

**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE AGREGADOS DE ASFALTENOS EMPLEANDO  
TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE RADIACIÓN Y ESPECTROSCOPIA  
DIFUSIONAL**

**Qca. LINA ROCÍO MORANTES PERICO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
Bucaramanga  
2014**

**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE AGREGADOS DE ASFALTENOS EMPLEANDO  
TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE RADIACIÓN Y ESPECTROSCOPIA  
DIFUSIONAL**

**Qca. LINA ROCÍO MORANTES PERICO**

Proyecto de grado modalidad investigación presentado como requisito para optar  
el título de Magister en Química

**Director**

Dr. JUAN CARLOS POVEDA JARAMILLO

**Co-director**

Dr. JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
Bucaramanga  
2014**

## DEDICATORIA

*A mis padres por todo el amor que me brindan, por motivarme y acompañarme siempre en mis decisiones. Los llevo en mi corazón y estaré infinitamente agradecida por sus enseñanzas que han hecho de mí una luchadora. Los amo.*

*Por ser la mejor compañía que como hermana puedo tener. Por todo el cariño y el apoyo que constantemente me brindan. Gracias hermanos, a ustedes también dedico este logro que alcanzo para mi vida profesional.*

*A mi novio Oscar, por su paciencia y comprensión, por su compañía, sus buenos consejos y por convertirse en mi apoyo incondicional en estos años que hemos compartido juntos.*

*Finalmente, a todas las personas que siempre me brindan su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, especialmente a mis familiares, a mis amigos(as) de profesión y de mi gran pasión: el voleibol.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Doctor Juan Carlos Poveda, por la dirección de este trabajo y valiosos aportes para el correcto desarrollo de esta investigación.

Al Doctor José Antonio Henao Martínez, por acogerme en su grupo de investigación y apoyar las actividades que hicieron posibles mi vinculación en otros centros de investigación.

Al Doctor Raúl Montiel, por permitirme trabajar en su laboratorio y convertirse en un apoyo incondicional en esta etapa de formación profesional.

Al Doctor Daniel Molina y al Ingeniero Luis Sanabria, por las correcciones, consejos y sugerencias en la evaluación de esta investigación.

A la VIE por su colaboración y aporte económico mediante el programa de movilidad para estudiantes.

A los directores de los laboratorios de Difracción de Rayos X, Resonancia Magnética Nuclear, Espectrometría de Masas y Espectroscopia de Infrarrojo de la UIS, por su colaboración en la toma de datos.

## CONTENIDO

	pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	19
<b>1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA</b> .....	21
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	21
1.2 JUSTIFICACIÓN .....	22
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	24
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	24
<b>3. MARCO DE REFERENCIA</b> .....	25
3.1 ANTECEDENTES .....	25
3.2 MARCO TEÓRICO.....	28
3.2.1 Asfaltenos .....	28
3.2.2 Agregación de Asfaltenos .....	29
3.2.3 Variables que afectan la precipitación de asfaltenos .....	31
3.2.3.1 Tipo de solvente.....	32
3.2.3.2 Temperatura .....	32
3.2.3.3 Presión.....	33
3.2.4 Técnicas Analíticas .....	33
3.2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	33
3.2.4.2 Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS) .....	35

3.2.4.3 Espectroscopia de Ordenamiento Difusional (DOSY).....	39
3.2.4.4 Dispersión Dinámica de Luz (DLS) .....	40
<b>4. METODOLOGÍA.....</b>	<b>42</b>
4.1 PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS .....	42
4.2 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS .....	42
4.2.1 Espectroscopia Infrarroja (IR-TF).....	42
4.2.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	43
4.2.3 Espectrometría de Masas (EM) .....	43
4.2.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	43
4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE AGREGADOS DE ASFALTENOS.....	44
4.3.1 SAXS .....	44
4.3.2 DLS.....	45
4.3.3 DOSY.....	45
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>46</b>
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS .....	46
5.1.1 IR-TF.....	47
5.1.2 RMN.....	49
5.1.3 EM .....	51
5.1.4 DRX .....	52
5.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE AGREGADOS DE ASFALTENOS.....	54
5.2.1 SAXS .....	55
5.2.1.1 Efecto de la concentración.....	55
5.2.1.2 Efecto de la temperatura.....	62
5.2.2 DOSY.....	64

5.2.2.1 Efecto de la concentración en el comportamiento de los asfaltenos.....	64
5.2.2.2 Efecto de la temperatura en el comportamiento de los asfaltenos.....	66
5.2.3 DLS.....	68
5.2.3.1 Determinación del tamaño de las partículas de asfaltenos como una función de la concentración .....	68
5.2.3.2 Determinación del tamaño de las partículas de asfaltenos como una función de la temperatura .....	70
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>72</b>
<b>7. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>74</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>81</b>

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.</b> Parámetros estructurales calculables por DRX .....	35
<b>Tabla 2.</b> Coeficientes de Dispersión para fractales .....	38
<b>Tabla 3.</b> Composición elemental de los asfaltenos por FRX .....	46
<b>Tabla 4.</b> Intensidades y áreas integradas de las señales de interés del espectro IR-TF.....	48
<b>Tabla 5.</b> Parámetros moleculares calculados a partir de los datos de IR. ....	49
<b>Tabla 6.</b> Áreas integradas normalizadas del espectro RMN <sup>1</sup> H.....	50
<b>Tabla 7.</b> Aromaticidad y parámetros estructurales calculados por DRX.....	53
<b>Tabla 8.</b> Parámetros ajustados por la función de Beaucage. Temperatura: 25°C .	57
<b>Tabla 9.</b> Parámetros ajustados por la aproximación de Zimm.....	60
<b>Tabla 10.</b> Parámetros ajustados por el modelo de Porod para un cilindro plano ..	61
<b>Tabla 11.</b> Radio de giro calculado por la aproximación de Zimm .....	63

<b>Tabla 12.</b> Coeficientes de difusión y radio hidrodinámico de los asfaltenos en función de la concentración. Temperatura: 25 °C .....	66
<b>Tabla 13.</b> Coeficientes de difusión y radio hidrodinámico de los asfaltenos en función de la temperatura. Concentración: 1.0% p/v .....	67
<b>Tabla 14.</b> Radio promedio y volumen total de partículas por tamaño.....	69

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Modelo hipotético de Yen de un agregado de asfaltenos .....	25
<b>Figura 2.</b> Representación hipotética de la jerarquía estructural de agregados de asfaltenos .....	26
<b>Figura 3.</b> Estructura molecular promedio de asfaltenos .....	29
<b>Figura 4.</b> Jerarquía estructural para los asfaltenos .....	30
<b>Figura 5.</b> Representación esquemática de las tres orientaciones geométricas propuestas en las interacciones de asfaltenos .....	31
<b>Figura 6.</b> Patrón de difracción característico de un asfalteno .....	34
<b>Figura 7.</b> Regiones de información del factor de forma de una partícula. ....	36
<b>Figura 8.</b> Espectro DOSY $^1\text{H}$ de asfaltenos Buzurgan analizados a 0.1% en tolueno- $d_8$ a 20 °C.....	40
<b>Figura 9.</b> Espectro IR-TF de asfaltenos .....	48
<b>Figura 10.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ de los asfaltenos .....	50
<b>Figura 11.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ de los asfaltenos.....	51

<b>Figura 12.</b> Espectro MALDI-TOF de los asfaltenos.....	52
<b>Figura 13.</b> Patrón de DRX de asfaltenos.....	52
<b>Figura 14.</b> Ajuste de una función Gaussiana a las bandas $\gamma$ y $\gamma_2$ .....	54
<b>Figura 15.</b> Perfil de dispersión de asfaltenos a diferente concentración. Temperatura: 25 °C .....	55
<b>Figura 16.</b> Ajuste de la función de Beaucage (rojo) a los datos experimentales (negro). .....	57
<b>Figura 17.</b> Representación esquemática de la agregación de asfaltenos cuando su concentración aumenta.....	58
<b>Figura 18.</b> Representación del cambio estructural de los clúster fractales con el aumento de la concentración .....	59
<b>Figura 19.</b> Curva de ajuste de un cilindro.....	61
<b>Figura 20.</b> Datos de SAXS en función de la temperatura. Concentración: 1.0% p/v .....	62
<b>Figura 21.</b> Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a (a) 0.1% p/v, (b) 0.5% p/v y (c) 1.0% p/v. Temperatura: 25 °C .....	65
<b>Figura 22.</b> Distribución de los perfiles de difusión de los asfaltenos .....	68
<b>Figura 23.</b> Tamaño de partícula de asfaltenos en soluciones de tolueno a diferentes concentraciones. Temperatura: 25 °C.....	69

**Figura 24.** Distribución de tamaño de los asfaltenos en tolueno a diferentes temperaturas. Concentración: 0.01% p/v .....71

## LISTA DE ANEXOS

	<b>pág.</b>
<b>ANEXO A.</b> Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a 1.0% p/v y 35 °C .....	81
<b>ANEXO B.</b> Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a 1.0% p/v y 45 °C .....	81
<b>ANEXO C.</b> Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a 1.0% p/v y 55 °C .....	82
<b>ANEXO D.</b> Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a 1.0% p/v y 65 °C .....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS

°C	Grados centígrados
ACLD	Agregación del Clúster Limitada por Difusión
ACLR	Agregación del Clúster Limitada por Reacción
API	American Petroleum Institute
ATR	Attenuated Total Reflection
D	Coefficientes de difusión
DLS	Dynamic Light Scattering
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
DRX	Difracción de Rayos-X
ec	Ecuación
EM	Espectrometría de Masas
FRX	Fluorescencia de Rayos-X
FWHM	Full Width at Half Maximum
g	Gramos
h	Horas
IR-TF	Infrarrojo - Transformada de Fourier
mg	Miligramos
min	Minutos
nm	Nanómetros
mL	Mililitros
ppm	Partes por millón
q	Vector de dispersión
Rg	Radio de giro
RH	Radio hidrodinámico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
UIS	Universidad Industrial de Santander

## RESUMEN

### TÍTULO

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE AGREGADOS DE ASFALTENOS EMPLEANDO TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE RADIACIÓN Y ESPECTROSCOPIA DIFUSIONAL

### AUTOR

Lina Rocío Morantes Perico\*\*

### PALABRAS CLAVES

Asfaltenos, tamaño de agregados, efecto de la temperatura y concentración.

### DESCRIPCIÓN

Los asfaltenos son los compuestos más polares y más pesados del petróleo crudo. El modelo de Yen es uno de los enfoques más útiles para dar a conocer el mecanismo molecular por el cual la agregación de asfaltenos se produce en los fluidos derivados del petróleo. Cabe resaltar que este modelo ha sido deducido a partir de investigaciones sobre los asfaltenos en estado sólido. Adicionalmente, diversas investigaciones han demostrado que los asfaltenos se asocian en solución para formar estructuras coloidales complejas. Esta es la causa de numerosas complicaciones durante la producción, refinación y transporte de petróleo crudo.

En el presente trabajo, los asfaltenos provenientes de un crudo pesado de Colombia, obtenidos por el procedimiento ASTM D6560-12, se caracterizaron utilizando técnicas de dispersión de radiación (SAXS, DLS) y espectroscopia difusional (DOSY). Estas técnicas, recientemente aplicadas en la industria del petróleo, aparecieron como una herramienta clave para investigar el comportamiento de los asfaltenos diluidos en tolueno durante un amplio intervalo de concentraciones y temperaturas. El tamaño y forma de los agregados se analizaron como una función de ambas variables termodinámicas. Los cambios estructurales se interpretaron usando el radio giro y el radio hidrodinámico calculados a partir de las técnicas espectroscópicas mencionados anteriormente. Además, se realizaron mediciones por Difracción de Rayos X (DRX), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectrometría de Masas (EM) y Espectroscopia Infrarroja (IR) para la caracterización molecular de los asfaltenos.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo. Co-director: José Antonio Henao Martínez.

## SUMMARY

### TITLE

STRUCTURAL STUDY OF ASPHALTENE AGGREGATES USING SCATTERING RADIATION TECHNIQUES AND DIFFUSIONAL SPECTROSCOPY

### AUTHOR

Lina Rocío Morantes Perico\*\*

### KEY WORDS

Asphaltenes, size of aggregates, temperature and concentration effects.

### DESCRIPTION

Asphaltenes are the most polar and heaviest compounds of crude oil. Yen's model is one of the most useful approaches to unveil the molecular mechanism by which asphaltenes aggregation occurs into the petroleum fluids. It must be mentioned that this model has been deduced from investigations on powdered asphaltenes (solid). Additionally, asphaltenes associate themselves in solution to form complex colloidal structures. This is the cause for numerous complications during production, refining, and transport of crude oils.

In the present work, asphaltenes from a Colombian heavy crude oil, obtained by the ASTM procedure D6560-12, were characterized using scattering radiation techniques (SAXS, DLS) and diffusional spectroscopy (DOSY). These techniques, recently applied in the petroleum industry, appeared as a key tool to investigate the behavior of asphaltenes diluted in toluene over a wide range of concentrations and temperatures. The size and shape of the aggregates were analyzed as a function of both thermodynamic variables. Structural changes were interpreted using the gyration and hydrodynamic ratios calculated from the above-mentioned spectroscopic techniques. Furthermore, X-ray Diffraction (XRD), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Mass Spectrometry (MS) and Infrared Spectroscopy (IR) measurements were performed for asphaltene molecular characterization.

---

\*Work Degree

\*\*Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo. Co-director: José Antonio Henao Martínez.

## INTRODUCCIÓN

Con la disminución de las reservas de crudos livianos, el desarrollo de un mercado enfocado en la extracción de crudos pesados se convierte en una prioridad para la industria energética mundial. Colombia explota en su mayoría crudo pesado y extrapesado, sin embargo, el sector y las empresas tienen que enfrentar diferentes brechas para garantizar el mayor aprovechamiento de estos recursos, pues la extracción de crudos pesados presenta varios retos tecnológicos.

Los crudos pesados se caracterizan por tener menos de 20 °API, contienen la mayor parte del azufre y metales pesados de los crudos, tienen alto punto de fluidez (80-100 °F) y una mayor densidad y viscosidad que las fracciones livianas. Teniendo en cuenta la viscosidad, algunos crudos que se extraen durante la operación tienen características similares al agua, porque fluyen fácilmente, pero los crudos pesados por su alta viscosidad, necesitan de estimulación térmica y química para ser extraídos de los pozos. En Colombia, mover petróleo de 9 a 13 grados API hacia las refinerías y centros de exportación significa en términos operativos un problema logístico y financiero.

La viscosidad y densidad de los crudos pesados están relacionadas directamente a la presencia de asfaltenos en su composición. En campo, los asfaltenos son conocidos por obstruir los pozos, las líneas de flujo, las instalaciones de superficie y las formaciones del subsuelo debido a que pueden formar depósitos sólidos. Esta acumulación de asfaltenos ocurre cuando se altera el equilibrio termodinámico del sistema, es decir, cuando ocurren cambios en la presión, la temperatura y la composición del crudo, inducidos por una diversidad de procesos durante la producción y refinación del petróleo.

Estas dificultades han llevado a un importante esfuerzo de investigación, orientado a la comprensión de las propiedades coloidales de los asfaltenos en función de las propiedades termodinámicas de los fluidos durante la producción del petróleo. Los análisis de laboratorio y las operaciones de intervención en campos petroleros ayudan a los productores a evitar o remediar en cierta medida el problema de formación de depósitos de asfaltenos. Sin embargo, el bajo porcentaje de aprovechamiento de estos crudos indica que se deben seguir buscando soluciones que garanticen una mayor recuperación y un uso eficiente de los mismos. Es imprescindible que el sector se concentre en el desarrollo de tecnologías que asuman la requerida planeación para tener una industria que esté preparada y calificada para la producción actual y futura de crudo pesado.

Debido a que la caracterización de agregados de asfaltenos está actualmente vinculada a la disponibilidad de mejores técnicas analíticas, incluidos su alto poder de resolución y precisión, y considerando la necesidad de realizar programas experimentales de laboratorio con antelación a cualquier plan de desarrollo en campos, la presente investigación tiene como propósito estudiar la influencia de la concentración de los asfaltenos en soluciones de tolueno y la temperatura sobre las características estructurales de los agregados de asfaltenos de un crudo pesado colombiano, mediante el uso de técnicas como Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS), Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y Espectroscopia de Ordenamiento Difusional (DOSY). Los resultados que se obtengan de este estudio permitirán observar la evolución y cambios que sufren los agregados a diferentes condiciones y permitirán en un futuro proponer sistemas modelo.

## **1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA**

### **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Desde hace algunas décadas atrás, los asfaltenos han sido conocidos como la fracción del crudo más compleja desde el punto de vista molecular y la que más problemas ocasiona en la industria del petróleo, debido a que usualmente facilitan la formación de depósitos sólidos al interior de las tuberías de producción, transporte y refinación, lo cual afecta la operación normal de toda la cadena de producción (Pacheco-Sánchez et al. 2003). Estos problemas están fuertemente asociados a la complejidad estructural de los asfaltenos y en general, a su naturaleza coloidal en su medio natural y en solventes orgánicos. La tendencia de auto-asociación de las moléculas de asfaltenos conduce a la formación de agregados que pueden flocular y posteriormente precipitar al variar las propiedades de los fluidos debido a cambios en la concentración, la presión y la temperatura (Zhang et al. 2007).

Gran parte de los primeros trabajos sobre la agregación de partículas fue enfocado al estudio de la cinética de los procesos de agregación, y pocos estudios estuvieron relacionados con la estructura de los agregados formados. La falta de desarrollo en el entendimiento de la estructura de los agregados se originó a partir del hecho de que hasta aproximadamente dos décadas atrás no había un método adecuado para analizar la estructura de partículas en solución (Bushell et al. 2002).

Por estas razones, resulta pertinente estudiar la estructura de los agregados moleculares de asfaltenos en solución mediante técnicas analíticas como DLS,

SAXS y DOSY, dada la necesidad por mejorar y optimizar todos los procesos involucrados en el aprovechamiento de crudos pesados y sus fracciones.

## **1.2 JUSTIFICACIÓN**

Es importante entender la naturaleza coloidal de los crudos pesados y sus fracciones, especialmente cuando ocurren problemas de formación de depósitos asociados a la presencia de asfaltenos, durante una o más etapas de producción, transporte y refinación (Ancheyta et al. 2010). La importancia de los asfaltenos radica en la gran cantidad de problemas que pueden ocasionar en las operaciones petroleras. En crudos pesados y extrapesados, esta fracción puede constituir un alto porcentaje del crudo (Sheu 2006). Aunque la estructura molecular y la composición de asfaltenos son trascendentales para las propiedades macroscópicas del crudo, sus agregados a una escala de tamaño coloidal, podrían ser la unidad primaria principal que dicta las propiedades de la mezcla.

Si bien la cinética de agregación de partículas coloidales ha sido objeto de amplios estudios experimentales durante la última década, el mecanismo de formación y la transición entre diferentes regímenes de agregación son temas que todavía no se entienden completamente, especialmente para sistemas coloidales complejos como son las soluciones de asfaltenos. En este sentido, se ha hecho evidente la necesidad de un nuevo enfoque científico que utilice tecnologías avanzadas para obtener información sobre las propiedades coloidales de asfaltenos y para entender los efectos de la temperatura, presión y composición sobre la macroestructura de sus agregados.

Por tal razón, la presente investigación tiene como propósito estudiar el cambio en la estructura con respecto al tamaño y la forma de los agregados de asfaltenos de

un crudo pesado colombiano en soluciones de tolueno a diferentes condiciones de temperatura y concentración, empleando técnicas que convencionalmente son aplicadas a numerosos sistemas coloidales con muy buenos resultados, como son la dispersión de radiación (SAXS, DLS) y la espectroscopia difusional (DOSY).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar los cambios estructurales de agregados de asfaltenos a diferentes condiciones de temperatura y concentración mediante técnicas de dispersión de radiación y espectroscopia difusional.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

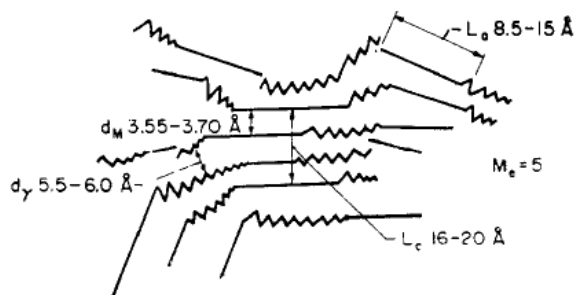
- Extraer los asfaltenos de una muestra de crudo colombiano pesado por procedimiento analítico ASTM D6560-12.
- Caracterizar los asfaltenos mediante las técnicas espectroscópicas de RMN, IR-TF, EM y DRX y calcular sus parámetros moleculares promedio.
- Analizar los cambios en el tamaño y la forma de los agregados de asfaltenos en soluciones de tolueno en el rango de temperatura entre 30–80 °C y concentraciones entre  $5 \times 10^{-3}$ –1.0 %p/v por las técnicas SAXS, DLS y DOSY.

### 3 MARCO DE REFERENCIA

#### 3.1 ANTECEDENTES

La agregación de asfaltenos ha sido un tema de interés desde su descubrimiento en el siglo XX, en parte debido a su importancia en el procesamiento del petróleo crudo y también debido al desarrollo paralelo en la ciencia de los coloides (Sheu 2006). En 1961, Yen (Yen et al. 1961) fue el primero en presentar una representación hipotética de los asfaltenos y en determinar los parámetros estructurales asociados a este modelo a partir de estudios por DRX. Estos parámetros son: la distancia interlaminar ( $d_m$ ), la distancia entre cadenas alifáticas ( $d_y$ ), la altura promedio del clúster ( $L_c$ ) y el diámetro promedio de la lámina aromática ( $L_a$ ). La importancia estructural de esos parámetros puede visualizarse más fácilmente en el modelo de asfaltenos, como se muestra en la Figura 1. La configuración zigzag representa las cadenas de carbono saturadas o anillos nafténicos, y las líneas rectas representan los núcleos de condensación aromática.

**Figura 1.** Modelo hipotético de Yen de un agregado de asfaltenos



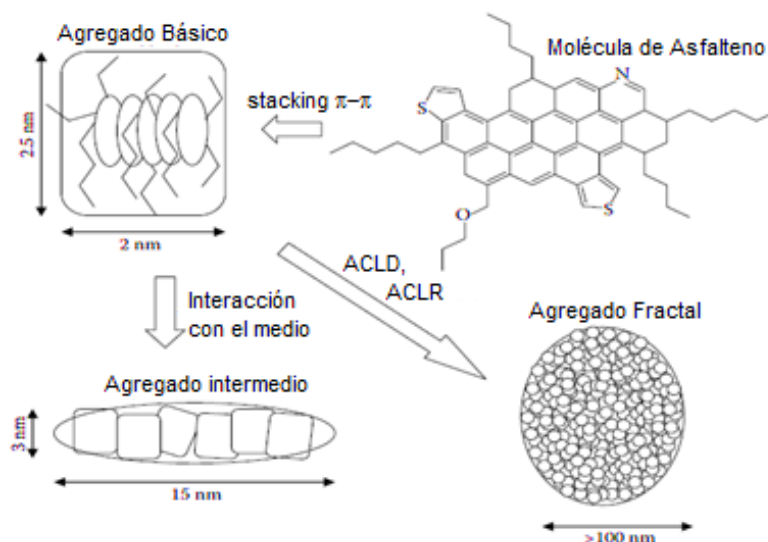
Fuente: Yen et al. 1961

Este modelo continúa siendo uno de las propuestas más útiles para determinar las características estructurales de los asfaltenos por difracción de rayos X.

Las técnicas usadas para detectar la agregación de asfaltenos pueden ser categorizadas en técnicas de superficie y técnicas de volumen. Las técnicas de volumen son más convenientes si se quiere caracterizar el fenómeno de agregación y las características de los agregados en términos de tamaño y polidispersidad. La dispersión de rayos X y de neutrones a bajo ángulo (SAXS y SANS) hacen parte de estas técnicas y se usan para identificar y medir el tamaño de partícula, forma y polidispersidad sobre una escala coloidal (Sheu 2006).

En el año 2004, uno de los resultados más relevantes del trabajo realizado por R. Tanaka y colaboradores (Tanaka et al. 2004) fue proponer hipotéticamente un modelo jerárquico de agregación basado en datos de DRX, SAXS y SANS, el cual abarca desde agregados básicos (~ 2 nm), a intermedios (5-50 nm) y fractales (> 100 nm) como se ilustra en la Figura 2. Este modelo fue posible debido a la complementación con otros datos previos derivados por SANS y SAXS.

**Figura 2.** Representación hipotética de la jerarquía estructural de agregados de asfaltenos



Fuente: Tanaka et al. 2004

Debido a la necesidad de entender el comportamiento coloidal de los asfaltenos, varios autores han estudiado los cambios en las estructuras de los agregados como una función de las variables termodinámicas del sistema. Por ejemplo, D. Espinat y colaboradores (D Espinat et al. 2004) estudiaron la dependencia del tamaño de los agregados de asfaltenos con la temperatura para un residuo de vacío Safaniya en soluciones de tolueno por técnicas de dispersión de luz, rayos X y neutrones. Los resultados confirmaron dos procesos de agregación diferentes: *i*) cuando aumenta la temperatura, los agregados de asfaltenos se disocian, siguiendo un equilibrio tipo micelar; *ii*) cuando disminuye la temperatura, una asociación tipo fractal es observada, dando como resultado la formación de aglomerados.

Más recientemente la literatura ha presentado la técnica DOSY como una herramienta útil para la caracterización de muestras complejas, ya que puede proporcionar información sobre el tamaño, el estado de agregación y la composición de la mezcla. En el año 2008, E. Durand y colaboradores (Durand et al. 2008) presentaron por primera vez un espectro DOSY  $^1\text{H}$  RMN de asfaltenos, del cual fue posible concluir que los asfaltenos tienen más estructuras alifáticas que aromáticas. El propósito de este estudio fue analizar las interacciones intermoleculares entre el soluto y el solvente y su dependencia con la concentración del soluto. Adicionalmente, analizaron el comportamiento de los coeficientes de difusión al aumentar la concentración de la muestra. Los resultados mostraron que a bajas concentraciones los coeficientes de difusión permanecen constantes porque únicamente las interacciones soluto-solvente limitan la auto-difusión traslacional, sin embargo, a altas concentraciones (> 10% p/p) se ven involucradas otro tipo de interacciones que conducen a un proceso de agregación lo que implica que los coeficientes de difusión disminuyan.

Otra de las técnicas empleadas para evaluar la variación en el tamaño de las macromoléculas de asfaltenos es la Espectroscopia de Correlación de Fotones (PCS). Esta técnica opera de la misma manera que DLS, sólo que la detección ocurre a un ángulo de 173° y el rayo incidente no pasa a través de toda la muestra. Uno de estos trabajos fue realizado por C. Mansur y colaboradores (Mansur et al. 2012), quienes evaluaron los cambios en el tamaño de las partículas de asfaltenos al suponer sistemas modelo. Los resultados mostraron que el tamaño del agregado tiende a disminuir con: (1) la disminución de la concentración de asfaltenos; (2) el aumento en la afinidad solvente-asfalteno (3) la adición de un aditivo dispersante; (4) el aumento en la temperatura del análisis y (5) la reducción en el tiempo de contacto de los asfaltenos con el solvente.

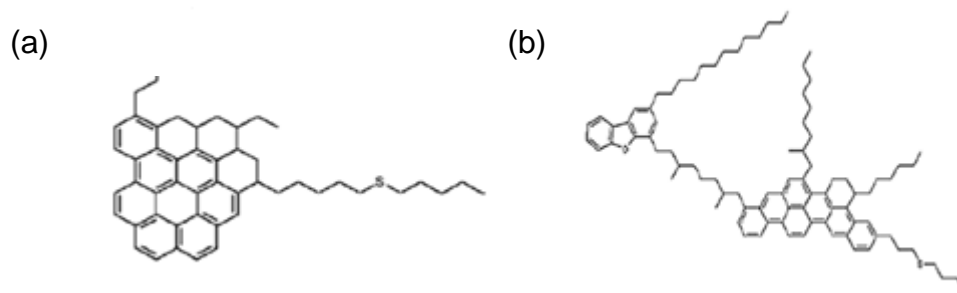
## **3.2 MARCO TEÓRICO**

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos y compuestos orgánicos heteroatómicos de polaridad y peso molecular variable. Un método común de caracterización de petróleos pesados basado en el fraccionamiento es el análisis SARA, por el cual se separa una muestra de petróleo pesado en cuatro fracciones químicamente distinguibles: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Yen & Chilingarian 2000). En este capítulo se describen las principales características y propiedades del componente más enigmático del petróleo crudo: los asfaltenos.

**3.2.1 Asfaltenos** Los asfaltenos son la fracción más pesada y más polar de un crudo. Están definidos como la fracción insoluble en hidrocarburos ligeros como *n*-pentano o *n*-heptano y solubles en tolueno (D Espinat et al. 2004). Los asfaltenos obtenidos de esta manera son sólidos frágiles, de color oscuro, con una densidad aproximadamente a 1.2 g/cm<sup>3</sup>; además no poseen un punto de fusión definido, pero se descomponen al calor, dejando un residuo carbonoso (Zhang et al. 2007).

Las estructuras químicas de los asfaltenos pueden ser de dos formas diferentes, los de tipo continental (Figura 3a) donde los núcleos de condensación están constituidos por más de siete anillos aromáticos, formando una macroestructura de naturaleza aromática policondensada, y los de tipo archipiélago (Figura 3b) en el que los asfaltenos son representados por pequeños núcleos aromáticos unidos a otros por medio de cadenas alquílicas (Ancheyta et al. 2010).

**Figura 3.** Estructura molecular promedio de asfaltenos



Fuente: Headen et al. 2009

Estas dos estructuras moleculares probablemente coexistan. Actualmente, existe una amplia discusión sobre su peso molecular, la forma en que pueden interactuar y la naturaleza de sus interacciones con otras fracciones del crudo y consigo mismas (Eyssautier et al. 2011).

**3.2.2 Agregación de Asfaltenos** Los asfaltenos han sido estudiados bajo un enfoque coloidal por numerosas técnicas (Ancheyta et al. 2010), las cuales describen el sistema a varias escalas de tamaño. La jerarquía estructural para los asfaltenos (Figura 4) que ha sido recibida con mayor aceptación es aquella donde los núcleos aromáticos de las moléculas se asocian en agregados tipo disco

llamados “nanoagregados”, los cuales posteriormente se asocian en clúster fractales (Hoepfner & Fogler 2013).

**Figura 4.** Jerarquía estructural para los asfaltenos



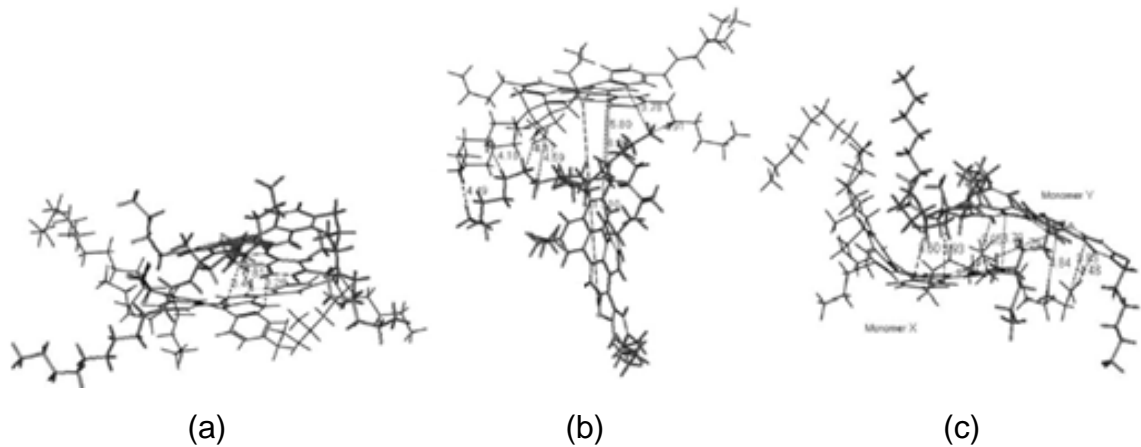
Fuente: Hoepfner & Fogler 2013

La interacción molecular en los agregados no debería ser definida únicamente mediante stacking a través de interacciones  $\pi-\pi$  (geometría cara-cara, Figura 5a) sino también en términos de dos orientaciones más: interacciones  $\pi-\sigma$  (geometría en forma de T, Figura 5b) e interacciones  $\sigma-\sigma$  (geometría de apilado-p desplazado, Figura 5c). Estas tres orientaciones pueden conducir a formas diferentes de agregados de asfaltenos (Pacheco-Sánchez et al. 2003). Por ejemplo, los asfaltenos tipo archipiélago forman agregados planares en solución, mientras que los asfaltenos tipo continental son capaces de apilarse formando agregados tipo columnas (Ancheyta et al. 2010).

El entendimiento clásico sobre la agregación de asfaltenos considera dos aspectos fundamentales. Primero, que la agregación de asfaltenos puede ocurrir principalmente como un proceso de Agregación del Clúster Limitada por Difusión (ACLD), es decir un proceso donde cada colisión entre dos sub-unidades conduce a un agregado, aunque existen evidencias que prueban la agregación como un

proceso de Agregación del Clúster Limitada por Reacción (ACLR), es decir, un proceso que requiere un gran número de colisiones para la formación de un agregado. Y segundo, la agregación de asfaltenos siempre se ha visto como un proceso que inevitablemente conducirá a la floculación y precipitación de asfaltenos (Mehranfar et al. 2014).

**Figura 5.** Representación esquemática de las tres orientaciones geométricas propuestas en las interacciones de asfaltenos



Fuente: Pacheco-Sánchez et al. 2003

**3.2.3 Variables que afectan la precipitación de asfaltenos** El contenido y la composición de asfaltenos en un crudo depende principalmente de la naturaleza del mismo, es decir, de la región geográfica y la profundidad de donde el crudo es extraído, lo cual influye su gravedad API y calidad. Sin embargo, la precipitación de asfaltenos está influenciada básicamente por alteraciones de las condiciones termodinámicas del sistema, es decir, cambios en el medio en el cual se encuentran contenidos (Ancheyta et al. 2010). Los principales factores que promueven la precipitación son:

**3.2.3.1 Tipo de solvente** Por definición los *n*-alcanos son los precipitantes de los asfaltenos y su carácter precipitante disminuye a medida que aumenta su masa molar en el siguiente orden: oleofinas terminales < *n*-parafinas < iso-parafinas. La precipitación de asfaltenos ha sido relacionada principalmente a su comportamiento en solución, lo cual depende del equilibrio líquido-líquido o sólido-líquido del sistema. K. Oh y colaboradores (Oh et al. 2004) proporcionaron evidencias de la asociación de moléculas de asfaltenos en solventes orgánicos y su posterior precipitación. Como resultado de esta investigación concluyeron que el proceso de precipitación sigue el siguiente mecanismo: (i) auto-asociación molecular en solución; (ii) nucleación de partículas de asfaltenos; (iii) crecimiento de las partículas de asfaltenos y (iv) agregación de las partículas de asfaltenos que resulta en un cambio de fase. Adicionalmente, como una consecuencia del solvente usado pueden ocurrir cambios en las propiedades de los asfaltenos incluyendo su estructura.

**3.2.3.2 Temperatura** Algunos resultados reportados en la literatura muestran tendencias opuestas en la cantidad de asfaltenos precipitados con el aumento en la temperatura, por ejemplo, algunos autores (Hu & Guo 2001; Fuhr et al. 1991) han encontrado que a altas temperaturas precipita menos cantidad de asfaltenos como una función de la relación solvente-crudo. Este hecho fue atribuido al cambio en la solubilidad, es decir que cuando aumenta la temperatura su solubilidad también aumenta y por lo tanto decae su precipitación. Por otra parte, algunos autores (Leontaritis & Mansoori 1988) han encontrado una tendencia opuesta en la cual el aumento de la temperatura causa una mayor cantidad de precipitado. Este comportamiento ha sido atribuido a una ruptura de las interacciones polares entre asfaltenos. Cuando la ruptura empieza, esos grupos polares en los asfaltenos son expuestos al solvente no polar, entonces la separación de fases ocurre y los asfaltenos precipitan.

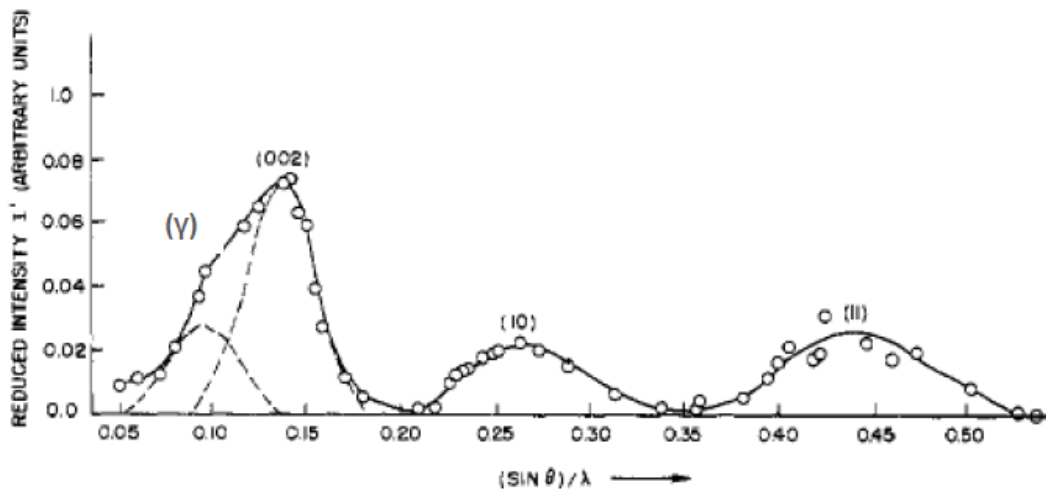
**3.2.3.3 Presión** Los estudios relacionados únicamente a la precipitación de asfaltenos como una función de la presión han sido en cierta medida escasos. Parte de estas investigaciones (Pineda et al. 2007) se han enfocado en el estudio combinado del efecto de la presión con otras variables como la temperatura, la relación solvente-crudo, el tiempo de contacto, la composición elemental de los asfaltenos, entre otras, para mostrar cómo cambia la cantidad de asfaltenos precipitados a diferentes condiciones. Uno de estos estudios fue realizado por A. Victorov y colaboradores (Victorov & Firoozabadi 1996) quienes propusieron un modelo para predecir la precipitación de asfaltenos, demostrando que estos precipitan cuando la presión disminuye, lo cual estaba de acuerdo con las observaciones experimentales. Otro de estos trabajos corresponde al realizado por E. Buenrostro-Gonzales y colaboradores (Buenrostro-Gonzalez et al. 2004) quienes demostraron que cuando el *onset* de presión es alcanzado, los agregados de asfaltenos empiezan a aumentar tanto en tamaño como en cantidad.

**3.2.4 Técnicas Analíticas** Debido a la naturaleza molecular tan compleja de los asfaltenos, es necesario usar diferentes técnicas de caracterización para hacer una aproximación de la estructura molecular. El listado de técnicas que han sido utilizadas para estudiar los asfaltenos y otras fracciones pesadas abarca la espectrometría de masas, la microscopía electrónica, la resonancia magnética nuclear, la dispersión de rayos X y neutrones de pequeño ángulo, la espectroscopia ultrasónica, la dispersión dinámica de luz, la osmometría de presión de vapor, entre otras . En esta sección se describen algunos análisis relevantes aplicados actualmente a la caracterización estructural de agregados de asfaltenos.

**3.2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)** El ordenamiento de estructuras en fase sólida, como por ejemplo el apilamiento de láminas aromáticas en los asfaltenos,

le otorga a estos materiales características tipo cristal que pueden ser caracterizadas usando difracción de rayos X (Figura 6). Normalmente, los difractogramas muestran dos bandas principales asignadas como la banda  $\gamma$  y la banda 002 que aparecen aproximadamente a  $20^\circ$  y  $25^\circ$  de  $2\theta$ , producidas por las reflexiones de estructuras parafínicas y aromáticas en el material; dos bandas adicionales se pueden observar a  $43^\circ$  y  $78^\circ$  de  $2\theta$  debido a las reflexiones en los planos 10 y 11 (Poveda et al. 2014).

**Figura 6.** Patrón de difracción característico de un asfalteno



Fuente: (Schwager et al. 1983)

Yen (Yen et al. 1961) propuso el método para calcular la aromaticidad y los parámetros de cristalinidad de los asfaltenos a partir del análisis de las bandas características del patrón de difracción. Los parámetros estructurales que pueden ser determinados por DRX están presentados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros estructurales calculables por DRX

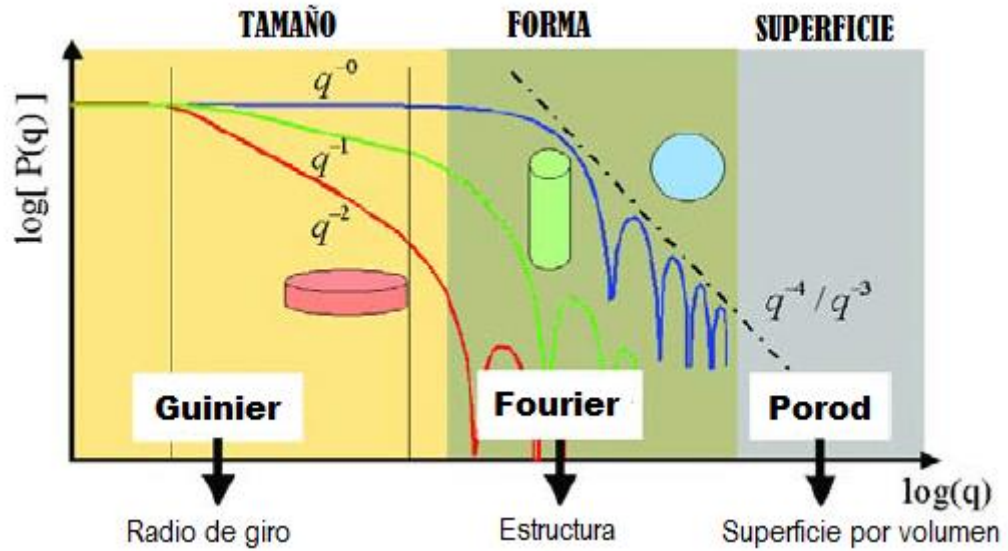
$f_a$	factor de aromaticidad	$A_{002}/(A_{002} + A_\gamma)$
$d_m$	distancia entre láminas aromáticas	$\lambda/2 \sin \theta$ [002]
$d_\gamma$	distancia entre cadenas parafínicas	$\lambda/2 \sin \theta$ [ $\gamma$ ]
$L_a$	diámetro promedio de láminas aromáticas	$0.92/B_{1/2}$ [110]
$L_c$	altura promedio del clúster	$0.45/B_{1/2}$ [002]
$M$	número de láminas aromáticas por clúster	$L_c/d_m + 1$
$C_A$	carbonos aromáticos por molécula	$L_a^2/2.62$
$C_{AU}$	número de carbonos aromáticos por unidad aromática	$(L_a + 1.23)/0.615$
$N$	número de centros aromáticos por molécula	$C_A/C_{AU}$

Fuente: Poveda et al. 2014

**3.2.4.2 Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS)** Esta técnica es frecuentemente empleada en la investigación estructural de asfaltenos, ya que da un punto de vista topológico de los sistemas de agregados. Los experimentos de dispersión de rayos X miden la intensidad dispersada  $I(q)$  versus el vector de dispersión  $q$ , definido como  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , donde  $2\theta$  es el ángulo de dispersión y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente (Mullins 2010).

Cada partícula produce un factor de forma que es característico de su estructura. La pendiente de la curva de dispersión a ángulos pequeños de  $q$  (región de Guinier) determina principalmente el tamaño de las partículas, mientras que la pendiente al final de la curva a altos valores de  $q$  (región de Porod) proporciona información acerca de la superficie de la partícula. Adicionalmente, la información acerca de la forma de las partículas puede ser investigada en la parte media de la curva de dispersión por medio de un análisis de regresión no lineal usando la expresión apropiada para el factor de forma (Tanaka et al. 2003) (Figura 7).

**Figura 7.** Regiones de información del factor de forma de una partícula.



Fuente: Schnablegger & Singh 2011

El radio de giro ( $R_g$ ) puede ser calculado a partir de las aproximaciones de Guinier y Zimm (ec. 1 y ec. 2 respectivamente) a valores bajos de  $q$ . Este parámetro determina el tamaño de las partículas que dispersan la radiación sin especificar su geometría. La aproximación de Guinier es válida para  $R_g q_{\max} < 1$ , sin embargo, la aproximación de Zimm es válida hasta  $R_g q_{\max} = 2$  (Eyssautier et al. 2011).

$$I(q) \approx I_0 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{I(q)} \approx \frac{1}{I(0)} \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2)$$

Además en esta región, la pendiente de una ley de potencia en una gráfica doblemente logarítmica puede dar una clasificación aproximada de la forma de la partícula. Si la pendiente  $\alpha$  es igual a 0 la partícula posiblemente tiene forma esférica,  $\alpha$  igual a -1 corresponde a una forma cilíndrica y  $\alpha$  igual a -2 para una forma tipo disco (Schnablegger & Singh 2011). La forma asintótica de la curva de intensidad puede ser representada por:

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (3)$$

Por otra parte, existen casos en los cuales la intensidad varía de manera inesperada o como una fracción de  $q$ . Estos exponentes pueden ser explicados en términos del concepto de un fractal, cuya característica fundamental es su dimensión fractal ( $d$ ) (Mullins, Oliver C., Eric Y. Sheu, Ahmed Hammami 2007). Una forma apropiada para entender la definición de dimensión fractal en química es considerarla como un cuantificador de la capacidad de un objeto para llenar un espacio disponible (Tanaka et al. 2004). Por lo tanto, entre más pequeño sea el valor de  $d$ , la estructura es más abierta.

El exponente de una Ley de Potencia (también conocido como el coeficiente de dispersión) a partir del cual se determina la dimensión fractal refleja la estructura de la partícula que dispersa la radiación (Tabla 2), y más importante aún, puede proporcionar información sobre los cambios en la estructura provenientes de variaciones en la temperatura y composición global (Amundaraín Hurtado et al. 2011).

**Tabla 2.** Coeficientes de Dispersión para fractales

Estructura Fractal	Coeficiente de Dispersión
Interfaz definida	4
Superficie fractal	$3 < p < 4$
Masa fractal	$2 < p < 3$
Polímero ideal ramificado aleatoriamente	2.29
Polímero en solvente $\theta$	2.0
Polímero ramificado extendido	2.0
Polímero lineal extendido	1.67
Polímero en buen disolvente	1.5
Clúster de percolación	2.5
Agregado limitado por difusión	2.5
Agregado multi-partícula limitado por difusión	1.8
Discos distribuidos aleatoriamente	2.0
Barras distribuidas aleatoriamente	1

Fuente: Amundaraín Hurtado et al. 2011

Si la intensidad dispersión  $I(q)$  decae con un exponente entre -1 y -3, la dimensión fractal corresponde a partículas con masa fractal y es representada por la expresión:

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

Mientras que la intensidad de dispersión  $I(q)$  para partículas con una superficie fractal está representada por:

$$I(q) \propto q^{-(6-d_s)} \quad (5)$$

Por lo tanto, una gráfica log-log de  $I(q)$  contra  $q$  dará una línea recta, con la pendiente igual a  $(6-d_s)$ . En este caso el exponente de  $q$  debe estar entre -3 y -4 (Mullins, Oliver C., Eric Y. Sheu, Ahmed Hammami 2007).

**3.2.4.3 Espectroscopia de Ordenamiento Difusional (DOSY)** La mayoría de las técnicas tratan de identificar los nanoagregados usando sus propiedades hidrodinámicas a través de medidas de los coeficientes de difusión ( $D$ ) de las partículas, entre estas técnicas se encuentra la Espectroscopia de Ordenamiento Difusional 2D-RMN (DOSY) (Durand et al. 2008). Esta técnica, ha sido usada para mezclas complejas y heterogéneas, y más recientemente para fracciones del petróleo.

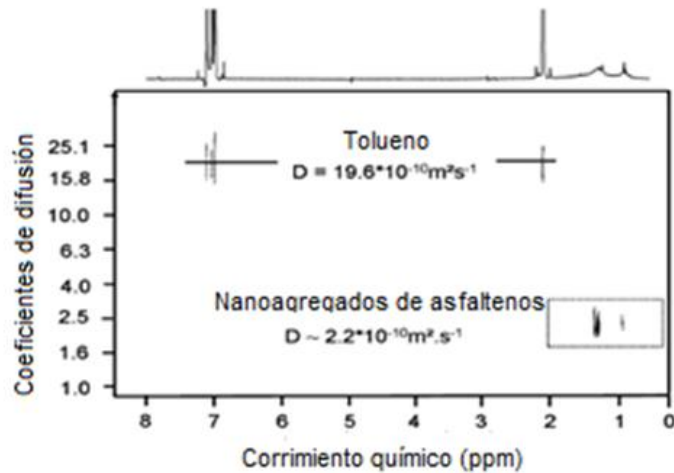
Los experimentos DOSY permiten la separación analítica e identificación de los constituyentes de una mezcla. Los coeficientes de difusión son sensibles al tamaño (peso molecular), forma y estados de agregación. El espectro bidimensional obtenido muestra en uno de los ejes un espectro convencional de RMN  $^1\text{H}$  (corrimiento químico) y en el otro eje son presentados los coeficientes de difusión (Figura 8).

La ecuación de Stokes-Einstein (ec. 6) es frecuentemente usada para extraer el radio hidrodinámico  $R_H$  del soluto a partir de su coeficiente de difusión  $D$ .

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

donde  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\eta$  es la viscosidad del solvente (Durand et al. 2009).

**Figura 8.** Espectro DOSY  $^1\text{H}$  de asfaltenos Buzurgan analizados a 0.1% en tolueno- $d_8$  a 20 °C



Fuente: Durand et al. 2009

**3.2.4.4 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)** La dispersión de luz es una técnica rápida, fácil y económica que se emplea en la caracterización de partículas coloidales y en particular de agregados fractales. La longitud de onda de la luz es más grande que en rayos X y neutrones, haciéndola más adecuada para explorar estructuras con un tamaño del orden de micrómetros (Bushell et al. 2002).

DLS, también conocida como Espectroscopía de Correlación de Fotones (PCS), es la técnica más prometedora para monitorizar en tiempo real la cinética de agregación de asfaltenos y medir un cambio de tamaño de los agregados. Sin embargo, la aplicación de la dispersión de luz a los crudos y soluciones de asfaltenos es también un reto significativo, ya que las soluciones de asfaltenos

absorben eficientemente la radiación en la región visible y ultravioleta del espectro, haciendo difícil la observación de la radiación transmitida o dispersada.

En esta técnica dos parámetros son fundamentales: el índice de refracción del medio y la viscosidad del solvente. La viscosidad del solvente ( $\eta$ ) se requiere para calcular el tamaño de partícula ( $R_H$ ) a partir del coeficiente de difusión ( $D$ ) como es establecido en la ecuación de Stoke-Einstein (ec. 6). En algunos textos, los resultados son obtenidos como gráficas de intensidad, volumen o número (expresado en %) versus el tamaño de partícula (nm) (Mansur et al. 2012).

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Los asfaltenos fueron extraídos de un crudo pesado colombiano por precipitación con *n*-heptano (de acuerdo al método estándar ASTM D6560-12). Inicialmente, se mezcló una porción de la muestra con *n*-heptano (relación 1:30) y se calentó a reflujo, luego se filtró la mezcla quedando sobre el filtro los precipitados de asfaltenos, ceras y material inorgánico. Las ceras fueron removidas lavando el filtro con *n*-heptano caliente en un extractor. Los asfaltenos fueron separados del material inorgánico por disolución en tolueno caliente. Finalmente, el solvente fue rotovaporado y los asfaltenos secados a vacío a temperatura ambiente por 24 horas.

### 4.2 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS

Inicialmente se realizó un análisis elemental a los asfaltenos por espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX). La caracterización molecular y estructural de la muestra fue llevada a cabo por las siguientes técnicas espectroscópicas:

**4.2.1 Espectroscopia Infrarroja (IR-TF)** El espectro de infrarrojo de la muestra de asfaltenos fue tomado en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 en el rango espectral desde 500 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$  usando la técnica *Attenuated Total Reflectance* (ATR). Las áreas e intensidades de las señales de interés en el espectro IR-TF para el cálculo de los parámetros moleculares promedio fueron determinadas usando el software OriginPro 8.5.

**4.2.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)** Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron medidos en un espectrómetro Bruker Advance III a 9.4 T y frecuencias de resonancia de 400 y 100 MHz respectivamente. Las muestras de asfaltenos para  $^1\text{H}$  RMN fueron disueltas en  $\text{CDCl}_3$  (99.8% D) a una concentración del 4% p/p. Para la adquisición de los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN la muestra se preparó a una concentración del 10% p/p en  $\text{CDCl}_3$  (99.8% D). En ambos casos, los espectros fueron medidos usando una sonda de 5 mm con una velocidad de giro de 10 Hz y a una temperatura de 298.15 K. Los datos adquiridos fueron procesados usando el software MestreNova.

**4.2.3 Espectrometría de Masas (EM)** El espectro MALDI-TOF (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight*) de los asfaltenos fue adquirido usando un espectrómetro de masas Bruker MALDI-TOF-TOF Ultraflex en modo reflectron y detección de iones positivos. Como fuente de radiación se usó en tercer armónico de un láser Nd:YAG (355 nm), operando a una intensidad del 50% de su potencia máxima de emisión. El espectro de masas final se obtuvo por la adición de 3000 scans. La muestra de asfaltenos se preparó al 0.002% p/v en tolueno colocando 4  $\mu\text{L}$  de solución en el portamuestras para su medición.

**4.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)** Los difractogramas de rayos X fueron medidos usando un difractómetro de polvo marca Bruker D8 Advance con Geometría DaVinci. La muestra de asfaltenos fue pulverizada en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38  $\mu\text{m}$  (400 mesh), luego se colocó en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. El experimento se realizó con radiación Cu Ka ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) operado a 40 kV y 30 mA, filtro de níquel y detector lineal LynxEye en un rango de medición de 3.5 - 70  $^{\circ}2\text{Theta}$ . Se desarrolló un procedimiento de ajuste de las bandas del perfil

de difracción para determinar la posición, el ancho y el área de los picos usando el software OriginPro 8.5.

### **4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE AGREGADOS DE ASFALTENOS**

Las soluciones de asfaltenos fueron preparadas usando tolueno como solvente. Después de preparadas las soluciones se dejaron en reposo durante 24 horas. Los análisis fueron realizados en el rango de temperaturas entre 30 - 80 °C y a concentraciones entre 0.005 - 1.0 %p/v como se detalla a continuación en cada experimento de las técnicas utilizadas.

**4.3.1 SAXS** Los experimentos para observar los efectos de la temperatura fueron desarrollados en la línea SAXS2 del Laboratorio de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil) a distancias muestra-detector de 0.58 y 1.98 m, longitud de onda de  $\lambda = 1.488 \text{ \AA}$  y un rango total del vector de dispersión ( $q$ ) de  $8.0 \times 10^{-2} - 5.6 \text{ nm}^{-1}$ . Los perfiles de dispersión fueron registrados cada 10 °C en el rango de temperatura entre 40 y 70 °C.

Los ensayos para analizar el efecto de la concentración fueron desarrollados en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Autónoma Metropolitana sede Iztapalapa de Ciudad de México (Iztapalapa, Distrito Federal, México), usando un espectrómetro de Rayos X marca Xeuss con una fuente de rayos con cátodo de cobre,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  y a una distancia muestra-detector de 1.14 m. El rango de  $q$  analizado de acuerdo a las características instrumentales fue de  $7.7 \times 10^{-2} - 2.5 \text{ nm}^{-1}$ . Las soluciones de asfaltenos fueron depositadas en capilares de vidrio de 2 mm de diámetro. Las concentraciones analizadas fueron 0.01%, 0.10% y 1.00% p/v.

Las imágenes de dispersión en 2D de todos los experimentos fueron integrados angularmente para obtener una curva unidimensional empleando el software Fit2D (Hammersley 1997), luego los datos adquiridos de intensidad fueron normalizados a una escala absoluta [ $\text{cm}^{-1}$ ] con el programa OriginPro 8.5 y finalmente la optimización de ajuste de los modelos estructurales se realizó usando el programa SASfit (J. Kohlbrecher 2013).

**4.3.2 DLS** El tamaño de las partículas de asfaltenos en tolueno fue analizado en un equipo Zetasizer Nano ZS90 a un ángulo de dispersión de  $90^\circ$  y un tiempo de estabilización de la muestra entre medidas de 180 s. Para analizar el efecto de la temperatura sobre el tamaño de las partículas se realizaron mediciones cada  $10^\circ\text{C}$  a una solución de asfaltenos (0.01% p/v) en el rango de 30 a  $80^\circ\text{C}$ , y para observar el efecto de la concentración de asfaltenos en el tamaño de los agregados se realizaron experimentos a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) para un rango de concentraciones entre 0.005% y 0.05% p/v. Todas las muestras se agitaron por 15 min en un equipo ultrasonido antes de cada medida. Los datos adquiridos se procesaron con el programa OriginPro 8.

**4.3.3 DOSY** El comportamiento dinámico de los asfaltenos fue investigado por RMN DOSY  $^1\text{H}$ . Los asfaltenos fueron diluidos en tolueno deuterado (99.5% D) a las siguientes concentraciones: 0.1%, 0.5% y 1.0% p/v. Las mediciones se hicieron a diferentes temperaturas ( $25 - 75^\circ\text{C}$ ) para estudiar su efecto en los procesos de agregación. Los experimentos se tomaron en un espectrómetro Bruker Advance III a 9.4 T y operado a una frecuencia de  $^1\text{H}$  de 400 MHz. Se utilizó una sonda de 5 mm. Los datos fueron procesados con el software MestreNova. Las constantes de difusión fueron determinadas y el radio hidrodinámico fue calculado por la ecuación de Stokes-Einstein.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS

Los asfaltenos estudiados fueron extraídos de una muestra de crudo pesado colombiano de la formación San Fernando en los Llanos Orientales; este crudo tiene una gravedad API de 8.7. Siguiendo la norma ASTM D6560-12, se recuperó un 15% de asfaltenos. El contenido de azufre y otros elementos pesados fue determinado empleando la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Los resultados son presentados en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Composición elemental de los asfaltenos por FRX

<b>Composición elemental (%p/p)</b>	
S	3,88
V	0,20
Ni	0,05
Cl	0,07
<b>otros elementos (ppm)</b>	
Si	47
Ca	33
Fe	22
Mo	20
K	14
Cu	5
Zn	4

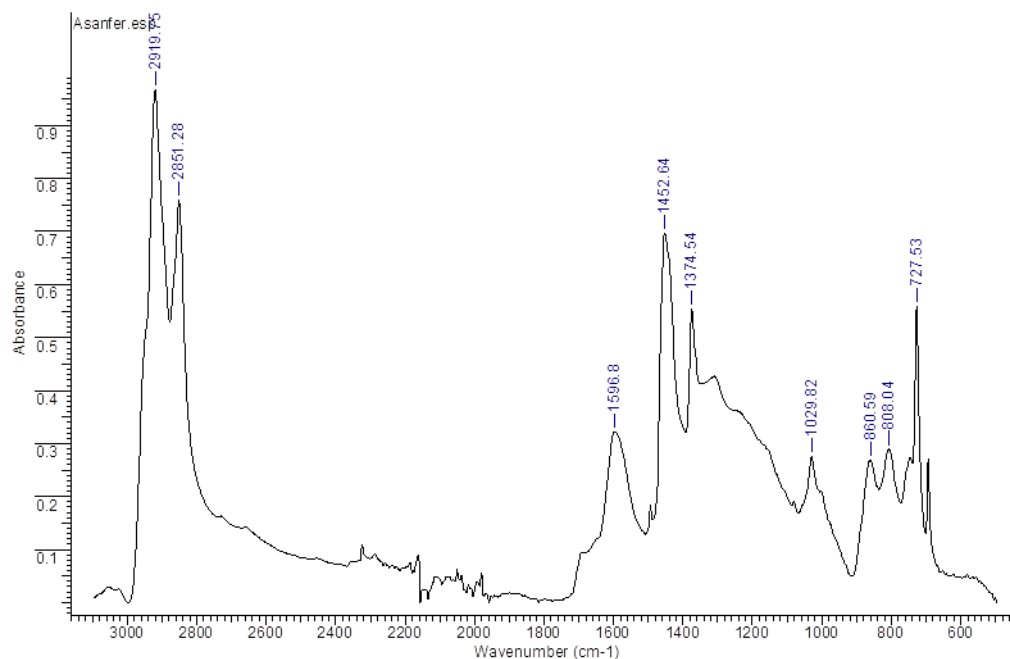
Se hace necesario la determinación de elementos livianos como C, H, N y O, para tener una caracterización completa del contenido elemental de la muestra, sin embargo es importante destacar el alto contenido de vanadio (0.2%). El vanadio es un metal paramagnético que afecta de forma significativa los tiempos de relajación de los núcleos que normalmente son analizados mediante resonancia magnética nuclear.

Por otra parte, el contenido de azufre en la muestra es significativo implicando una presencia representativa de compuestos azufrados. Entre todos los heteroátomos, el azufre es el más importante en los asfaltenos derivados del petróleo, debido a su abundancia y su densidad electrónica. Su presencia puede favorecer la presencia de sitios con alta densidad de carga y en consecuencia la presencia de dipolos permanentes en las moléculas de asfaltenos. La forma en que puede estar distribuido es motivo de un extenso trabajo analítico, sin conseguir aún resultados certeros.

**5.1.1 IR-TF** Esta técnica fue usada para la determinación de los principales grupos químicos de los asfaltenos. En el espectro IR-TF (Figura 9) se observan las bandas de absorción más representativas de la muestra. Las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de los enlaces C-H alifáticos  $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$  se encontraron a 2919 y 2851  $\text{cm}^{-1}$ , luego a 1595  $\text{cm}^{-1}$  se asignó una banda correspondiente al estiramiento del enlace C=C de un anillo aromático; las bandas de deformación de los grupos metilo  $\delta\text{CH}_3$  y metileno  $\gamma\text{CH}_3\text{-CH}_2$  se observaron a 1375  $\text{cm}^{-1}$  y 1452  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, y la señal a 1029  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada a los grupos sulfóxidos presentes en la molécula. Finalmente se identificaron las bandas correspondientes a la flexión de carbonos aromáticos di-sustituidos  $\gamma\text{CH}_{\text{AR}2}$  a 860 y 808  $\text{cm}^{-1}$ , y una banda a 727  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de balanceo de grupos  $(\text{CH}_2)_n$  con  $n > 2$ .

Adicionalmente se calcularon las áreas y las intensidades de las señales de los grupos químicos de interés (Tabla 4) haciendo deconvolución de diferentes regiones del espectro IR-TF. Desde este punto de vista, los datos calculados fueron usados para obtener información sobre la relación de grupos funcionales en la muestra.

**Figura 9.** Espectro IR-TF de asfaltenos



**Tabla 4.** Intensidades y áreas integradas de las señales de interés del espectro IR-TF

Grupo químico	cm <sup>-1</sup>	Área	Intensidad
CH <sub>3</sub> flex. sim.	1373.6	0.4680	0.0289
CH <sub>2</sub> flex. + CH <sub>3</sub> flex. sim.	1458.6	0.7897	0.0409
CH <sub>2</sub> est. sim.	2850.3	1.1062	0.0447
CH <sub>2</sub> est. sim.	2920.8	4.5558	0.1035
CH <sub>3</sub> est. sim.	2956.8	0.8595	0.0383

La relación  $m\text{CH}_3/(n\text{CH}_2 + m\text{CH}_3)$  fue usada para calcular la correlación de grupos metilo/metileno a partir de las áreas de las señales a 1373.6 y 1458.6 cm<sup>-1</sup> ( $I^{1373.6}/I^{1458.6}$ ). El análisis de las señales en la región comprendida entre 2700-3100 cm<sup>-1</sup> permitió cuantificar la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  (Calemma et al. 1995) para los modos vibracionales de los grupos CH<sub>3</sub>(asim), CH<sub>2</sub>(asim), CH, CH<sub>3</sub>(sim) y CH<sub>2</sub>(sim) a partir de las áreas calculadas para las señales a 2850.3, 2920.8 y 2956.8 cm<sup>-1</sup> con base a la expresión  $(A_{2850.3} + A_{2920.8} / A_{2956.8})$ ; esta relación es una medida de la

longitud por número de las cadenas alquílicas, por lo cual, entre mayor sea la relación, más larga será la cadena. La relación de  $H_{Me}$  (número de átomos de hidrógeno en grupos metilo) a  $H_{sat}$  (número de átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono saturado) se determinó usando la ecuación  $H_{Me}/H_{sat} = K'(A_{1373.6}/A_{2920.8})$ , donde  $K'$  es una constante igual a 2.4 (Yen et al. 1984). Los parámetros calculados son presentados en la Tabla 5.

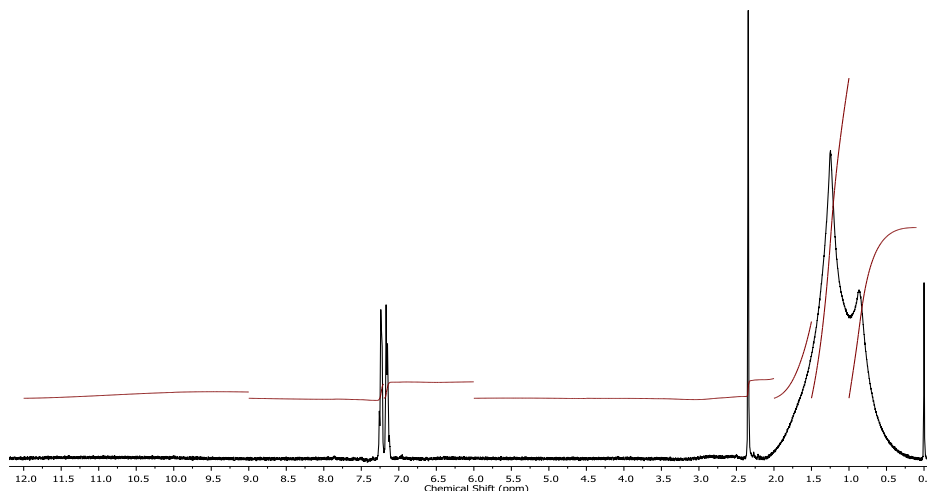
**Tabla 5.** Parámetros moleculares calculados a partir de los datos de IR.

<b>Parámetro</b>	
$mCH_3/(nCH_2 + mCH_3)$	0.71
$nCH_2/mCH_3$	6.59
$H_{met}/H_{sat}$	0.25

El análisis de los datos reportados en la Tabla 5 permitió determinar que la longitud de las cadenas alquílicas está comprendida en promedio por 7 grupos (-CH<sub>2</sub>) por cada grupo (-CH<sub>3</sub>) terminal.

**5.1.2 RMN** La integración normalizada de los espectros de RMN de la muestra estudiada permitieron obtener información acerca de cómo están dispuestos carbonos e hidrógenos en las moléculas de asfaltenos. Para el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 10), los rangos de integración fueron básicamente desde 12.0 a 6.0 ppm para hidrógenos aromáticos y desde 4.5 a 0.0 ppm para hidrógenos alifáticos como es presentado en más detalle en la Tabla 6. Esta tabla muestra que los asfaltenos contienen en total sólo un 12,0% de hidrógenos aromáticos, lo que indica que estos posiblemente están constituidos en su mayoría por moléculas aromáticas altamente condensadas.

**Figura 10.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los asfaltenos



**Tabla 6.** Áreas integradas normalizadas del espectro RMN  $^1\text{H}$

Rango espectral (ppm)	Grupo químico	%
0.1 – 1.0	Hidrógenos parafínicos tipo $\text{CH}_3$ , $\gamma$ y más a los sistemas aromáticos	20.0
1.0 – 1.5	Hidrógenos parafínicos, $\beta$ a sistemas aromáticos, terminación alquilo	29.0
1.5 – 2.0	Hidrógenos nafténicos, tipo $\text{CH}_2$ , $\beta$ a sistemas aromáticos	13.0
2.0 – 4.5	Hidrógenos parafínicos y nafténicos tipo $\text{CH}$ , $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$ , unidos a sistemas aromáticos en posición $\alpha$ , otros grupos que pueden aparecer en esta región son $-\text{OH}$ , $-\text{SH}$	23.0
4.5 – 6.0	Hidrógenos olefínicos	3.0
6.0 – 7.2	Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos	5.0
7.2 – 9.0	Hidrógenos aromáticos unido a carbonos aromáticos en anillos di o poliaromáticos	6.0
9.0 – 12.0	Hidrógenos aldehídicos y carboxílicos	1.0

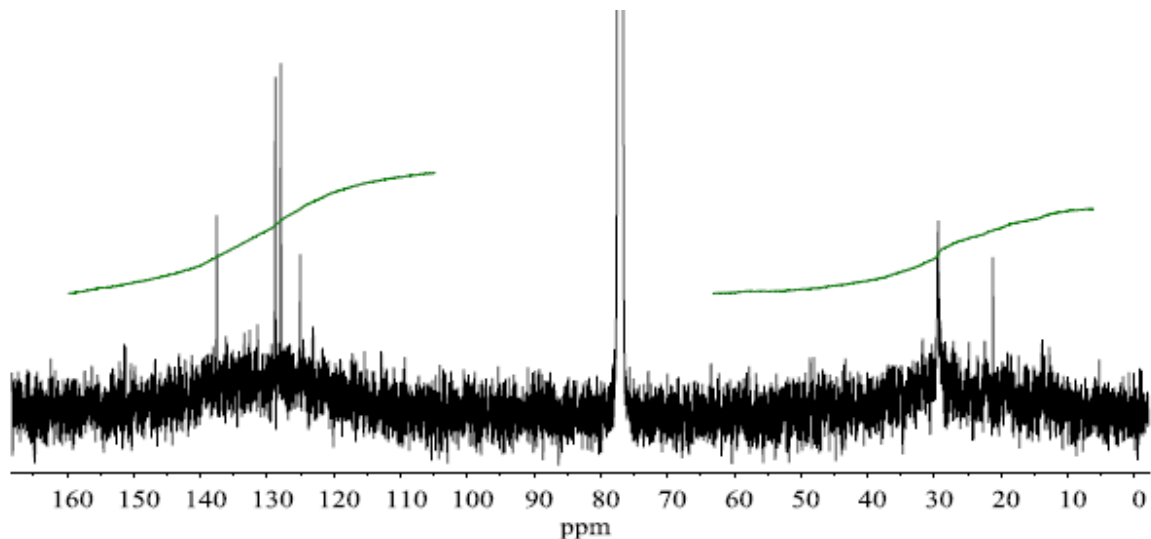
Por otra parte, el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 11) se usó para cuantificar los diferentes tipos de carbonos presentes en la muestra. La integración normalizada de las áreas de los corrimientos químicos de 160 a 100 ppm y de 70 a 0 ppm permitió determinar de la cantidad total de especies de carbono aromático ( $\text{C}_{\text{aro}}$ ) y

alifático ( $C_{ali}$ ) respectivamente. A partir de esta información, la aromaticidad de la muestra fue calculada por medio de la relación:

$$f_a = \frac{C_{aro}}{C_T} \quad (7)$$

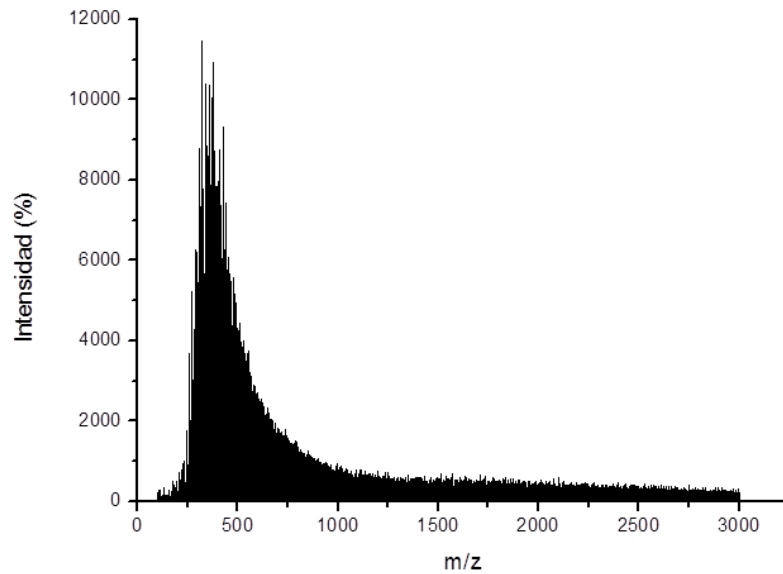
donde  $f_a$  es el factor de aromaticidad y  $C_T$  es el número total de átomos de carbono en los asfaltenos. El valor encontrado fue de 0.58. Este parámetro será discutido más adelante en los resultados por difracción de rayos X.

**Figura 11.** Espectro de RMN  $^{13}C$  de los asfaltenos



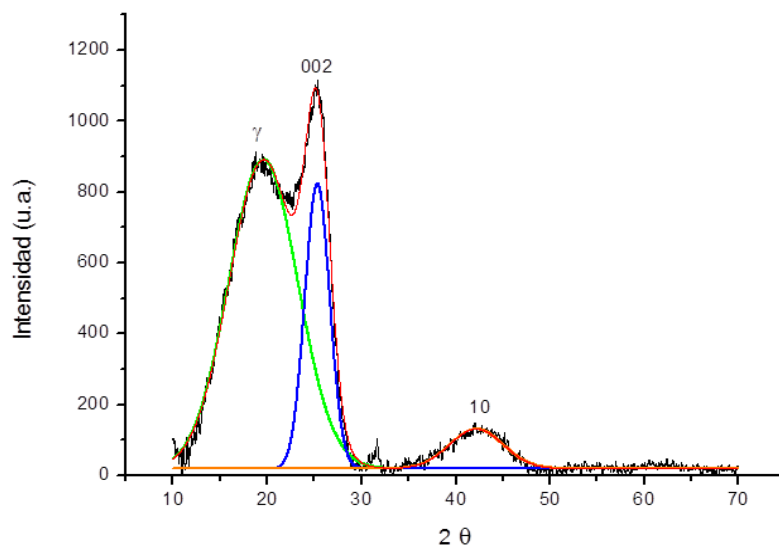
**5.1.3 EM** La Figura 12 muestra el espectro MALDI de los asfaltenos analizados. Los datos del espectro fueron procesados para la determinación del peso molecular promedio ( $\overline{PM}$ ) como lo reporta K. Qian y colaboradores (Qian et al. 2007), obteniendo un valor aproximado de 797 g/mol.

**Figura 12.** Espectro MALDI-TOF de los asfaltenos



**5.1.4 DRX** Las posiciones, el ancho (FWHM) y las áreas de los picos fueron calculados usando un procedimiento de ajuste Gaussiano de las tres bandas principales  $\gamma$ , 002 y 10 del patrón de difracción (Figura 13) de los asfaltenos.

**Figura 13.** Patrón de DRX de asfaltenos



Como se observa en el difractograma, la muestra presenta dos bandas anchas superpuestas alrededor de 20° y 25° de 2Theta y otra contribución de menor intensidad a aproximadamente 42° de 2Theta. El ancho de las bandas característico de los asfaltenos, indica que el ordenamiento molecular es muy disperso en estos sistemas, aun así, las distancias interplanares ( $d$ ) pueden ser calculadas por la ecuación de Bragg ( $\lambda = 2d \text{ sen } 2\theta$ ). Los resultados de los parámetros calculados están reportados en la Tabla 7. Todos los parámetros de los agregados de asfaltenos son consistentes con los propuestos originalmente por Yen en las referencias anteriormente citadas (Yen et al. 1961).

**Tabla 7.** Aromaticidad y parámetros estructurales calculados por DRX

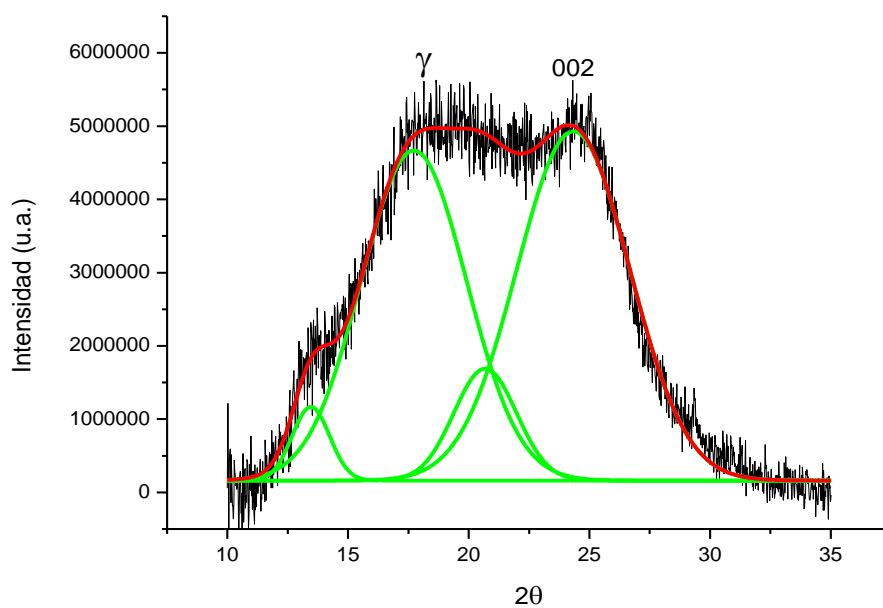
$f_a$	$d_m$ [Å]	$d_\gamma$ [Å]	$L_a$ [Å]	$L_c$ [Å]	$M$
0.25	3.52	5.66	12.09	12.85	4.65

Como se observó en el difractograma reportado en esta investigación, el ajuste de distribuciones teóricas es requerido para obtener información cuantitativa de la muestra. La variación de la función de ajuste a los datos experimentales compromete un cambio de posición del pico, así como del ancho, dando lugar a un grado de incertidumbre que puede afectar los resultados. En este caso particular, se realizaron refinamientos manuales con diferentes funciones teóricas para mejorar los coeficientes de regresión, encontrando que el mejor ajuste se obtuvo al usar una distribución Gaussiana.

Al comparar el valor obtenido de los datos por DRX para la aromaticidad (0.25), observamos que este es menor al calculado por espectroscopia RMN (0.58). Debido a esto se hizo necesario un refinamiento en el ajuste de la línea base y las bandas principales ( $\gamma$  y 002) del espectro; para esto se realizó nuevamente la

medición de la muestra sólo que empleando un portamuestras de platino en el experimento. La Figura 14 muestra el ajuste resultante de una función Gaussiana a los datos experimentales para la región de interés, observando que la banda  $\gamma$  y está compuesta por otras dos contribuciones no observadas en el ajuste inicial. Estos resultados permitieron calcular un nuevo valor para la aromaticidad igual a 0.54, el cual se acerca más al reportado por RMN.

**Figura 14.** Ajuste de una función Gaussiana a las bandas  $\gamma$  y 002.



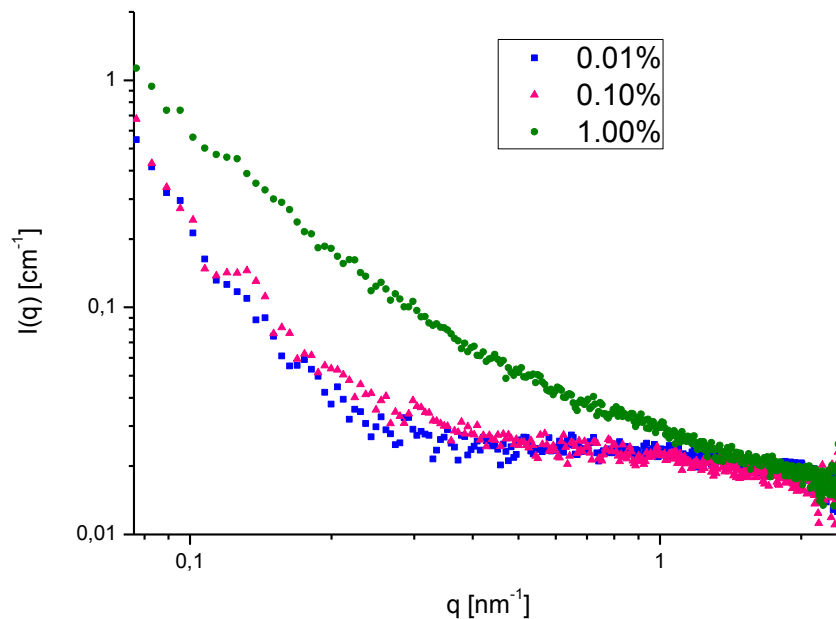
## 5.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE AGREGADOS DE ASFALTENOS

Las técnicas de SAXS, DOSY y DLS fueron empleados para investigar los cambios estructurales de los agregados de asfaltenos en solución al variar su concentración en soluciones de tolueno y la temperatura del experimento. A continuación se detallan los resultados obtenidos por cada técnica.

## 5.2.1 SAXS

**5.2.1.1 Efecto de la concentración** La Figura 15 muestra los perfiles de dispersión medidos para las soluciones de asfaltenos en tolueno a diferentes concentraciones (0.01%, 0.10% y 1.00% p/v). La concentración varió desde un régimen muy diluido (0.01% p/v), en donde se pueden observar procesos de desagregación, a un régimen concentrado (1.00% p/v), donde las interacciones entre agregados deberían ejercer una fuerte influencia sobre la estructura. Los datos fueron analizados por tres métodos diferentes: (1) ajuste de un modelo de masa fractal usando la función de Beaucage, (2) análisis de modelo independiente por Zimm en la región de Guinier, y (3) ajuste de los datos a modelos de factor de forma exactos en la región de alto  $q$ .

**Figura 15.** Perfil de dispersión de asfaltenos a diferente concentración. Temperatura: 25 °C



A las concentraciones más diluidas (0.01% y 0.10% p/v) se observó que los perfiles de dispersión se superponen en todo el rango de  $q$  estudiado. Una posible explicación para la superposición a valores bajos de  $q$  es que las interacciones entre los agregados son pequeñas o que las fuerzas repulsivas y de atracción están balanceadas, mientras que a valores grandes de  $q$ , representa que no hay ningún cambio estructural significativo en las sub-partículas (nanoagregados) con la dilución.

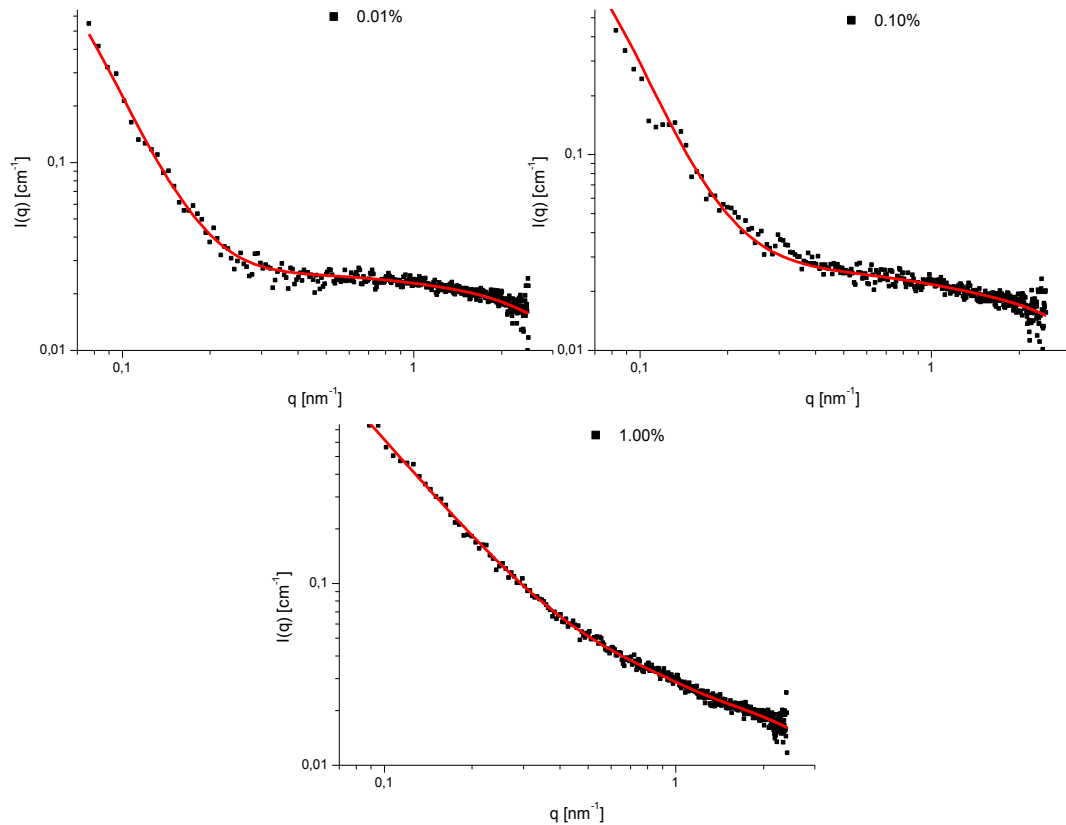
(1) *Ajuste de un modelo de masa fractal*: las curvas de dispersión fueron ajustadas por medio de funciones de Beaucage (ec. 8) para todo el rango de  $q$  estudiado. Estas funciones son un modelo unificado para representar los datos de dispersión a bajo ángulo con múltiples niveles estructurales; cada nivel estructural es descrito por un régimen de Guinier y una Ley de Potencia asociada para representar masas fractales. Este es un caso típico en el que dos radios de giro son observados: un radio de giro  $R_g$  para la partícula agregada compuesta de sub-partículas (clúster fractal), y un radio de giro  $R_s$  de estas sub-partículas (nanoagregados).

$$I_{Beaucage}(Q) \cong G \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) + B \exp\left(-\frac{Q^2 R_{sub}^2}{3}\right) \left(\frac{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{Q k R_g}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}{Q}\right)^P + G_s \exp\left(-\frac{Q^2 R_s^2}{3}\right) + B_s \left(\frac{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{Q k_s R_s}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}{Q}\right)^{P_s} \quad (8)$$

El primer término de la ecuación describe la estructura de la partícula a mayor escala de longitud, mientras que el segundo término describe el régimen de masa fractal y los dos términos finales son para describir la unidad sub-estructural. La Figura 16 muestra el ajuste de la ecuación 8 a los datos experimentales obtenidos

para las concentraciones estudiadas (0.01%, 0.10% y 1.00% p/v). Los parámetros determinados por el modelo de Beaucage son presentados en la Tabla 8.

**Figura 16.** Ajuste de la función de Beaucage (rojo) a los datos experimentales (negro).

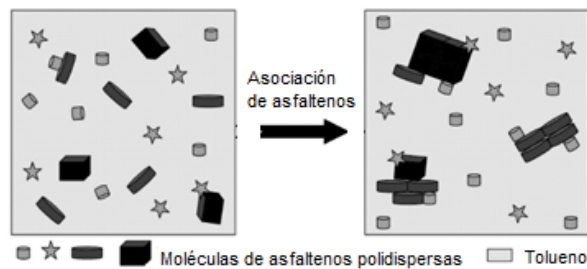


**Tabla 8.** Parámetros ajustados por la función de Beaucage. Temperatura: 25°C

$c$ (%) p/v	Radio de giro, $R_g$ (nm)	Coficiente de dispersión, $P$	Radio de giro, $R_s$ (nm)	Coficiente de dispersión, $P_s$
0.01	44.34	3.11	1.85	0.94
0.10	44.12	3.11	1.76	0.98
1.00	51.95	1.97	4.51	0.69

Para los dos niveles estructurales analizados (clúster fractales y nanoagregados), los resultados muestran claramente que el aumento de la concentración desde 0.01% hasta 1.00% p/v incrementa el radio de giro de las partículas. Los valores calculados concuerdan bien con las dimensiones propuestas por Tanaka (Tanaka et al. 2004) para los agregados de asfaltenos. Con estos resultados se observa que el aumento de la concentración favorece el proceso de interacción entre unidades de agregados, obteniéndose partículas de mayor tamaño como se representa en la Figura 17.

**Figura 17.** Representación esquemática de la agregación de asfaltenos cuando su concentración aumenta.



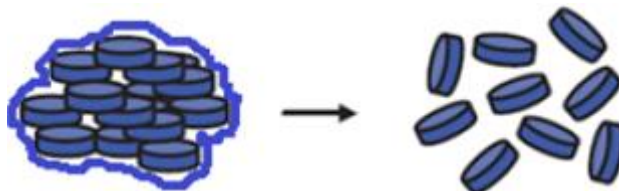
Fuente: Durand et al. 2009

Por otra parte, para un mismo nivel estructural y de manera cualitativa, los agregados más pequeños tienen coeficientes de dispersión más grandes debido a que se encuentran más densamente “empaquetados” y los agregados más grandes tienen coeficientes de dispersión más pequeños debido a que son menos estructurados (Amundaraín Hurtado et al. 2011); esta afirmación concuerda muy bien con los resultados obtenidos en la Tabla 8.

En el caso de los clúster fractales, los valores calculados de  $P$  para las soluciones 0.01% y 0.10% p/v corresponden a fractales de superficie cuya dimensión ( $d_s$ ) es

2.89. Este valor representa partículas con superficies rugosas. Por otra parte, a un régimen concentrado (1.00% p/v)  $P$  disminuye notoriamente indicando que un cambio estructural ha ocurrido (Figura 18). Un exponente igual a 2 constituye una estructura fractal de discos distribuidos aleatoriamente. Esta suposición concuerda bien con el aumento en el radio de giro, ya que entre más pequeño sea el exponente de la Ley de Potencia, más abierta es la estructura.

**Figura 18.** Representación del cambio estructural de los clúster fractales con el aumento de la concentración



En el caso de los nanoagregados, los cuales poseen coeficientes de dispersión menores a 1, son considerados materiales no estructurados para modelos de masa fractal, por lo tanto los datos de dispersión son inconclusos.

Desde una perspectiva estructural del agregado, dos tendencias son aparentes: *i)* los coeficientes de dispersión disminuyen con el aumento en la concentración y *ii)* los agregados más grandes (clúster fractales) tienen coeficientes de dispersión más grandes que los agregados más pequeños (nanoagregados).

(2) *Análisis de modelo independiente por Zimm en la región de Guinier:* este análisis fue realizado únicamente en la región intermedia de  $q$  ( $\sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$ ) para los nanoagregados, ya que a muy bajo  $q$  la región de Guinier no fue observada, por lo

tanto, no se puede obtener una estimación del tamaño de los agregados más grandes por esta aproximación. La Tabla 9 presenta los valores calculados del  $R_g$  a partir de la ecuación 2 y los compara con los obtenidos por la función de Beaucage.

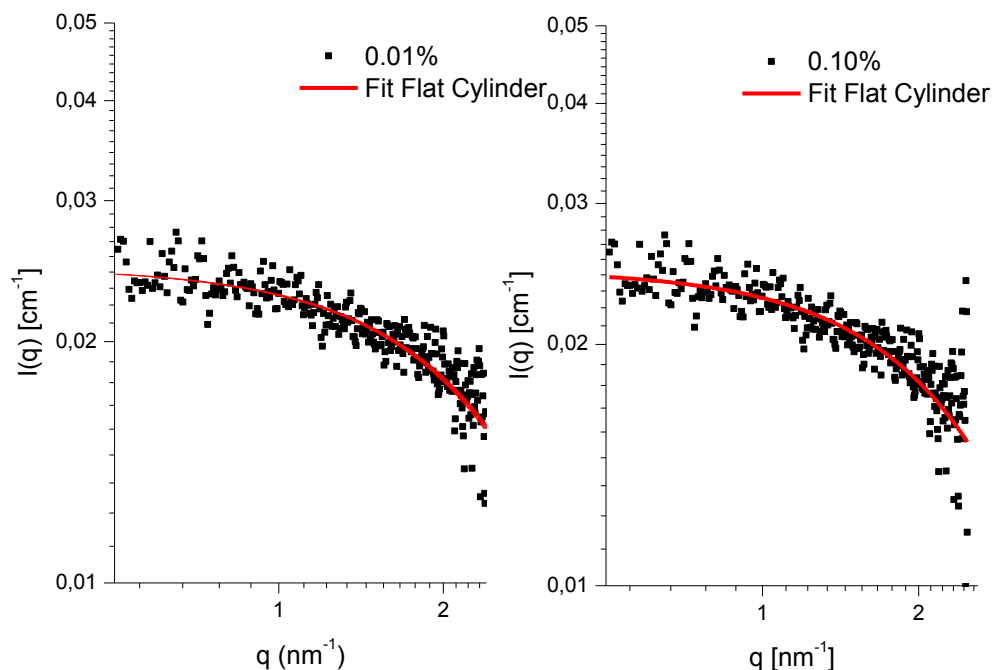
**Tabla 9.** Parámetros ajustados por la aproximación de Zimm

<b>c (%p/v)</b>	<b><math>R_g</math> Zimm (nm)</b>	<b><math>R_g</math> Beaucage (nm)</b>
0.01	$1.70 \pm 1.49$	$1.85 \pm 0.05$
0.10	$1.86 \pm 1.08$	$1.76 \pm 0.07$
1.00	$3.95 \pm 1.00$	$4.52 \pm 0.13$

Los datos fueron calculados en el rango donde  $q_{\max}R_g < 2$ . Los resultados obtenidos para el radio de giro son comparables a otros reportados previamente (Roux et al. 2001) para agregados de asfaltenos en tolueno. El  $R_g$  calculado por esta aproximación no concuerda exactamente al calculado por la función de Beaucage; estas fluctuaciones se deben posiblemente a que en esta región la dispersión en los datos analizados es considerable, y por lo tanto, los resultados deben estimarse únicamente como valores aproximados.

(3) *Ajuste de los datos a modelos de factor de forma exactos en la región de alto  $q$ :* en esta región, la escala de  $q$  corresponde a las dimensiones de los nanoagregados individuales de asfaltenos. Un modelo cilíndrico fue aplicado a los datos experimentales basados en la interpretación estructural de los coeficientes de dispersión de los clúster fractales. La formación de estructuras planas en solución es una característica de los agregados formados por moléculas de asfaltenos del tipo archipiélago (Ancheyta et al. 2010). La Figura 19 muestra el modelo ajustado a los datos de SAXS y en la Tabla 10 son presentados los parámetros determinados.

**Figura 19.** Curva de ajuste de un cilindro



**Tabla 10.** Parámetros ajustados para un factor de forma cilíndrica

<b>c (%p/v)</b>	<b>Radio del cilindro (nm)</b>	$\chi^2$
0.01	$0.698 \pm 0.005$	2.5
0.10	$0.735 \pm 0.007$	2.6
1.00	-----	-----

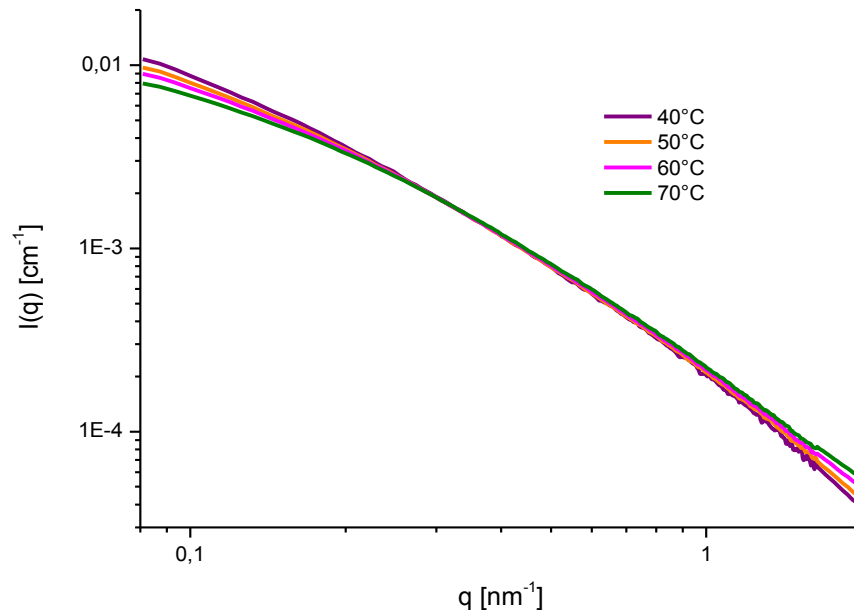
$\chi^2$ : Reduced Chi Square

El factor de forma ajustado corresponde a un modelo de Porod para cilindros planos, en el cual la altura del cilindro es tan pequeña que se considera despreciable con respecto al valor calculado para el radio, debido a esto se considera una estructura tipo disco. Este modelo ajustó para los sistemas más diluidos, sin embargo, no se encontró una buena concordancia entre los datos experimentales y teóricos para la solución a una concentración de 1.0% p/v. Estos resultados se atribuyen a que a un régimen concentrado las interacciones entre partículas ejercen una fuerte influencia sobre la estructura de los nanoagregados,

así como fue observado para los clúster fractales. En este caso es necesario el conocimiento de otro tipo de parámetros implicados en el ajuste de modelos de forma y estructura como por ejemplo la polidispersidad, el tipo de interacciones interpartícula, entre otros. El análisis de estos parámetros requiere un conocimiento más avanzado de los métodos de ajuste que no hacen parte de la discusión de la presente investigación.

**5.2.1.2 Efecto de la temperatura** La Figura 20 muestra los datos de SAXS para los asfaltenos a una concentración de 1.0% p/v como función de la temperatura. La temperatura varió desde 40 °C hasta 70 °C, rango en el cual el tolueno es considerado un buen solvente. Todas las curvas de dispersión presentan un comportamiento similar como una función de  $q$ . Los datos fueron analizados en dos regiones: bajo  $q$  y alto  $q$ .

**Figura 20.** Datos de SAXS en función de la temperatura. Concentración: 1.0% p/v



- Bajo  $q$  (aproximadamente  $8 \times 10^{-2} < q < 2 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ). En esta región, la intensidad de dispersión es comúnmente llamada región de Guinier y representa el rango en el que puede estimarse el tamaño ( $R_g$ ) de las partículas más grandes del sistema. En este rango se observó que la intensidad normalizada es una función decreciente de la temperatura, además las intensidades de dispersión son relativamente bajas lo cual evidencia la inexistencia de agregados fractales ( $> 100 \text{ nm}$ ). Cualitativamente, la disminución en la intensidad de dispersión a valores bajos de  $q$  significa que el tamaño del agregado está decreciendo (Espinat et al. 2004). En este caso, se usó la aproximación de Zimm para obtener medidas cuantitativas del radio de giro (Tabla 11). Estos valores fueron calculados en el rango de validez donde  $q_{\max} R_g < 2$ .

**Tabla 11.** Radio de giro calculado por la aproximación de Zimm

T (°C)	Radio de giro, $R_g$ (nm)	$\chi^2$
40	$18.97 \pm 0.23$	1.6
50	$17.58 \pm 0.18$	1.7
60	$16.14 \pm 0.15$	1.5
70	$14.48 \pm 0.11$	1.5

$\chi^2$ : Reduced Chi Square

Los resultados obtenidos son prueba del efecto de la temperatura en el fenómeno de agregación, demostrando que a menor temperatura los agregados son más grandes. El tamaño obtenido para los agregados es representativo de clúster fractales formados por la unión de nanoagregados como resultado de interacciones con el medio en el cual están contenidos.

- Alto  $q$  (aproximadamente de  $2 \times 10^{-1} < q < 1.0 \text{ nm}^{-1}$ ). En esta región, la intensidad de dispersión es una función lineal de  $q$  sobre una escala log-log, y por

lo tanto, la ecuación 4 puede usarse para estimar la dimensión fractal de los agregados de asfaltenos. Como se observa en la Figura 20, las curvas de emisión son paralelas en esta región, lo cual indica en este caso particular que el coeficiente de dispersión es independiente de la temperatura. El ajuste de la Ley de Potencia dio como resultado un exponente igual a  $-1.774 \pm 0.006$  lo cual constituye un fractal de masa ( $d_M$ ).

Adicionalmente, cabe resaltar que los procesos de agregación de las unidades estructurales pueden ocurrir bajo dos mecanismos denominados como Agregación del Clúster Limitada por Difusión (ACLD) y Agregación del Clúster Limitada por Reacción (ACLR). Los agregados ACLD Y ACLR son caracterizados por su estructura interna a partir de su dimensión fractal ( $d_f \approx 1.7-1.8$  para ACLD y  $d_f \approx 2.1$  para ACLR) (Fenistein et al. 1998). Con base a la definición anterior, a las estructuras propuestas en la Tabla 2 y a los resultados experimentales, podemos proponer que la agregación de asfaltenos en este caso ocurre por un mecanismo ACLD.

## 5.2.2 DOSY

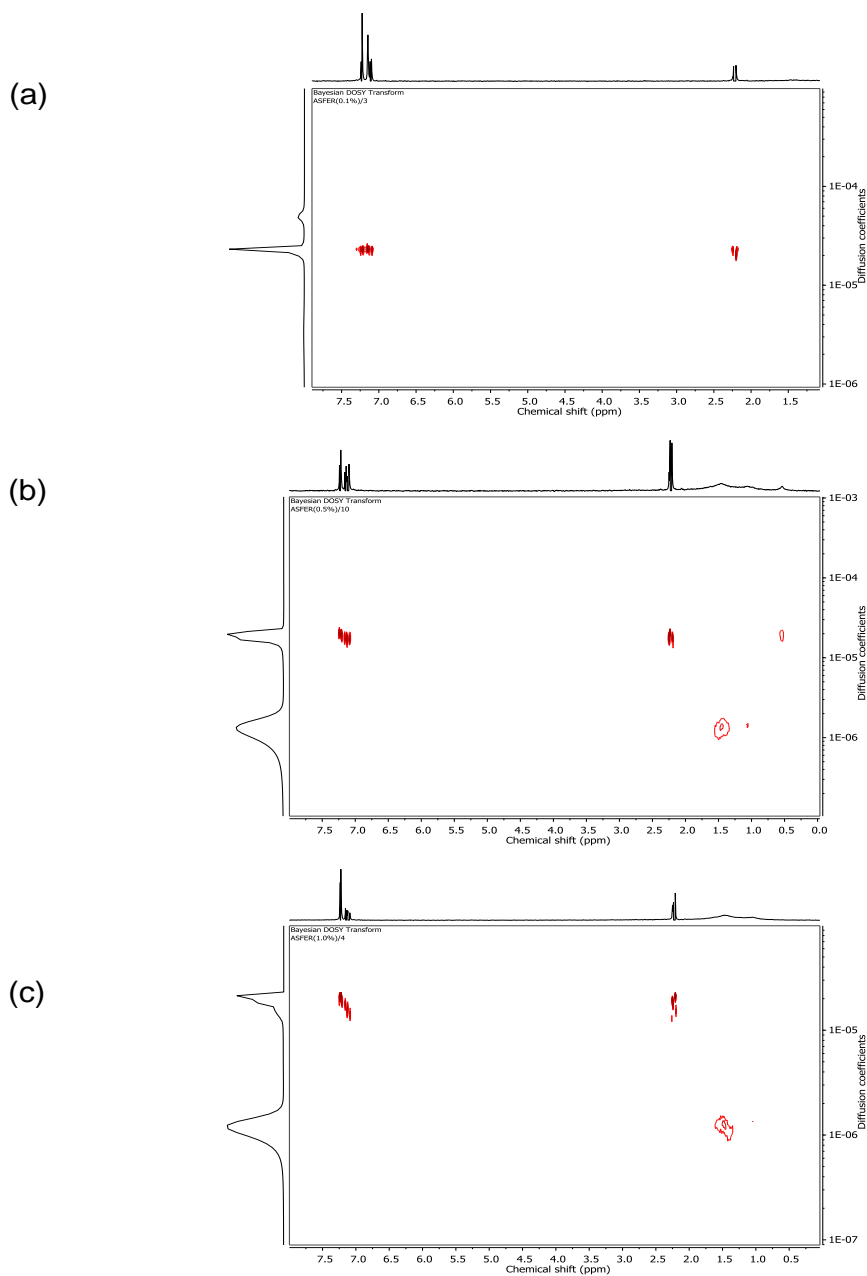
### 5.2.2.1 Efecto de la concentración en el comportamiento de los asfaltenos

Las Figuras 21a–c presentan los espectros DOSY  $^1\text{H}$  de los asfaltenos analizados a tres concentraciones diferentes: 0.1%, 0.5% y 1.0% p/v en tolueno- $d_8$  y temperatura 25 °C respectivamente.

De los espectros, primero fueron identificadas las señales del tolueno (las cuales aparecen alrededor de 2 y 7 ppm) y luego las señales de los asfaltenos. Además

se logró separar los coeficientes de difusión entre el heptano residual (muy similares a los del tolueno pero alrededor de 0.5 ppm) y los asfaltenos (Figura 21b). La presencia de heptano es debida al método de extracción empleado.

**Figura 21.** Espectro DOSY  $^1\text{H}$  de los asfaltenos a (a) 0.1% p/v, (b) 0.5% p/v y (c) 1.0% p/v. Temperatura: 25 °C



En todos los espectros los protones aromáticos de los asfaltenos no fueron detectados, lo cual puede ser atribuido a la influencia de una alta relación señal-a-ruido entre las señales del tolueno y las señales de los protones de la muestra.

Los coeficientes de difusión de los asfaltenos fueron determinados a partir del espectro DOSY para cada concentración de la muestra y el radio hidrodinámico fue calculado a partir de la ecuación 6. Los resultados derivados de este análisis son presentados en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Coeficientes de difusión y radio hidrodinámico de los asfaltenos en función de la concentración. Temperatura: 25 °C

<b>c (% p/v)</b>	0.1	0.5	1.0
<b><math>D (*10^{-6}m^2s^{-1})</math></b>	-----	1.35	1.20
<b><math>R_H</math> (nm)</b>	-----	2.92	3.28

Los resultados indican que cuando la concentración de la muestra aumenta el coeficiente de auto-difusión disminuye ligeramente. Esto se debe a que entre mayor sea el tamaño de la especie agregada, mayor es la dificultad para la difusión y por lo tanto el coeficiente de difusión será menor. Por otra parte, los protones de la muestra de asfaltenos para la concentración más baja (0.1% p/v) no alcanzaron a ser detectados, lo cual sugiere que se deben utilizar sistemas más concentrados para esta clase de análisis.

**5.2.2.2 Efecto de la temperatura en el comportamiento de los asfaltenos** Los espectros DOSY  $^1H$  de los asfaltenos a 1.0% p/v en el rango de temperaturas de 35–65 °C son presentados en los ANEXOS A-D respectivamente. Los coeficientes

de difusión y el radio hidrodinámico de los asfaltenos como una función de la temperatura son presentados en la Tabla 13.

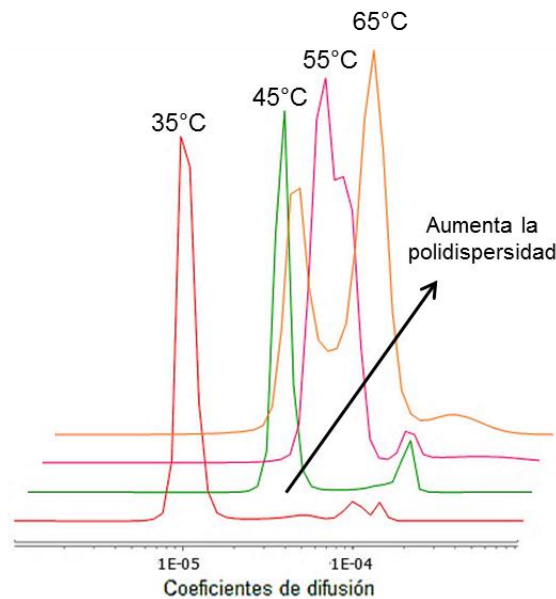
**Tabla 13.** Coeficientes de difusión y radio hidrodinámico de los asfaltenos en función de la temperatura. Concentración: 1.0% p/v

T (°C)	35	45	55	65
D (*10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	5.22	12.3	23.8	29.6
R <sub>H</sub> (nm)	0.82	0.40	0.24	0.22

Los resultados demuestran que la difusión de las especies de asfaltenos aumenta con el incremento en la temperatura debido a la disminución en el tamaño del agregado posiblemente por un proceso de desagregación de las partículas.

Adicionalmente, la proyección de distribución de los perfiles de difusión (Figura 22) en el rango de temperaturas estudiado permitió observar cuando toma lugar la separación entre dos clases de agregados de asfaltenos (diferente coeficiente de difusión). Cuando la temperatura está entre 35–45 °C solamente una señal es observada para la difusión de los asfaltenos, mientras que a 55 °C esta señal presenta un hombro atribuido a otra clase de agregados (diferente difusión, por lo tanto diferente tamaño) y finalmente a 65 °C dos picos distintos fueron detectados debido a la presencia simultánea de las dos especies de agregados. Nuevamente el aumento en la temperatura del análisis favorece el proceso de desagregación de asfaltenos, y por consiguiente quedó demostrado el aumento de la polidispersidad de la solución.

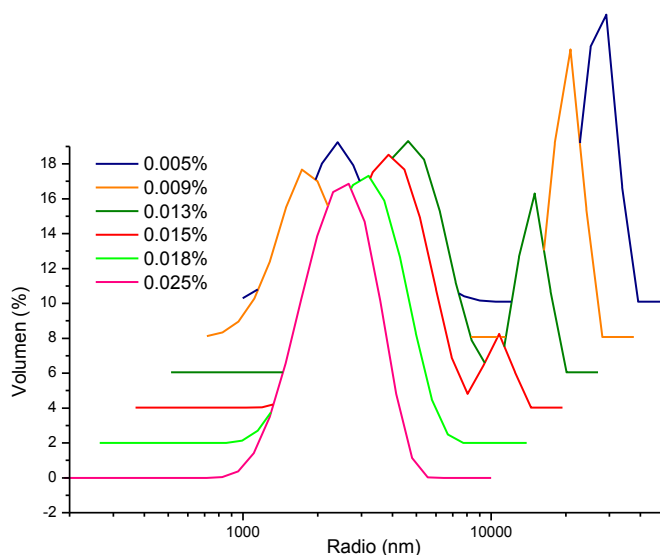
**Figura 22.** Distribución de los perfiles de difusión de los asfaltenos



### 5.2.3 DLS

**5.2.3.1 Determinación del tamaño de las partículas de asfaltenos como una función de la concentración** Las pruebas fueron realizadas por triplicado en el rango de concentraciones de 0.005% a 0.05% p/v y una temperatura de 25 °C. Las mediciones para el tamaño de partícula fueron reportadas únicamente hasta una concentración máxima de asfaltenos de 0.025% p/v (Figura 23) ya que a concentraciones más altas no fue viable obtener una medida con buena calidad del reporte, probablemente porque las soluciones eran muy opacas y en estas condiciones la técnica presenta algunas limitaciones. La Figura 23 y la Tabla 14 muestran los resultados obtenidos para las soluciones analizadas correspondientes al volumen total y tamaño de las partículas.

**Figura 23.** Tamaño de partícula de asfaltenos en soluciones de tolueno a diferentes concentraciones. Temperatura: 25 °C



**Tabla 14.** Radio promedio y volumen total de partículas por tamaño

<b>c (%p/v)</b>	<b>Pico 1 (r, nm)</b>	<b>% volumen</b>	<b>Pico 2 (r, nm)</b>	<b>% volumen</b>
<b>0.005</b>	269.7	53.8	2575	46.2
<b>0.009</b>	276.5	54.2	2714	45.8
<b>0.013</b>	858.4	77.3	2715	22.7
<b>0.015</b>	1003	90.6	2718	9.4
<b>0.018</b>	1109	100	-----	-----
<b>0.025</b>	1256	100	-----	-----

Los resultados muestran que a las concentraciones más diluidas (0.005 y 0.009 %p/v) el volumen total de las partículas en la solución está distribuido en una relación casi 50:50 entre dos clases de agregados de tamaños alrededor de 270 y 2700 nm. A medida que la concentración aumenta hasta un régimen moderado (0.015 %p/v) se observa un aumento significativo en el tamaño de los agregados más pequeños y una disminución simultánea en el volumen de partículas de mayor tamaño. Finalmente, a las mayores concentraciones (0.018 y 0.025 %p/v)

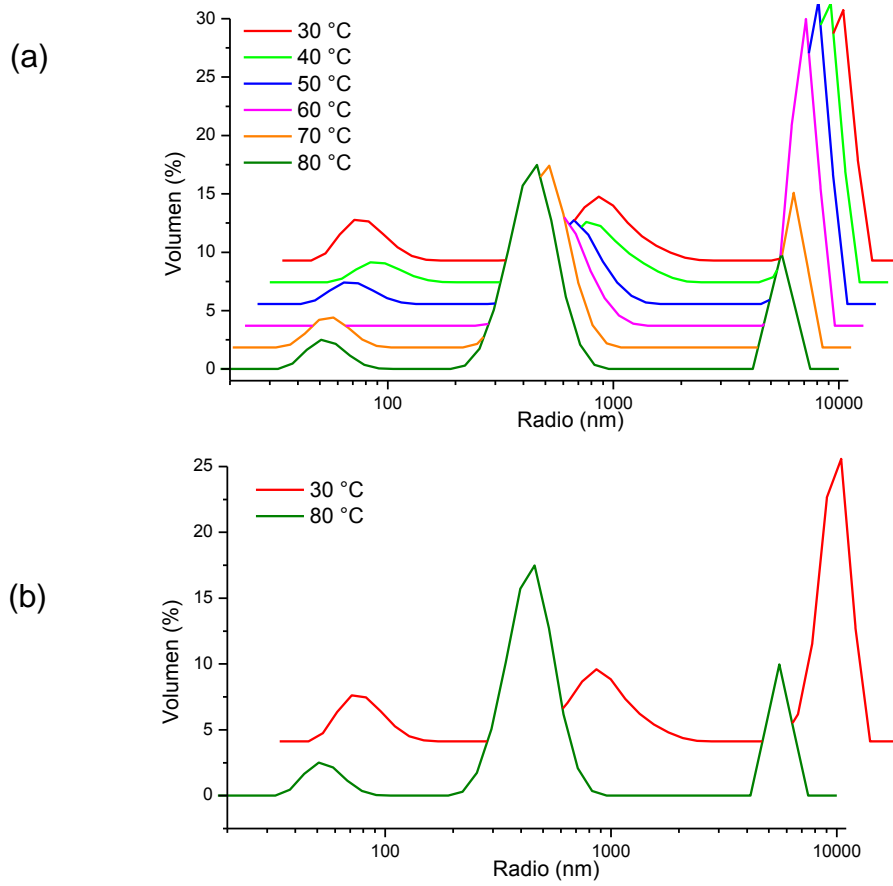
se observa una única distribución de tamaño de agregados que constituyen el 100% de la solución.

El aumento progresivo en el volumen y radio de las partículas de menor dimensión con el aumento en la concentración se debe al fenómeno de asociación (agregación) de asfaltenos ya discutido y observado previamente en los análisis por SAXS.

**5.2.3.2 Determinación del tamaño de las partículas de asfaltenos como una función de la temperatura** La Figura 24a muestra los resultados obtenidos para una solución de asfaltenos en tolueno a una concentración de 0.01% p/v en el rango de temperaturas de 30–80 °C.

Inicialmente, los resultados de estos análisis demuestran la polidispersidad de los sistemas de asfaltenos al identificarse tres tipos de estructuras de diferentes escalas de tamaño. Por otra parte, una reducción continua en el volumen total de partículas de mayor tamaño (~6000 nm) y un aumento simultáneo en el volumen de las partículas de tamaño intermedio (~500 nm) fue observado. Con estos resultados suponemos que las interacciones que mantienen unidos a los agregados de mayor dimensión no son tan fuertes por lo que un aumento en la temperatura en el rango estudiado causa su desagregación. En la Figura 24b se muestra más detalladamente esta apreciación. Finalmente, no se observó ninguna alteración del tamaño y/o volumen de las partículas más pequeñas durante el experimento.

**Figura 24.** Distribución de tamaño de los asfaltenos en tolueno a diferentes temperaturas. Concentración: 0.01% p/v



## 6. CONCLUSIONES

De los resultados alcanzados por SAXS, quedó demostrado que los asfaltenos en soluciones de tolueno, se encuentran asociados en clúster fractales y nanoagregados. Además se evidenció que los coeficientes de dispersión son independientes de la temperatura pero dependientes de la concentración de asfaltenos, y que estos pueden proporcionar información sobre la macroestructura de los agregados y los mecanismos de agregación.

Las medidas de difusión por DOSY mostraron que la dispersidad de las soluciones de asfaltenos aumenta con el incremento de la temperatura, lo cual se comprobó con una clara separación entre dos clases de agregados de asfaltenos en la distribución de los perfiles de difusión.

Los experimentos por DLS permitieron evidenciar que las soluciones de asfaltenos son sistemas polidispersos. Además quedó demostrado el proceso de agregación de partículas al aumentar la concentración de asfaltenos en las soluciones. Por otra parte se comprobó que el aumento de la temperatura causa la desagregación de las partículas de mayor tamaño en la solución favoreciendo el aumento en el volumen de partículas de tamaño intermedio.

En general, el tamaño promedio de los agregados de asfaltenos (representado como el radio de giro y el radio hidrodinámico) en los sistemas estudiados tiende a disminuir con la reducción en la concentración de asfaltenos y el aumento en la temperatura del análisis.

Los resultados obtenidos por las tres técnicas empleadas para el análisis de agregados (SAXS, DLS, DOSY) demuestran la polidispersidad de los sistemas asfálticos en solución al variar experimentalmente la temperatura y/o la concentración.

Finalmente, se logró la correlación de los resultados de las técnicas espectroscópicas empleadas para el estudio de asfaltenos en soluciones de tolueno como una función de la temperatura y la concentración.

## 7. RECOMENDACIONES

Considerar otro tipo de variables en el estudio del tamaño de los agregados de asfaltenos, como por ejemplo el tipo de solvente, el tiempo de estabilización de las soluciones, la adición de un precipitante y su aplicación al estudio del *on-set* de precipitación, entre otros.

Realizar experimentos tratando de mejorar la sensibilidad de las técnicas para estudiar los fenómenos de agregación en otros rangos de concentraciones.

Dada la gran ventaja que ofrece SAXS tanto para el análisis del tamaño de partícula y forma de los agregados sería importante hacer este tipo de experimentos a mayores distancias muestra-detector para ampliar el rango de  $q$  a bajos valores y analizar la formación de estructuras de mayor tamaño.

Considerar estudiar los efectos a temperatura a mayores valores a los reportados en el presente trabajo de investigación y considerar la presión como una variable termodinámica en los análisis mediante el diseño e implementación de sonda de alta presión.

## BIBLIOGRAFÍA

AMUNDARAÍN, Jesús; CHODAKOWSKI, Martin; LONG, Bingwen y SHAW, John. Characterization of Physically and Chemically Separated Athabasca Asphaltenes Using Small-Angle X-ray Scattering. En: Energy & Fuels. 2011, vol. 25, no.11, p. 5100–5112.

ANCHEYTA, Jorge; TREJO, Fernando y RANA, Mohan. Definition and Structure of Asphaltenes. En: Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. CRC Press, Marzo 2010. p. 1–86.

BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo y LIRA-GALEANA, Carlos. Asphaltene precipitation in crude oils: theory and experiments. En: AIChE Journal. Octubre 2004, vol. 50, no. 10, p. 2552–2570.

BUSHELL, G. C.; YAN, Y. D.; WOODFIELD, D.; RAPER, J. y AMAL, R. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. En: Advances in colloid and interface science. 2002, vol. 95, p. 1–50.

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R. y MONTANARI, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. En: Energy & Fuels. 1995, vol. 9, no. 2, p. 225–230.

DURAND, Emmanuelle; CLEMANCEY, Martin; QUOINEAUD, Anne-Agathe; VERSTRAETE, Jan; ESPINAT, Didier y LANCELIN, Jean-Marc. <sup>1</sup> H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. En: Energy & Fuels. 2008, vol. 22, no. 4, p. 2604–2610.

DURAND, Emmanuelle; CLEMENCY, Marin; LANCELIN, Jean-Marc; VERSTRAETE, Jan; ESPINAT, Didier y QUOINEAUD, Anne-Agathe. Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by  $^1\text{H}$  Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. En: Journal of Physical Chemistry. Agosto 2009, vol. 113, no. 36, p. 16266–16276.

ESPINAT, D.; FENISTEIN, D.; BARRÉ, L.; FROT, D. y BRIOLANT, Y. Effects of Temperature and Pressure on Asphaltenes Agglomeration in Toluene . A Light , X-ray, and Neutron Scattering Investigation. En: Energy & Fuels. Agosto 2004, vol. 18, no. 5, p. 1243–1249.

EYSSAUTIER, Joëlle; LEVITZ, Pierre; ESPINAT, Didier; JESTIN, Jacques, GUMMEL, Jérémie; GRÍLLO, Isabelle y BARRÉ, Loïc. Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and X-ray scattering. En: Journal of Physical Chemistry. Mayo 2011, vol. 115, p.6827–6837.

FENISTEIN, Denis; BARRÉ, Loïc, BROSETA, Daniel; ESPINAT, Didier; LIVET, Armand, ROUX, Jean-Noël y SCARSELLA, Marco. Viscosimetric and Neutron Scattering Study of Asphaltene Aggregates in Mixed Toluene / Heptane Solvents. En: Langmuir. Marzo 1998, vol. 14, no. 5, p. 1013–1020.

FUHR, B.J.; CATHREA, C.; COATES, L.; KALRA, H. y MAJEED, A. Properties of asphaltenes from a waxy crude. En: Fuel. Noviembre 1991, vol. 70, p. 1293–1297.

HAMMERSLEY, A.; FIT2D: An Introduction and Overview [en línea]. [http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/FIT2D\\_INTRO/](http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/FIT2D_INTRO/) [citado el 12 de octubre de 2014]

HEADEN, Thomas; BOEK, Edo y SKIPPER, Neal. Evidence for Asphaltene Nanoaggregation in Toluene and Heptane from Molecular Dynamics Simulations. En: Energy & Fuels. Febrero 2009, vol. 23, p. 2785–2794.

HOEPFNER, Michael y FOGLER, H. Scott. Multiscale scattering investigations of asphaltene cluster breakup, nanoaggregate dissociation, and molecular ordering. En: Langmuir . Noviembre 2013, vol. 29, p.15423–32.

HU, Yu-Feng y GUO, Tian-Min. Effect of temperature and molecular weight of *n*-alkane precipitants on asphaltene precipitation. En: Fluid Phase Equilibria. 2001, vol. 192, p. 13–25.

KOHLBRECHER, J.; User guide for the SASfit software package SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data [en línea] <https://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html> [citado el 03 de septiembre de 2014].

LEONTARITIS, Kosta y MANSOORI, G. Ali. Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches. En: Journal of Petroleum Science and Engineering. 1998, vol. 1, p.229–239.

MANSUR, Claudia; De Melo, Andressa y Lucas, Elizabete. Determination of Asphaltene Particle Size: Influence of Flocculant, Additive, and Temperature. En: Energy & Fuels. Julio 2012, vol. 26, p. 4988–4994.

MEHRANFAR, Mahsa; GAIKWAD, Ravi; DAS, Siddhartha; MITRA, Sushanta y THUNDAT, Thomas. Effect of temperature on morphologies of evaporation-triggered asphaltene nanoaggregates. En: Langmuir. Enero 2014, vol. 30, p. 800–804.

MULLINS, Oliver. The Modified Yen Model. En: Energy & Fuels. 2010, vol. 24, p. 2179–2207.

MULLINS, Oliver; SHEU, Eric y HAMMAMI, Ahmed. Petroleomics and characterization of asphaltene aggregates using Small Angle Scattering. En: Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. ed. Springer Science, 2007. p. 353-373

OH, Kyeongseok; RING, Terry y DEO, Milind. Asphaltene aggregation in organic solvents. En: Journal of Colloid and Interface Science. 2004, vol. 271, p. 212–219.

PACHECO-SÁNCHEZ, J.H.; ZARAGOZA, I.P. y MARTÍNEZ-MAGADÁN, J.M.; Asphaltene Aggregation under Vacuum at Different Temperatures by Molecular Dynamics. En: Energy & Fuels. Agosto 2003, vol. 17, p. 1346–1355.

PINEDA, L. A.; TREJO, F. y ANCHEYTA, J.; Correlation Between Properties of Asphaltenes and Precipitation Conditions. En: Petroleum Science and Technology. Marzo 2011, vol. 25, p. 105–119.

POVEDA, Juan; MOLINA, Daniel; MARTÍNEZ, Horacio; FLÓREZ, Oswaldo y CAMPILLO, Bernardo. Molecular Changes in Asphaltenes within H<sub>2</sub> Plasma. En: Energy & Fuels. Enero 2004, vol. 28, p. 735–744.

QIAN, Kuangnan; EDWARDS, Kathleen; SISKIN, Mike; OLMSTEAD, William; MENNITO, Anthony; DECHERT, Gary y HOOSAIN, Norman. Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. En: Energy & Fuels. Enero 2007, vol. 21, p. 1042–1047.

ROUX, Jean-Noël; BROSETA, Daniel y DEMÉ, Bruno; SANS Study of Asphaltene Aggregation : Concentration and Solvent Quality Effects. En: Langmuir . Julio 2001, vol. 17, p. 5085–5092.

SCHNABLEGGER, Heimo y SINGH, Yashveer; 2 ed. Austria: Anton Paar, 2011. 57 p.

SCHWAGER, I.; FARMANIAN, P. A.; KWAN, J. T.; WEINBERG, V. A. y YEN, T. F. Characterization of the Microstructure and Macrostructure of Coal-Derived Asphaltenes by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry and X-ray Diffraction. En: Analytical Chemistry. Enero 1983, vol. 55, p. 42–45.

SHEU, Eric. Small angle scattering and asphaltenes. En: Journal of Physics Condensed Matter. Agosto 2006, vol. 18, p.2485–2498.

TANAKA, Ryuzo; HUNT, Jerry; WINANS, Randall; THIYAGARAJAN, Pappannan; SATO, Shinya y TAKANOHASHI, Toshimasa. Aggregates Structure Analysis of Petroleum Asphaltenes with Small-Angle Neutron Scattering. En: Energy & Fuels. Noviembre 2003, vol. 17, p. 127–134.

TANAKA, Ryuzo; SATO, Eisaku; HUNT, Jerry; WINANS, Randall; SATO, Shinya y TAKANOHASHI, Toshimasa. Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering. En: Energy & Fuels. Junio 2004, vol. 18, p. 1118–1125.

VICTOROV, Alexey y FIROOZABADI, Abbas. Thermodynamic Micellization Model of Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids. En: AIChE Journal. Junio 1996, vol. 42, no. 6, p. 1753–1764.

YEN, The Fu; WU, Wen Hui y CHILINGAR, George. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy. En: Energy Sources. Julio 2010, vol. 7, no. 3, p. 203–235.

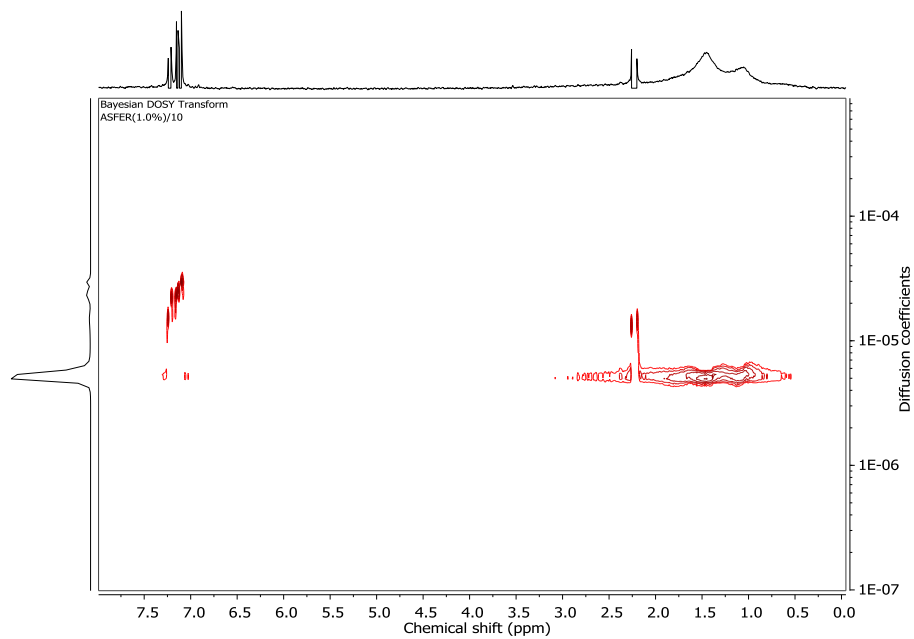
YEN, The Fu y CHILINGARIAN, George. introduction to asphaltenes and asphalts, volume 2. En: Asphaltenes and Asphalts. Los Angeles: Elsevier Science B.V., 2000. p. 1-27

YEN, Teh Fu; ERDMAN, J. Gordon y POLLACK, Sidney S.; Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. En: Analytical Chemistry. Octubre 1961, vol. 33, no. 11, p. 1587–1594.

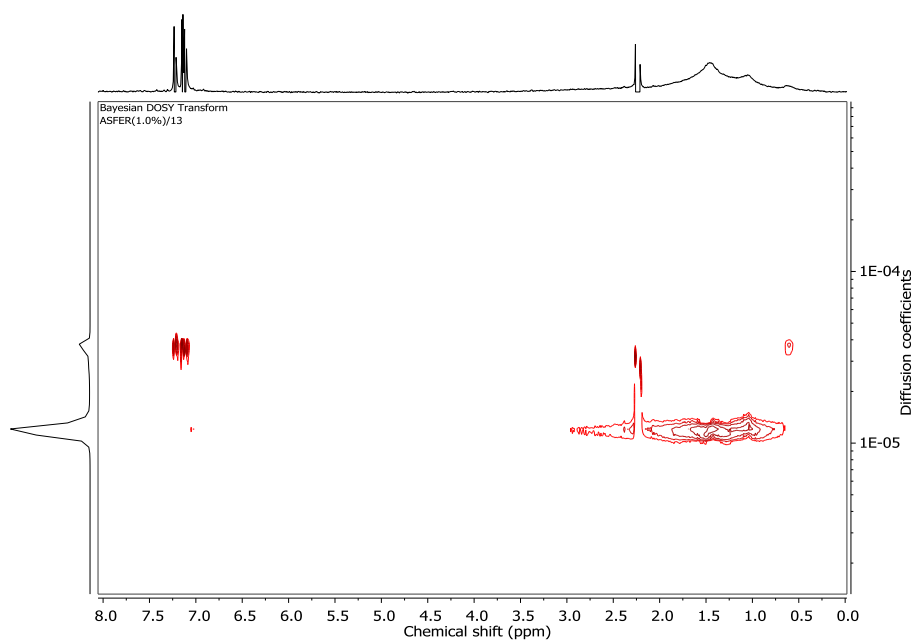
ZHANG, Dan; AKBARZADEH, Kamran; HAMMAMI, Ahmed y ABDEL, Kharrat. Los asfaltenos : Problemáticos pero ricos en potencial. En: Oilfield Review. 2007, p. 24–47.

## ANEXOS

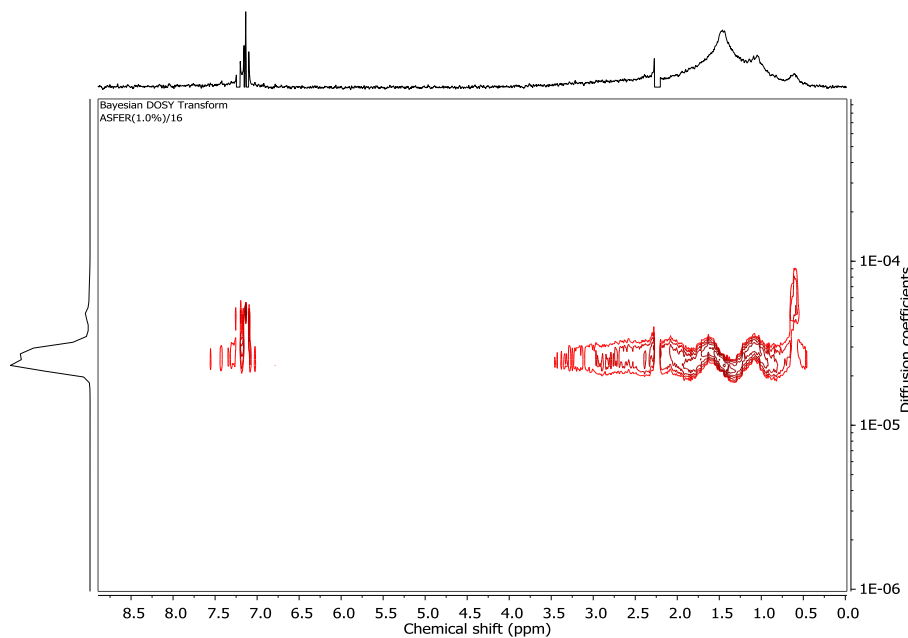
### ANEXO A. Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a 1.0% p/v y 35 °C



### ANEXO B. Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a 1.0% p/v y 45 °C



### ANEXO C. Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a 1.0% p/v y 55 °C



### ANEXO D. Espectro DOSY $^1\text{H}$ de los asfaltenos a 1.0% p/v y 65 °C

