et al., 2001). La dependencia de D con la concentración mostró ser pequeña, indicando que el efecto de la agregación de asfaltenos no fue muy significativo. Por ejemplo, la

distribución de los valores de D para el *componente-I* es de 1.3 a $3.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para una concentración de 1% p/v y de 1.0 a $3.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para una concentración de 5% p/v. Si los asfaltenos se asociaran en gran medida, se habría esperado una disminución más drástica en el coeficiente de difusión al aumentar la concentración.

Tabla 2.3

Coeficientes de difusión ($\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) de las sub-fracciones en tolueno en función de la concentración de asfaltenos

	<i>componente-I</i>		<i>componente-II</i>		<i>componente-III</i>	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%
ACP1	1.3 ± 0.1	1.0 ± 0.0	---	---	---	---
ACP2	1.7 ± 0.0	1.1 ± 0.1	---	---	---	---
ACP3	3.4 ± 0.1	2.4 ± 0.2	5.9 ± 0.2	4.5 ± 0.3	7.1 ± 0.1	5.9 ± 0.3
ACP4	3.8 ± 0.1	3.2 ± 0.1	4.9 ± 0.3	4.2 ± 0.3	9.2 ± 0.1	4.9 ± 0.2

Por otro lado, la disminución en el coeficiente de difusión cuando aumenta la concentración de asfaltenos en la solución también podría deberse a efectos de obstrucción. El efecto de obstrucción de una partícula que se difusa isotrópicamente en la solución depende fuertemente de su forma y de la concentración. Reportes por Jönsson et al. (1986) mostraron que una partícula esférica no experimenta un gran efecto de obstrucción y por lo tanto el coeficiente de difusión es invariante con la concentración, mientras que este efecto es más pronunciado para partículas de forma elipsoidal resultando en la disminución del coeficiente de difusión. Como se mencionó anteriormente, Östlund, Andersson y Nydén (2001) propusieron a partir de medidas de difusión por NMR que las partículas asfálticas tienen una forma similar a un disco. Aunque el rango de concentración usado en este estudio es muy pequeño para hacer una conclusión respecto a la forma de los agregados, no se debe descartar que la disminución en los valores de

D está indicando una mayor agregación de los asfaltenos en la solución y posibles efectos de obstrucción debido a la forma no esférica de los agregados.

Por otro lado, los cambios en los coeficientes de difusión por efecto de la concentración se vieron reflejados en un aumento en el tamaño de las especies en solución (*Tabla 2.4*). Según los resultados, el aumento en el radio hidrodinámico del *componente-I* fue menor a un orden de magnitud (excepto para la sub-fracción ACP2), lo que sugiere que los agregados son estables en el rango de concentración analizado y que, una vez formados, no crecen significativamente con la adición de más asfaltenos en la solución. Para el *componente-II* y *componente-III*, el aumento en los valores de R_H fue aún menor que para el *componente-I*, aunque podría indicar el inicio de la agregación de los asfaltenos que permanecían libres en la solución. En general, los resultados de este análisis sugieren la asociación parcial de algunos componentes, sin alterar el estado de agregación de los asfaltenos de las distintas sub-fracciones en el tolueno.

Tabla 2.4

Comparación del radio hidrodinámico (en nm) para todos los estados de agregación de las sub-fracciones en función de la concentración

	<i>componente-I</i>		<i>componente-II</i>		<i>componente-III</i>	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%
ACP1	3.1	3.9	---	---	---	---
ACP2	2.4	3.7	---	---	---	---
ACP3	1.2	1.7	0.7	0.9	0.6	0.7
ACP4	1.1	1.3	0.8	1.0	0.4	0.8

2.4.2 Influencia de la temperatura. De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación 2), el coeficiente de difusión depende tanto de las propiedades de la molécula como de las propiedades del fluido. De hecho, la auto-difusión es inversamente proporcional a la

viscosidad del solvente. En esta sección, se evaluó el efecto de la temperatura en la agregación al calentar de 25 a 50 °C las soluciones de las sub-fracciones de asfaltenos. En la *Figura 2.7* se comparan los coeficientes de difusión del *componente-I* a 25 y 50 °C para las sub-fracciones en tolueno al 1% p/v (izquierda) y 5% p/v (derecha). Los resultados muestran que la reducción de la viscosidad del solvente al aumentar la temperatura conduce a un aumento significativo de los coeficientes de difusión para todas las sub-fracciones, independientemente de la concentración. Además del incremento en los valores de D , se observó la aparición de nuevos ‘estados de agregación’ para todas las sub-fracciones. En la *Figura 2.8* se presenta como ejemplo el espectro ^1H DOSY NMR de la sub-fracción ACP3 a 50 °C, en donde se observan hasta cinco señales separadas (I–V) en la escala de difusión, indicando un aumento en la distribución de tamaño de los asfaltenos.

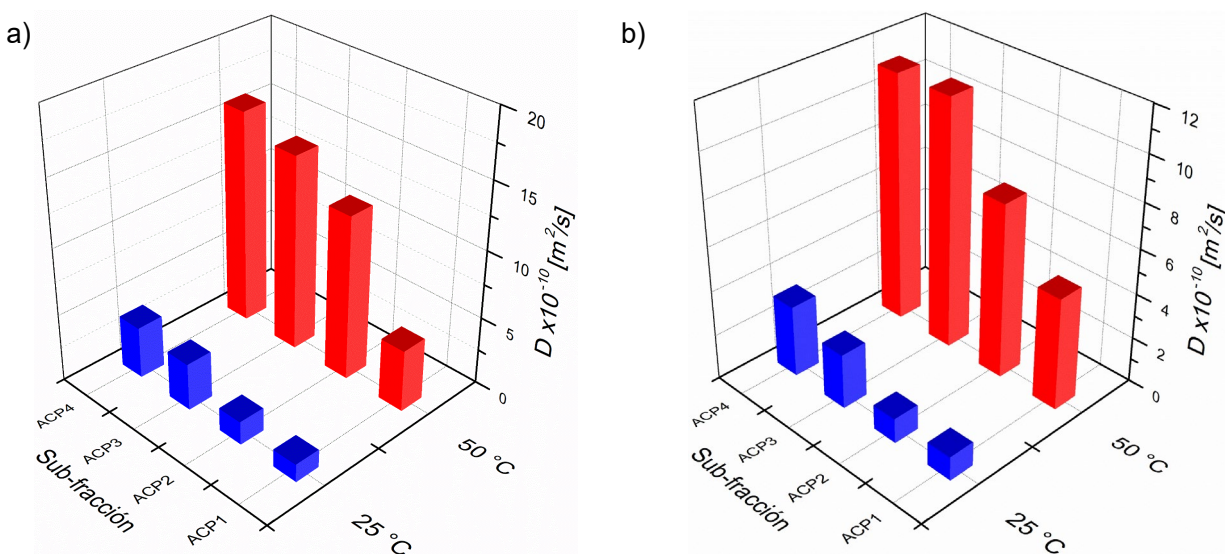


Figura 2.7 Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión del *componente-I* para las sub-fracciones en tolueno: (a) 1% p/v y (b) 5% p/v

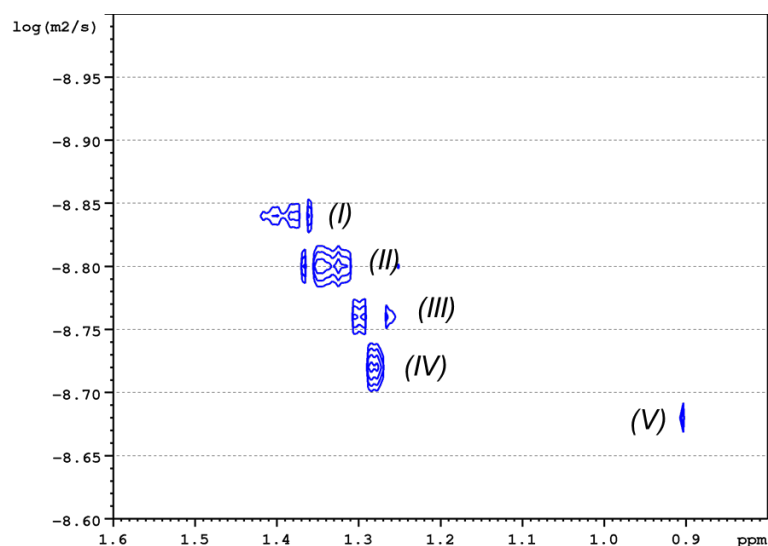


Figura 2.8 Espectro ^1H DOSY NMR de la sub-fracción ACP3 en tolueno (1% p/v) a 50 °C

El aumento en los valores de D y en la distribución de tamaño parecen no ser hechos aislados, sino por el contrario, se pueden atribuir a un fenómeno de desagregación. Nuestra hipótesis es que a 50 °C los asfaltenos de las distintas sub-fracciones se encuentran en un estado disociado más pronunciado en la solución, que a 25 °C. Esto sugiere que probablemente las especies agregadas están débilmente unidas y, por lo tanto, no son estables a alta temperatura.

La Figura 2.9 muestra la distribución de tamaño para soluciones al 1% de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno a 50 °C. A esta temperatura, todas las sub-fracciones exhibieron valores de $R_H \leq 1.2$ nm, lo que sugiere un cambio importante en el estado de agregación de los asfaltenos en la solución. Como puede verse, los valores de R_H no varían significativamente entre los distintos componentes identificados para cada sub-fracción, razón por la cual se calculó un valor promedio de aproximadamente 1.21, 0.45, 0.34 y 0.33 nm para ACP1, ACP2, ACP3 y ACP4, respectivamente.

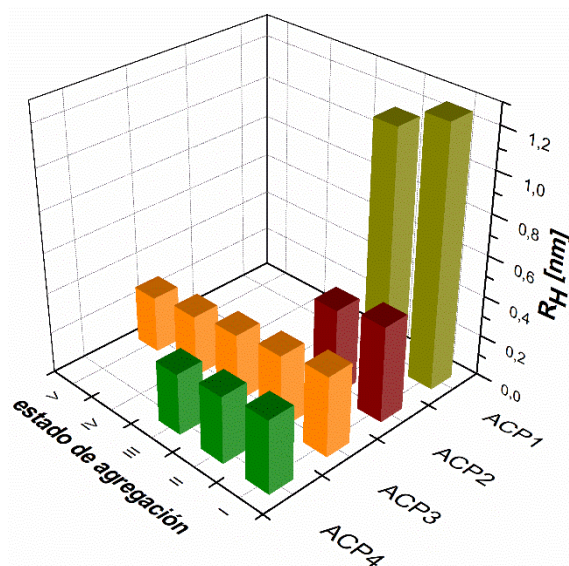


Figura 2.9 Distribución del radio hidrodinámico de las sub-fracciones en tolueno (1% p/v, 50°C)

En el caso de la sub-fracción ACP1, el valor medio de R_H (~1.2 nm) indica que los asfaltenos siguen estando presentes como agregados a una mayor temperatura de la solución. Sin embargo, al comparar el valor de R_H con aquel obtenido a 25 °C (~3.1 nm) nos damos cuenta de una disminución de casi dos órdenes de magnitud en el tamaño del agregado. Para las demás sub-fracciones, los valores promedio de R_H parecen indicar la ruptura de los agregados en moléculas individuales de asfaltenos. Estos hechos corroboran nuestra hipótesis de que las interacciones intermoleculares por las que se forman los agregados no son lo suficientemente fuertes para mantener unidos los asfaltenos a alta temperatura. Un dato importante de resaltar es los valores tan bajos del radio hidrodinámico obtenidos para las sub-fracciones ACP3 y ACP4 (~0.3 nm) sobre las bases de la ecuación de Stokes-Einstein. Este resultado es inconsistente con los valores publicados en la literatura sobre el diámetro molecular de los asfaltenos (1–2 nm de diámetro) y podría ser atribuido a un fenómeno de convección durante los experimentos a alta temperatura.

La convección genera un flujo interno del solvente (por evaporación y condensación) produciendo gradientes de temperatura en el fluido que alteran las medidas de difusión y, por consiguiente, los valores de R_H . Sin embargo, consideramos que nuestros experimentos dan una buena idea del comportamiento de fase de las sub-fracciones de asfaltenos en función de la temperatura, desde un punto de vista cualitativo.

Básicamente, los resultados demuestran que la temperatura tiene un gran efecto sobre la agregación de los asfaltenos a las concentraciones estudiadas. Este efecto puede ser atribuido a un fenómeno de desagregación o ruptura de los agregados, lo que resulta en la disminución del radio hidrodinámico y una mayor distribución de tamaño de las especies presentes en la solución. Sin embargo, consideramos que para obtener una mejor comprensión de la dinámica de agregación/desagregación de los componentes libres y agregados de asfaltenos se requieren mediciones de los coeficientes de difusión en un rango más amplio de concentraciones y temperaturas.

2.5 Conclusiones

Los experimentos por ^1H DOSY NMR evidenciaron distintos comportamientos de auto-asociación para las sub-fracciones de asfaltenos en sistema modelo de tolueno. Los asfaltenos de las sub-fracciones ACP1 y ACP2 forman una sola fase dominada por agregados con radios de 3.1 y 2.4 nm respectivamente, mientras los asfaltenos de las sub-fracciones ACP3 y ACP4 forman dos fases diferentes: una enriquecida por moléculas individuales caracterizadas por un alto coeficiente de difusión, y otra constituida por pequeños agregados ($R_H \sim 1$ nm) que se difunden más lentamente. Estas diferencias en el estado de agregación de los asfaltenos fueron correlacionadas con propiedades como la aromaticidad, polaridad y longitud de los sustituyentes

alquílicos, las cuales mostraron ser las características más importantes para la formación de agregados. Para las especies con mayor aromaticidad y menor impedimento estérico, la auto-difusión molecular está limitada por fuertes interacciones entre el soluto, probablemente a través del apilamiento π - π de los núcleos poliaromáticos. En contraste, para las especies con mayor grado de saturación, la auto-difusión molecular es condicionada por otras interacciones adicionales como la repulsión estérica entre las cadenas alquilo.

Las distribuciones de los coeficientes de difusión y sus variaciones se usaron para describir los procesos dinámicos entre los asfaltenos en solución de tolueno. Se observó que el coeficiente de difusión tiende a disminuir a mayor concentración de asfaltenos, indicando un aumento en la agregación y mayores efectos de obstrucción. Sin embargo, las disminuciones observadas en los coeficientes de difusión para las mediciones a alta concentración no implicaron un aumento sustancial en el tamaño de las especies de asfaltenos. En este sentido, concluimos que el aumento de la concentración no tuvo un efecto importante en el estado de agregación de las sub-fracciones en tolueno.

Por otro lado, se observó un efecto significativo de la temperatura en las propiedades dinámicas de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno. A alta temperatura (50 °C) se obtuvieron valores del coeficiente de difusión mucho más altos que a baja temperatura (25 °C) y, además, un aumento en la distribución de tamaño de las especies en solución. Estos resultados se asociaron a los fenómenos de disociación de los agregados y de convección dentro de la solución. Este último puede suprimirse mediante el uso de secuencias de pulsos con compensación de convección, proporcionando medidas del coeficiente de difusión más acertadas.

2.6 Recomendaciones

Dadas las ventajas de la técnica de espectroscopia de difusión ordenada (DOSY) para el análisis de muestras opacas, consideramos que el estudio de sub-fracciones de asfaltenos es un buen comienzo para mejorar la comprensión del comportamiento de agregación de esta fracción tan compleja, lo cual puede beneficiar potencialmente a la industria del petróleo. Sin embargo, se recomienda evaluar sistemas de asfaltenos ‘enteros’ y sub-fracciones en un rango más amplio de concentraciones con el fin de obtener información de los coeficientes de difusión a dilución infinita. Asimismo, desarrollar mediciones en diferentes solventes orgánicos para evaluar las interacciones entre las moléculas del soluto y el solvente y su efecto en la agregación.

3. Caracterización estructural de sub-fracciones de asfaltenos en sistemas modelo por técnicas de dispersión (DLS y SAXS)

3.1 Resumen

La agregación de asfaltenos ha sido objeto de una extensa investigación debido a su impacto significativo y, especialmente negativo, en toda la cadena de producción del petróleo. En esta contribución, se utilizaron las técnicas de dispersión de luz dinámica (DLS) y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) para determinar las propiedades estructurales de agregados de sub-fracciones de asfaltenos en sistemas modelo. Las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas por DLS confirmaron la formación de estructuras coloidales para la mayoría de las sub-fracciones. El radio hidrodinámico se usó como parámetro para describir el tamaño medio de los agregados. Los análisis por SAXS mostraron que los agregados tienen una estructura fractal volumétrica de dimensión fractal en el rango de ~ 1.8 – 2.9 y radios de giro que varían entre ~ 1 y 30 nm. Los resultados obtenidos se analizaron con base en las propiedades moleculares de los asfaltenos que componen las distintas sub-fracciones.

Por otro lado, se evaluó la influencia de un floculante (*n*-heptano) y un estabilizante (resinas de petróleo) en las propiedades estructurales de los agregados. Los resultados mostraron que el *n*-heptano induce el crecimiento de los agregados y una transición particular de la estructura fractal. Las resinas, por el contrario, provocan una disminución en el tamaño y dimensión fractal de los agregados, evidenciando sus propiedades dispersantes. En general, los resultados obtenidos nos permitieron identificar las estructuras de asfaltenos que podrían contribuir más significativamente en la desestabilización del petróleo debido a su tendencia a flocular.

3.2 Introducción

El estudio de la agregación de asfaltenos es un área activa de investigación porque es el primer paso hacia el éxito del modelamiento termodinámico de los mecanismos de precipitación. La precipitación de asfaltenos tiene una gran importancia económica en la industria ya que causa enormes pérdidas en el proceso de producción del petróleo. En las últimas décadas se han realizado muchas investigaciones para proporcionar una buena comprensión del estado coloidal de los asfaltenos en buenos disolventes como el tolueno o en su medio natural. En el modelo propuesto por Wiehe y Kennedy (2000), los asfaltenos (A) son sólidos nanométricos (o nanoagregados) dispersados en el petróleo crudo por las resinas (R). La dispersión asfaleno–resina es disuelta en la matriz del crudo por los aromáticos (a), los cuales pueden verse como solventes, mientras los saturados(s) son considerados anti–solventes (*Figura 3.1*).

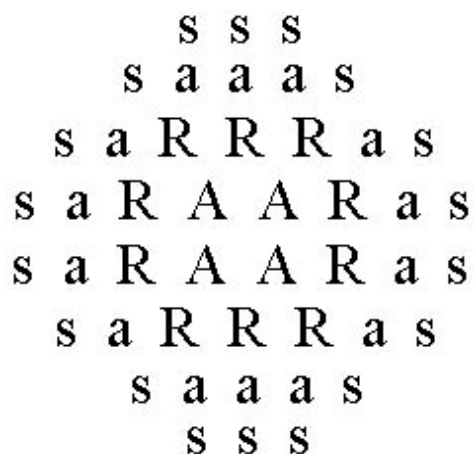


Figura 3.1 Representación del modelo de solubilidad de Wiehe y Kennedy (2000)

Esta idea de modelo coloidal del petróleo y del papel de las resinas ha sido demostrada en destacadas contribuciones (Barré, Simon, & Palermo, 2008; O. C. Mullins, 2011; Priyanto, Mansoori, & Suwono, 2001; Sheu, 2007; Speight, 2001). Sin embargo, otros autores han

cuestionado el hecho de que las resinas proporcionan una estabilización estérica a los agregados deteniendo su floculación, aunque aceptan la hipótesis general de dispersión coloidal de asfaltenos en el petróleo crudo y en disolventes orgánicos (Buckley, Wang, & Creek, 2007; Merino-Garcia & Andersen, 2005; O. C. Mullins, 2010).

Debido a que el estudio de las propiedades de agregación de los asfaltenos en el crudo real es difícil por su inherente complejidad, gran parte de los trabajos experimentales relevantes se han realizado en sistemas modelo, donde el asfalteno obtenido de un crudo se disuelve en un solvente como el tolueno. La pregunta sobre el tamaño y la estructura de los asfaltenos ha sido y es un tema de amplias investigaciones. Aunque el tamaño de estas estructuras coloidales en solución varía con las condiciones experimentales, la mayoría de las técnicas colocan el tamaño en un rango de 2 a 20 nm en solución de tolueno (Chianelli et al., 2007; Dechaine & Gray, 2011; Gawrys & Kilpatrick, 2005; Mostowfi, Indo, Mullins, & McFarlane, 2009; Tanaka et al., 2003).

Los tamaños de las partículas de asfaltenos se han investigado experimentalmente mediante diferentes técnicas, como la dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS), la dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), la dispersión de rayos X a ángulo medio (WAXS), la dispersión de luz dinámica (DLS) y la dispersión Rayleigh. La técnica DLS se puede usar para medir el tamaño de partícula de líquidos no transparentes mediante retrodispersión (Chu, 2008). Esta es una poderosa técnica se ha utilizado en varios estudios para evaluar la naturaleza coloidal de las soluciones de asfaltenos y los petróleos crudos en diferentes condiciones de temperatura, concentración, tiempo y solventes. Anisimov et al. (1995) estudiaron la cinética de la agregación y floculación de asfaltenos en sistemas de *n*-heptano/tolueno y desarrollaron un modelo teórico simple para explicar sus resultados. Burya et al. (2001) estudiaron el comportamiento coloidal de los asfaltenos en crudos y mezclas de hidrocarburos. Los autores informaron que el tamaño de

los agregados varió de aproximadamente 200 nm a varios micrones según el tipo de petróleo crudo, la concentración y el tiempo. También observaron una superposición entre dos regímenes correspondientes a los mecanismos de agregación limitada por difusión (DLA) y agregación limitada por reacción (RLA).

Más recientemente, Hashmi y Firoozabadi (2010) estudiaron el efecto de los dispersantes en el comportamiento de agregación de los asfaltenos. Sus resultados muestran que tanto el grado de dilución de *n*-heptano como la cantidad de dispersante adicionado pueden retardar el inicio de la agregación de asfaltenos. Mansur, de Melo y Lucas (2012) estudiaron el tamaño del agregado de asfaltenos a diferentes concentraciones, temperaturas, tiempos de exposición de los asfaltenos al solvente, medios solventes y dispersantes. Los resultados muestran que el tamaño promedio de los agregados de asfaltenos en tolueno varía entre 12 y 22 nm, mientras que aumenta a unos pocos micrómetros al agregar *n*-heptano. Además, observaron que el aumento de la concentración de dispersante o la temperatura disminuye el tamaño del agregado, mientras que el aumento del tiempo de exposición de los asfaltenos a los solventes aumenta el tamaño del agregado.

Espinat et al. (2004) usaron una combinación de tres técnicas de dispersión diferentes (SANS, SAXS y DLS) para estudiar el efecto de la temperatura en el tamaño de los agregados de asfaltenos en tolueno. Los resultados mostraron que la agregación reversible de asfaltenos a altas temperaturas conduce a pequeñas entidades estables en el rango de 1 a 4 nm, mientras que a bajas temperaturas el tamaño de los agregados de asfaltenos aumenta hasta 500 nm. En otros trabajos realizados por Yarranton et al. (2013), los autores realizaron un estudio exhaustivo sobre el tamaño de los agregados de asfaltenos utilizando difusión por membrana, SAXS, dispersión de Rayleigh, nano-filtración y DLS. Los resultados sugieren que casi el 90% en peso

de los asfaltenos se asocian por sí mismos. La nano-filtración mostró un tamaño de asfaltenos de <20 nm, mientras que la difusión y la dispersión de Rayleigh mostraron un diámetro promedio de 5 a 9 nm. Además, DLS y SAXS revelaron un diámetro promedio de alrededor de 14 nm. Sin embargo, las medidas de DLS de la solución de asfaltenos luego de unos pocos meses dieron agregados de $2\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro.

Recientemente, Morimoto et al. (2015) realizaron un análisis de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) en una instalación de sincrotrón para un asfalteno (fracción insoluble en heptano) a diversas concentraciones en bromobenceno (BB). Los resultados indicaron que los agregados con un límite suave de radio de giro de $30\text{--}60\text{ }\text{\AA}$ observables en tolueno y en una mezcla tolueno-pentano, desaparecieron en BB y aparecieron simultáneamente agregados más grandes con un límite claro. Este fenómeno apoyó un modelo de agregación coloidal, sugiriendo que el bromobenceno dispersó la fracción de superficie coloidal a nivel molecular y aisló la fracción del núcleo coloidal, lo que condujo a la formación de una agregación rígida de la fracción del núcleo.

Reportes por Larichev, Nartova y Martyanov (2016) mostraron la influencia de diversos compuestos orgánicos en la agregación de asfaltenos de crudos pesados mediante métodos de microscopía de barrido y SAXS. Los resultados indicaron que la adición de ciertos compuestos específicos produce una agregación considerable de partículas de asfaltenos de 10 a 13 nm de tamaño y de una forma elipsoidal. Otro grupo de compuestos causan que los tamaños de los agregados de asfaltenos disminuyan, mientras otros compuestos simplemente influyen débilmente en los procesos de agregación/desagregación de los asfaltenos.

A pesar de este volumen de literatura sobre la caracterización coloidal de los asfaltenos, ninguno, hasta donde sabemos, ha profundizado en el efecto de la estructura molecular en el

tamaño y morfología de los agregados. Casi todos los investigadores atribuyeron el diferente comportamiento de agregación de los asfaltenos en soluciones de hidrocarburos a la diferencia en el origen, la composición química y las propiedades del solvente. Sin embargo, ninguno de los análisis mencionados anteriormente intentó relacionar el tamaño y forma de los agregados desde un nivel molecular. Actualmente, los motivos estructurales isla y archipiélago son adoptados como modelos básicos para representar las moléculas de asfaltenos (Chacón-Patiño et al., 2017; O. C. Mullins et al., 2012). Aunque la elucidación estructural no constituye un componente crítico de este trabajo, es importante resaltar que las diferencias en los parámetros promedio de las estructuras representativas de los asfaltenos pueden jugar un papel determinante en su capacidad de agregación.

Estudios han mostrado que las moléculas de asfaltenos forman una fase dispersa en el petróleo donde el núcleo consiste principalmente de apilados de asfaltenos isla, mientras la periferia es rica en asfaltenos de tipo archipiélago (Acevedo et al. 2010; Marcano et al. 2011; Acevedo, García y Rodríguez 2012). En el modelo Yen–Mullins (Mullins et al. 2012), la arquitectura molecular dominante del asfalto es de tipo isla con un peso molecular más probable de ~ 750 g/mol. A una concentración suficiente, las moléculas de asfaltenos forman nanoagregados con un número de agregación menor que 10. En concentraciones más altas, los nanoagregados forman clústeres nuevamente con pequeños números de agregación (*Figura 3.2*).



Figura 3.2 Representación esquemática del modelo Yen–Mullins

Otros estudios experimentales han demostrado que los asfaltenos se auto-asocian para formar agregados en un rango más amplio de tamaños y concentraciones (Evdokimov, Eliseev, & Akhmetov, 2003; Evdokimov & Fesan, 2016; O. C. Mullins, Sheu, Hammami, & Marshall, 2007; Porte, Zhou, & Lazzeri, 2003). Los estados de agregación propuestos para los asfaltenos van básicamente desde monómeros y dímeros hasta nanoagregados y clústeres de nanoagregados con dimensionalidad fractal y, finalmente, flóculos microscópicos (*Figura 3.3*).

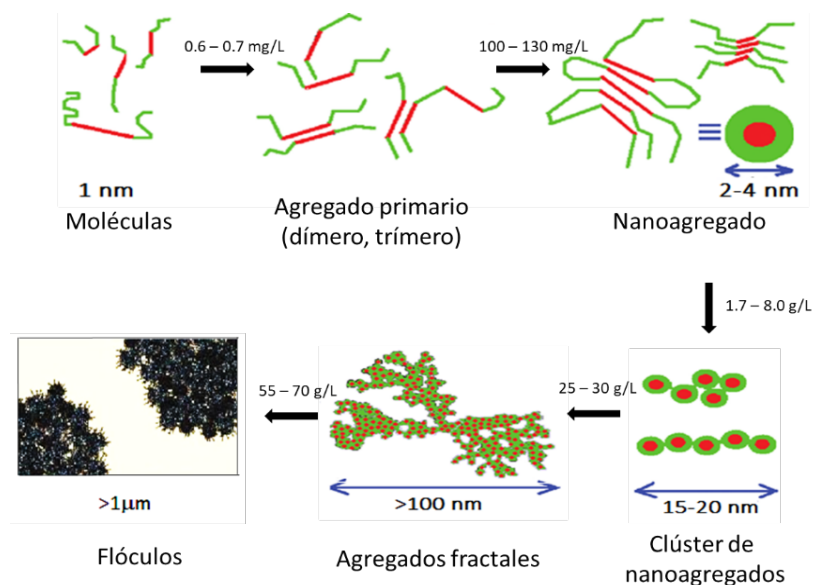


Figura 3.3 Estados de agregación propuestos para los asfaltenos en solución en función de la concentración

Una buena comprensión del estado coloidal de los asfaltenos es un tema difícil de abordar, ya que estos compuestos constituyen mezclas complejas de moléculas con diferentes estructuras y grupos funcionales que contribuyen a sus propiedades. Por esta razón, el objetivo principal de este estudio es comprender el comportamiento coloidal de los asfaltenos desde un nivel

molecular a partir del análisis de diferentes sub-fracciones en soluciones modelo de tolueno. En un primer enfoque, se usaron las técnicas de dispersión de luz dinámica (DLS) y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) para obtener información sobre el estado de agregación de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno y determinar las propiedades estructurales de los agregados. En un segundo enfoque, se realizaron pruebas para las sub-fracciones de asfaltenos enriquecidas con *n*-alcanos y resinas, con el fin de comprender el papel de la matriz de petróleo crudo en la agregación. Los resultados de estos análisis se discuten con base en los datos obtenidos de la caracterización molecular de las sub-fracciones, los cuales se presentaron en el Capítulo 1.

3.3 Metodología

Los asfaltenos de estudio fueron obtenidos de un crudo pesado (13.5° API) y un residuo de vacío (11–12° API del crudo de origen) de diferentes regiones del territorio colombiano. Luego, fueron separados en sub-fracciones de acuerdo con su solubilidad en mezclas de tolueno y acetona. La caracterización molecular de los asfaltenos y sus sub-fracciones se realizó por análisis elemental, espectrometría de masas (MS) y resonancia magnética nuclear (NMR). Los detalles de las técnicas experimentales y analíticas empleadas para la extracción, fraccionamiento y caracterización molecular de los asfaltenos y sub-fracciones se presentaron en el Capítulo 1. Las resinas se obtuvieron al separar los maltenos del crudo pesado por cromatografía en columna en sus fracciones SAR (saturados, aromáticos y resinas). Las técnicas de dispersión de luz dinámica (DLS) y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) se emplearon para la caracterización coloidal de los asfaltenos y sus sub-fracciones en sistemas modelo. Los métodos son descritos a continuación.

3.3.1 Fraccionamiento SAR para recuperación de resinas. Los maltenos del crudo pesado (fracción soluble en *n*-heptano) fueron separados por polaridad en sus fracciones SAR: saturados, aromáticos y resinas. Primero, el *n*-heptano fue retirado de los maltenos por roto-evaporación hasta obtener una masa estable. Luego, dos gramos de los maltenos fueron diluidos con diclorometano y mezclados con alúmina activada. Esta mezcla fue ubicada en la parte superior de una columna de vidrio empacada con alúmina neutra (80–200 Mesh, Fisher Scientific, Canadá). Los componentes SAR fueron separados usando consecutivamente como disolventes eluyentes *n*-hexano, tolueno y una mezcla diclorometano/metanol (9:1 v/v). Todos los disolventes fueron de calidad analítica proporcionados por la compañía J.T. Baker (Alemania). Finalmente, las fracciones eluidas se concentraron por roto-evaporación del disolvente hasta sequedad y luego fueron pesadas y almacenadas. El rendimiento en peso de las fracciones SARA del crudo pesado fue: asfaltenos 16.9%, resinas 17.0%, saturados + aromáticos 66.1%.

3.3.2 Análisis del tamaño de partícula por dispersión de luz dinámica (DLS). Para preparar las soluciones de los asfaltenos se usó como disolvente tolueno anhidro grado HPLC (Sigma Aldrich, Estados Unidos), el cual se pasó a través de filtros de 0.2 μm para eliminar cualquier partícula de impureza. Los asfaltenos y las sub-fracciones se disolvieron en el tolueno filtrado por dispersión en un baño de ultrasonido a 40 KHz durante 30 minutos. La concentración final de las dispersiones fue 0.1% p/v. Se depositaron 2 mL de cada muestra en cubetas cuadradas de vidrio óptico de longitud de paso de 10 mm. Las distribuciones de tamaño de partícula de las muestras se midieron por retrodispersión (ángulo de 173°) en un instrumento Nanopartica de la serie SZ-100 (HORIBA Scientific, Japón) operado con un láser de diodos de

532 nm y 10 mW. Los experimentos se realizaron por triplicado después de 30 minutos de preparadas las dispersiones a una temperatura de 25 °C. Los resultados se expresaron como el radio hidrodinámico R_H (en nm) versus la intensidad de la luz dispersada (en %).

El analizador de partículas SZ-100 usa la dispersión de luz dinámica (DLS) para determinar la distribución y el tamaño de partículas en el rango aproximado de 0.3 nm a 8.0 μm . DLS se basa en la medida de las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada en función del tiempo. En el procedimiento experimental se incluyeron mediciones de la intensidad de la luz dispersada y la acumulación de la función de auto-correlación, cuya medición se realiza comparando la intensidad de la luz dispersada en algún tiempo de referencia t y después de un cierto tiempo de retardo τ . Para un tiempo de retardo muy corto, las partículas no han tenido un cambio y, por lo tanto, es poco probable que la intensidad de la luz dispersada cambie mucho resultando un valor alto de la función de auto-correlación. Durante un tiempo de retardo muy largo, las partículas han tenido la oportunidad de moverse significativamente y la función de auto-correlación tiene un valor bajo. La rapidez de este decaimiento desde valores altos a valores bajos corresponde a la velocidad del movimiento de las partículas, definida por su coeficiente de difusión como:

$$G^{(2)}(\tau) = \exp[-2Dq^2\tau] \quad (1)$$

donde $G^{(2)}(\tau)$ es la función de auto-correlación, D es el coeficiente de difusión, q es el vector de dispersión ($4\pi\sin\theta/\lambda$, donde θ es el ángulo de dispersión y λ la longitud de onda) y τ es el tiempo de retardo. De esta manera, la función de auto-correlación resultante es ajustada a una

función de decaimiento exponencial simple con un acumulador, de ahí se deduce un coeficiente de difusión y luego se calcula el radio medio de las partículas. La relación entre la velocidad de una partícula y su tamaño está definida por la ecuación de Stokes–Einstein como:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (2)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, η es la viscosidad del medio y R_H es el radio hidrodinámico de la partícula (Obiols-Rabasa, 2016; Schärfl, 2007).

3.3.3 Análisis estructural de agregados de asfaltenos por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Los experimentos SAXS se realizaron en la línea SAXS1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil), operada a una longitud de onda de la fuente de rayos X de 1.544 Å. Se prepararon soluciones individuales por dispersión de los asfaltenos y las sub-fracciones en tolueno anhidro (Sigma Aldrich, Estados Unidos) a una concentración de 1% p/v. Estas muestras se dejaron equilibrar durante 1 semana antes de realizar los experimentos. Para las mediciones, las muestras fueron depositadas en una celda con ventana de mica a una distancia de 878 mm del detector. La adquisición de los datos se realizó a una temperatura de 25 °C.

El software Fit2D se usó para integrar las imágenes CCD y restar el fondo parasitario y la dispersión del disolvente. El resultado es un perfil de la intensidad dispersada $I(q)$ como una función del vector de dispersión q , el cual tiene una dimensión de longitud recíproca (Å⁻¹ o nm⁻¹). El tratamiento de los perfiles de dispersión puede desarrollarse con base en dos tipos de

análisis: independientes o dependientes de un modelo. El análisis independiente no contiene información acerca de la estructura interna de las partículas, pero sí puede proporcionar información útil sobre su tamaño en términos del radio de giro (R_g). Este parámetro es definido como una medida de la distribución de masa de una partícula alrededor de su centro de gravedad. El radio de giro puede determinarse a partir de la aproximación de Guinier (ecuación 3) (Guinier & Fournet, 1955), la cual es válida únicamente para $qR_g < 1$ y sistemas diluidos donde se puede ignorar la interacción entre partículas.

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (3)$$

Para $qR_g \gg 1$, la dispersión se comporta generalmente como una ley potencial de la forma:

$$I(q) \propto q^{-P} \quad (4)$$

donde P , el exponente de la ley potencial, puede tomar valores arbitrarios desde -4 hasta -1 . Para una esfera, la intensidad $I(q)$ decae como q^{-4} , para un disco delgado como q^{-2} y para una barra delgada como q^{-1} . Sin embargo, hay muchos casos en los que la intensidad decae de una manera inesperada o como una potencia fraccional de q . En este caso, los exponentes de la ley potencial que difieren de 1, 2 o 4 pueden explicarse en términos del concepto de fractal. Una característica fundamental de una partícula fractal es su dimensión fractal, d . En una gráfica log-log, P es igual a d y toma valores entre -1 y -3 para un ‘fractal de masa’. Por otro lado, el exponente P es igual a $(6-d_s)$, donde d_s es la dimensión fractal de un ‘fractal de superficie’. Si d_s

para el fractal de superficie está entre 2 y 3, entonces el exponente de q está entre -3 y -4 (Beaucage, 1996; Chianelli et al., 2007; Narayanan, 2008).

En este trabajo, las propiedades estructurales de los agregados (como el radio de giro y la dimensión fractal) se calcularon al ajustar los perfiles de SAXS de los asfaltenos y las subfracciones a un modelo unificado de múltiples niveles estructurales desarrollado por Beaucage (1995). Cada nivel estructural es descrito por una dispersión o región de Guinier asociada a una ley potencial. El ajuste de los datos de dispersión de rayos X a bajo ángulo se llevó a cabo usando el software SASFit (Breßler, Kohlbrecher, & Thünemann, 2015).

3.4 Resultados y Discusión

La *Tabla 3.1* presenta un resumen de las propiedades de los asfaltenos no fraccionados obtenidas del análisis elemental, MS y NMR. Estos resultados muestran que los asfaltenos del crudo pesado (ACP) poseen características muy diferentes a los asfaltenos del residuo de vacío (ARV) a pesar de que ambos fueron obtenidos bajo el mismo procedimiento estándar de separación. En términos de su composición elemental, el ARV tiene mayor deficiencia de hidrógeno y oxígeno (menor H/C y O/C), composiciones enriquecidas en nitrógeno y azufre (mayor N/C y S/C) y un contenido de metales mucho mayor que el ACP. Además, los constituyentes del ARV son más pesados (mayor peso molecular) y más aromáticos (mayor f_a). En cuanto a sus estructuras promedio, el ARV tiene casi el doble de anillos aromáticos por molécula que el ACP indicando núcleos poliaromáticos más grandes y, además, posee cadenas laterales alquilo más cortas.

Tabla 3.1

Recopilación de las propiedades de los asfaltenos no fraccionados

	ACP	ARV
Rendimiento (%p/p)	16.9	31.9
<i>Análisis elemental</i>		
H/C	1.10	0.81
N/C	0.01	0.02
S/C	0.02	0.04
O/C	0.05	0.03
Metales (Ni + V, ppm)	430	3644
<i>Peso molecular</i>		
M _n (g/mol)	551	690
M _w (g/mol)	884	1200
<i>Parámetros moleculares promedio</i>		
Número de anillos aromáticos (R_A)	6.6	11.9
Número de sustituyentes alquilo (R_S)	3.8	4.5
Número de carbonos por cadena lateral (n)	4.5	3.9
Aromaticidad (f_a)	0.53	0.65

Las notables diferencias en las propiedades de los asfaltenos no fraccionados se aprovecharán como punto de partida en nuestro propósito de comprender su influencia en la naturaleza de la agregación. Sin embargo, conocemos de la literatura las dificultades de usar los asfaltenos ‘enteros’ (es decir, sin fraccionar) porque tienden a abarcar un rango bastante estrecho de propiedades y por ello, este estudio se enfoca en el análisis de sub-fracciones de estos asfaltenos en vista de una mejor comprensión sobre los aspectos moleculares de mayor influencia en la estructura coloidal.

La Figura 3.4 muestra los resultados de la caracterización molecular de las sub-fracciones ACP (izquierda) y ARV (derecha) en términos de la relación H/C, el porcentaje total de heteroátomos (%Het), el peso molecular en g/mol (M_n y M_w), el factor de aromaticidad (f_a) y los parámetros moleculares promedio R_A , R_S y n . Esta representación de los resultados permite observar las diferencias y algunas tendencias en la composición elemental y estructura promedio

entre las sub-fracciones de asfaltenos, las cuales fueron discutidas detalladamente en el Capítulo 1. En la siguiente sección, se utilizará esta información para establecer algunas correlaciones con las propiedades estructurales de los agregados de asfaltenos en un solvente modelo (tolueno).

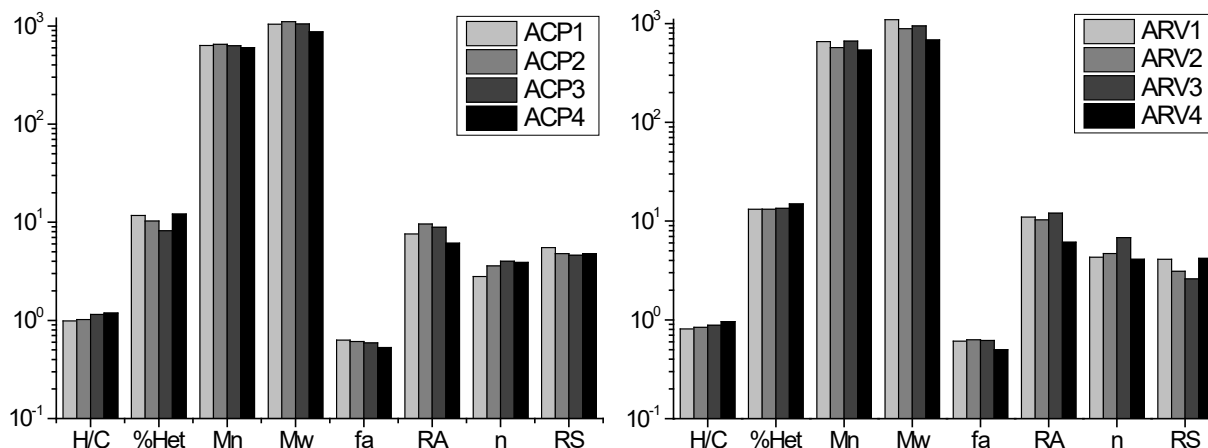


Figura 3.4 Propiedades moleculares de las sub-fracciones ACP (izquierda) y ARV (derecha) obtenidas del análisis elemental, MS y NMR

3.4.1 Influencia de la estructura y composición de los asfaltenos en la agregación. La formación de agregados coloidales para los asfaltenos no fraccionados en solución fue comprobada por dispersión de luz dinámica. La *Figura 3.5* compara la distribución de tamaño de partícula (expresada como el radio hidrodinámico, R_H) de los asfaltenos (ACP y ARV) en tolueno a una concentración de 0.1% p/v. Cabe recordar que los experimentos se desarrollaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad de las mediciones, las cuales fueron conducidas a 25 °C y luego de 30 minutos de preparadas las dispersiones.

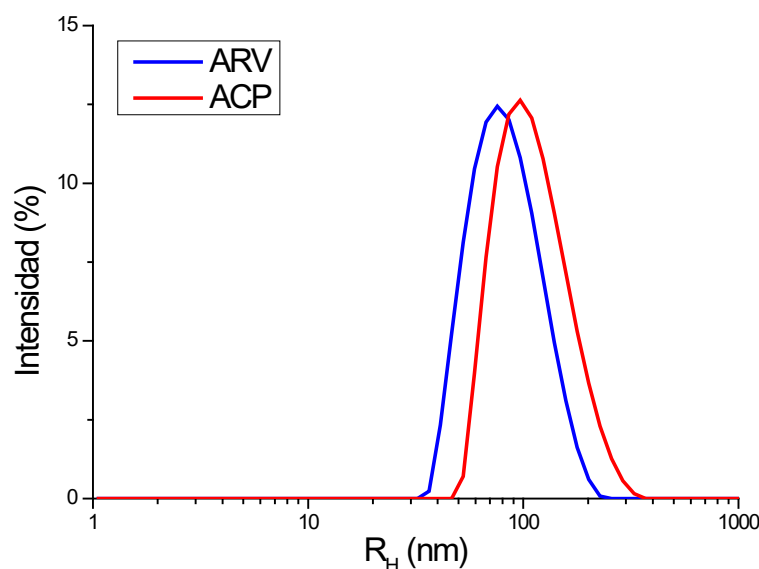


Figura 3.5 Distribuciones de tamaño de partícula de los asfaltenos en tolueno (0.1% p/v) medidas a 25 °C y 30 min de tiempo de envejecimiento

A las condiciones experimentales, ambos asfaltenos presentaron distribuciones de tamaño de partícula similares y un comportamiento monomodal (una sola población) en el rango aproximado de 30 a 250 nm para el ARV y de 45 a 400 nm para el ACP. Los datos derivados de este análisis revelaron que la distribución de los asfaltenos del residuo de vacío es dominada por agregados con radio hidrodinámico de 71.5 ± 0.2 nm, en promedio. Por otra parte, los asfaltenos del crudo pesado forman agregados aparentemente más grandes con un radio hidrodinámico de 87.7 ± 5.9 nm.

La caracterización del tamaño de partícula también fue conducida por DLS para las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno (0.1% p/v). En primer lugar, los resultados de este análisis nos permitieron comprobar la formación de agregados coloidales para la mayoría de las sub-fracciones, excepto para ARV4 y ACP4. En la *Figura 3.6* se presentan las distribuciones de tamaño de los dos grupos de sub-fracciones medidas a 25 °C. Como puede verse, las sub-

fracciones ARV1, ARV2 y ARV3 exhiben una distribución de partícula muy similar representada por un comportamiento monomodal cuyo máximo se encuentra alrededor de los 80 nm. En contraste, la distribución de tamaño para las sub-fracciones ACP1, ACP2 y ACP3 es bastante diferente y se extiende en un rango más amplio de R_H . Por un lado, la distribución de la sub-fracción ACP1 corresponde a una población bimodal dominada por las partículas más grandes. En el caso de las sub-fracciones ACP2 y ACP3, la distribución es monomodal dominada por partículas de tamaños cercanos a los 6 nm.

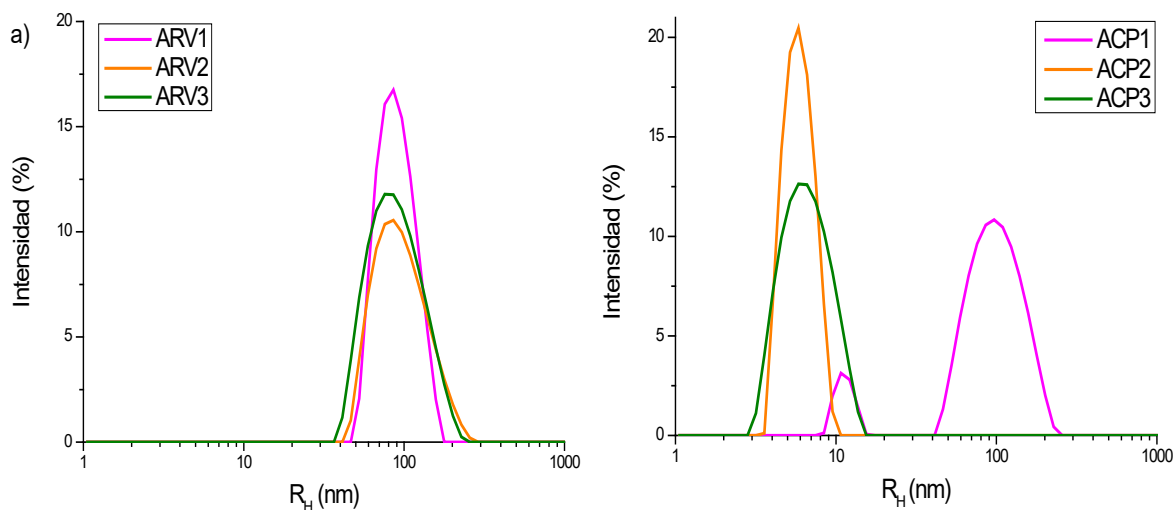


Figura 3.6 Distribución de tamaño de partícula de las sub-fracciones ARV (a) y ACP (b) en tolueno (0.1% p/v) a 25 °C y 30 min de tiempo de envejecimiento

La Tabla 3.2 lista los valores promedio del radio hidrodinámico obtenidos por DLS para las sub-fracciones en tolueno. Los resultados de este análisis parecen indicar que las sub-fracciones ARV1, ARV2 y ARV3 contribuyen la mayoría de las especies responsables del estado coloidal en la muestra no fraccionada (ARV). Esta hipótesis se basa en que tanto para el ARV como para

sus sub-fracciones, la distribución de tamaño resulta en una población mayoritaria de partículas del orden de los 70–80 nm. En cambio, para el asfalteno del crudo pesado el estado coloidal parece estar influenciado mayoritariamente por las especies concentradas en la sub-fracción ACP1. En el Capítulo 2, los experimentos de difusión por NMR mostraron que los asfaltenos de las sub-fracciones ACP exhiben una fase coloidal enriquecida de agregados de radio del orden de 1 a 3 nm. Nuestros experimentos por DLS mostraron la formación de una fase adicional compuesta por agregados con un radio hidrodinámico mucho mayor, lo que podría indicar el inicio de la floculación. Por lo tanto, un atributo a destacar de la técnica DLS comparada con DOSY es que nos permitió detectar agregados de asfaltenos en una distribución mucho más amplia de tamaños.

Tabla 3.2

Tamaño de partícula medido por DLS para las sub-fracciones en tolueno

Sub-fracción	Pico 1 (R_H , nm)	SD*	Pico 2 (R_H , nm)	SD*
ARV1	80.8	0.5	---	---
ARV2	78.8	9.2	---	---
ARV3	81.2	9.8	---	---
ACP1	10.3	0.2	91.1	0.1
ACP2	5.5	0.7	---	---
ACP3	6.0	0.6	---	---

Nota: **desviación estándar*

En general, la técnica DLS nos permitió confirmar la formación de agregados coloidales tanto para los asfaltenos no fraccionados como para la mayoría de las sub-fracciones en tolueno. Además, vimos que el estado coloidal de los asfaltenos no fraccionados (ACP y ARV) parece estar controlado por un grupo discreto de sub-fracciones. Quizás, una característica interesante

de los experimentos por DLS fue que durante las mediciones de las sub-fracciones ARV4 y ACP4 no hubo suficiente luz dispersada medible y, por lo tanto, no fue posible determinar el tamaño de las partículas. Nuestra hipótesis es que los agregados (si se forman) son tan pequeños que están fuera del rango de detección del instrumento o, simplemente, no hay formación de agregados y los asfaltenos están en la solución como moléculas individuales a las condiciones del análisis. Teniendo en cuenta lo observado y conociendo de la literatura que la técnica DLS puede presentar ciertas limitaciones en la detección de partículas muy pequeñas, se hizo uso de la técnica SAXS, la cual es capaz de medir con mayor precisión aglomerados a pequeña escala.

La *Figura 3.7* compara los espectros SAXS de los asfaltenos y sus correspondientes sub-fracciones en solución de tolueno a una concentración de 1% p/v. Las mediciones se realizaron a 25 °C y después de una semana de preparadas las muestras. Estas condiciones garantizaron una buena relación señal/ruido de las curvas de dispersión. Un análisis cualitativo de los espectros SAXS muestra que la dispersión representativa de los asfaltenos no fraccionados (ARV y ACP) es prácticamente idéntica a la obtenida para la primera sub-fracción (ARV1 y ACP1, respectivamente). También es interesante observar que las sub-fracciones ARV1→ARV3 y ACP2→ACP4 exhiben un comportamiento de dispersión muy similar entre sí; sin embargo, los valores respectivos de $I(q)$ cuando q tiende a cero son diferentes y, por lo tanto, es de esperarse distintos tamaños para las partículas de asfaltenos. Adicionalmente, se observó que los asfaltenos no fraccionados (ARV y ACP) y las sub-fracciones ARV1, ARV2, ARV3 y ACP1 exhiben una curva típica con dos niveles estructurales:

- El primero ($q > 1 \text{ nm}^{-1}$) en donde la dispersión de Guinier a q intermedio se superpone con una ley potencial en el límite a alto q . Esta región corresponde a la dispersión de estructuras de pequeña escala o agregados asfalténicos individuales.

- El segundo a vectores de dispersión bajos ($q < 1 \text{ nm}^{-1}$) donde la intensidad $I(q)$ aumenta bruscamente a medida que q disminuye. Este patrón de dispersión se debe a la presencia de estructuras de gran escala o partículas floculadas.

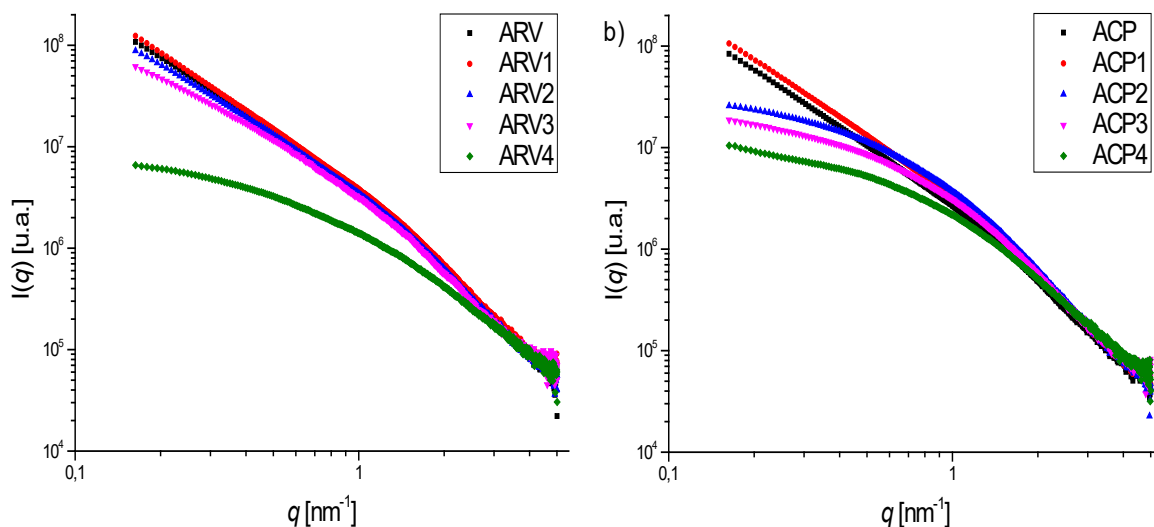


Figura 3.7 Espectros SAXS de los asfaltenos y las sub-fracciones en tolueno (1% p/v) medidos a 25 °C y 1 semana de tiempo de envejecimiento

Por otro lado, las curvas SAXS de las sub-fracciones ACP2, ACP3, ACP4 y ARV4 exhiben un único nivel estructural caracterizado por una dispersión de Guinier a valores bajos de q seguida por el decaimiento de una ley potencial, lo que sugiere la ausencia de partículas floculadas en el medio solvente.

Dadas las diferencias en los perfiles de dispersión de las distintas sub-fracciones a las mismas condiciones experimentales, es de esperarse que sus estructuras coloidales también difieran entre sí. Para probar esta hipótesis, se obtuvieron datos cuantitativos ajustando las curvas experimentales de SAXS a un modelo unificado para múltiples niveles estructurales (Beaucage

1995). La *Tabla 3.3* presenta los resultados de este ajuste en términos del radio de giro (R_g) y el exponente de la ley potencial (P) para cada nivel estructural. El nivel 1 corresponde a las estructuras de pequeña escala o sub-partículas y el nivel 2 representa la partícula completa compuesta de estas sub-partículas. Para efectos prácticos y siguiendo la nomenclatura propuesta en el modelo Yen-Mullins (Mullins et al. 2012), llamaremos a las sub-partículas como nanoagregados y a las partículas como clústeres de nanoagregados.

Tabla 3.3

Parámetros estructurales derivados del ajuste del modelo unificado a los espectros SAXS de las sub-fracciones en tolueno (1% p/v)

Sub-fracción	Nivel 1		Nivel 2	
	R_g^1 (nm)	P_1	R_g^2 (nm)	P_2
ARV1	1.03 ± 0.01	2.50 ± 0.01	29.46 ± 0.43	1.79 ± 0.03
ARV2	1.03 ± 0.01	2.50 ± 0.01	20.63 ± 0.26	1.90 ± 0.05
ARV3	1.20 ± 0.01	2.50 ± 0.01	9.24 ± 0.17	2.07 ± 0.04
ARV4	2.68 ± 0.01	2.35 ± 0.02	---	---
ACP1	1.02 ± 0.01	2.74 ± 0.04	22.27 ± 0.16	1.91 ± 0.01
ACP2	3.37 ± 0.08	2.94 ± 0.01	---	---
ACP3	3.80 ± 0.13	2.77 ± 0.03	---	---
ACP4	4.07 ± 0.01	2.34 ± 0.00	---	---

Cabe recordar que el exponente de la ley potencial (P) está relacionado con la dimensión fractal (d_f) de las partículas. Para valores entre 1 y 3, $P = d_f$ y representa la estructura interna de los agregados asfálticos. En este régimen, un mayor valor de d_f indica una mayor densidad de la partícula. Por otro lado, para valores entre 3 y 4, $P = 6 - d_s$ donde d_s describe de la rugosidad de la superficie del agregado (*Figura 3.8*).

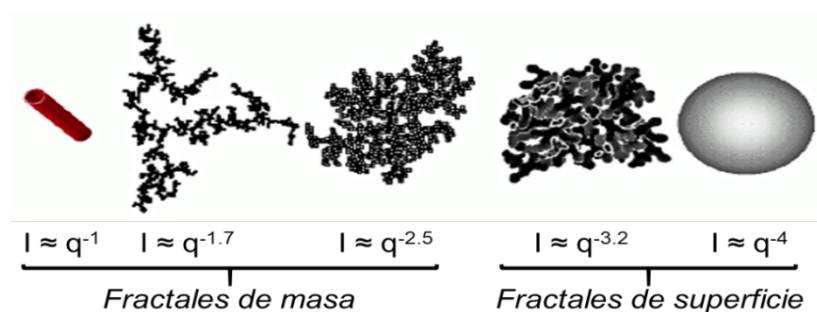


Figura 3.8 Representación de la estructura fractal de los agregados

Para las sub-fracciones ARV1, ARV2 y ARV3, los resultados indican que los asfaltenos forman nanoagregados con estructuras densas ($P_1 \sim 2.5$) y de poco volumen ($R_g^1 \sim 1.0$ nm), mientras que la sub-fracción ARV4 consiste de nanoagregados de asfaltenos con una estructura ligeramente menos densa ($P_1 \sim 2.4$) pero de mayor volumen ($R_g^1 \sim 2.7$ nm). Por otro lado, los parámetros de los clústeres de nanoagregados revelaron diferencias más significativas y algunas tendencias en la estructura coloidal. En primer lugar, se observó que los asfaltenos de la sub-fracción ARV1 forman los clústeres más grandes, lo que refleja una mayor tendencia de agregación. Además, se encontró que el radio de giro R_g^2 disminuye desde ARV1 (~ 30 nm) hacia ARV3 (~ 9 nm), lo cual es consistente con la disminución gradual de $I(q)$ a valores bajos de q en los espectros SAXS. También se observó que el exponente de la ley potencial P_2 aumenta desde ~ 1.8 hasta ~ 2.1 a medida que disminuye el tamaño de los clústeres fractales. Un mayor valor de la dimensión fractal implica que los agregados de asfaltenos son más densos y compactos.

Los parámetros obtenidos para las sub-fracciones ACP2, ACP3 y ACP4 indican la formación de nanoagregados no floculados con tamaños entre los 3 y 4 nm. Un aspecto importante fue el aumento del radio de giro R_g^1 con la disminución del exponente de la ley potencial P_1 desde

ACP2 hacia ACP4, tal como se observó para los clústeres de las sub-fracciones ARV. Por otro lado, los asfaltenos de la sub-fracción ACP1 son los únicos que se asocian para dar lugar a grandes clústeres fractales de aproximadamente 22 nm, compuestos por pequeños nanoagregados (~ 1 nm) en una organización estructural de baja densidad (~ 1.9).

La *Figura 3.9* correlaciona los datos de la dimensión fractal d_f (o exponentes de la ley potencial) con el tamaño del agregado (R_g) obtenidos del modelo unificado multinivel para todas las muestras analizadas. Los puntos de datos dentro de los óvalos discontinuos se usaron para diferenciar los dos dominios estructurales: nanoagregados y clústeres. Como puede verse, los valores obtenidos de la dimensión fractal ($1 < d_f < 3$) describen la estructura interna de los agregados asfálténicos en lugar de la rugosidad de las superficies agregadas. También se observa que la dimensión fractal tiende a disminuir con el aumento en el tamaño del agregado. En este sentido, los agregados más pequeños (nanoagregados) son más globulares, densos y compactos, a diferencia de los agregados de mayor tamaño (clústeres) que forman estructuras más extendidas y de mayor porosidad (poco compactas).

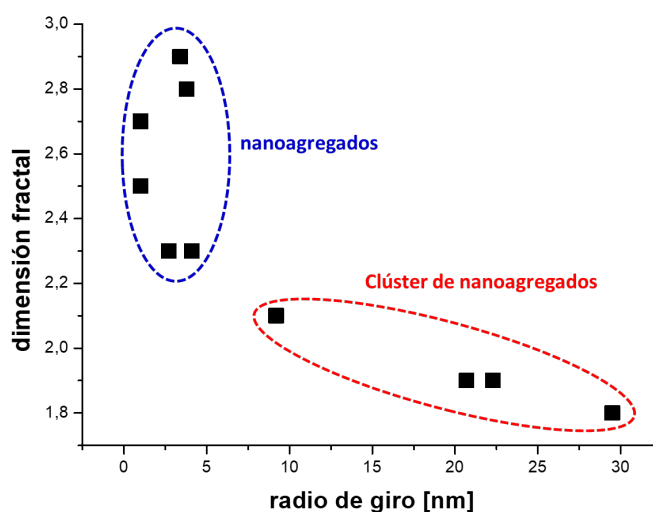


Figura 3.9 Correlación entre R_g y d_f derivados del ajuste del modelo unificado multinivel.

Estos resultados sugieren que el mecanismo de agregación para las partículas más grandes (clústeres) es impulsado por una combinación de interacciones de apilamiento π - π y otros tipos de asociación como las interacciones borde-a-borde de los grupos polares probablemente a través de enlaces de hidrógeno, para lo cual dichos grupos deben ser estructuralmente accesibles. Esta hipótesis está basada en el modelo de agregación propuesto por Gray et al. (2011), el cual explicaría el tamaño y la porosidad observada para estas estructuras. Por otro lado, sabemos de la literatura que los asfaltenos de tipo continental se auto-asocian mediante el apilamiento π - π de los núcleos aromáticos y que la conformación más estable de los agregados de asfaltenos con grandes núcleos aromáticos es el apilamiento molecular de tipo paralelo (Pacheco-Sánchez, Zaragoza, & Martí, 2003). En este sentido, creemos que la agregación de las partículas más pequeñas (nanoagregados) es dominada por asociaciones aromáticas (apilamiento π - π) e interacciones de dispersión. Las interferencias estéricas establecen un límite para el crecimiento de los agregados de asfaltenos mediante el apilamiento, lo que explicaría las diferencias en el tamaño de los nanoagregados.

En este punto, es posible llegar a la conclusión de que las diferencias en la estructura coloidal de las sub-fracciones de asfaltenos dependen de la composición y estructura molecular de sus constituyentes. Nuestra hipótesis es que la tendencia de agregación tiende a aumentar a menor relación H/C (mayor aromaticidad), mayor tamaño del núcleo poliaromático (mayor condensación y rigidez de la estructura) y menor longitud de los sustituyentes alquilo (bajo impedimento estérico). Respecto a la polaridad de los asfaltenos, relacionada al contenido de heteroátomos, creemos que es necesario hacer otros análisis adicionales para identificar las funcionalidades polares y establecer si son estructuralmente activas, lo que permitiría hacer una conclusión sobre su efecto en la agregación. Sin embargo, nuestros resultados parecen indicar

que los asfaltenos con composiciones enriquecidas con azufre y nitrógeno (mayor S/C y N/C) son más propensos a la agregación.

Aunque los asfaltenos no fraccionados presentaron un comportamiento de agregación similar, el estudio de las sub-fracciones nos permitió determinar cuáles especies tienen mayor influencia en su naturaleza coloidal. Una interpretación de los resultados basada en el rendimiento en peso de las sub-fracciones (ver Capítulo 1) sugiere que aproximadamente el 89% de los componentes del asfalto del residuo de vacío son especies que tienden a flocular (ARV1, ARV2, ARV3), mientras solamente un 9% corresponde a especies poco o nada propensas a la floculación (ARV4). Por otro lado, para el asfalto del crudo pesado el 81% de sus constituyentes son especies con alta tendencia de floculación (ACP1), mientras el 18% restante corresponde a especies que aparentemente no floculan en la solución de tolueno (ACP2, ACP3 y ACP4). La *Figura 3.10* muestra una representación hipotética del estado coloidal de los asfaltenos del residuo de vacío y del crudo pesado en soluciones modelo de tolueno.

La naturaleza coloidal de los asfaltenos puede variar considerablemente por la adición de una variedad de compuestos a los sistemas asfálticos. Por ejemplo, la adición de hidrocarburos alifáticos da lugar a una agregación adicional de los asfaltenos (Gabrienko, Lai, & Kazarian, 2014). Como un segundo enfoque de esta investigación, en las siguientes secciones se presentan los resultados de la caracterización de las sub-fracciones de asfaltenos enriquecidas con *n*-alcanos (*n*-heptano) y resinas en soluciones modelo de tolueno, con el fin de comprender el papel de la matriz de petróleo crudo en la estructura coloidal.

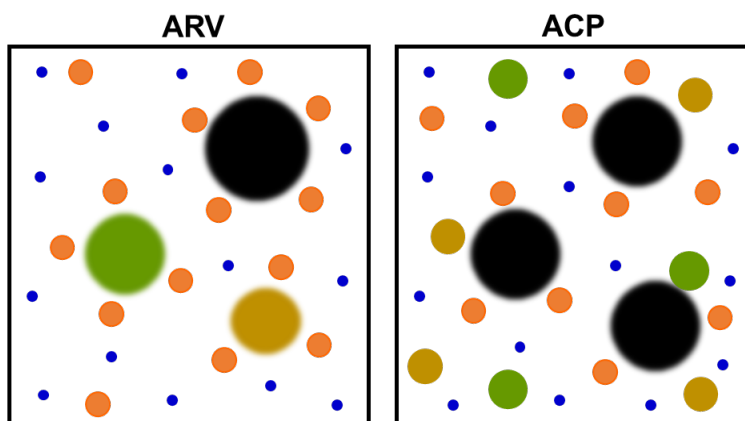


Figura 3.10 Representación hipotética del estado coloidal de los asfaltenos no fraccionados: ARV1/ACP1 en negro, ARV2/ACP2 en verde, ARV3/ACP3 en amarillo, ARV4/ACP4 en naranja. Los puntos azules representan el solvente (tolueno).

3.4.2 Efecto de un floculante en la agregación de asfaltenos. Las soluciones de asfaltenos en mezclas de *n*-heptano y tolueno (heptol) son adecuadas para investigar su estabilidad y precipitación, y se pueden usar como un sistema modelo para estudiar el fenómeno de agregación. Algunos de estos estudios hacen uso de la técnica DLS para determinar el mecanismo de la cinética de agregación de los asfaltenos. Para ello, se determina la concentración umbral de floculante adicionando pequeños volúmenes a soluciones de asfaltenos en un buen solvente o en su medio nativo hasta que comienza la precipitación. En este estudio, la adición de un anti-solvente a soluciones de asfaltenos en tolueno se usó para evaluar su impacto en la estructura de los agregados y no para determinar la cinética de agregación. Los experimentos por DLS se desarrollaron adicionando un volumen fijo de *n*-heptano a una solución de los asfaltenos del crudo pesado en tolueno. El tamaño de partícula R_H se midió 30 minutos después de la adición del floculante.

La Figura 3.11(a) muestra las funciones de correlación de la intensidad en función del tiempo después de la adición de *n*-heptano (50% vol.) a una solución del asfalto del crudo pesado (ACP) en tolueno (0.1% p/v). Como puede verse, después de adicionar el floculante se produce un aumento progresivo en las amplitudes (asociadas al número de dispersores) y puntos de inflexión (que indican el tiempo de relajación) de las funciones de correlación durante los primeros 15 minutos. Esto sugiere una disminución en la velocidad de difusión browniana que podría atribuirse al crecimiento de los agregados de asfaltos por un proceso de floculación. Si este comportamiento continúa en el tiempo, es muy probable que se produzca una eventual sedimentación de las partículas.

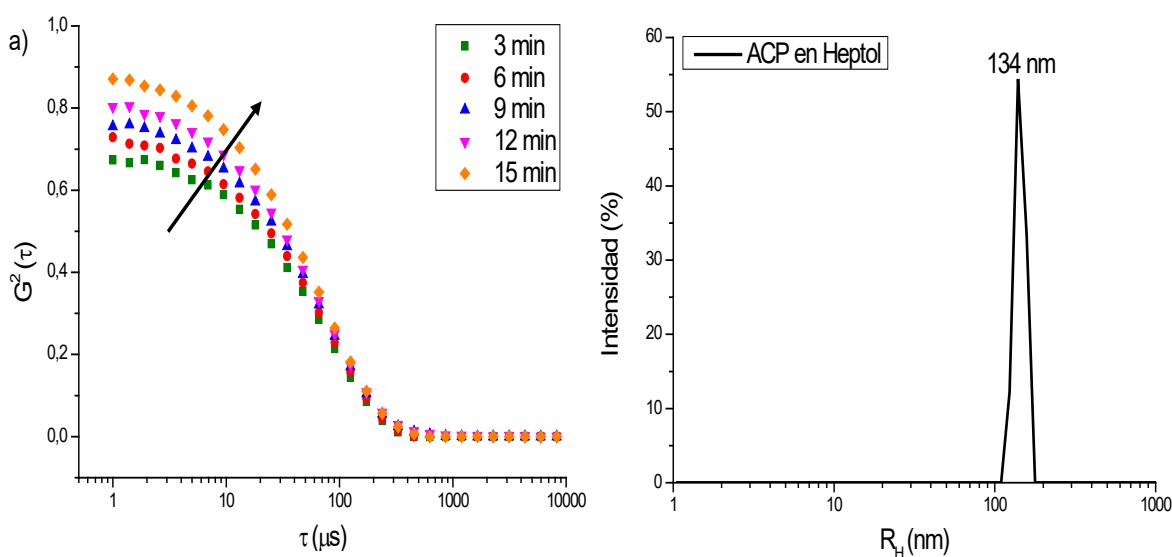


Figura 3.11 Funciones de correlación (a) y distribución de tamaño de partícula (b) del ACP en heptol (50% en volumen de *n*-heptano) a 25 °C.

La Figura 3.11(b) presenta la distribución de tamaño de partícula para la solución del ACP en heptol, medida 30 minutos después de adicionar el *n*-heptano con el fin de mejorar

estadísticamente la calidad de los experimentos. Los resultados del análisis mostraron que la distribución de población es monomodal (igual que en tolueno) y que el tamaño promedio (R_H) de los agregados aumentó de 87.7 ± 5.9 nm en tolueno a 133.7 ± 2.1 nm en heptol. Con base en esto, se concluye que la adición de n -alcanos (específicamente n -heptano) induce la agregación de los asfaltenos en solventes modelo como el tolueno. Este resultado es consistente con otras determinaciones previas del tamaño promedio de agregados de asfaltenos en función del precipitante (heptano) (Anisimov et al., 2014; Campen, Smith, & Wong, 2018; Mansur et al., 2012).

Desde una perspectiva general, los resultados obtenidos del análisis por DLS para los asfaltenos ‘enteros’ del crudo pesado nos permitieron obtener una idea del efecto del floculante en su estructura coloidal. Para profundizar en este aspecto, se hizo uso de la técnica SAXS en sistemas ahora compuestos por las sub-fracciones del ACP, tolueno y n -heptano. La *Figura 3.12* compara las curvas de SAXS medidas a 25 °C para las sub-fracciones en tolueno y en heptol (50% vol. de n -heptano). Por simple inspección de los espectros se observa un corrimiento de la región de Guinier y una mayor intensidad a valores pequeños de q para las sub-fracciones ACP2, ACP3 y ACP4 en la mezcla heptano/tolueno. Según Sirota y Lin (2007), los asfaltenos que forman una segunda fase proporcionan una dispersión distinta de los asfaltenos en solución. Por lo tanto, los puntos de inflexión donde se cruzan las curvas SAXS de estas sub-fracciones podrían indicar el inicio de la floculación de los nanoagregados. Otro punto importante es el incremento de la pendiente de la ley potencial a valores altos de q , lo que sugiere cambios en la estructura interna de los nanoagregados. Por otro lado, es interesante notar que las curvas SAXS de la sub-fracción ACP1 en tolueno y en heptol son prácticamente paralelas, sin embargo, la intensidad $I(q)$ es menor en todo el rango de q para el sistema en

heptol con relación al sistema en tolueno. La *Tabla 3.4* presenta los valores calculados del radio de giro y los exponentes de la ley potencial para las sub-fracciones ACP en heptol.

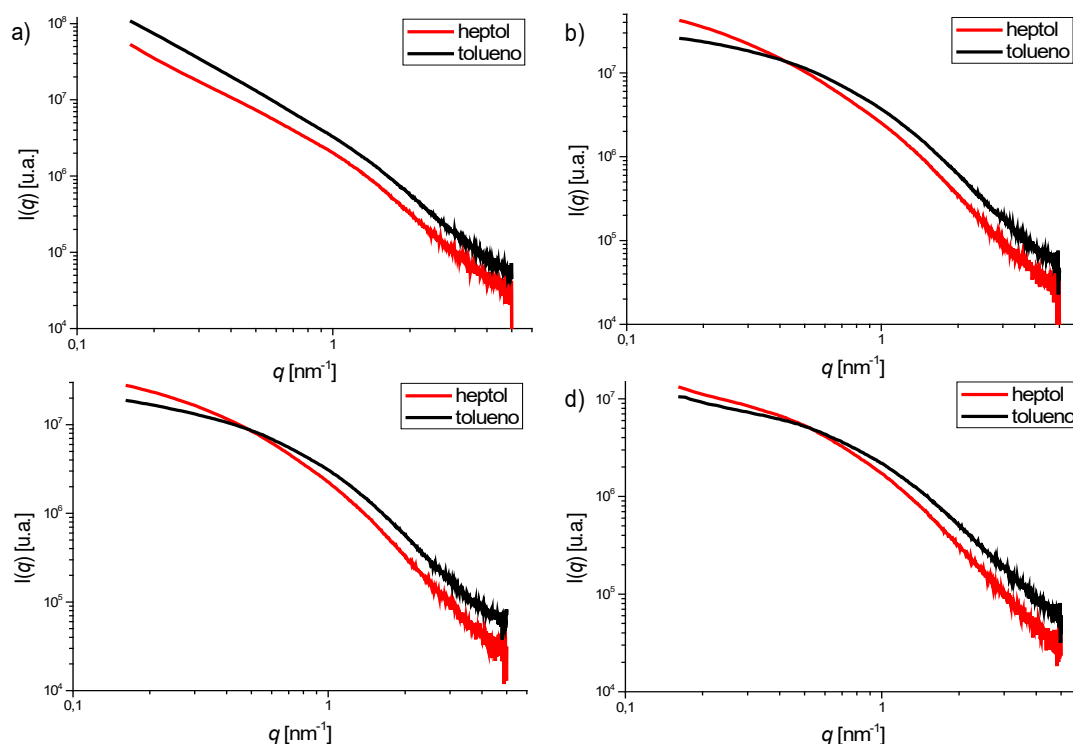


Figura 3.12 Comparación de los espectros SAXS de las sub-fracciones ACP en tolueno (línea negra) y en heptol (línea roja) medidos a 25 °C

Tabla 3.4

Parámetros estructurales derivados del ajuste del modelo unificado a los espectros SAXS de las sub-fracciones en heptol (50% vol. de n-heptano)

Sub-fracción	Nivel 1		Nivel 2	
	R_g^1 (nm)	P_1	R_g^2 (nm)	P_2
ACP1	1.20 ± 0.01	2.88 ± 0.01	25.40 ± 0.47	1.71 ± 0.01
ACP2	3.63 ± 0.05	3.20 ± 0.01	---	---
ACP3	3.54 ± 0.09	3.11 ± 0.02	---	---
ACP4	2.83 ± 0.02	3.06 ± 0.01	---	---

Al comparar los datos de la *Tabla 3.3* y la *Tabla 3.4* se observa que la adición de heptano al solvente induce un aumento en el tamaño (radio de giro) y dimensión fractal de los nanoagregados de la sub-fracciones ACP1 y ACP2. Esto sugiere una organización más densa de las moléculas dentro del nanoagregado y, a su vez, la asociación de más unidades moleculares. Quizás el resultado más relevante de este análisis es la transición del exponente de la ley potencial de un régimen fractal de masa ($P_1 < 3$) a un régimen fractal de superficie ($P_1 > 3$) para las sub-fracciones ACP2, ACP3 y ACP4. Este hecho podría explicarse si consideramos que el *n*-heptano, un “anti-solvente”, interacciona con las cadenas alquilo de los asfaltenos lo que produciría un mayor acercamiento entre las moléculas y, por consiguiente, una mayor compactación del nanoagregado. Esta transición en la estructura fractal resultó en una disminución del tamaño (radio de giro) para las sub-fracciones ACP3 y ACP4, sugiriendo que posiblemente no se asociaron más unidades moleculares al nanoagregado.

Finalmente, se observó que para la sub-fracción ACP1 el radio de giro de los clústeres aumenta de ~22 a 25 nm, mientras que el exponente de la ley potencial disminuye de 1.9 a 1.7. Una posible explicación del aumento en el tamaño de los clústeres podría implicar la asociación de nuevos nanoagregados en una organización estructural de baja densidad. Con base en estos resultados, concluimos que con la adición de heptano induce el crecimiento de los agregados, sin embargo, no hay evidencia de una separación de fases, por lo que suponemos que el *onset* de floculación debe ocurrir a una concentración de *n*-heptano mayor al 50% v/v en la mezcla de heptol.

3.4.3 Efecto de un estabilizante en la agregación. En la literatura existe una variedad de modelos que describen la estructura agregada de los asfaltenos en su medio nativo y en

solventes. Según el modelo coloidal tradicional, la dispersión de agregados de asfaltenos en el petróleo crudo es debido a la presencia de resinas (Nellensteyn, 1924; Pfeiffer & Saal, 1939). En este modelo, cuando los asfaltenos y las resinas están presentes, se antepone la interacción resina–asfaleno sobre las interacciones asfaleno–asfaleno y resina–resina (Speight, 2004). Por lo tanto, la agregación de los asfaltenos ocurrirá solamente cuando se reduzcan/eliminen las resinas del medio. Con el análisis SARA del crudo pesado se determinó que la proporción en peso de resinas a asfaltenos es prácticamente 1:1. Por lo tanto, de acuerdo con este modelo, se esperaría una contribución significativa de interacciones entre las resinas y asfaltenos en el crudo pesado.

Para tener una idea del efecto de las resinas en el tamaño de los agregados, se usó la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) en una mezcla asfaleno/resina en tolueno a una relación 50:50 en volumen. La sub-fracción ACP1 fue seleccionada para este análisis teniendo en cuenta que sus especies constituyentes son responsables de la formación de grandes clústeres fractales en el ACP. La concentración inicial de los asfaltenos (ACP1) en tolueno y de las resinas (RES) en tolueno fue de 0.1% p/v. Los resultados son mostrados en la *Figura 3.13* y comparados con los obtenidos para una solución de la sub-fracción ACP1 libre de resinas. Los experimentos corresponden a mediciones realizadas a 25 °C y después de 30 minutos de preparadas las muestras.

Como puede verse, la distribución de tamaño para la mezcla ACP1:RES está dominada por una población monomodal de partículas, en oposición a la distribución bimodal que presenta la sub-fracción ACP1 en ausencia de las resinas. El radio hidrodinámico calculado para la muestra ACP1:RES fue de aproximadamente 84.2 ± 5.9 nm, el cual es ligeramente menor al determinado para la población de mayor tamaño de la sub-fracción ACP1 (91.1 ± 0.1 nm). La población de

menor tamaño no fue detectada para la muestra ACP1:RES. Estos cambios en la distribución de tamaño parecen indicar que los agregados se dispersan mejor en presencia de resinas en soluciones modelo de tolueno. Partiendo de esta idea general, se usó la técnica SAXS para evaluar más profundamente los cambios en la naturaleza coloidal de la sub-fracción ACP1 con la adición de resinas al medio solvente. La muestra se preparó al mezclar una solución de las resinas en tolueno (1% p/v) con una solución de la sub-fracción ACP1 en tolueno (1% p/v), tal que la relación de la mezcla fue 50:50 en volumen. Esta muestra se dejó equilibrar durante 1 semana antes de realizar los experimentos. La *Figura 3.14* presenta los resultados, en donde se comparan las curvas de SAXS de los sistemas ACP1, RES y ACP1:RES en tolueno a 25 °C.

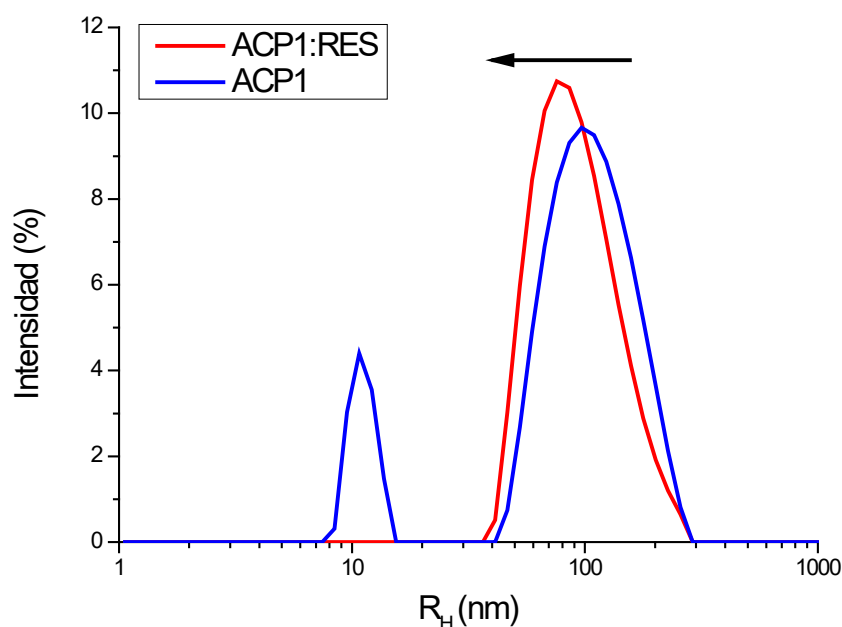


Figura 3.13 Comparación de la distribución de tamaño de partícula para soluciones en tolueno de la sub-fracción ACP1 (azul) y de la mezcla ACP1:RES (rojo)

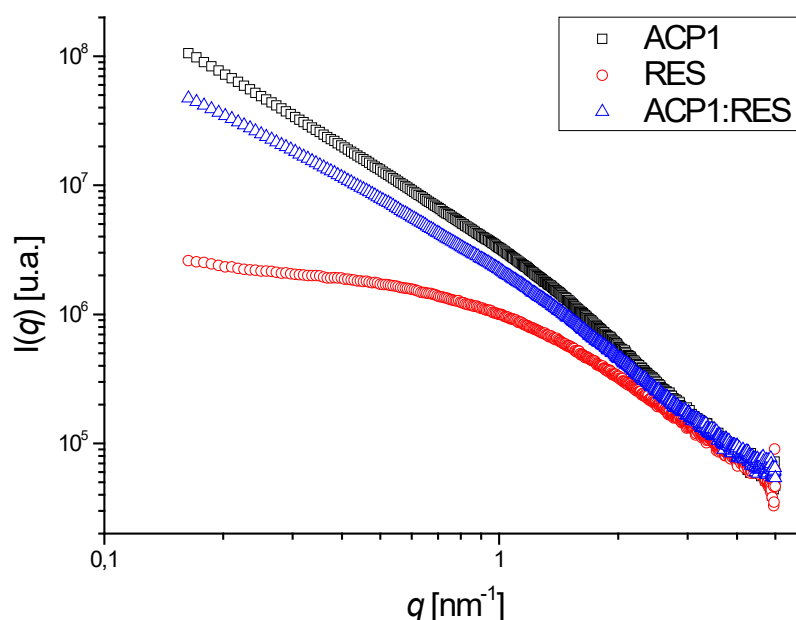


Figura 3.14 Comparación de los espectros SAXS de los sistemas ACP1 (negro), RES (rojo) y ACP1:RES (azul) en tolueno medidos a 25 °C y 1 semana de envejecimiento

Como puede verse, estos tres sistemas presentan perfiles de dispersión muy diferentes. Para las resinas (RES), se observa una curva típica para un solo nivel estructural, caracterizada por una región de Guinier que se extiende desde valores bajos a intermedios de q , seguida de una ley potencial a valores altos del vector de dispersión. En contraste, las curvas de la sub-fracción ACP1 y la mezcla ACP1:RES son típicas de un sistema compuesto por estructuras a pequeña y grande escala. Esta dependencia de q es una evidencia de la presencia de partículas floculadas en la solución. Cualitativamente, los resultados muestran que los asfaltenos están presentes como nanoagregados y clústeres en presencia o ausencia de las resinas. Sin embargo, la presencia de resinas en el medio tiene una influencia en el estado de agregación de los asfaltenos, particularmente para los clústeres de nanoagregados. El cambio en la agregación puede ser explicado cuantitativamente en términos del radio de giro y la dimensión fractal. La *Tabla 3.5*

presenta los resultados del ajuste del modelo unificado a los espectros SAXS de la sub-fracción ACP1, las resinas y su mezcla.

Tabla 3.5

Parámetros estructurales del ajuste del modelo unificado a los espectros SAXS de la sub-fracción ACP1, las resinas (RES) y su mezcla (ACP1:RES)

Sub-fracción	Nivel 1		Nivel 2	
	R_g^1 (nm)	P_1	R_g^2 (nm)	P_2
RES	3.14 ± 0.01	2.22 ± 0.01	---	---
ACP1	1.02 ± 0.01	2.74 ± 0.04	22.27 ± 0.16	1.91 ± 0.01
ACP1:RES	0.98 ± 0.02	2.76 ± 0.01	15.99 ± 0.25	1.79 ± 0.02

Los resultados muestran que las resinas en solución de tolueno están presentes como pequeños agregados fractales de aproximadamente 3 nm de tamaño. Los valores del radio de giro y el exponente de la ley potencial de los nanoagregados para las muestras ACP1 y ACP1:RES son bastante similares, indicando que no ocurren mayores cambios en sus estructuras coloidales. Por el contrario, se observó una disminución significativa en el radio de giro y dimensión fractal de los clústeres del ACP1 en presencia de las resinas, indicando un menor tamaño y densidad de estas estructuras. Estos cambios sugieren que las resinas, aunque no actúan como un inhibidor de la agregación, sí poseen cualidades dispersantes superiores a la de otros compuestos aromáticos como el tolueno.

Los resultados obtenidos por SAXS, junto con la evidencia experimental reportada anteriormente en la literatura, pueden usarse para explicar el posible mecanismo de agregación de los asfaltenos (A) en presencia de las resinas (R) en solución de tolueno (*Figura 3.15*). Desde un punto de vista estructural, (1) las resinas crean una capa sobre los agregados de asfaltenos, (2)

disminuye la densidad del clúster fractal (menor P_2) debido a la penetración de las resinas en la estructura porosa de los agregados de asfaltenos, (3) se rompe parcialmente la estructura fractal del asfalto resultando en la disminución del tamaño del agregado (menor R_g^2), y (4) los agregados resina–asfalto formados se re–dispersan en el tolueno. Este modelo proporciona una visión general del efecto de las resinas en la agregación de los asfaltenos de la sub–fracción ACP1, sin embargo, consideramos necesario desarrollar y probar de manera más formal esta hipótesis en futuros trabajos.

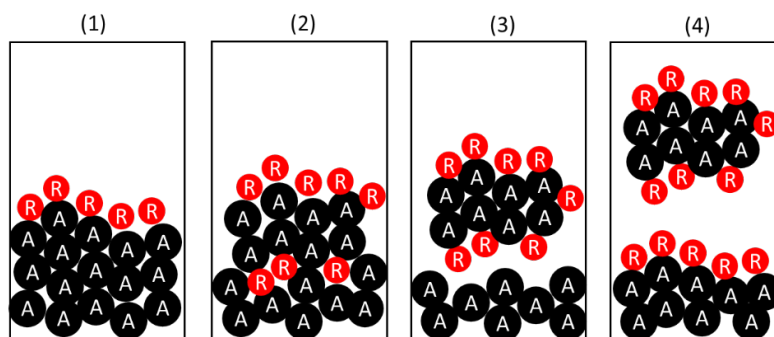


Figura 3.15 Representación del modelo de agregación propuesto para los asfaltenos en tolueno en presencia de resinas

3.5 Conclusiones

Este enfoque combinado de las técnicas SAXS/DLS ayudó a evidenciar la organización coloidal de dos asfaltenos colombianos de distintos orígenes en sistemas modelo. Estos asfaltenos componen un sistema fractal de dos diferentes niveles jerárquicos: clústeres (partículas floculadas) y nanoagregados (partículas individuales). El estudio de sub–fracciones de los asfaltenos nos permitió distinguir aquellos componentes que tienden a flocular de aquellos que no. También se demostró que las propiedades coloidales de los agregados pueden variar

notablemente entre sub-fracciones que contienen diferentes composiciones y características moleculares. Los diferentes tamaños derivados de los análisis (R_g y R_H) son prueba de una gran polidispersidad al indicar un rango amplio de órdenes de magnitud de los agregados. A pesar de la discrepancia entre los valores de los radios hidrodinámico y de giro, ambas técnicas evidenciaron distintos estados de agregación para las sub-fracciones, los cuales mostraron depender principalmente de propiedades como la aromaticidad, el tamaño del núcleo poliaromático y la longitud de las cadenas alquilo.

Finalmente, se demostró que la naturaleza coloidal de los agregados puede variar dependiendo de las propiedades del medio solvente. Los resultados mostraron que la adición de un floculante (*n*-heptano) induce una mayor asociación de las partículas de asfaltenos (moléculas o agregados), afectando su tamaño y estructura interna. Por otro lado, se encontró que las resinas no juegan un papel importante en la estructura de los nanoagregados, sin embargo, los dispersan de manera más efectiva como lo demuestra la reducción en el tamaño y dimensión fractal de los clústeres. Se espera que los resultados de este estudio contribuyan a establecer una mejor comprensión de la distribución de tamaño y estructura de los agregados de asfaltenos como un paso necesario para validar y mejorar los modelos de comportamiento de fase del petróleo.

3.6 Recomendaciones

Los resultados muestran que las estrategias para mitigar los fenómenos relacionados a la agregación de asfaltenos deberían centrarse más en su naturaleza coloidal que en sus estructuras e interacciones moleculares. El énfasis en el estudio de los asfaltenos ‘enteros’ puede no ser tan relevante, por lo que resulta recomendable realizar el análisis detallado de sub-fracciones a fin

de mejorar el entendimiento de los fenómenos de desestabilización de los crudos. Esta es un área que debe explorarse más, especialmente para el diseño de nuevos inhibidores o dispersantes de asfaltenos en el petróleo crudo.

4. Estabilidad coloidal de sub-fracciones de asfaltenos en tolueno por un nuevo método de centrifugación analítica

4.1 Resumen

La evaluación del comportamiento de fase de los asfaltenos, aislados de los demás componentes del petróleo, puede considerarse el primer paso hacia el estudio sistemático de fenómenos de desestabilización tales como la precipitación. Observaciones de laboratorio y de campo han mostrado que el comportamiento de fase de los asfaltenos puede explicarse basándose en sus propiedades e interacciones intermoleculares. En este estudio, se aplicó por primera vez un nuevo método de fotocentrifugación para evaluar la estabilidad de sub-fracciones de asfaltenos en tolueno y establecer correlaciones con la estructura coloidal de sus agregados.

Los resultados mostraron que los agregados de asfaltenos que componen las distintas sub-fracciones (obtenidas por solubilidad en mezclas tolueno/acetona) tienen diferentes tendencias de floculación. Se encontró que la sub-fracción que consiste en las especies con mayor deficiencia de hidrógeno y menor impedimento estérico, no sólo forma grandes clústeres de nanoagregados (Capítulo 3), sino que éstos tienen una tendencia significativamente mayor a la floculación que los agregados de las demás sub-fracciones, resultando en una baja solubilidad y estabilidad en tolueno. Por otro lado, se observó que la sub-fracción menos aromática forma dispersiones coloidales de nanoagregados altamente estabilizados. Desde una perspectiva general, se concluye que el procedimiento de fraccionamiento basado en la solubilidad de los asfaltenos es un buen método para aislar las especies con mayor tendencia a flocular, las cuales probablemente son responsables de los problemas más graves de estabilidad en el petróleo crudo.

4.2 Introducción

Las propiedades fisicoquímicas de los petróleos crudos y sus fracciones (como los residuos de vacío) pueden depender en gran medida del comportamiento de fase de los asfaltenos. Los asfaltenos constituyen los compuestos de mayor peso molecular, polaridad y aromaticidad del petróleo, y son definidos operacionalmente por sus características de solubilidad: solubles en tolueno e insolubles en *n*-heptano o *n*-pentano (Scotti & Montanari, 1998; Yen, 2000). Además, su alta tendencia a la agregación los distingue de los demás constituyentes del petróleo. Aunque a concentraciones muy bajas los asfaltenos pueden existir como moléculas individuales, en la mayoría de los crudos están probablemente como pequeños agregados con dimensiones del orden de unos pocos nanómetros (O. C. Mullins, 2004). Estas nano-estructuras pueden flocular y precipitar al cambiar la temperatura, presión y composición del petróleo durante su producción, resultando en la formación de depósitos sólidos de asfaltenos. Estos depósitos causan problemas graves en los pozos, las líneas de flujo y las instalaciones de superficie acompañados por la pérdida de productos y la costosa falla de las unidades de proceso (Akbarzadeh et al., 2007; Duda et al., 2006; Oseghale & Ebhodaghe, 2011; Speight, 1999).

La estabilidad de los asfaltenos en un sistema particular de petróleo crudo puede depender de dos aspectos: *i*) de la composición química y de la distribución de propiedades moleculares de sus constituyentes y *ii*) de la influencia de las fracciones SAR (saturados, aromáticos y resinas) sobre la fracción de asfaltenos (Speight, 2004). Generalmente, los crudos estables son aquellos en los que los asfaltenos están bien dispersos en el medio fluido. Al respecto, dos enfoques (todavía discutibles) han sido utilizados por muchos años para describir su comportamiento de fase: en el primero, los asfaltenos existen en el petróleo crudo como agregados en estado disperso formando una suspensión coloidal (Pfeiffer & Saal, 1939), y en el segundo, los

asfaltenos pueden existir en estado disuelto en el crudo como una solución verdadera (Akhmetov, Evdokimov, & Eliseev, 2002; Rogacheva, Rimaev, Gubaidullin, & Khakimov, 1980). Otros estudios han propuesto un modelo aparentemente más confiable en donde una parte de los asfaltenos se disuelve parcialmente y otra parte está en estado coloidal (Bartholdy & Andersen, 2000; Branco, Mansoori, De Almeida Xavier, Park, & Manafi, 2001; Park, Escobedo, & Mansoori, 1994). En este modelo, las resinas son importantes para la solubilización de los asfaltenos ya que reducen su tendencia de auto-agregación. Sin embargo, este modelo ha sido cuestionado por otros autores que argumentan que los asfaltenos no requieren de las resinas para estabilizar a los agregados y mantenerlos suspendidos (O. C. Mullins, Betancourt, et al., 2007; Zhao & Shaw, 2007).

Avanzar sustancialmente hacia la comprensión del papel de los asfaltenos en la estabilidad coloidal del petróleo ha sido por años uno de los grandes desafíos para la ciencia de los hidrocarburos debido a su compleja naturaleza. En este sentido, separar los asfaltenos de los demás componentes del crudo para evaluar su comportamiento de fase en disolventes modelo (como el tolueno) puede proporcionar el primer paso hacia un estudio sistemático de los fenómenos de desestabilización de los crudos. En este trabajo, se usaron los asfaltenos de un residuo de vacío (ARV) separados químicamente en sub-fracciones, para evaluar su estabilidad coloidal en solución de tolueno por un nuevo método de centrifugación analítica. Los resultados de las pruebas de estabilidad revelan que el fraccionamiento del ARV por solubilidad permite aislar las especies inestables (mayor tendencia a la floculación) de las especies estables. Sobre la base de los resultados obtenidos, se establecieron correlaciones entre las propiedades moleculares/coloidales y la estabilidad de las sub-fracciones en tolueno. Con este estudio se demuestra la aplicabilidad del método de centrifugación analítica para el análisis

cualitativo/cuantitativo de la estabilidad de asfaltenos en solventes modelo en mediciones de corto tiempo. Se espera que estos resultados contribuyan en un primer paso hacia el desarrollo de nuevos modelos de predicción y prevención de los fenómenos de desestabilización del petróleo.

4.3 Fotocentrifugación

Para optimizar y garantizar la estabilidad de las dispersiones coloidales, es vital evaluar los procesos de separación como la sedimentación y la flotación. En términos generales, hay dos enfoques para evaluar la estabilidad de una dispersión: *i*) por evaluación directa al medir la homogeneidad de las partículas dispersas a simple vista o por cuantificación con instrumentos analíticos y, *ii*) por métodos indirectos en donde se determina una propiedad física (por ejemplo, el tamaño de partícula) y los resultados se combinan con una teoría asociada o con la experiencia práctica para obtener una estimación de la estabilidad (Lerche & Sobisch, 2011). Sin embargo, los métodos indirectos dificultan comúnmente el cálculo de los parámetros de estabilidad y, por lo tanto, los métodos directos constituyen una mejor alternativa para evaluar los procesos de separación en dispersiones coloidales.

Por razones prácticas, las dispersiones muy estables requieren analizadores que aceleren los cambios en el estado de la dispersión. Por ejemplo, los cambios de concentración o la separación de fases de una dispersión pueden acelerarse considerablemente por fuerzas físicas como las centrífugas, eléctricas o magnéticas. En la actualidad, se están utilizando ampliamente los analizadores directos de dispersión Turbiscan y LUMiSizer para el estudio regular de la estabilidad de partículas en suspensión y de los fenómenos de separación (Brunelli, Zabeo, Semenzin, Hristozov, & Marcomini, 2016; Lerche & Sobisch, 2011, 2014; Pereira, Zielińska, Ferreira, Silva, & Souto, 2018; Sobisch & Lerche, 2018; Tehrani-Bagha, 2016). La principal

diferencia en estos dos analizadores de dispersión es que LUMiSizer utiliza una fuerza centrífuga constante o variable (hasta $2300 \times g$) para acelerar la migración de partículas relacionada con los fenómenos de inestabilidad de la dispersión, mientras que Turbiscan utiliza la fuerza gravitacional. Además, los analizadores LUMiSizer permiten una rápida clasificación de la estabilidad de hasta 12 dispersiones simultáneamente, sin diluir su concentración original y en minutos/horas en lugar de meses/años.

La centrífuga analítica LUMiSizer se ha convertido en un instrumento de elección por ser una herramienta relativamente novedosa para el análisis de los procesos de inestabilidad a tiempos de detección considerablemente más cortos. Este instrumento utiliza la tecnología STEP, que es un acrónimo de Perfil de Extinción relacionado con el Espacio y el Tiempo (del inglés *Space and Time related Extinction Profiles*), la cual permite medir la intensidad de la luz transmitida durante la centrifugación, en función del tiempo y la posición, sobre toda la longitud de la muestra simultáneamente. El esquema de medición de la centrífuga analítica LUMiSizer se muestra en la *Figura 4.1*. La fuente de luz (1) envía una luz del infrarrojo cercano (NIR) paralela (2) que pasa a través de toda la celda de muestra (3) que se encuentran en el rotor (4). La distribución de la transmisión local se registra en toda la longitud de la muestra mediante un detector de línea CCD (dispositivo acoplado por carga) (5) a intervalos de tiempo Δt preestablecidos durante toda la medición (Lerche 2002; Detloff, Sobisch y Lerche 2006, 2007).

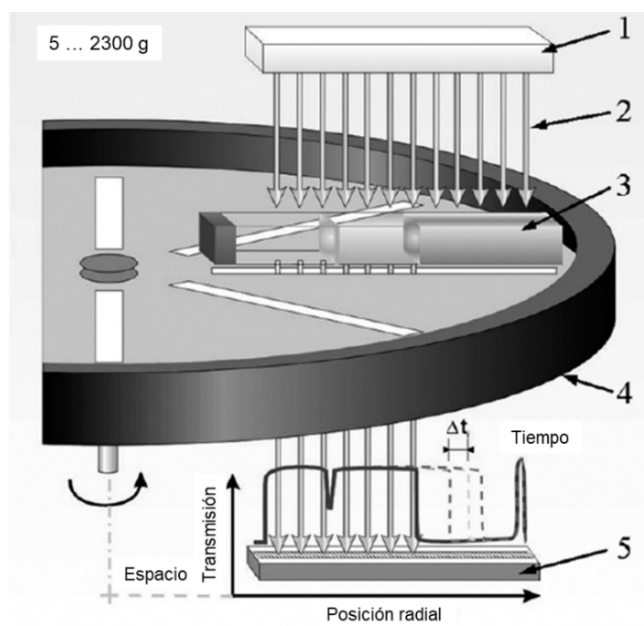


Figura 4.1 Esquema de medición de la fotocentrífuga analítica LUMiSizer. Adaptado de Detloff et al., (2007).

Al irradiar las dispersiones en su totalidad (generalmente a $\lambda = 865$ nm) y al tener múltiples detectores que miden instantáneamente el perfil de extinción (transmisión) de la luz, se pueden detectar cambios muy pequeños en el estado de dispersión debido a alteraciones en la concentración, tamaño y forma de las partículas (Sobisch & Lerche, 2018). La forma y la progresión de los perfiles de transmisión contiene información completa sobre la cinética del proceso de separación debido a fenómenos de inestabilidad como la flotación, sedimentación, floculación y/o coalescencia (Caddeo et al., 2013). Por ejemplo, la transmisión para las dispersiones coloidales estables se caracteriza por un perfil de “lecho plano” bajo la acción de un campo centrífugo, mientras que las partículas agregadas usualmente dan un perfil “escalonado” debido a las diferentes velocidades de sedimentación de las partículas que difieren en tamaño. La

Figura 4.2 muestra la evolución del perfil de transmisión de una dispersión durante la sedimentación de sus partículas medido por fotocentrifugación.

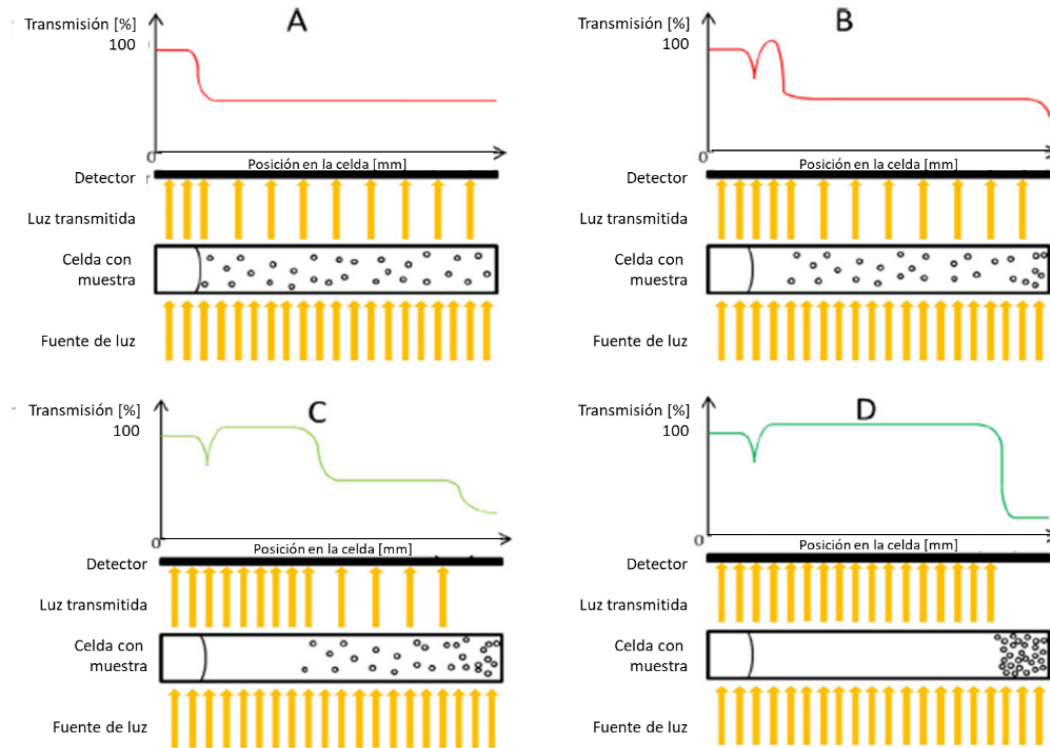


Figura 4.2 Evolución del perfil de transmisión durante la medición. Adaptado de Knoth y Keck, (2018)

Al comienzo de la medición (A), las partículas dentro de la muestra se distribuyen de manera homogénea y la transmisión es constante en toda la longitud de la celda. Después de un corto tiempo de centrifugación (B), las partículas comienzan a sedimentarse y la cantidad decreciente de partículas en la parte superior de la celda conduce a un aumento en la transmisión. Con una centrifugación adicional (C), el proceso de sedimentación continúa, la cantidad de partículas en la parte superior de la celda se reduce y, por lo tanto, la transmisión aumenta mientras que en la

parte media e inferior aumenta la cantidad de partículas y disminuye la transmisión. Finalmente, todas las partículas de la muestra se sedimentan al final de la medición (D) y, por consiguiente, la transmisión es constante en toda la celda excepto en el fondo donde se forma el sedimento.

Cualquier separación de fases (como la sedimentación y flotación) altera el estado de una dispersión. Además, este estado puede cambiar debido a diferentes interacciones entre las partículas mismas o entre las partículas y las moléculas de la fase continua. Tales fenómenos se conocen como floculación y coalescencia (Lerche & Sobisch, 2011). Cabe mencionar que cada alteración del estado de una dispersión es un proceso muy complejo y, a menudo, se producen procesos diferentes simultáneamente. Si bien la variación de los perfiles de transmisión permite una descripción cualitativa sobre cualquier alteración del estado de dispersión, podemos usar estos cambios, o la falta de ellos, como un punto de referencia para una caracterización cuantitativa detallada. Por ejemplo, el software SEPView de LUMiSizer puede dar acceso a información cuantitativa de las diferentes muestras en estudio en términos del índice de inestabilidad. Este índice es un número adimensional y varía de 0 (más estable) a 1 (más inestable). Se calcula en función de la relación de clarificación (aumento de la luz transmitida debido a la separación de fase) a la clarificación máxima en un momento dado, lo que significa que para la misma clarificación total, las muestras con altas tasas de clarificación tienden a ser más inestables (T Detloff, Sobisch, & Lerche, 2013).

4.4 Metodología

Las sub-fracciones del asfalteno del residuo de vacío (ARV) fueron usadas como muestras de estudio. El ARV fue fraccionado en distintas mezclas de tolueno y acetona, obteniendo cuatro sub-fracciones nombradas en orden de solubilidad como ARV1, ARV2, ARV3 y ARV4. Las

condiciones del medio solvente y los rendimientos en peso de las sub-fracciones se reportan en la *Tabla 4.1*. La composición de CHNS de las sub-fracciones, así como el peso molecular (M_n y M_w) y los parámetros moleculares promedio (f_a , R_A , n , R_s) también se informan en la *Tabla 4.1*. La estabilidad a corto plazo de dispersiones de las sub-fracciones en tolueno fue evaluada por centrifugación analítica. Los detalles del método se describen a continuación.

Tabla 4.1

Recopilación de las condiciones del medio solvente, rendimientos y propiedades de las sub-fracciones del asfalto de residuo de vacío

Sub-fracción	ARV1	ARV2	ARV3	ARV4
Tolueno/Acetona (%v/v)	60/40	40/60	20/80	sobrenadante
Rendimiento (%p/p)	66	18	5	9
C (%p/p)	81.3	81.1	80.6	78.8
H (%p/p)	5.5	5.7	5.9	6.3
N (%p/p)	1.5	1.4	1.4	1.4
S (%p/p)	10.5	9.4	8.3	7.2
O* (%p/p)	1.2	2.4	3.8	6.3
H/C	0.81	0.84	0.88	0.96
Heteroátomos (%total)	13.2	13.2	13.5	14.9
M_n (g/mol)	657	571	665	537
M_w (g/mol)	1092	886	948	681
Aromaticidad (f_a)	0.61	0.63	0.62	0.50
R_A	11.0	10.3	12.0	6.1
n	4.3	4.7	6.8	4.1
R_s	4.1	3.1	2.6	4.2

Nota: * *determinado por diferencia*

4.4.1 Preparación de las muestras. Se prepararon soluciones de concentración 1% p/v por dispersión de los asfaltos de las distintas sub-fracciones en tolueno anhidro (Sigma-Aldrich,

Estados Unidos) usando un baño de ultrasonido (Branson Ultrasonics CPX 2800, Estados Unidos) a 40 kHz durante 30 minutos. Luego, las muestras fueron almacenadas separadamente en frascos de vidrio transparente a condiciones ambiente protegidas de la luz. Antes de eso, se tomaron alícuotas de estas muestras que se dejaron en reposo durante 1 semana antes de realizar los experimentos de centrifugación analítica.

4.4.2 Estabilidad de las sub-fracciones. Se emplearon dos métodos diferentes para la evaluación directa de la estabilidad de las sub-fracciones en tolueno: *i)* a largo plazo por inspección visual de cada una de las dispersiones bajo condiciones normales (es decir, temperatura ambiente y fuerza gravitacional), y *ii)* a corto plazo por centrifugación analítica bajo la aplicación de una Fuerza Centrífuga Relativa (RCF) variable a una temperatura de 25 °C. Para el análisis por inspección visual se realizó un seguimiento de las dispersiones (1% p/v) durante un periodo de 30 días consecutivos con el fin de observar si había formación de precipitados. Para los análisis por fotocentrifugación, las dispersiones (1% p/v) fueron homogenizadas justo antes de la medición en un baño de ultrasonido durante 10 minutos. Luego, 400 µL de cada muestra fueron añadidos lentamente a celdas rectangulares desechables de poliamida (2 mm de sección transversal) y, después de taparse, fueron ubicadas horizontalmente en el porta-muestras múltiple del analizador de dispersión LUMiSizer (LUM GmbH, Berlín, Alemania) (ver *Figura 4.3*).

Los perfiles de transmisión de las dispersiones se registraron a una longitud de onda (λ) de 865 nm y temperatura de 25 °C. Las mediciones se realizaron a diferentes intervalos de tiempo y velocidades de rotación durante 24 h para un total de 1000 perfiles de transmisión. La *Tabla 4.2* presenta las condiciones del procedimiento de operación estándar (SOP) de los experimentos. La

estabilidad de las sub-fracciones se cuantificó en términos del índice de inestabilidad mediante la integración de los perfiles de transmisión a un tiempo t de 86500 s. En estos perfiles, el eje x corresponde a la altura de la cubeta de muestra (en mm) y el eje y expresa la luz transmitida (en %). El rango espacial de los datos de transmisión para las muestras analizadas fue entre 109 mm (correspondiente al límite de la fase líquido–aire en la parte superior de la cubeta) y 130 mm (parte inferior de la cubeta). Los datos cuantitativos se obtuvieron utilizando el software SEP view 6.1.



Figura 4.3 Porta–muestra múltiple del analizador de dispersión LUMiSizer

Tabla 4.2

Condiciones del procedimiento de operación estándar (SOP)

#	Perfiles	Intervalo [s]	Velocidad [rpm]	Temperatura [°C]
1	50	10	400	25.0
2	100	10	2.000	25.0
3	100	10	4.000	25.0
4	100	60	4.000	25.0
5	650	120	4.000	25.0

4.5 Resultados y Discusión

En esta sección se mencionan de manera general los resultados de la caracterización molecular de las sub-fracciones proporcionados a partir del análisis elemental, espectrometría de masas (MS) y resonancia magnética nuclear (NMR). Seguidamente, se informan los resultados de los experimentos de estabilidad por inspección visual y por el método de centrifugación analítica. Finalmente, se muestran las correlaciones establecidas entre las propiedades moleculares y el comportamiento de fase de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno.

4.5.1 Caracterización de las sub-fracciones. Los resultados del análisis elemental de las sub-fracciones (ver *Tabla 4.1*) indican una tendencia creciente de la relación H/C y de la concentración total de heteroátomos (N+S+O) desde la primera hacia la cuarta sub-fracción (ARV1→ARV4), indicando una disminución en la aromaticidad y un aumento en la polaridad de las sub-fracciones en este sentido.

Respecto al peso molecular promedio determinado por MS, la sub-fracción ARV4 contiene los asfaltenos más livianos (menor M_n) y con la menor tendencia a la agregación (menor M_w). En cuanto a las demás sub-fracciones, se observó que el peso molecular promedio de las especies disociadas (monómeros de asfaltenos) varía ligeramente sin una tendencia aparente, mientras que los asfaltenos de mayor peso molecular y/o agregados moleculares se concentraron en la sub-fracción ARV1 (mayor M_w).

Los resultados obtenidos por espectroscopia NMR mostraron que la sub-fracción ARV4 consiste en los asfaltenos menos aromáticos ($f_a \approx 0.5$) y con menor tamaño del sistema poliaromático ($R_A \approx 6$). Para las demás sub-fracciones (ARV1–ARV3), se encontró que sus constituyentes son más aromáticos ($f_a \approx 0.6$) y consisten en sistemas de anillos fusionados más

grandes (entre ~ 10 y 12). Adicionalmente, los parámetros moleculares relacionados con la estructura alifática (R_s y n) de las sub-fracciones mostraron dos tendencias con el aumento en la solubilidad desde ARV1 hacia ARV3: *i*) el número promedio de sustituyentes alquilo (R_s) disminuye y *ii*) el número promedio de átomos de carbono por cadena lateral (n) aumenta. Es decir que la sub-fracción ARV1 contiene los asfaltenos más sustituidos, pero con las cadenas laterales más cortas.

En general, los resultados de la caracterización molecular indican que la sub-fracción ARV1 concentró los asfaltenos con una composición rica en azufre, con la mayor deficiencia de hidrógeno (menor H/C) y con menor impedimento estérico (menor longitud de las cadenas laterales alquilo). Por otra parte, la sub-fracción ARV4 (más soluble) consiste en asfaltenos con composiciones ricas en oxígeno, con un alto grado de saturación (mayor H/C) y menor tamaño del sistema aromático (número de anillos aromáticos por núcleo policondensado). Estas diferencias entre los asfaltenos de las distintas sub-fracciones mostraron jugar un papel importante en la estructura coloidal de sus agregados (Capítulo 3). En la siguiente sección, se presenta un análisis de la estabilidad de dispersión compuestas por los asfaltenos de las sub-fracciones en tolueno. Finalmente, los resultados de este análisis son utilizados para establecer correlaciones entre las propiedades de los asfaltenos, el comportamiento de fase y la estabilidad de las dispersiones.

4.5.2 Estabilidad de las sub-fracciones. La evaluación cualitativa a largo plazo de la estabilidad de dispersión de las sub-fracciones se llevó a cabo durante 30 días consecutivos por inspección visual. Con este análisis se revelaron diferencias significativas entre las sub-fracciones en cuanto a las tendencias de precipitación de los asfaltenos cuando se dispersan en

un buen disolvente como el tolueno. El resultado más relevante de este análisis fue la alta inestabilidad de los asfaltenos de la sub-fracción ARV1, los cuales se precipitaron espontáneamente de la dispersión (1% p/v) después de un periodo de tiempo de 5 días. En la *Figura 4.4(a)–(c)* se observa que, durante 1, 3 y 5 días no se forman precipitados y los asfaltenos se mantienen dispersos en el medio. Después de ese tiempo, la dispersión empieza a separarse resultando en una parte de los asfaltenos precipitada, tal como se muestra en la *Figura 4.4(d)*, y otra parte suspendida. Este comportamiento de fase sugiere que al principio los asfaltenos están presentes como partículas lo suficientemente pequeñas de manera que permanecen dispersas en el medio a condiciones ambiente (agregados solubles). Sin embargo, con el tiempo estas partículas flocculan posiblemente debido a fuertes interacciones atractivas entre los grandes núcleos aromáticos, de tal manera que se hacen lo suficientemente grandes y, por consiguiente, precipitan de la dispersión (agregados insolubles).

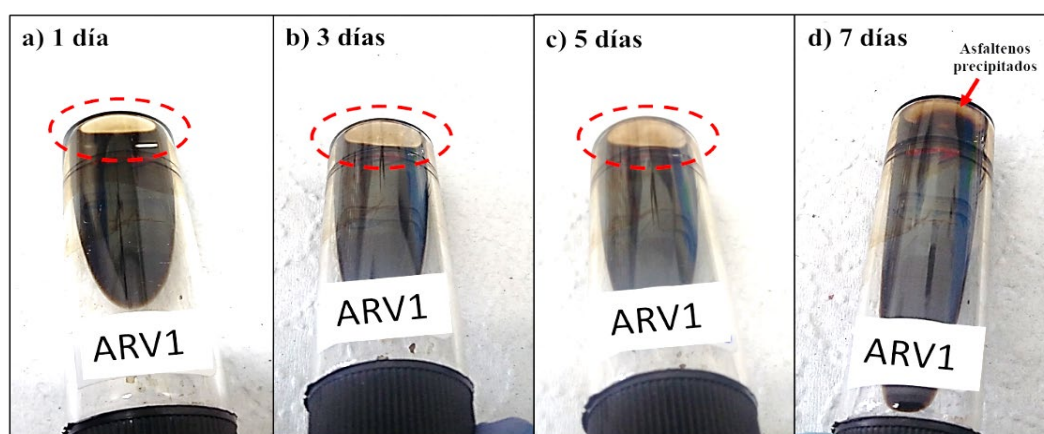


Figura 4.4 Progreso de la precipitación de los asfaltenos de la sub-fracción ARV1 a condiciones ambiente en función del tiempo

Por otro lado, para las sub-fracciones ARV2, ARV3 y ARV4 no se observó la formación de precipitados durante los 30 días del experimento, indicando que los asfaltenos permanecieron dispersos en el solvente (ya sea como moléculas o agregados) a las mismas condiciones experimentales. Esto sugiere que las especies constituyentes de estas tres sub-fracciones son menos propensas a flocular, resultando en una mayor estabilidad de las dispersiones. En general, los resultados por inspección visual revelaron la rápida cinética de crecimiento de los agregados y baja solubilidad en tolueno de la sub-fracción ARV1 respecto a las demás sub-fracciones. Painter, Veytsman y Youtcheff (2015) reportaron que el solvente que define la identidad de los asfaltenos, el tolueno, solo disuelve un rango limitado de componentes del asfalto. Esto es consistente con nuestras observaciones experimentales, lo que lleva a cuestionarnos si este tipo específico de asfaltenos requiere de otras ‘clases de compuestos’ (por ejemplo, asfaltenos de bajo peso molecular o resinas del petróleo) para reducir la aglomeración de las partículas y mantener su estabilidad en dispersiones de tolueno.

La *Figura 4.5* ilustra los perfiles de transmisión de las dispersiones de asfaltenos de las distintas sub-fracciones en tolueno. Cada línea en el perfil corresponde a un escaneo, cuyo color es una función del tiempo. Por ejemplo, la evolución del perfil de transmisión correspondiente a la sub-fracción ARV1 (*Figura 4.5a*) evidencia un cambio en el estado de la dispersión. A lo largo del experimento, los valores de transmisión aumentaron desde ~40% (primera línea roja) a las condiciones iniciales, hasta ~55% (última línea verde) al final de la medición. Dado que la transmisión es una función de la cantidad de partículas dispersas, suponemos que este aumento está relacionado con una disminución en la concentración de partículas libres debido a su floculación. Por otro lado, los perfiles de transmisión para las demás sub-fracciones (*Figura 4.5b–d*) no evidencian cambios en la concentración de partículas (floculación) o una separación

de fases (sedimentación) durante el tiempo de la medición. El comportamiento de fase observado indica que la estabilidad de la dispersión correspondiente a los asfaltenos de la sub-fracción ARV1 es extremadamente baja comparada con las demás sub-fracciones.

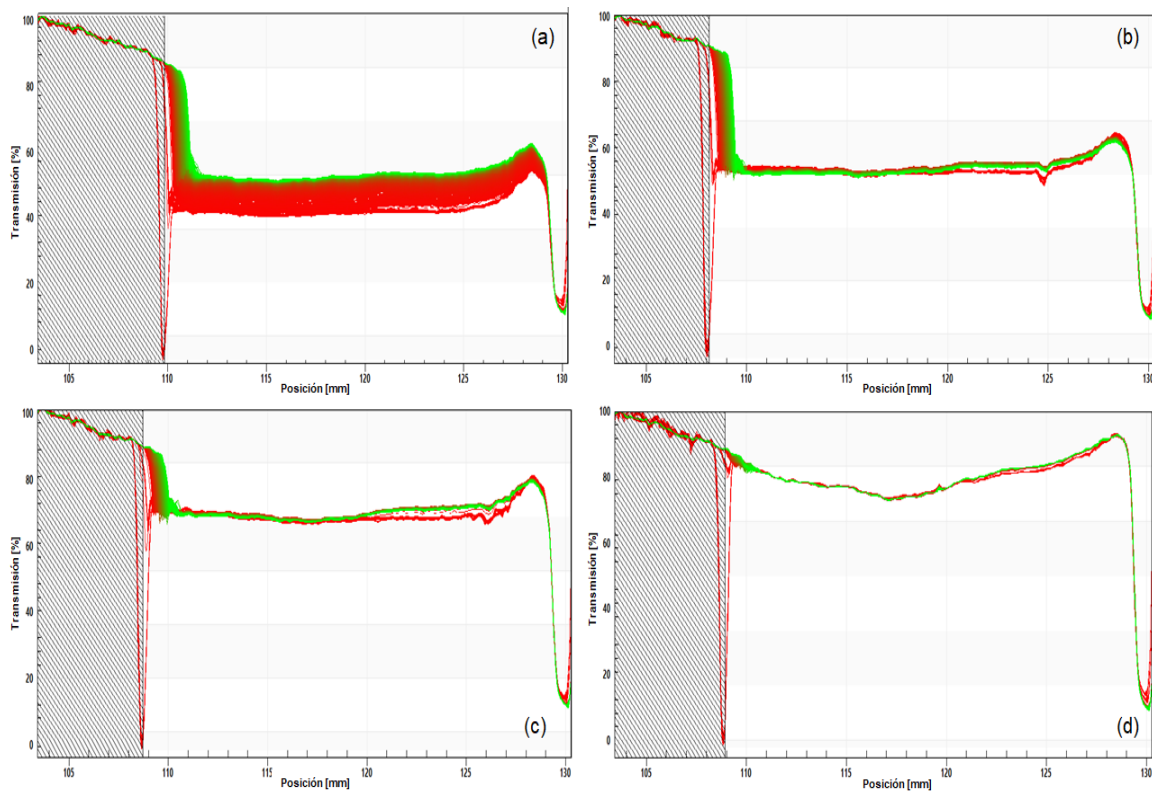


Figura 4.5 Perfiles de transmisión de las sub-fracciones de asfaltenos en tolueno obtenidos por fotocentrifugación: (a) ARV1, (b) ARV2, (c) ARV3 y (d) ARV4

Con el fin de tener una medida cuantitativa de la estabilidad de las dispersiones, se determinó el índice de inestabilidad para todas las sub-fracciones, el cual es un parámetro que varía de 0 a 1 y es derivado de las variaciones en la intensidad de la luz transmitida por la muestra con respecto a la inicial. Un índice de inestabilidad bajo indica una alta estabilidad y baja probabilidad de una separación de fase. Por el contrario, un índice de inestabilidad alto

representa una baja estabilidad y alta probabilidad de una separación de fase. La *Figura 4.6* presenta la gráfica de estabilidad de las dispersiones de las sub-fracciones ARV en términos del índice de inestabilidad en función del tiempo.

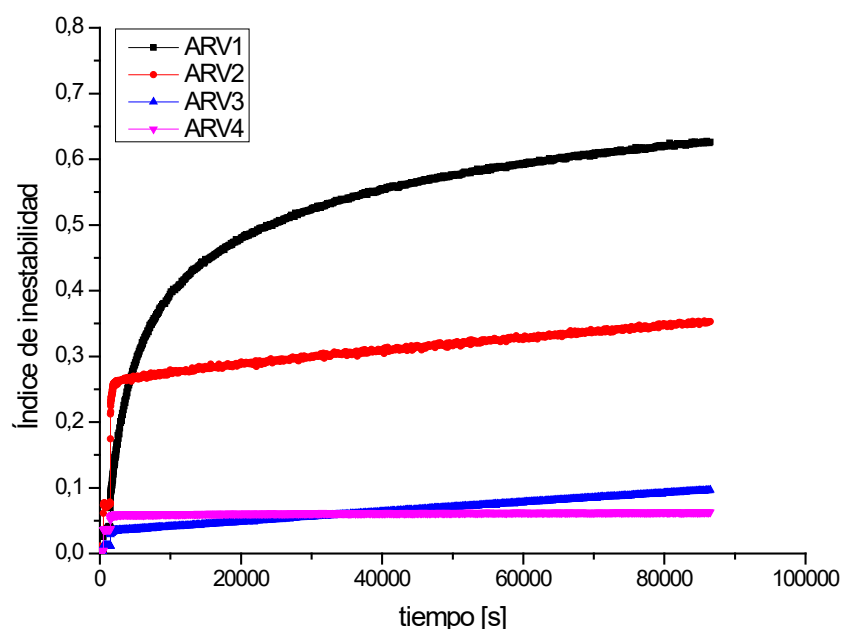


Figura 4.6 Perfiles de estabilidad de las sub-fracciones en términos del índice de inestabilidad en función del tiempo

Una característica interesante de la *Figura 4.6* es la forma de las curvas de estabilidad para las distintas sub-fracciones, la cual tiende a crecer exponencialmente para ARV1 mientras que para ARV2–ARV4 el crecimiento es de tipo lineal. En la literatura han sido informados dos posibles mecanismos de agregación de coloides, conocidos como “diffusion-limited aggregation” (DLA) y “reaction-limited aggregation” (RLA) (Meakin & Family, 1987; Weitz, Huang, Lin, & Sung, 1984). En el mecanismo DLA, la agregación es dominada solamente por la difusión de las partículas y en teoría cada colisión resulta en su agregación, lo que hace que el proceso ocurra

rápidamente. Por el contrario, en el mecanismo RLA, no todas las colisiones conducen a la agregación de las partículas, por lo que el proceso ocurre a través de lentas interacciones interpartícula. Yudin et al. (1998) probaron que la agregación de asfaltenos en soluciones de hidrocarburos es similar a la de los coloides típicos. Por lo tanto, asumimos que es posible usar los mecanismos DLA y RLA para describir la cinética de los procesos de agregación de nuestras muestras, dado que los valores del índice de inestabilidad son un resultado de la variación en la luz transmitida, lo cual a su vez refleja el aumento en el tamaño de las partículas debido a la agregación.

Volviendo al análisis de las curvas de estabilidad de la *Figura 4.6*, es claro que la sub-fracción ARV1 exhibe un comportamiento de agregación gobernado por el mecanismo DLA, mientras que las demás sub-fracciones (ARV2, ARV3 y ARV4) se agregan a través del mecanismo RLA. Aunque estas tres sub-fracciones siguen el mismo mecanismo, la tasa de separación de fase de ARV2 (índice de inestabilidad máximo = 0.35) es casi tres veces mayor que para ARV3 (índice de inestabilidad máximo = 0.10) y aproximadamente seis veces mayor que para ARV4 (índice de inestabilidad máximo = 0.06). Por otro lado, la sub-fracción ARV1 exhibió un índice de inestabilidad máximo de 0.62, indicando una tasa de separación de fase mucho mayor comparada con las demás sub-fracciones. Finalmente, en el trabajo realizado por Yudin et al. (1998), el mecanismo de agregación es dependiente de la concentración de asfaltenos. Sin embargo, en este caso particular, las pruebas de estabilidad fueron desarrolladas bajo las mismas condiciones para todas las muestras, lo cual sugiere que la composición y estructura molecular de los asfaltenos tienen importantes implicaciones en los procesos de agregación.

4.5.3 Propiedades de las sub-fracciones y su relación con la estabilidad. Aunque el tolueno es el solvente que define la identidad de los asfaltenos, los análisis de estabilidad de las sub-fracciones sugieren que la ocurrencia de fenómenos de desestabilización (como la precipitación) está estrechamente relacionada con su naturaleza coloidal, la cual depende a su vez de las características moleculares de sus constituyentes. Como se informó en el Capítulo 1, las principales diferencias entre las sub-fracciones ARV1–ARV3 son las relaciones H/C y la longitud de las cadenas laterales de alquilo (*Figura 4.7*). Dadas las características de estas sub-fracciones, suponemos que los asfaltenos más aromáticos y con menor impedimento estérico son más propensos a la floculación porque el apilamiento π entre los núcleos aromáticos es más efectivo, lo que resulta en una menor estabilidad de la dispersión. Otros reportes en la literatura han mostrado que los asfaltenos con baja relación H/C, alta aromaticidad y alto grado de condensación aromática exhiben una mayor tendencia de precipitación (Mahdavi, Zebarjad, Ayatollahi, & Taghikhani, 2015; Rogel, 2000), lo cual está de acuerdo con nuestros resultados. Por otro lado, suponemos que la sub-fracción ARV4 es poco o nada propensa a la floculación porque el apilamiento π es menos favorable debido a que estas especies son menos aromáticas (mayor H/C), tienen mayor número de cadenas alquílicas y, además, tienen sistemas poliaromáticos mucho más pequeños respecto a las demás sub-fracciones.

Otro aspecto importante de analizar es el papel que juegan las estructuras heteroatómicas en la estabilidad de los asfaltenos de las distintas sub-fracciones, ya que éstas pueden inducir fuertes interacciones intermoleculares tales como los enlaces de hidrógeno y las asociaciones ácido–base. En el Capítulo 1 se evidenció la separación selectiva de los asfaltenos del residuo de vacío respecto a su polaridad, la cual se relacionó con la concentración total de heteroátomos. Básicamente, las especies más polares se concentraron en la sub-fracción más soluble y

viceversa. Para dar una discusión clara sobre el papel de la composición elemental en la tendencia de floculación de los asfaltenos, la *Figura 4.8* ilustra la relación entre el índice de inestabilidad de las sub-fracciones y su concentración total de heteroátomos.

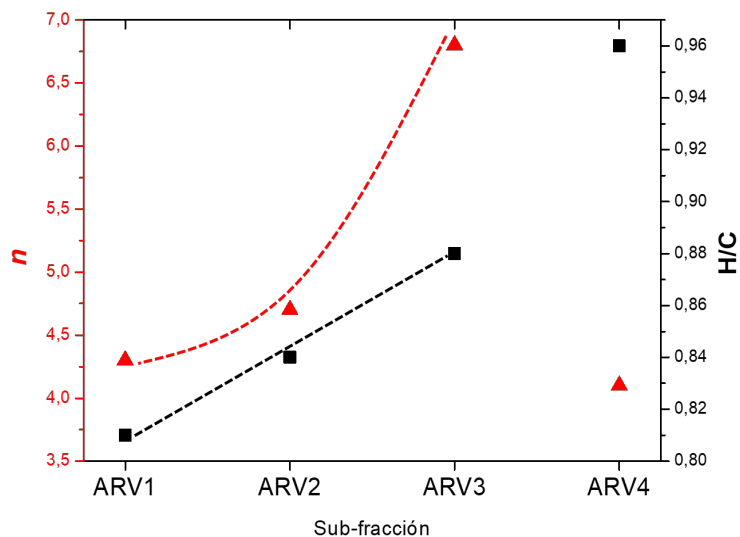


Figura 4.7 Número de átomos de C por cadena alquilo y relación H/C de las sub-fracciones.

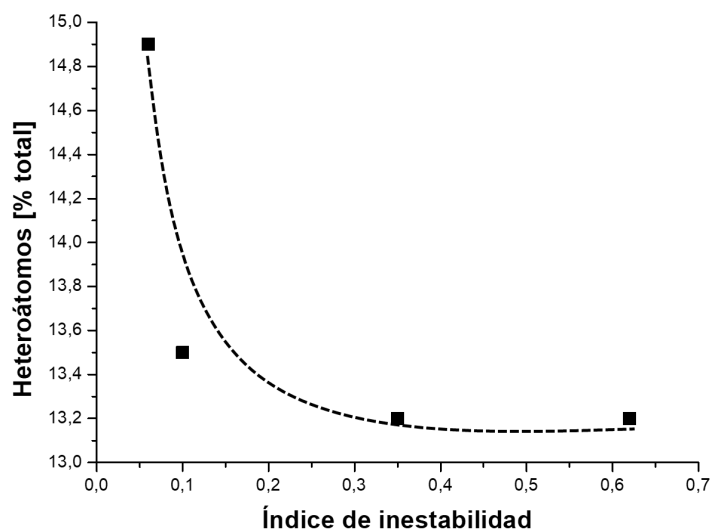


Figura 4.8 Correlación entre el índice de inestabilidad y el contenido de heteroátomos de las sub-fracciones

Los resultados muestran una clara tendencia en donde el índice de inestabilidad aumenta con la disminución en la concentración de heteroátomos, indicando que las especies más polares son menos propensas a la floculación y, por lo tanto, más estables. Reportes en la literatura argumentan que la agregación es directamente proporcional al contenido de heteroátomos en los asfaltenos (Hosseini et al., 2016), lo cual resulta inconsistente con nuestros resultados. Nuestra hipótesis es que los grupos polares de heteroátomos deben ser estructuralmente accesibles para que las interacciones intermoleculares sean efectivas. Por ejemplo, Sodero et al. (2016) mostraron que las interacciones intermoleculares se favorecen y se produce la agregación cuando el azufre se localiza en las cadenas laterales de alquilo y no cuando hace parte del sistema aromático debido a efectos estéricos. En este sentido, consideramos que se requieren otros análisis adicionales a los realizados en este trabajo para probar la organización de los heteroátomos en la estructura molecular y poder explicar por qué los asfaltenos enriquecidos en heteroátomos presentaron una menor tendencia de floculación.

En general, se demostró el papel y las implicaciones de la aromaticidad, las cadenas alquilo y la distribución de heteroátomos en la tendencia de floculación de los asfaltenos de las distintas sub-fracciones. La correlación entre estas propiedades sugiere que los asfaltenos que presentan relaciones H/C más bajas (aromaticidades más altas), cadenas laterales alquilo más cortas (menor impedimento estérico) y mayor accesibilidad a funcionalidades heteroatómicas exhiben una mayor tendencia de floculación y, por consiguiente, una menor estabilidad coloidal.

4.6 Conclusiones

El método de centrifugación analítica mostró ser una herramienta eficiente para la caracterización cualitativa/cuantitativa de la estabilidad de asfaltenos en sistemas modelo. La

evaluación cualitativa de los perfiles de transmisión nos permitió obtener una perspectiva general del estado de las dispersiones de asfaltenos y de su comportamiento de fase en función del tiempo. La cinética de evolución del índice de inestabilidad, relacionada con el crecimiento de los agregados en el tiempo, nos permitió proponer un mecanismo predominante de agregación. A partir de estos resultados, se concluyó que las sub-fracciones de asfaltenos que exhiben un mecanismo RLA son más estables que las sub-fracciones de asfaltenos que presentan un mecanismo DLA. Estos hallazgos dan mérito al uso de métodos tan simples como el fraccionamiento por solubilidad en mezclas de solventes para separar los asfaltenos estables de aquellos propensos a la floculación, los cuales juegan un papel crucial en la conversión de los crudos pesados.

Finalmente, las diferencias en la composición y estructura de los asfaltenos de las distintas sub-fracciones fueron consistentes con su tendencia de floculación. Con base en las propiedades moleculares de las sub-fracciones, se logró establecer que la deficiencia de hidrógeno (relación H/C), la longitud de las cadenas laterales y el contenido de heteroátomos son los parámetros cruciales en la estabilidad de los asfaltenos. Aunque este estudio no proporciona ninguna información sobre cómo se combinan los heteroátomos en las moléculas, suponemos que la disminución de funcionalidades activas reduce la atracción intermolecular, aumentando la estabilidad de los asfaltenos en tolueno.

4.7 Recomendaciones

La técnica de fotocentrifugación mostró ser un método rápido y sensible para la estimación de la estabilidad de asfaltenos en un solvente modelo. Por lo tanto, sería de gran utilidad realizar este tipo de análisis directamente en muestras de crudo, lo cual podría beneficiar potencialmente a la

industria petrolera en donde siempre se exigen técnicas de caracterización simples y rápidas. Esta técnica podría ser usada por refinadores, investigadores y usuarios de crudos pesados para estimar su estabilidad antes, durante y después de su procesamiento, y así controlar y optimizar los procesos en las refinerías. Asimismo, este método puede ser aplicable para el análisis de aditivos (inhibidores de la precipitación) en los crudos, lo cual contribuiría a su desarrollo y mejoramiento de manera más eficiente.

5. Conclusiones

En esta investigación se aplicaron algunas técnicas de caracterización coloidal no exploradas anteriormente de forma complementaria para describir el estado coloidal de dos asfaltenos colombianos a partir del análisis detallado de sub-fracciones en sistemas modelo. Este es un nuevo progreso para la caracterización de los crudos pesados, en apoyo al sector de los hidrocarburos en su continua búsqueda de métodos que permitan facilitar y mejorar la descripción de estos sistemas tan complejos. Después de una evaluación detallada de los resultados presentados en esta contribución, se concluye que:

El método desarrollado es eficiente para la identificación de las características de los distintos compuestos que están presentes en un asfalteno (independientemente de su fuente de origen), las cuales variaron de acuerdo con su solubilidad.

El análisis combinado de los datos obtenidos por resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y análisis elemental es un método útil para resaltar las diferencias estructurales entre sub-fracciones de un mismo asfalteno y, asimismo, para proponer una arquitectura molecular dominante con base en los modelos de mayor aceptación en la literatura (isla o archipiélago).

La técnica de espectroscopia ordenada por difusión (^1H DOSY NMR) aplicada a sub-fracciones de asfaltenos puede usarse no sólo para obtener información sobre sus propiedades dinámicas (coeficientes de difusión y radios hidrodinámicos), sino además para obtener una descripción del estado coloidal (fases en la dispersión) del asfalteno ‘entero’.

El acoplamiento de métodos de fraccionamiento y técnicas de dispersión (DLS/SAXS) permite investigar más profundamente, desde una descripción estructural, la verdadera naturaleza de la agregación de los asfaltenos en solución. Los resultados dan prueba de la formación de distintas fases coloidales de asfaltenos validando los modelos de agregación jerárquica propuestos previamente en la literatura.

Las pruebas de agregación en dispersiones de los asfaltenos en tolueno enriquecidas con *n*-alcanos y resinas permitieron comprender el papel de la matriz del petróleo en su estructura coloidal, lo cual es fundamental para el estudio de la estabilidad de los crudos pesados.

La estabilidad a largo plazo de dispersiones de asfaltenos se puede predecir cualitativa- y cuantitativamente por medio de la técnica de fotocentrifugación en experimentos de corto tiempo, optimizando favorablemente los períodos de análisis de estos sistemas tan complejos.

La cinética de evolución del índice de inestabilidad se puede usar para obtener información sobre los mecanismos de agregación de los asfaltenos en disolventes orgánicos, lo cual es de gran utilidad para el desarrollo de modelos de fase.

Es posible separar los asfaltenos ‘estables’ de aquellos ‘propensos a la floculación’, los cuales podrían inducir serios problemas de precipitación, por un método tan simple como el fraccionamiento por solubilidad.

Finalmente, se concluye que las modificaciones en las técnicas tradicionales de separación pueden ser importantes para identificar las diferentes características de ‘clases de compuestos’ o sub-fracciones permitiendo explicar de manera más eficiente propiedades como la solubilidad y agregación de los asfaltenos, las cuales tienen gran influencia en los fenómenos de separación de fases (como la precipitación) y estabilidad de los crudos pesados.

Referencias bibliográficas

- Abdel-Raouf, M. E.-S. (2012). Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions. In M. E.-S. Abdel-Raouf (Ed.), *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization* (pp. 183–204). Rijeka, Croatia: IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/35018>
- Acevedo, S., Castro, A., Vásquez, E., Marcano, F., & Ranaudo, M. A. (2010). Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. *Energy & Fuels*, 24(11), 5921–5933. <https://doi.org/10.1021/ef1005786>
- Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M., Piñate, J., & Amorín, A. (1997). Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization. *Energy & Fuels*, 11(4), 774–778. <https://doi.org/10.1021/ef960089n>
- Acevedo, S., Escobar, O., Echevarria, L., Gutiérrez, L., & Méndez, B. (2004). Structural Analysis of Soluble and Insoluble Fractions of Asphaltenes Isolated Using the PNP Method. Relation between Asphaltene Structure and Solubility. *Energy & Fuels*, 18, 305–311. <https://doi.org/10.1021/ef030065y>
- Acevedo, S., García, L. A., & Rodríguez, P. (2012). Changes of Diameter Distribution with Temperature Measured for Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. Impact of These Measurements in Colloidal and Solubility Issues of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 26(3), 1814–1819. <https://doi.org/10.1021/ef201947h>
- Acevedo, S., Gutierrez, L. B., Negrin, G., Pereira, J. C., Mendez, B., Delolme, F., ... Broseta, D. (2005). Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes: A Comparison between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry. *Energy & Fuels*, 19, 1548–1560.

<https://doi.org/10.1021/ef040071>

Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., ... Solbakken, T.

(2007). Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oilfield Review*, 19(2), 22–43.

Akhmetov, B. R., Evdokimov, I. N., & Eliseev, N. Y. (2002). Some features of the

supramolecular structures in petroleum media. *Chemistry and Technology of Fuels and*

Oils, 38(4), 266–270. <https://doi.org/10.1023/A:1020290019980>

Alboudwarej, H., Beck, J., Svrcek, W. Y., Yarranton, H. W., & Akbarzadeh, K. (2002).

Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques. *Energy & Fuels*, 16(2), 462–

469. <https://doi.org/10.1021/ef010213p>

Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., & Marroqui, G. (2003). Changes in Asphaltene Properties

during Hydrotreating of Heavy Crudes. *Energy & Fuels*, 17, 1233–1238.

<https://doi.org/10.1021/ef030023>

Ancheyta, J., & Speight, J. G. (2007). Heavy Oils and Residua. In J. Ancheyta & J. G. Speight

(Eds.), *Hydroprocessing and Heavy Oils and Residua* (1st ed., pp. 1–13). Boca Raton: CRC

Press.

Andersen, S. I., & Speight, J. G. (2005). X-ray Diffraction of Subfractions of Petroleum

Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 19, 2371–2377. <https://doi.org/10.1021/ef050039v>

Andrews, A. B., Edwards, J. C., Pomerantz, A. E., Mullins, O. C., Nordlund, D., & Norinaga, K.

(2011). Comparison of Coal-Derived and Petroleum Asphaltenes by ¹³C Nuclear Magnetic

Resonance, DEPT, and XRS. *Energy & Fuels*, 25, 3068–3076.

<https://doi.org/10.1021/ef2003443>

Andrews, A. B., Guerra, R. E., Mullins, O. C., & Sen, P. N. (2006). Diffusivity of asphaltene

molecules by fluorescence correlation spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 110,

8093–8097. <https://doi.org/10.1021/jp062099n>

Anisimov, M. A., Ganeeva, Y. M., Gorodetskii, E. E., Deshabo, V. A., Kosov, V. I., Kuryakov, V. N., ... Yudin, I. K. (2014). Effects of Resins on Aggregation and Stability of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 28(10), 6200–6209. <https://doi.org/10.1021/ef501145a>

Anisimov, M. A., Yudin, I. K., Nikitin, V., Nikolaenko, G., Chernoutsan, A., Toulhoat, H., ... Briolant, Y. (1995). Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(23), 9576–9580. <https://doi.org/10.1021/j100023a040>

ASTM D6560-12. (2012). *Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products*. West Conshohocken: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D6560-12.2>

Badre, S., Goncalves, C. C., Norinaga, K., Gustavson, G., & Mullins, O. C. (2006). Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel*, 85(1), 1–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.05.021>

Barré, L., Simon, S., & Palermo, T. (2008). Solution properties of asphaltenes. *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 24(8), 3709–3717. <https://doi.org/10.1021/la702611s>

Bartholdy, J., & Andersen, S. I. (2000). Changes in Asphaltene Stability during Hydrotreating. *Energy & Fuels*, 14(1), 52–55. <https://doi.org/10.1021/ef990121o>

Beaucage, G. (1995). Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. *Journal Applied Crystallography*, 28, 717–728. <https://doi.org/10.1107/S0021889895005292>

Beaucage, G. (1996). Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-

- Fractal Dimension. *Journal of Applied Crystallography*, 29, 134–146.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895011605>
- Branco, V. A. M., Mansoori, G. A., De Almeida Xavier, L. C., Park, S. J., & Manafi, H. (2001). Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32(2), 217–230. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00163-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00163-2)
- Breßler, I., Kohlbrecher, J., & Thünemann, A. F. (2015). SASfit: a tool for small-angle scattering data analysis using a library of analytical expressions. *Journal of Applied Crystallography*, 48(5), 1587–1598. <https://doi.org/10.1107/S1600576715016544>
- Brunelli, A., Zabeo, A., Semenzin, E., Hristozov, D., & Marcomini, A. (2016). Extrapolated long-term stability of titanium dioxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes in artificial freshwater. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(5), 1–13.
<https://doi.org/10.1007/s11051-016-3412-3>
- Buckley, J. S., Wang, J., & Creek, J. L. (2007). Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes. In A. G. M. Mullins, Oliver C., Eric Y. Sheu, Ahmed Hammami (Ed.), *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 401–437). New York: Springer.
- Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S. I., Garcia-Martinez, J. A., & Lira-Galeana, C. (2002). Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media. *Energy & Fuels*, 16, 732–741. <https://doi.org/10.1021/ef0102317>
- Buenrostro-Gonzalez, E., Groenzin, H., Lira-Galeana, C., & Mullins, O. C. (2001). The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 15(4), 972–978.
<https://doi.org/10.1021/ef0100449>
- Burya, Y. G., Yudin, I. K., Dechabo, V. a, Kosov, V. I., & Anisimov, M. a. (2001). Light-

- scattering study of petroleum asphaltene aggregation. *Applied Optics*, 40(24), 4028–4035.
<https://doi.org/10.1364/AO.40.004028>
- Caddeo, C., Manconi, M., Fadda, A. M., Lai, F., Lampis, S., Diez-Sales, O., & Sinico, C. (2013). Nanocarriers for antioxidant resveratrol: Formulation approach, vesicle self-assembly and stability evaluation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111, 327–332.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.06.016>
- Callaghan, P. T. (1993). *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. (Clarendon Press, Ed.), Oxford University Press. Oxford: Oxford University Press.
<https://doi.org/10.1002/ange.19931050256>
- Campen, S., Smith, B., & Wong, J. (2018). Deposition of Asphaltene from Destabilized Dispersions in Heptane–Toluene. *Energy & Fuels*, 32(9), 9159–9171.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01887>
- Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2017). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. *Energy & Fuels*, 31(12), 13509–13518.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
- Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2018). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. *Energy & Fuels*, 32(9), 9106–9120.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01765>
- Chianelli, R. R., Siadati, M., Mehta, A., Pople, J., Ortega, L. C., & Chiang, L. Y. (2007). Self-Assembly of Asphaltene Aggregates: Synchrotron, Simulation and Chemical Modeling Techniques Applied to Problems in the Structure and Reactivity of Asphaltenes BT -

- Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. In Oliver C Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, & A. G. Marshall (Eds.) (pp. 375–400). New York, NY: Springer New York.
https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6_15
- Chrisman, E., Lima, V., & Menechini, P. (2012). Asphaltenes – Problems and Solutions in E&P of Brazilian Crude Oils. In M. E.-S. Abdel-Raouf (Ed.), *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization* (pp. 3–26). Rijeka, Croatia: InTech.
<https://doi.org/10.5772/2677>
- Chu, B. (2008). Dynamic Light Scattering. In Redouane Borsali & R. Pecora (Eds.), *Soft Matter Characterization* (pp. 335–372). New York: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4465-6_7
- da Silva Oliveira, E. C., Neto, Á. C., Júnior, V. L., de Castro, E. V. R., & de Menezes, S. M. C. (2014). Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel*, 117, 146–151. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.022](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.022)
- Dechaine, G. P., & Gray, M. R. (2011). Membrane Diffusion Measurements Do Not Detect Exchange between Asphaltene Aggregates and Solution Phase. *Energy & Fuels*, 25, 509–523. <https://doi.org/10.1021/ef101050a>
- Detloff, T, Sobisch, T., & Lerche, D. (2013). Instability index. *Dispersion Letters Technical T4*, 1–4.
- Detloff, Torsten, Sobisch, T., & Lerche, D. (2006). Particle Size Distribution by Space or Time Dependent Extinction Profiles obtained by Analytical Centrifugation. *Particle & Particle Systems Characterization*, 23(2), 184–187. <https://doi.org/10.1002/ppsc.200601028>
- Detloff, Torsten, Sobisch, T., & Lerche, D. (2007). Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation (concentrated systems).

- Powder Technology*, 174, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.021>
- Dickinson, E. M. (1980). Structural comparison of petroleum fractions using proton and ¹³C n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, 59, 290–294. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90211-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90211-2)
- Dong, S., & Striegel, A. M. (2013). Size-Exclusion Chromatography of Asphaltenes: An Experimental Comparison of Commonly Used Approaches. *Chromatographia*, 76, 725–733. <https://doi.org/10.1007/s10337-013-2472-0>
- Duda, Y., Lira-galeana, C., & Prausnitz, J. M. (2006). Thermodynamics of asphaltene structure and aggregation. *Fuel Phase Equilibria*, 241(1–2), 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.12.043>
- Durand, E., Clemancey, M., Lancelin, J., Verstraete, J., Espinat, D., Quoineaud, A., ... Lyon, C. B. (2010). Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy Fuels*, 24, 1051–1062. <https://doi.org/10.1021/ef900599v>
- Durand, E., Clemancey, M., Quoineaud, A.-A., Verstraete, J., Espinat, D., & Lancelin, J.-M. (2008). ¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 22(4), 2604–2610. <https://doi.org/10.1021/ef700775z>
- El-Bassoussi, A. A., Ahmed, M. H. M., Sayed, S. M. El, Basta, J. S., & Attia, E.-S. K. (2010). Characterization of Some Local Petroleum Residues by Spectroscopic Techniques, 28(5), 430–444. <https://doi.org/10.1080/10916460902744554>
- Espinat, D., Fenistein, D., Barre, L., Frot, D., & Briolant, Y. (2004). Effects of Temperature and Pressure on Asphaltenes Agglomeration in Toluene . A Light , X-ray , and Neutron Scattering Investigation. *Energy & Fuels*, 18(5), 1243–1249. <https://doi.org/10.1021/ef030190+>

- Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Y., & Akhmetov, B. R. (2003). Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation. *Fuel*, 82(7), 817–823. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00336-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00336-8)
- Evdokimov, I. N., & Fesan, A. A. (2016). Multi-step formation of asphaltene colloids in dilute solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 492, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.072>
- Fan, T., & Buckley, J. S. (2002). Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils. *Energy & Fuels*, 16(6), 1571–1575. <https://doi.org/10.1021/ef0201228>
- Fergoug, T., Boukratem, C., Bounaceur, B., & Bouhadda, Y. (2017). Laser Desorption/Ionization-Time of Flight (LDI-TOF) and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight (MALDI – TOF) mass spectrometry of an Algerian asphaltene. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(3), 803–810. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.017>
- Freed, D. E., Lisitza, N. V, Sen, P. N., & Song, Y.-Q. (2007). Molecular Composition and Dynamics of Oils from Diffusion Measurements. In Oliver C Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, & A. G. Marshall (Eds.), *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 279–299). New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6_11
- Gabrienko, A. A., Lai, C. H., & Kazarian, S. G. (2014). In Situ Chemical Imaging of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Induced by n-Heptane. *Energy & Fuels*, 28(2), 964–971. <https://doi.org/10.1021/ef402255c>
- Gawrys, K. L., Blankenship, G. A., & Kilpatrick, P. K. (2006). On the Distribution of Chemical Properties and Aggregation of Solubility Fractions in Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 20(2), 705–714. <https://doi.org/10.1021/ef0502002>

- Gawrys, K. L., & Kilpatrick, P. K. (2005). Asphaltenic aggregates are polydisperse oblate cylinders. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(2), 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.036>
- Gawrys, K. L., Spiecker, P. M., & Kilpatrick, P. K. (2003). The Role of Asphaltene Solubility and Chemical Composition on Asphaltene Aggregation. *Petroleum Science and Technology*, 21(3–4), 461–489. <https://doi.org/10.1081/LFT-120018533>
- Goncalves, S., Castillo, J., Fernández, A., & Hung, J. (2004). Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions. *Fuel*, 83, 1823–1828. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.03.009>
- Gray, M. R., Tykwinski, R. R., Stryker, J. M., & Tan, X. (2011). Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy and Fuels*, 25(7), 3125–3134. <https://doi.org/10.1021/ef200654p>
- Groenzin, H., & Mullins, O. C. (1999). Asphaltene Molecular Size and Structure. *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 11237–11245. <https://doi.org/10.1021/jp992609w>
- Groenzin, H., & Mullins, O. C. (2000). Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy Fuels*, 14(3), 677–684. <https://doi.org/10.1021/ef990225z>
- Groenzin, H., & Mullins, O. C. (2007). Asphaltene Molecular Size and Weight by Time-Resolved Fluorescence Depolarization. In O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, & A. G. Marshall (Eds.), *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 17–62). New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6_2
- Guinier, A., & Fournet, G. (1955). *Small angle scattering of X-rays*. (M. Mayer, Ed.). New York: John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/pol.1956.120199326>
- Hashmi, S. M., & Firoozabadi, A. (2010). Effect of dispersant on asphaltene suspension

- dynamics: Aggregation and sedimentation. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(48), 15780–15788. <https://doi.org/10.1021/jp107548j>
- Hortal, A. R., Hurtado, P., Martínez-Haya, B., & Mullins, O. C. (2007). Molecular-Weight Distributions of Coal and Petroleum Asphaltenes from Laser Desorption/Ionization Experiments. *Energy & Fuels*, 21(5), 2863–2868. <https://doi.org/10.1021/ef700225s>
- Hortal, A. R., Martínez-Haya, B., Lobato, M. D., Pedrosa, J. M., & Lago, S. (2006). On the determination of molecular weight distributions of asphaltenes and their aggregates in laser desorption ionization experiments. *Journal of Mass Spectrometry*, 41, 960–968. <https://doi.org/10.1002/jms>
- Hosseini, A., Zare, E., Ayatollahi, S., Vargas, F. M., Chapman, W. G., Kostarelos, K., & Taghikhani, V. (2016). Electrokinetic behavior of asphaltene particles. *Fuel*, 178, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.051>
- Johnson, C. S. (1999a). Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 34(3), 203–256. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6565\(99\)00003-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6565(99)00003-5)
- Johnson, C. S. (1999b). Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Prgress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 34(3–4), 203–256. [https://doi.org/10.1016/S0079-6565\(99\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6565(99)00003-5)
- Jönsson, B., Wennerström, H., Nilsson, P. G., & Linse, P. (1986). Self-diffusion of small molecules in colloidal systems. *Colloid & Polymer Science*, 264, 77–88. <https://doi.org/10.1007/BF01410310>
- Kaminski, T. J., Fogler, H. S., Wolf, N., & Wattana, P. (2000). Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. *Energy &*

Fuels, 14, 25–30. <https://doi.org/10.1021/ef990111n>

Kawashima, H., Takanohashi, T., Iino, M., & Matsukawa, S. (2008). Determining Asphaltene Aggregation in Solution from Diffusion Coefficients As Determined by Pulsed-Field Gradient Spin-Echo ^1H NMR. *Energy & Fuels*, 22, 3989–3993. <https://doi.org/10.1021/ef800455g>

Knoth, D., & Keck, C. M. (2018). Characterization of Nanosized Drug Carriers by Analytical Centrifugation. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 215(15), 1–9. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700962>

Larichev, Y. V, Nartova, A. V, & Martyanov, O. N. (2016). The influence of different organic solvents on the size and shape of asphaltene aggregates studied via small-angle X-ray scattering and scanning tunneling microscopy. *Adsorption Science & Technology*, 34(2–3), 244–257. <https://doi.org/10.1177/0263617415623440>

León, A. Y., Parra, M., & Grosso, J. L. (2008). Estimation of critical properties of typically colombian vacuum residue SARA fractions. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(4), 129–142. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-53832008000100009&lng=en&nrm=iso

Leon, O., Rogel, E., Espidel, J., & Torres, G. (2000). Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy & Fuels*, 14, 6–10. <https://doi.org/10.1021/ef9901037>

Lerche, D. (2002). Dispersion Stability and Particle Characterization by Sedimentation Kinetics in a Centrifugal Field. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23(5), 699–709. <https://doi.org/10.1081/DIS-120015373>

- Lerche, D., & Sobisch, T. (2011). Direct and accelerated characterization of formulation stability. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(12), 1799–1811. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.616365>
- Lerche, D., & Sobisch, T. (2014). Evaluation of particle interactions by in situ visualization of separation behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 440, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.015>
- Lisitza, N. V., Freed, D. E., Sen, P. N., & Song, Y. (2009). Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR). *Energy & Fuels*, 23, 1189–1193. <https://doi.org/10.1021/ef800631a>
- Liu, Y. (2012). Microstructure characterization of asphaltenes from atmospheric residue before and after hydroprocessing. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40(9), 1086–1091. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(12\)60039-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813(12)60039-5)
- López-Salinas, E., & Valente, J. (2007). Effect of Feedstock Composition on the Performance of Hydroconversion Catalysts. In J. Ancheyta & J. G. Speight (Eds.), *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua* (pp. 239–254). Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420007435.ch8>
- Mahdavi, E., Zebajrad, F. S., Ayatollahi, S., & Taghikhani, V. (2015). Experimental Investigation on the Effect of Asphaltene Types on the Interfacial Tension of CO₂–Hydrocarbon Systems. *Energy & Fuels*, 29(12), 7941–7947. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02246>
- Mansur, C. R. E., de Melo, A. R., & Lucas, E. F. (2012). Determination of Asphaltene Particle Size: Influence of Flocculant, Additive, and Temperature. *Energy & Fuels*, 26(8), 4988–4994. <https://doi.org/10.1021/ef300365x>

- Marcano, F., Flores, R., Chirinos, J., & Ranaudo, M. A. (2011). Distribution of Ni and V in A1 and A2 Asphaltene Fractions in Stable and Unstable Venezuelan Crude Oils. *Energy & Fuels*, 25(5), 2137–2141. <https://doi.org/10.1021/ef200189m>
- Mathews, J. P., Eser, S., & Rahimi, P. (1999). Preliminary results on the molecular structures of the Athabasca and Cold Lake asphaltenes. In *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* (Vol. 44, pp. 783–785). New Orleans.
- McKenna, A. M., Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2013). Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space. *Energy & Fuels*, 27(3), 1257–1267. <https://doi.org/10.1021/ef301747d>
- Meakin, P., & Family, F. (1987). Structure and dynamics of reaction-limited aggregation. *Physical Review A*, 36(11), 5498–5501.
- Merino-Garcia, D., & Andersen, S. I. (2005). Calorimetric evidence about the application of the concept of CMC to asphaltene self-association. *J Disper Sci Technol*, 26, 217–25.
- Merino-garcia, D., Murgich, J., & Andersen, S. I. (2004). Asphaltene Self-Association : Modeling and Effect of Fractionation With A Polar Solvent. *Petroleum Science and Technology*, 22(7–8), 735–758. <https://doi.org/10.1081/LFT-120038710>
- Morimoto, M., Imamura, H., Shibuta, S., Morita, T., Nishikawa, K., Yamamoto, H., ... Takanohashi, T. (2015). Asphaltene Aggregation Behavior in Bromobenzene Determined By Small-angle X - ray Scattering. *Energy & Fuels*, 29, 5737–5743. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01491>
- Morris, K. F., & Johnson, C. S. (1992). Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 114(8), 3139–3141. <https://doi.org/10.1021/ja00034a071>

- Mostowfi, F., Indo, K., Mullins, O. C., & McFarlane, R. (2009). Asphaltene Nanoaggregates Studied by Centrifugation. *Energy & Fuels*, 23(3), 1194–1200. <https://doi.org/10.1021/ef8006273>
- Mullins, O. C. (2004). Molecular structure and primary aggregation of asphaltenes. In *5th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling*. Calgary. Retrieved from <https://sites.ualberta.ca/CMENG/IFC-5/program.htm#link09>
- Mullins, O. C. (2010). The modified yen model. *Energy and Fuels*, 24, 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
- Mullins, O. C. (2011). The asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry (Palo Alto, Calif.)*, 4, 393–418. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849>
- Mullins, O. C., Betancourt, S. S., Cribbs, M. E., Dubost, F. X., Creek, J. L., Andrews, A. B., & Venkataramanan, L. (2007). The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs. *Energy & Fuels*, 21(5), 2785–2794. <https://doi.org/10.1021/ef0700883>
- Mullins, O. C., Martínez-Haya, B., & Marshall, A. G. (2008). Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight. This Comment vs the Overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti. *Energy & Fuels*, 22(3), 1765–1773. <https://doi.org/10.1021/ef700714z>
- Mullins, O. C., Sabbah, H., Pomerantz, A. E., Barre, L., Andrews, a. B., Ruiz-Morales, Y., ... Barré, L. (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model. *Energy & Fuels*, 26, 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
- Mullins, O. C., & Sheu, E. Y. (1998). *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. New York: Plenum Press. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0>
- Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils,*

- and Petroleomics*. (Oliver C. Mullins, E. Sheu, A. Hammami, & A. G. Marshall, Eds.), *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. New York: Springer Science.
- Murgich, J. (2002). Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. *Petroleum Science and Technology*, 20(9–10), 983–997. <https://doi.org/10.1081/LFT-120003692>
- Nalwaya, V., Tantayakom, V., Piumsomboon, P., & Fogler, S. (1999). Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 964–972. <https://doi.org/10.1021/ie9804428>
- Narayanan, T. (2008). Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering. In R. Borsali & R. Pecora (Eds.), *Soft Matter Characterization* (1st ed., pp. 899–952). New York: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4465-6_17
- Navarro, L., Álvarez, M., Grosso, J.-L., & Navarro, U. (2004). SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS Y ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO CASTILLA. EVALUACIÓN DE SU INTERACCIÓN MOLECULAR. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2(5), 53–67. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-53832004000100003
- Nellensteyn, F. J. (1924). The constitution of asphalt. *J. Inst. Pet*, 10, 311–325.
- Norinaga, K., Wargardalam, V. J., Takasugi, S., Iino, M., & Matsukawa, S. (2001). Measurement of Self-Diffusion Coefficient of Asphaltene in Pyridine by Pulsed Field Gradient Spin–Echo ¹H NMR. *Energy & Fuels*, 15(5), 1317–1318. <https://doi.org/10.1021/ef0100597>
- Obiols-Rabasa, M. (2016). Non-Invasive Characterization Methods for Nanocolloids. In M. S. Domínguez & C. R. B. T.-N. Abreu (Eds.), *Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists* (pp. 299–330). Amsterdam: Elsevier.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801578-0.00009-6>

- Oseghale, C. I., & Ebhodaghe, F. O. (2011). Asphaltene Deposition and Remediation in Crude Oil Production: Solubility Technique. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 6(4), 258–261. <https://doi.org/10.3923/jeasci.2011.258.261>
- Östlund, J.-A., Andersson, S.-I., & Nydén, M. (2001). Studies of asphaltenes by the use of pulsed-field gradient spin echo NMR. *Fuel*, 80(11), 1529–1533. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00030-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00030-8)
- Östlund, J.-A., Nydén, M., Auflem, I. H., & Sjöblom, J. (2003). Interactions between Asphaltenes and Naphthenic Acids. *Energy & Fuels*, 17(1), 113–119. <https://doi.org/10.1021/ef020103y>
- Östlund, J.-A., Wattana, P., Nydén, M., & Fogler, H. S. (2004). Characterization of fractionated asphaltenes by UV–vis and NMR self-diffusion spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 372–380. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.033>
- Pacheco-Sánchez, J. H., Zaragoza, I. P., & Martí, J. M. (2003). Asphaltene Aggregation under Vacuum at Different Temperatures by Molecular Dynamics. *Energy & Fuels*, 17, 1346–1355. <https://doi.org/10.1021/ef020226i>
- Painter, P., Veytsman, B., & Youtcheff, J. (2015). Guide to Asphaltene Solubility. *Energy & Fuels*, 29(5), 2951–2961. <https://doi.org/10.1021/ef502918t>
- Palacio, D. C., Orrego-Ruiz, J. A., Barrow, M. P., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2016). Analysis of the molecular weight distribution of vacuum residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry. *Fuel*, 171, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.058>

- Park, S. J., Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1994). Asphaltene and other Heavy Organic Depositions. In T. F. Yen & G. V. B. T.-D. in P. S. Chilingarian (Eds.), *Asphaltenes and Asphalts, 1* (Vol. 40, pp. 179–205). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70255-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70255-9)
- Pereira, I., Zielińska, A., Ferreira, N. R., Silva, A. M., & Souto, E. B. (2018). Optimization of linalool-loaded solid lipid nanoparticles using experimental factorial design and long-term stability studies with a new centrifugal sedimentation method. *International Journal of Pharmaceutics*, 549(1–2), 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.07.068>
- Petrova, L. M., Abbakumova, N. A., Borisov, D. N., Yakubov, M. R., Zaidullin, I. M., & Romanov, G. V. (2013). Interrelation of Flocculation , Precipitation , and Structure of Asphaltene Fractions. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 49(1), 25–31. <https://doi.org/10.1007/s10553-013-0407-y>
- Pfeiffer, J. P., & Saal, R. N. J. (1939). Asphaltic bitumen as colloid system. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 139–149. <https://doi.org/10.1021/j150398a001>
- Pomerantz, A. E., Wu, Q., Mullins, O. C., & Zare, R. N. (2015). Laser-Based Mass Spectrometric Assessment of Asphaltene Molecular Weight, Molecular Architecture, and Nanoaggregate Number. *Energy & Fuels*, 29(5), 2833–2842. <https://doi.org/10.1021/ef5020764>
- Porte, G., Zhou, H., & Lazzeri, V. (2003). Reversible Description of Asphaltene Colloidal Association and Precipitation. *Langmuir*, 19(1), 40–47. <https://doi.org/10.1021/la0260279>
- Poveda, J. C., & Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84–85, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005>

- Priyanto, S., Mansoori, G. A., & Suwono, A. (2001). Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. *Chemical Engineering Science*, 56(24), 6933–6939. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00337-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00337-2)
- Rogacheva, O. V., Rimaev, R. N., Gubaidullin, V. Z., & Khakimov, D. K. (1980). Investigation of the surface activity of the Asphaltene of petroleum residues. *Colloid Journal*, 42, 586–589.
- Rogel, E. (2000). Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. *Energy & Fuels*, 14(3), 566–574. <https://doi.org/10.1021/ef990166p>
- Rogel, E., Leon, O., Torres, G., & Espidel, J. (2000). Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements. *Fuel*, 79, 1389–1394. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00273-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00273-2)
- Rogel, E., Roye, M., Vien, J., & Miao, T. (2015). Characterization of Asphaltene Fractions: Distribution, Chemical Characteristics, and Solubility Behavior. *Energy & Fuels*, 29(4), 2143–2152. <https://doi.org/10.1021/ef5026455>
- Rongbao, L., Zengmin, S., & Bailing, L. (1988). Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ^{13}C and ^1H -n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, 67(4), 565–569. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90355-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90355-9)
- Ruiz-Morales, Y. (2007). Molecular Orbital Calculations and Optical Transitions of PAHs and Asphaltenes. In Oliver C Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, & A. G. Marshall (Eds.), *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 95–137). New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6_4
- Sabbah, H., Morrow, A. L., Pomerantz, A. E., Mullins, O. C., Tan, X., Gray, M. R., ... Zare, R.

- N. (2010). Comparing Laser Desorption/Laser Ionization Mass Spectra of Asphaltenes and Model Compounds. *Energy & Fuels*, 24(6), 3589–3594. <https://doi.org/10.1021/ef100402g>
- Sabbah, H., Morrow, A. L., Pomerantz, A. E., & Zare, R. N. (2011). Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25(4), 1597–1604. <https://doi.org/10.1021/ef101522w>
- Santos, V. G., Fasciotti, M., Pudenzi, M. A., Klitzke, C. F., Nascimento, H. L., Pereira, R. C. L., ... Eberlin, M. N. (2016). Fullerenes in asphaltenes and other carbonaceous materials: natural constituents or laser artifacts. *Analyst*, 141(9), 2767–2773. <https://doi.org/10.1039/C5AN02333E>
- Schärtl, W. (2007). *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions* (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-71951-9>
- Scotti, R., & Montanari, L. (1998). Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR. In Oliver C Mullins & E. Y. Sheu (Eds.), *Structures and Dynamics of Asphaltenes* (pp. 79–113). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0_3
- Sharma, A., Groenzin, H., Tomita, A., & Mullins, O. C. (2002). Probing Order in Asphaltenes and Aromatic Ring Systems by HRTEM. *Energy & Fuels*, 16(2), 490–496. <https://doi.org/10.1021/ef010240f>
- Sheu, E. Y. (2002). Petroleum Asphaltene-Properties, Characterization, and Issues. *Energy & Fuels*, 16(1), 74–82. <https://doi.org/10.1021/ef010160b>
- Sheu, E. Y. (2007). Petroleomics and Characterization of Asphaltene Aggregates Using Small Angle Scattering. In A. G. M. Mullins, Oliver C., Eric Y. Sheu, Ahmed Hammami (Ed.), *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 353–374). New York.

https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6_14

- Silva, S. L., Silva, A. M. S., Ribeiro, J. C., Martins, F. G., Da Silva, F. A., & Silva, C. M. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*, 707(1), 18–37. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.010>
- Sirota, E. B., & Lin, M. Y. (2007). Physical Behavior of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 21, 2809–2815. <https://doi.org/10.1021/ef060634c>
- Sobisch, T., & Lerche, D. (2018). Separation behaviour of particles in biopolymer solutions in dependence on centrifugal acceleration: Investigation of slow structuring processes in formulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 536(November 2016), 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.038>
- Sodero, A. C. R., Silva, H. S., Level, P. G., Bouyssiere, B., Korb, J., Carrier, H., ... Baraille, I. (2016). Investigation of the Effect of Sulfur Heteroatom on Asphaltene Aggregation. *Energy & Fuels*, 30, 4758–4766. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00757>
- Speight, J. G. (1999). The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22, 3–15. [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00051-5](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00051-5)
- Speight, J. G. (2001). Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology*, 19(1–2), 1–34. <https://doi.org/10.1081/LFT-100001223>
- Speight, J. G. (2004). Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil and Gas Science and Technology*, 59(5), 467–477. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004032>
- Speight, J. G. (2007). Asphaltene Constituents. In *The Chemistry and Technology of Petroleum*

- (pp. 315–344). Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/doi.org/10.1201/9781420008388>
- Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., & Kilpatrick, P. K. (2003). Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267(1), 178–193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00641-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00641-6)
- Subramanian, S., Humborstad, G., Simon, S., Xu, Z., & Sjöblom, J. (2017). Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate: Part 2 . Self-association and aggregation properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514, 79–90. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.035>
- Tanaka, R., Hunt, J. E., Winans, R. E., Thiagarajan, P., Sato, S., & Takanohashi, T. (2003). Aggregates Structure Analysis of Petroleum Asphaltenes with Small-Angle Neutron Scattering. *Energy & Fuels*, 17(1), 127–134. <https://doi.org/10.1021/ef020019i>
- Tehrani-Bagha, A. R. (2016). Cationic gemini surfactant with cleavable spacer: Emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 508, 79–84. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.020>
- Wang, J., Buckley, J. S., & Creek, J. L. (2004). Asphaltene Deposition on Metallic Surfaces. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25(3), 287–298. <https://doi.org/10.1081/DIS-120037697>
- Wargadalam, V. J., Norinaga, K., & Iino, M. (2002). Size and shape of a coal asphaltene studied by viscosity and diffusion coefficient measurements. *Fuel*, 81(11), 1403–1407. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00055-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00055-8)
- Wattana, P., Wojciechowski, D. J., Bolaños, G., & Fogler, H. S. (2003). Study of Asphaltene Precipitation Using Refractive Index Measurement. *Petroleum Science and Technology*, 21(3–4), 591–613. <https://doi.org/10.1081/LFT-120018541>

- Weitz, D. A., Huang, J. S., Lin, M. Y., & Sung, J. (1984). Dynamics of diffusion-limited kinetic aggregation. *Physical Review Letters*, 53(17), 1657–1660. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1657>
- Wiehe, I. A., & Kennedy, R. J. (2000). The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. *Energy & Fuels*, 14(1), 56–59. <https://doi.org/10.1021/ef990133+>
- Wiehe, I. A., & Liang, K. S. (1996). Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1), 201–210. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02954-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02954-0)
- Woods, J., Kung, J., Kingston, D., Kotlyar, L., Sparks, B., & McCracken, T. (2008). Canadian Crudes: A Comparative Study of SARA Fractions from a Modified HPLC Separation Technique. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 63(1), 151–163. Retrieved from <https://doi.org/10.2516/ogst:2007080>
- Wu, D. H., Chen, A. D., & Johnson, C. S. (1995). An Improved Diffusion-Ordered Spectroscopy Experiment Incorporating Bipolar-Gradient Pulses. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 115(2), 260–264. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jmra.1995.1176>
- Yang, X., Hamza, H., & Czarnecki, J. (2004). Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. *Energy & Fuels*, 18(3), 770–777. <https://doi.org/10.1021/ef0301654>
- Yarranton, H. W., Ortiz, D. P., Barrera, D. M., Baydak, E. N., Barré, L., Frot, D., ... Oake, J. (2013). On the Size Distribution of Self-Associated Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 27(9), 5083–5106. <https://doi.org/10.1021/ef400729w>
- Yen, T. F. (2000). The realms and definitions of asphaltenes. In Teh Fu Yen & G. V Chilingarian (Eds.), *Asphaltenes and Asphalts*, 2 (1st ed., pp. 7–27). Los Angeles: Elsevier

Science b.v.

- Yudin, I. K., Nikolaenko, G. L., Gorodetskii, E. E., Kosov, V. I., Melikyan, V. R., Markhashov, E. L., ... Briolant, Y. (1998). Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene–heptane mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 20(3), 297–301.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00033-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00033-3)
- Zhang, L., Yang, G., Wang, J., Li, Y., Li, L., & Yang, C. (2014). Study on the polarity, solubility, and stacking characteristics of asphaltenes. *Fuel*, 128, 366–372.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.015>
- Zhao, B., & Shaw, J. M. (2007). Composition and size distribution of coherent nanostructures in Athabasca bitumen and Maya crude oil. *Energy and Fuels*, 21(5), 2795–2804.
<https://doi.org/10.1021/ef070119u>