

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE AGREGACIÓN DE ASFALTENOS FURRIAL Y
CARABOBO A PARTIR DE LA MEDIDA DE DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ
EN FUNCIÓN DEL TIEMPO**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Valentina Caballero
Ramos para optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Mayo de 2010

AGRADECIMIENTOS

Quisiera plasmar en estas líneas mi gratitud a algunas personas que de una u otra manera fueron piezas fundamentales en la culminación de esta etapa de mi carrera.

Agradezco a:

Dios, por siempre guiar mis pasos, darme salud y fortaleza en todas las etapas de mi vida.

Mi madre, en primer lugar por darme la vida, los principios y valores para ser quien soy, por incentivar me a no darme por vencida ante dificultades, por cuidar cada detalle y no escatimar esfuerzos a la hora de hacerme las cosas más fáciles y llevaderas. Por siempre tratar de dibujar una sonrisa en mi rostro en los peores momentos y por siempre ser mi mejor amiga.

Mi padre, por ser ese modelo y pilar fundamental en mi formación como persona y profesional, por todos sus consejos, regaños y correcciones a veces necesarios para hacer las cosas de la mejor manera, por darnos la oportunidad a mi hermano y a mí de obtener una buena educación, por enseñarnos la importancia de convertirnos en personas honestas y profesionales.

Mi hermano, por compartir conmigo casi todas las experiencias de mi vida, por estar siempre ahí en los buenos y en los malos momentos. Por protegerme y cuidarme siempre. Por ser mi ejemplo a seguir y ayudarme a levantar en cada tropiezo.

La Universidad central de Venezuela y en particular a la Facultad de Ciencias por darme la oportunidad de obtener una excelente educación y formarme tanto personal como profesionalmente, a todos los profesores que en este largo camino han compartido sus conocimientos conmigo.

Mis tutores, por su excelente desempeño y dedicación, por todos los conocimientos adquiridos, por su responsabilidad y paciencia permitiendo llevar a feliz término este trabajo.

Mis jurados, quienes con sus críticas y correcciones me llevaron a una mejor comprensión de los temas vinculados a este trabajo y contribuyeron con la afinación de detalles en el presente escrito.

Mis compañeros de estudio, por la compañía en todos esos momentos de largo esfuerzo y empeño en cada etapa de este camino.

RESUMEN

Los asfaltenos presentan impactos negativos en varias de las etapas de producción en la industria petrolera. Muchos de los problemas están relacionados al característico estado coloidal en que se encuentran los asfaltenos en el crudo y su fuerte tendencia a la agregación y floculación. A partir de estudios cinéticos de agregación de los asfaltenos no solo se puede tener una idea del crecimiento tamaño y número de los agregados, sino que además se puede entender la dinámica que gobierna este fenómeno, bien sea del tipo de agregación por difusión o del tipo de agregación por reacción. El presente está enfocado en el estudio de la cinética de agregación de asfaltenos de Furrial y de Carabobo en solución de tolueno/n-heptano, a partir de medidas de dispersión dinámica de luz con un equipo construido en el laboratorio. A través de la técnica utilizada, es posible obtener valores del diámetro hidrodinámico de las partículas o agregados de los asfaltenos dispersos en una solución en función del tiempo.

Se encontraron diferencias en la cinética de agregación entre los dos tipos de asfaltenos. Una de ellas fue que, para los asfaltenos Carabobo, la velocidad de crecimiento de los agregados resultó independiente de la concentración de asfaltenos en solución, así como de la relación tolueno/n-heptano en el intervalo estudiado. Contrariamente, los asfaltenos de Furrial resultaron mostrar una cinética de agregación dependiente de las dos variables mencionadas anteriormente. Otra diferencia interesante observada fue que los diámetros de los agregados de asfaltenos de Furrial en solución alcanzan un valor máximo de 2000nm, mientras que para los asfaltenos del crudo Carabobo los diámetros máximos llegan hasta 6000nm. Esta diferencia está relacionada con las características de los agregados formados y dispersos en solución, así como las diferencias en densidad de masa de los agregados de asfaltenos provenientes de crudos con diferencias en estabilidad operacional.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1 Petróleo y crudo	4
2.2.1 Asfaltenos: Composición y estructura	5
2.2.2 Estructuras propuestas para los asfaltenos y sus fracciones	6
2.2.3 Fenómeno de agregación, floculación y precipitación de asfaltenos.....	10
2.2.4 Factores que promueven la precipitación de asfaltenos.....	12
2.2.4.1 Factores termodinámicos:.....	13
2.2.4.2 Factores químicos:.....	14
2.2.4.3 Factores eléctricos:.....	14
2.2.4.4. Factores mecánicos:.....	14
2.2.5 Mecanismos de Precipitación.....	15
2.2.5.1 Efecto de la polidispersidad	15
2.2.5.2 Efecto estérico Coloidal	15
2.2.5.3 Efecto de Agregación.....	16
2.2.5.4 Efecto Electrocinético.....	16
2.2.6 Agregación de asfaltenos en solventes orgánicos.....	17
2.3 Modelos de los procesos de agregación.....	19
2.3.1 Agregación limitada por Difusión	20
2.3.2 Agregación “Cluster-Cluster”	20

2.3.2.1 Agregación balística.....	21
2.3.2.2 Agregación “cluster-cluster” limitada por difusión	21
2.3.2.3 Agregación limitada por reacción.....	22
2.4 Ecuación de Balance de Población para modelar la Cinética de Agregación	23
2.4.1 Bases teóricas	24
2.4.2 Modelo de descripción.....	25
2.4.3 Kernel de Agregación	26
2.5 Fundamentos de la técnica empleada: Dispersión Dinámica de Luz.....	28
2.5.1 Experimento de dispersión de luz.....	28
2.6 Dispersión dinámica de luz:	34
3. ANTECEDENTES.....	37
4. JUSTIFICACIÓN.....	42
5. OBJETIVOS	43
5.1 Objetivo General	43
5.2 Objetivos Específicos	43
6. PARTE EXPERIMENTAL	44
6.1 Montaje Experimental	44
6.2 Mediciones preliminares	46
6.2.1 Construcción de curva de calibración para la viscosidad de mezclas tolueno-heptano.....	46
6.3 Esquema experimental	52
6.3.1 Reactivos y muestras	52
6.3.2 Preparación de soluciones	53
6.3.3 Variables de medición	54
6.3.3.1 Porcentaje de n-heptano.....	54

6.3.3.2 Tiempo total e intervalos de tiempo	55
6.3.3.3 Ángulos del detector con respecto al haz incidente	55
6.3.3.4 Concentración de las muestras en tolueno	56
6.3.3.5. Asfalteno total y fracción A ₂	56
6.3.4 Ajuste de la data experimental para modelar la cinética de agregación	57
6.3.5. Procedimiento Experimental.....	59
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	60
7.1 Curvas de cinética de agregación para asfaltenos y A ₂ Carabobo	60
7.1.1 Concentración de asfalteno en tolueno: 1000ppm	61
7.1.2 Concentración de asfalteno en tolueno: 2000ppm	64
7.2 Curvas de cinética de agregación para asfaltenos y A ₂ Furrial.....	69
7.2.1 Concentración de asfalteno en tolueno: 1000ppm	69
7.2.2 Concentración de asfalteno en tolueno: 2000ppm	72
7.3 Ajustes para modelar la cinética de agregación de los asfaltenos.....	75
7.3.1 Ajustes para asfaltenos Carabobo.....	75
7.3.2 Ajustes para asfaltenos Furrial	77
7.4 Mediciones de algunas de las curvas a diferentes ángulos	81
7.4.1 Cinética de agregación de A ₂ Carabobo a 1000ppm con 60% de n-heptano a diferentes ángulos.....	82
8. CONCLUSIONES.....	86
9. BIBLIOGRAFIA.....	88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Algunas estructuras hipotéticas de asfaltenos propuestas en base a mediadas espectroscópicas	8
Figura 2. Estructuras tipo rosario, flexibles, para un modelo de asfaltenos utilizado para simular los compuestos de la fracción A ₂	9
Figura 3. Dos confórmeros plegables de del modelo mostrado en la figura 25. Los confórmeros de la izquierda y derecha son llamados confórmeros 1 y 2 respectivamente.	9
Figura 4. Estructura rígida condensada esperada para un modelo de asfalto encontrado en la fracción A ₁	10
Figura 5. Fenómeno de Agregación de Asfaltenos.....	12
Figura 6: Esquema de un experimento de dispersión de luz típico	28
Figura 7. Representación grafica de la dispersión del haz incidente.....	32
Figura 8. Representación gráfica de la función de autocorrelación ($\langle A \rangle = \langle I \rangle$)....	35
Figura 9. Esquema del montaje experimental para realizar las medidas de DLS y estudiar la cinética de agregación.	44
Figura 10. Esquema de medición con el que opera el software conectado al equipo	45
Figura 11. Curva de calibración viscosidad	47
6.2.3 Determinación del punto de floculación de Asfalto Furril a partir de la técnica de dispersión de luz láser.....	47
Figura 12. Sistema automático de titulación a partir de la dispersión de luz para la determinación del punto de floculación de los asfaltenos.....	48
Figura 13. Umbral de floculación de asfaltenos de Furril en solución de tolueno (1000mg/L)	49

Figura 14. Umbral de floculación de asfaltenos de Furrial en solución de tolueno (2000 mg/L)	50
Figura 15	61
1) Curva de cinética de agregación Asfalteno Carabobo a 1000ppm en tolueno con 60/40 % de n-heptano/tolueno.....	61
2) Curva de cinética de agregación Asfalteno Carabobo a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.....	61
Figura 16.	63
1) Curva de cinética de agregación fracción A2 Carabobo a 1000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.....	63
2) Curva de cinética de agregación fracción A2 Carabobo a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.....	63
Figura 17.	65
1) Curva de cinética de agregación Asfalteno Carabobo a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.....	65
2) Curva de cinética de agregación Asfalteno Carabobo a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.....	65
Figura 18.	67
1) Curva de cinética de agregación A ₂ Carabobo a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.....	67
2) Curva de cinética de agregación A ₂ Carabobo a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.....	67
Figura 19.	69
1) Curva de cinética de agregación Asfalteno Furrial a 1000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.....	69

2) Curva de cinética de agregación Asfalteno Furrial a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.....	69
Figura 20.	71
1) Curva de cinética de agregación A ₂ Furrial a 1000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.....	71
2) Curva de cinética de agregación A ₂ Furrial a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.....	71
Figura 21.	72
1) Curva de cinética de agregación Asfalteno Furrial a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.....	72
2) Curva de cinética de agregación Asfalteno Furrial a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.....	72
Figura 22.	73
Curva de cinética de agregación A ₂ Furrial a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.....	73
Curva de cinética de agregación A ₂ Furrial a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.....	73
Figura 23. Curva de ajuste de cinética de agregación RLA de asfalteno Carabobo a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.	75
Figura 24. Curva de ajuste de cinética de agregación RLA de asfalteno Carabobo a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.	76
Figura 25. Curva de ajuste de cinética de agregación RLA de A ₂ Carabobo a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.	76
Figura 26. Curva de ajuste de cinética de agregación RLA de A ₂ Carabobo a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno	77
Figura 27. Curva de ajuste de cinética de agregación DLA de asfalteno Furrial a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno	78

Figura 28. Curva de ajuste de cinética de agregación DLA de asfalteno Furrial a 1000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno	78
Figura 29. Curva de ajuste de cinética de agregación DLA de A ₂ Furrial a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno	79
Figura 30. Curva de ajuste de cinética de agregación DLA de A ₂ Furrial a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno	79
Figura 31. Cinética de agregación A ₂ Carabobo a 1000ppm con 60/40% n-heptano/tolueno a 15°	82
Figura 32. Cinética de agregación A ₂ Carabobo a 1000ppm con 60/40% n-heptano/tolueno a 30°	83
Figura 33. Cinética de agregación A ₂ Carabobo a 1000ppm con 60% n-heptano a 60/40% n-heptano/tolueno a 60°	83
Figura 34. Cinética de agregación A ₂ Carabobo a 1000ppm con 60/40% n-heptano/tolueno a 70°	84

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad es bien conocida la importancia de los asfaltenos en la industria petrolera por su impacto negativo en varias operaciones petroleras como producción, transporte y refinación [7-9].

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción pesada de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n–alcano (pentano o heptano) [4-6].

En la producción, los asfaltenos pueden alterar el flujo de fase de los yacimientos, en transporte pueden precipitar y eventualmente bloquear las tuberías; y en refinación pueden disminuir el rendimiento de los procesos. Estos son fenómenos bien conocidos durante muchos años de operaciones y procesos [8].

Muchos de los problemas descritos anteriormente están relacionados con una característica fundamental de los asfaltenos como lo es su estado coloidal en el crudo, debido a que se encuentran rodeadas de resinas y otros componentes del crudo que lo estabilizan. En ausencia de las resinas u otros estabilizantes las partículas de asfaltenos tienen una fuerte tendencia a auto-asociarse, para producir agregados y flóculos que ocasionan la separación de fases del sistema [10-11].

Este trabajo está enfocado en el estudio de la cinética de agregación-floculación de asfaltenos de los crudos Furrial y Carabobo en solución de tolueno-heptano mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica.

Una de las técnicas recientemente empleadas para determinar el tamaño de partículas es la Dispersión Dinámica de Luz, la cual también se conoce como Espectroscopia de Correlación de Fotones. Al incidir un haz monocromático de luz, tal como un Láser, sobre una solución que contiene partículas en movimiento browniano, éstas provocan cambios en la dirección del haz incidente gracias a la fluctuación de la constante dieléctrica en la solución, produciéndose un cambio en el campo eléctrico del haz [1-3].

La dispersión del haz incidente se da en todas las direcciones, un detector es colocado a un ángulo θ respecto al haz incidente. Éste detector, que generalmente se trata de un fotomultiplicador, recibe el haz que sale dispersado a dicho ángulo de la solución y transforma esa radiación captada en una señal eléctrica. Ésta señal eléctrica es transformada por medio de un amplificador en voltaje que es llevado posteriormente a un sistema de colección de datos (computador). El computador calcula la función de autocorrelación de la señal adquirida. Esta medida se realiza en tiempo real por lo que se obtiene un rango amplio de intensidades dependientes del tiempo [1-3].

Las fluctuaciones de la constante dieléctrica son no periódicas o aleatorias, por lo que se trata de una propiedad exponencial inversa en función del tiempo de relajación, o tiempo de decaimiento. Este tiempo está relacionado con el Coeficiente de Difusión D , de la solución, y éste a su vez con el tamaño de la partícula mediante la ecuación de Stoke-Einstein [1-3].

Esta técnica posee muchas ventajas, entre las cuales se puede mencionar; la corta duración del experimento, la posibilidad de cuantificar distintos tamaños de partículas en un mismo experimento (obtención de una distribución), el requerimiento de pequeñas fracciones volumétricas para la realización de las medidas.

La descripción de la evolución de la estructura coloidal de los asfaltenos se basa en varios postulados para sus mecanismos, entre los que se encuentra la agregación de las partículas de asfaltenos que resulta en un cambio de fase [12]. Existen varias teorías o modelos para explicar la agregación de partículas entre los que se encuentran la teoría de la agregación limitada por difusión (DLA) y la agregación limitada por reacción (RLA); con las cuales se puede predecir el posible mecanismo para la explicar la agregación de asfaltenos [13]

Estos mecanismos son estudiados a partir de la velocidad del crecimiento del tamaño de partículas midiendo el aumento del diámetro de las mismas en función del tiempo, y luego los datos obtenidos son ajustados a las ecuaciones que caracterizan cada teoría. De esta forma se puede determinar el tipo de proceso que domina la agregación a partir del estudio de la cinética de agregación de los asfaltenos.

Además con los resultados de cinética de agregación obtenidos se pueden realizar comparaciones cualitativas en cuanto al comportamiento de cada uno de los crudos en el sistema trabajado.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 *Petróleo y crudo*

Es importante describir las características y propiedades que poseen los asfaltenos ya que son el sistema con el cual se trabajó. Los asfaltenos constituyen una fracción importante del petróleo o crudo.

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, esto trae como consecuencia el diseño de métodos de análisis y procesamiento distintos dependiendo de la complejidad del crudo y considerando los productos que se desean obtener. Vale acotar que el término crudo se refiere al petróleo luego de ser extraído del pozo o yacimiento.

En general, es posible agrupar los constituyentes del crudo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos de producción y conversión [14].

Los saturados son compuestos no polares que consisten básicamente en n-alcanos, iso-alcanos y cicloalcanos. Generalmente, son la fuente de hidrocarburos del crudo [15-16].

Los aromáticos son hidrocarburos química y físicamente muy distintos a los alcanos que tienen una estructura con uno o más anillos parecidos al benceno.

Las resinas comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el crudo o bitumen se disuelve en un n-alcano, pero se adsorbe en un material activo

superficialmente como lo son los asfaltenos. Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular alto, y su composición depende del precipitante empleado. Se considera que las resinas son un producto intermedio originado en la transformación del crudo en asfaltenos [16].

Aunque se conoce que los asfaltenos conforman la fracción más pesada del crudo, la naturaleza física y química de éstos aun no es bien conocida y depende del tipo de crudo. A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir a los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n–alcano (pentano o heptano) [4-6], esta última propiedad es usada para la extracción de asfaltenos del crudo [17-19].

2.2.1 Asfaltenos: Composición y estructura

Como se dijo antes, la estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen, el método de recuperación del crudo y la historia de extracción [20]. Los Intentos en encontrar una correlación entre el gran número de datos sobre la estructura de asfaltenos y sus propiedades coloidales no han sido muy exitosos.

Los asfaltenos son compuestos polidispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre 40-60 %, con una relación atómica H/C de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas [21].

Acevedo y colaboradores [22], determinaron que todos los asfaltenos estudiados poseían relaciones C/H y N/C similares sin importar el crudo de donde provienen, lo que sugiere que pueden tener una composición relativamente definida.

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos[4,23].

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

2.2.2 Estructuras propuestas para los asfaltenos y sus fracciones

Gutiérrez L. y colaboradores [24], demostraron que los asfaltenos están constituidos por una mezcla compuestos con marcada diferencia de solubilidad entre ellos y sugieren que las soluciones de estos en solventes aromáticos están formados por una fase coloidal la cual contiene una fracción con baja solubilidad A_1 dispersada por una fracción soluble A_2 .

La estructura de los asfaltenos ha sido objeto de muchos estudios en el pasado. El objetivo principal de estos estudios ha sido la proposición de factores estructurales consistentes con la limitada información disponible. La estrategia más utilizada es la de separar los asfaltenos del crudo y medir algunas propiedades tales como composición elemental, masa molar, propiedades espectroscópicas, entre otras. Luego de que estas propiedades han sido

determinadas, estructuras hipotéticas, consistentes con la información experimental, han sido propuestas.

En la figura 1 se muestra una selección de varias de estas estructuras reportadas en la literatura. Según Acevedo y colaboradores [25], más allá de los méritos, limitaciones y significado de estas estructuras, el punto importante es que son consistentes con las propiedades físicas y químicas medidas de los asfaltenos.

En este aspecto, se ha sugerido que la gran diferencia de solubilidad en tolueno entre las fracciones A_1 y A_2 de los asfaltenos no se debe a las diferencias de masa molar, aromaticidad o contenido de heteroátomos entre ellas. Las diferencias de estos parámetros eran muy pequeñas como para atribuirles la gran diferencia entre las solubilidades de las fracciones [24]. Esta diferencia puede deberse a la manera como las unidades policíclicas (PCUs) están conectadas unas con otras en A_1 y A_2 .

En la figura 2 se muestran las llamadas estructuras de tipo rosario que se pueden obtener cuando las PCUs están interconectadas a través de la cadena alquílica. Estas son el tipo de estructuras propuestas para las moléculas correspondientes a la fracción A_2 . Este tipo de estructuras son muy flexibles y pueden tomar un gran número de conformeros plegables, dos de los cuales se muestran en la figura 3. De hecho, se espera que, en tolueno y solventes similares, los conformeros plegables deberían prevalecer en vista de la bien conocida tendencia a la agregación de los asfaltenos en este solvente. Por otro lado, estructuras como las mostradas en la figura 4, son las propuestas para el modelo de la fracción A_1 , y no se pueden doblar de la misma manera que se ilustra para la fracción A_2 . Se ha demostrado con cálculos, que la habilidad para doblarse de las estructuras pueden generar cambios importantes en los parámetros de solubilidad esperada [25].

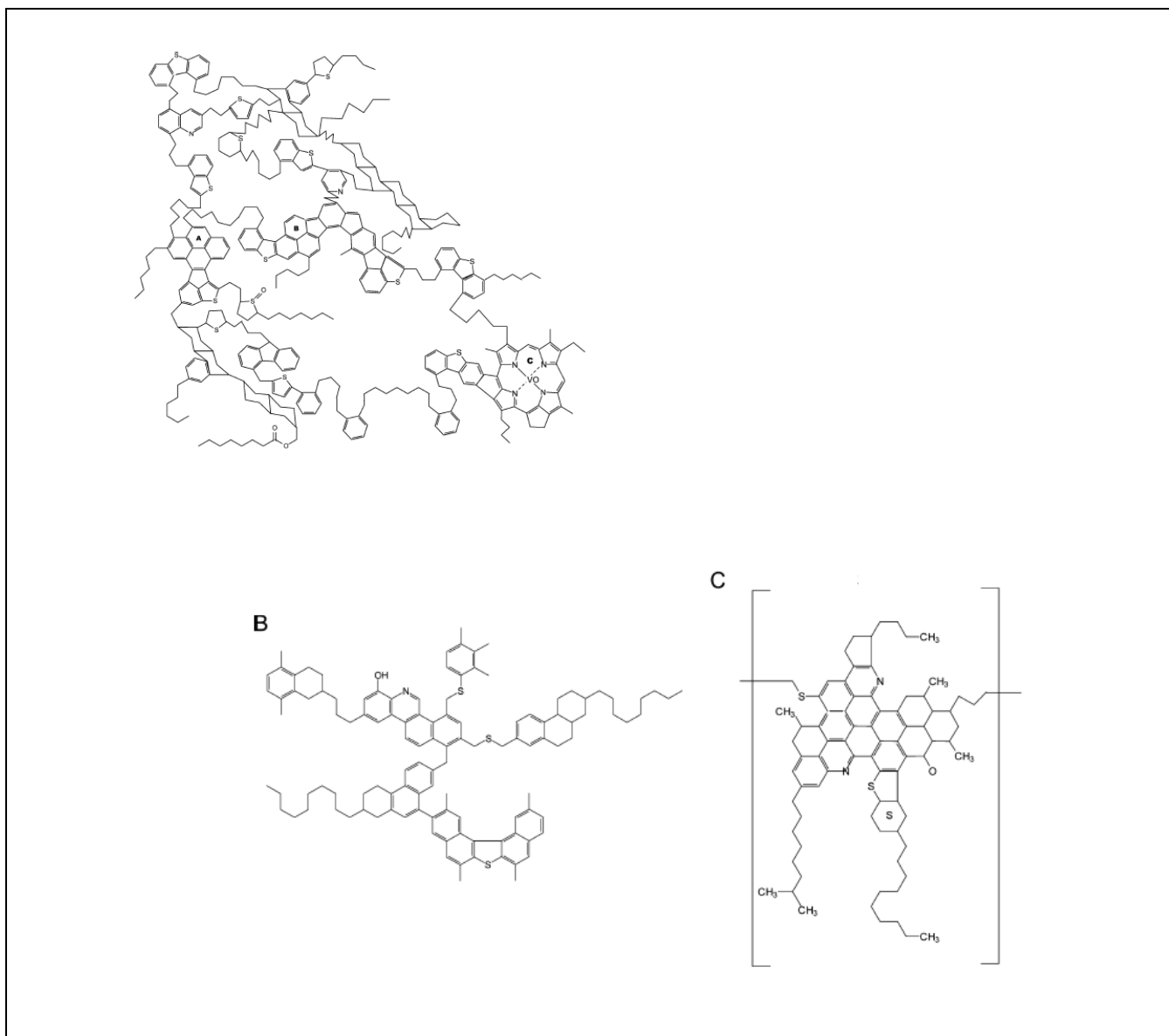


Figura 1. Algunas estructuras hipotéticas de asfaltenos propuestas en base a mediadas espectroscópicas [25]

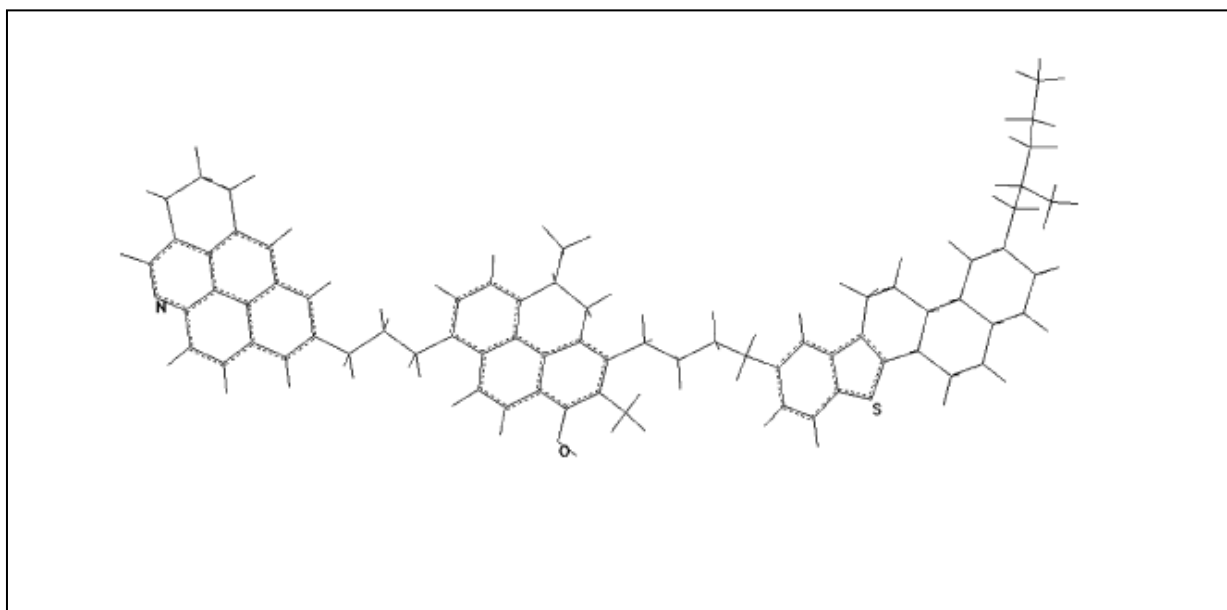


Figura 2. Estructuras tipo rosario, flexibles, para un modelo de asfaltenos utilizado para simular los compuestos de la fracción A₂ [25].

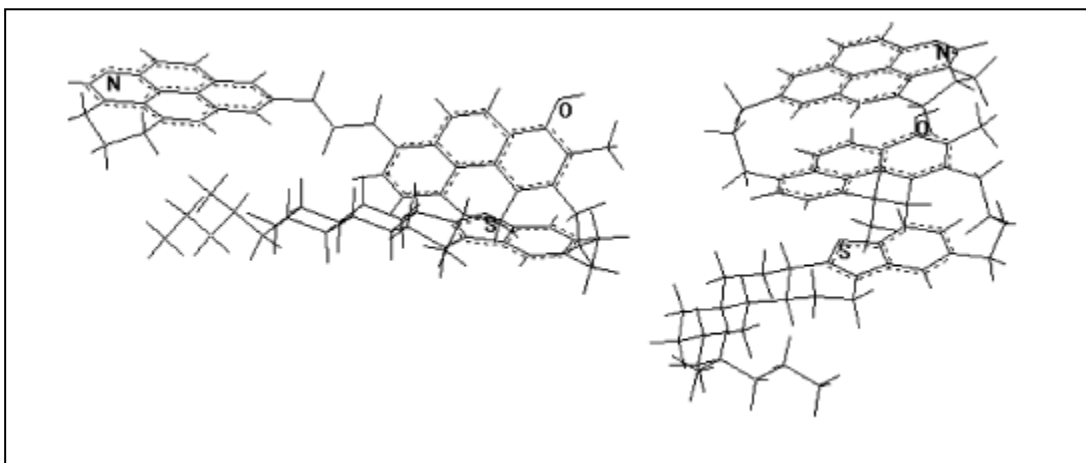


Figura 3. Dos conformeros plegables de del modelo mostrado en la figura 25. Los conformeros de la izquierda y derecha son llamados conformeros 1 y 2 respectivamente [25].

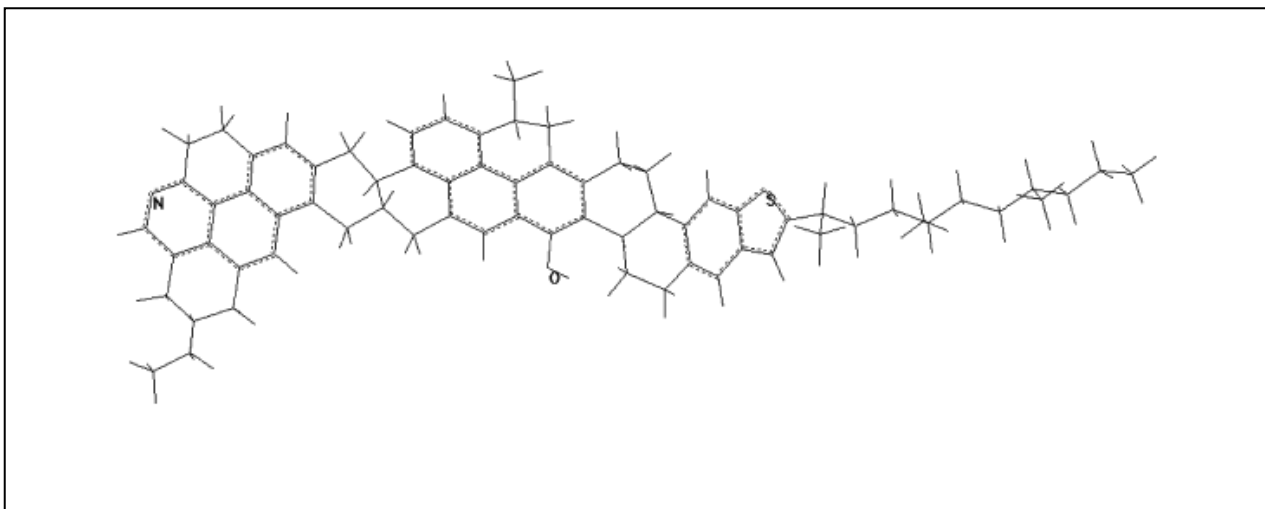


Figura 4. Estructura rígida condensada esperada para un modelo de asfalteno encontrado en la fracción A_1 [25].

2.2.3 Fenómeno de agregación, floculación y precipitación de asfaltenos

El fenómeno de precipitación de asfaltenos se manifiesta en mayor o menor grado en prácticamente todas las facetas asociadas a la producción, transporte y procesamiento de crudo y, en algunos casos, puede convertirse en un verdadero problema, ya que puede ocasionar daños y taponamiento in situ, de pozos y equipos, y accesorios de superficie, bloqueo de líneas de transporte, y taponamiento de columnas de separación y desactivación de catalizadores.

Se presume que los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el crudo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas se encuentran dispersas en una fase continua como es el aceite, rodeadas por resinas en forma de agregados (ver figura 5.a). Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano [26]; el movimiento Browniano (nombrado en honor del botánico Robert Brown) no es más que el movimiento al azar de las partículas suspendidas en un líquido o gas. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al

sistema estable, debido a que las fuerzas de repulsión electrostática, entre las resinas que rodean a las partículas de asfaltenos, es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le adiciona un solvente precipitante (como n-pentano o n-heptano) o existe alguna perturbación físico-química como variaciones de presión y temperatura, (como las que suceden en pozos de producción), provoca que la concentración de resinas cambie por abandono de la superficie del coloide alterando la estabilidad de las partículas asfalténicas suspendidas permitiendo la interacción entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos o más partículas de asfaltenos con movimiento Browniano establecen contacto en áreas libres de resinas, se asocian formando un cúmulo asfalténico que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de aumentar su asociación con otras partículas individuales o con otros cúmulos de tamaño variable que se encuentren en el medio (Figura 5. b y 5.c). A este fenómeno se le conoce como agregación, que puede definirse como el proceso en el que partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan, pero sin la pérdida de la identidad cinética de las partículas asociadas, es decir que energía superior a la asociación intermolecular, por ejemplo kT , puede revertir el proceso de agregación. A medida que sigue la alteración en el sistema con el tiempo, aumenta la asociación entre los agregados hasta alcanzar partículas de mayor tamaño, convirtiéndose en flóculos de asfaltenos (proceso de floculación), los cuales inevitablemente tienden a precipitar y separarse de la fase continua. (Figura 5. d) [26].

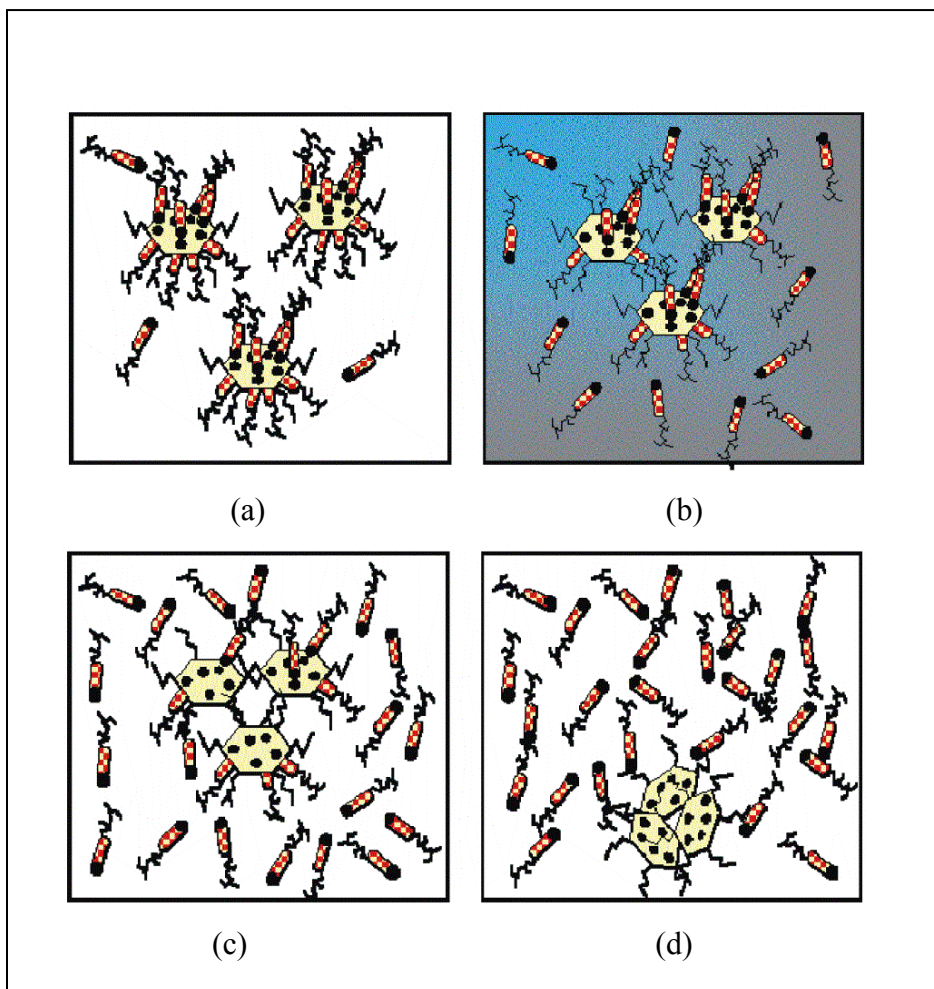


Figura 5. Fenómeno de Agregación de Asfaltenos.

(a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente precipitante (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces se asocian formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a precipitar.

2.2.4 Factores que promueven la precipitación de asfaltenos

Los cambios de dispersabilidad de los asfaltenos en el crudo, promueven su precipitación. Esto se debe a alteraciones del balance termodinámico que mantiene a los coloides en solución. Los principales parámetros que controlan la

dispersabilidad de los asfaltenos son la presión, temperatura y la composición del crudo. Por lo que cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica en el proceso de producción, que altere éstos parámetros, tiende a comprometer la dispersabilidad, ocasionando la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo. La inestabilidad del sistema, se traduce en la agregación de asfaltenos y da lugar a la formación de un material insoluble en la matriz del crudo. La composición del crudo se refiere a las características y concentración de asfaltenos y resinas, a la naturaleza del resto de los componentes, es decir saturados y aromáticos y al tipo y proporción de solvente suministrado al crudo. La dilución del crudo con un alcano ligero, tal como n-heptano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas del agregado resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de floculación de asfaltenos [26].

2.2.4.1 Factores termodinámicos:

La dispersibilidad molecular está particularmente influenciada por cambios graduales en las variables operacionales más importantes dentro del proceso de producción: la presión y la temperatura; los cuales son generalmente causados por la interacción del crudo con obstrucciones, tales como: válvulas de subsuelo, conexiones entre tuberías y reductores, entre otros, que controlan la velocidad del flujo y en consecuencia la ocurrencia o no del fenómeno de precipitación.

A medida que baja la temperatura del crudo, el poder de solubilización de sus componentes (sin considerar los asfaltenos), también disminuye. De este modo algunos agregados resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre sí formando cúmulos. Bajo condiciones isotérmicas, a medida que la presión del crudo es menor disminuye la densidad del fluido y por tanto desciende la

solubilidad. Por tal motivo, mientras menor es la presión algunas partículas se agregan formando grandes cúmulos que pueden llegar a precipitar [27].

2.2.4.2 Factores químicos:

Desde el punto de vista químico, existen diferentes vías a través de las cuales se pueden provocar cambios en la composición del crudo, y por consiguiente, la floculación de los asfaltenos. Estas se encuentran asociadas a los casos de contacto íntimo del crudo con sustancias no involucradas en el proceso natural de producción. Estos factores exógenos que más influencia tienen en la estabilidad de los asfaltenos son: Inyección de gas natural y mezcla con diluentes tales como condensados y livianos; inyección de CO₂ y el uso de gases ricos en procesos de levantamiento artificial; tratamiento de estimulación con ácidos, solventes, surfactantes y álcalis; mezcla de crudos de diferente origen [27].

2.2.4.3 Factores eléctricos:

La generación de un potencial de corriente producido por el flujo de fluidos a través del medio poroso o la aplicación de un potencial externo suficientemente grande, puede neutralizar las cargas eléctricas y perturbar el balance de fuerzas entre las partículas causando la floculación [27].

2.2.4.4. Factores mecánicos:

Entre estos factores se encuentran los efectos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo, fuerzas de fricción, fuerzas de impacto entre partículas, etc. [27]

2.2.5 Mecanismos de Precipitación.

El tipo y la cantidad de depósitos de compuestos orgánicos pesados del crudo varían dependiendo de los hidrocarburos presentes, y de la cantidad relativa de cada familia orgánica involucrada. En general, la precipitación de asfaltenos se puede explicar detalladamente con base en cuatro efectos (mecanismos): 1) Efecto de la polidispersidad; 2) efecto estérico coloidal; 3) efecto de agregación y 4) efecto electrocinético. Uno o más de estos mecanismos puede describir la precipitación de asfaltenos durante los procesos de producción, transporte ó procesamiento de crudo [28].

2.2.5.1 Efecto de la polidispersidad

El grado de dispersión de las fracciones pesadas en el crudo depende de su composición química. La relación moléculas polares/moléculas no polares y partículas presentes son los factores responsables de la estabilidad de la polidispersión presente en el seno del crudo; cualquier perturbación que altere el balance de los factores mencionados dará origen a la deposición de fracciones pesadas [28].

2.2.5.2 Efecto estérico Coloidal

Es conocido que algunos de los constituyentes del crudo, especialmente los asfaltenos tienen una fuerte tendencia a la auto asociación. Un incremento en el contenido de parafinas permite que una parte de los asfaltenos presentes formen coloides, que se separan de la fase continua o dispersante en forma de flóculos, en tanto que otra parte permanece suspendida y estabilizada por agentes

peptizantes como resinas, que se adsorben en su superficie y evitan la agregación. La estabilidad de los coloides estéricos se debe a la concentración de agente peptizante en solución, la fracción superficial de los agregados ocupada por el agente peptizante y las condiciones de equilibrio en solución entre éste y los agregados asfálticos [28].

2.2.5.3 Efecto de Agregación

Una variación en la concentración de agente peptizante (como las resinas) origina también un cambio en la cantidad que se absorbe de éstas sobre la superficie de los asfaltenos. La concentración de resinas puede caer a tal punto que, la cantidad presente no sea suficiente para cubrir toda la superficie de los asfaltenos. Esto permite la agregación irreversible de partículas asfálticas y su posterior floculación, este efecto es muy importante y será explicado más a fondo en la próxima sección [28].

2.2.5.4 Efecto Electrocinético

Cuando el crudo circula por un determinado conducto (medio poroso, tuberías), se genera una diferencia de potencial eléctrico debida al movimiento de partículas coloidales cargadas. Esto constituye un factor determinante en la precipitación de asfaltenos. Los factores que influyen son: el electro-térmico y las características de mojabilidad del conducto, régimen de flujo, temperatura, presión, propiedades de transporte del crudo y características de las partículas coloidales [28].

2.2.6 Agregación de asfaltenos en solventes orgánicos.

Las partículas de asfaltenos se encuentran en el crudo dispersas en forma de coloide estérico dependiendo de su tamaño, sus características polares y de la polaridad del solvente en el cual se encuentren [29]. Un coloide estérico se forma cuando una partícula (asfalteno) insoluble en el medio, es estabilizada en la solución por adsorción de polímeros (resinas) en su superficie. La capa de resina puede, en un solvente adecuado, impedir que las partículas de asfaltenos se agreguen, contrarrestando las fuerzas de atracción de van der Waals. Una micela es una estructura geométrica que se forma cuando se agregan moléculas en solución (en este caso asfaltenos) debido a sus fuerzas de interacción física; la micelización es un fenómeno de autoasociación originalmente observado en materiales tensoactivos en solución acuosa, por lo que en los últimos años este concepto está en desuso cuando de asfaltenos se trata.

Datos de concentración de agregación obtenidos por diversos autores difieren ampliamente. Por ejemplo, el valor reportado en tolueno se encontró en el rango de 0,1 a 3,24g/L [30-33]. Esto puede ser explicado por la diversidad de las técnicas aplicadas y la variación de asfaltenos (origen, extracción, impurezas) estudiados. Sin embargo Andreatta [34], utilizando espectroscopia de ultrasonido de alta resolución, ambigualmente detecto que la concentración a la cual se comienzan a apreciar agregados de asfaltenos en solución se encuentra alrededor de 0,1g/L. los autores nombran a este umbral una “concentración de nanoagregación crítica”.

Una técnica ampliamente utilizada para probar la estructura de agregado de crudos pesados y asfaltenos en solución es la dispersión de rayos X [35-38], la

mayoría de los estudios hechos con esta técnica convergen en un tamaño de agregado característico de 3 a 10nm.

Soluciones de asfalteno en mezclas de tolueno y n-Heptano son apropiadas para investigar la estabilidad y precipitación de asfaltenos y puede ser usado como un sistema modelo para estudiar el fenómeno de agregación en muestras de crudo. A un cierto valor de la relación n-Heptano/Tolueno, las soluciones se hacen inestables y las partículas de asfaltenos comienzan a agregarse. Sin embargo, la cinética de agregación de partículas coloidales ha sido objeto de una gran cantidad de estudios experimentales durante la última década. El mecanismo de agregación, el proceso de formación de fractales de agregados, aun no son completamente comprendidos, especialmente para sistemas coloidales complejos como lo son las soluciones de asfalteno. Es evidente que se requiere un nuevo enfoque científico así como una teoría básica para clarificar las propiedades coloidales de los asfaltenos y los mecanismos de su agregación, su floculación y su precipitación.

Una tarea importante en tales estudios es monitorear en tiempo real la cinética de la agregación de los asfaltenos y medir el cambio de tamaño de los agregados. La dispersión dinámica de luz (DLS), también conocida como espectroscopia de correlación de fotones (PCS), es la técnica más prometedora para elaborar tal monitoreo [39]. Esta técnica mide directamente el coeficiente de difusión de partículas suspendidas en movimiento browniano en un medio viscoso y si la cinética es lo suficientemente lenta, permite registrar el crecimiento de las partículas. Sin embargo, la aplicación de la dispersión luz dinámica a crudos y soluciones de asfaltenos es también un reto significativo ya que dichos sistemas hacen difícil el paso de la luz a través de ellos.

2.3 Modelos de los procesos de agregación

Es bien conocido que la geometría fractal puede ser utilizada para describir un rango importante de estructuras y fenómenos naturales [40]. Un fractal es un objeto semi geométrico cuya estructura básica, fragmentada o irregular, se repite a diferentes escalas. El término fue propuesto por el matemático Benoît Mandelbrot en 1975 y deriva del Latín *fractus*, que significa quebrado o fracturado. Muchas estructuras naturales son de tipo fractal [41]. Una de las cosas que caracteriza a un fractal, es la dimensión fractal. La dimensión fractal se puede definir como una cantidad estadística que da un indicio de qué tanto aparenta llenar un espacio, una estructura de tipo fractal. La dimensión fractal puede ir desde 1 hasta 3. El hecho de que este tipo de geometrías sean tan comunes en la naturaleza ha despertado cierto interés acerca de cómo son formadas. Una respuesta parcial a esta inquietud ha sido propuesta por una variedad de modelos computarizados de crecimiento, agregación y procesos de fragmentación.

Los modelos de este tipo son importantes dado que pueden ayudar a entender sistemas complejos. Sin embargo, estos modelos pueden llegar a ser tan complejos que sus resultados son difíciles de interpretar. Por esta razón muchas veces se debe contar exclusivamente con los modelos más simples para la formación de estructuras fractales. Modelos de este tipo son desarrollados generalmente para ayudar a obtener un mejor entendimiento de los sistemas reales en términos de la descripción física más simple posible. Aún los modelos más simples frecuentemente arrojan resultados sorprendidos que son difíciles de entender teóricamente. Estos modelos pueden ayudar a entender sistemas más complejos y en algunos casos una base para describir una variedad de procesos aparentemente no relacionados [42].

Estos modelos y teorías son empleados para explicar la agregación de partículas de asfaltenos y a continuación se explicarán las más empleadas.

2.3.1 Agregación limitada por Difusión

Una variedad de modelos simples de crecimiento, agregación y precipitación han sido investigados por más de 25 años. Sin embargo, las investigaciones en esta área incrementaron notablemente desde la introducción en 1981 de la Agregación Limitada por Difusión (DLA), modelo propuesto por Witten y Sander [43].

En el modelo de Witten y Sanders para el DLA, las partículas son adicionadas una por una, para formar un racimo (“cluster”) o agregado de partículas en crecimiento. En este modelo las partículas son liberadas desde una distancia muy larga del agregado y siguen un camino aleatorio en una red cuadrículada. Si el proceso de agregación va a ocurrir, estas partículas forman un círculo envolviendo el agregado en una posición aleatoria del círculo cuyo radio es sólo ligeramente más largo que el del agregado. Esta partícula es después transferida a la red más cercana y sigue la trayectoria aleatoria en la red [42]. En resumen se puede decir que esta teoría, es aplicable a la agregación de cualquier sistema donde la difusión es el medio primario de transporte en el sistema y los pares de agregados se combinan irreversiblemente tan pronto entran en contacto unos con otros.

2.3.2 Agregación “Cluster-Cluster”

En este modelo la “semilla” inicial de crecimiento juega un rol especial en el proceso de crecimiento y la ubicación aproximada se puede obtener por inspección visual. En una primera instancia de la agregación coloidal, el sistema

consiste en un número elevado de partículas dispersas que se mueven en un fluido. Como dichas partículas se mantienen en movimiento, pueden entrar en contacto y asociarse unas con otras. El pequeño agregado formado, continúa moviéndose y colisiona con otro agregado o partícula para formar agregados más grandes. Mientras el proceso de agregación continúa, se va formando agregados de tamaños más y más grandes y el proceso principal que contribuye al crecimiento del tamaño de agregados, es la adición de unos agregados con otros, más que la adición de agregados a partículas. Los modelos más simples para este tipo de agregación serán descritos. [42]

2.3.2.1 Agregación balística

Un modelo exitoso para la agregación “cluster-cluster” fue desarrollada hace más de 20 años por Sutherland [44]. En este modelo se considera una lista de agregados. Al principio de la simulación, la lista contiene sólo partículas individuales. A medida que avanza la simulación las partículas son seleccionadas aleatoriamente de la lista y colocadas juntas y aparte con trayectorias lineales o balísticas y juntándolas en el punto de su primer contacto. El nuevo agregado formado de esta forma, es regresado a la lista. A medida que continúa la simulación, los agregados se convierten en otros más grandes y la lista se hace más pequeña. Al final (si la simulación es lo suficientemente larga), dos agregados son traídos juntos para formar un solo agregado que contiene a todas las partículas [42].

2.3.2.2 Agregación “cluster-cluster” limitada por difusión

En fluidos densos, las trayectorias seguidas por las partículas y/o agregados pueden ser mejor representados por caminos aleatorios con una dimensionalidad fractal cercana a 2 (movimiento browniano) que con una

trayectoria balística con una dimensionalidad fractal cercana a 1. Las primeras simulaciones de agregación coloidal fueron probablemente llevadas a cabo utilizando una trayectoria balística en lugar de una trayectoria aleatoria, debido a las limitaciones computacionales. Las simulaciones para la agregación “cluster-cluster” limitada por difusión puede llevarse a cabo en el límite de concentración cero o a una concentración finita. En este modelo las partículas o agregados son seleccionados aleatoriamente (o con una probabilidad que depende del tamaño y que representa el efecto de un coeficiente de difusión que depende del tamaño) y son movidos de una unidad de red en una dirección aleatoria de la red seleccionada. Luego que la partícula o agregado ha sido movido, su perímetro es examinado para determinar si otro objeto (ya sea partícula o agregado) ha estado en contacto, y un nuevo agregado ha sido formado. Los agregados en este modelo se forman irreversiblemente y los agregados continúan en movimiento en la red como una unidad. Una de las principales ventajas de este modelo es que fácilmente se pueden hacer dependientes del tiempo [42].

2.3.2.3 Agregación limitada por reacción

En el modelo de agregación limitada por difusión se asume que los pares de agregado se combinan irreversiblemente tan pronto como entran en contacto unos con otros. Sin embargo, esta es una representación para procesos de agregación rápida, debido a que en muchos casos las colisiones entre agregados son requeridas antes de que estos se combinen. Esto es un resultado de la pequeña barrera repulsiva en el potencial partícula-partícula, la cual debe superar cuando se encuentran a distancias muy cortas de separación. En muchos casos, 10^{10} o más intentos son requeridos para cruzar esta barrera, antes de que la agregación pueda ocurrir. En el modelo de agregación limitada por reacción se asume que todas las posibles uniones pueden ser exploradas antes de la adición irreversible de agregados con agregados. Este modelo es cercano al modelo de la agregación “cluster-cluster” limitada por difusión, pero utilizando una pequeña probabilidad que dos agregados se unan cada vez que entran en contacto. Sin

embargo, modelos de este tipo, requieren mucho tiempo en la computadora y son difíciles de alcanzar en la práctica [42].

2.4 Ecuación de Balance de Población para modelar la Cinética de Agregación

Como se mencionó anteriormente, las partículas sólidas de asfaltenos tienen una estructura de naturaleza fractal. Las estructuras fractales se caracterizan por estar descritas por una dimensión fractal. Por ejemplo, la dimensión fractal de agregados incrustados en una, dos o tres dimensiones son

$$\begin{aligned} P &\propto l^{d_1} \\ A &\propto l^{d_2} \\ V &\propto l^{d_3} \quad \text{o} \quad V \propto l^{d_f} \end{aligned}$$

Donde l es la longitud escalar característica que puede ser representada por el radio de la esfera equivalente del agregado, P es el perímetro del agregado, A es el área de la sección transversal del agregado (incluyendo el espacio entre las partículas sólidas de la estructura del agregado), y V es el volumen sólido total de todas las partículas en el agregado. El subíndice en d_n indica el valor completo de d_n para la geometría Euclídeana. En algunos casos el subíndice 3 es reemplazado por f [45]. Sahimi [46] propuso modelos fractales en 2D para los agregados de asfalteno. Ellos reportan la dimensión fractal en un rango de 1.06 y 2.5.

Una de las propiedades más importantes de los agregados de asfaltenos es su distribución de tamaño de agregados (ASD) y su evolución. El modelaje del fenómeno de agregación de asfaltenos a través de un enfoque de balance de población es una buena manera para predecir la distribución de tamaños de agregados [47].

2.4.1 Bases teóricas

Tanto los procesos de agregación como de fragmentación pueden ser modelados en base a la ecuación de balance de población (PBE). Este modelo se caracteriza por ser transitorio o no estacionario, ya que considera ambos procesos (agregación y fragmentación), y puede predecir la dinámica de evolución de la distribución de tamaño de agregados de los asfaltenos en las soluciones de crudo. Existe una forma simplificada de escribir la PBE, considerando un sistema con volumen constante y sin procesos de sobresaturación, y se muestra a continuación [47]:

$$\frac{dn(v)}{dt} = B_A - D_A(1)$$

Donde n es la densidad del número de partículas de tamaño L y está definida por el número de partículas por unidad de tamaño por unidad de volumen de solución o suspensión. B_A y D_A son [48]

$$B_A(v) = \frac{1}{2} \int_0^v C(u, v-u)n(u)n(v-u)du \quad (2)$$

$$D_A(v) = n(v) \int_0^\infty C(v, v')n(v')dv' \quad (3)$$

La función $C(v, v')$ es el *kernel* de agregación que describe la velocidad con la cual las partículas de volumen v y v' chocan y se unen.

La base del modelo trabajado, es la ecuación de balance de población, y la clave es el kernel o la matriz de las constantes de velocidad de agregación, que dependen de características físicas y químicas del sistema.

En general, para sistemas en los que existen partículas dispersas cargadas, la eficiencia de la agregación, está determinada por las fuerzas de dispersión atractivas y las interacciones de repulsión electrostática entre las partículas primarias. Cuando se consideran agregados aleatorios constituidos por partículas primarias en DLA o RLA, la situación se torna más compleja, dado que la estructura interna de los agregados juega un papel importante. La estructura de estos agregados ha sido caracterizada en el marco de la geometría fractal, utilizando las relaciones que se muestran a continuación. La masa adimensional x de un agregado, es descrita por el radio de giro $R_{g,x}$, por una ley que tiene como exponente la dimensión fractal:

$$x = k_f \left(\frac{R_{g,x}}{R_p} \right)^{df} \quad (4)$$

R_p es el radio de las partículas primarias y k_f el prefactor fractal [50].

La segunda relación importante en el contexto de dispersión dinámica de luz, el radio hidrodinámico $R_{h,x}$ está relacionado con el radio de giro $R_{g,x}$ por

$$\beta_i = \frac{R_{h,i}}{R_{g,i}} \quad (5)$$

2.4.2 Modelo de descripción

Una forma de escribir de manera discreta la ecuación de balance de población (adecuada para su resolución numérica), que describe la formación y desaparición de los agregados de masa k durante los procesos de agregación, está dada por [50]

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=c} C_{ij} N_i(t) N_j(t) - \sum_i C_{ic} N_c(t) N_i(t) \quad (6)$$

Donde el primer término de la derecha, corresponde a la formación de agregados de masa c a partir de dos más pequeños, y el segundo término corresponde a la pérdida de estos agregados a través de la combinación de estos con todos los demás agregados. $C_{v,v'}$ es la matriz de las constantes de velocidad de agregación

2.4.3 Kernel de Agregación

El mecanismo que describe la cinética de agregación de los asfaltenos y el enfoque de que estos agregados poseen una estructura fractal, están considerados en el modelo. El *kernel* de agregación de este enfoque está basado en la idea de que todas las colisiones forman agregados más grandes. Se encontró que para sistemas estacionarios este kernel de agregación es capaz de ajustarse a la data experimental y los mecanismos de DLA y RLA pueden ser expresados según la siguiente ecuación [50]

$$C_{(v,v')} = K_B W^{-1} B_{v,v'} P_{v,v'} \quad (7)$$

Donde

$$K_B = \frac{8k_B T}{3\eta} \quad (8)$$

$$W = \frac{K_B}{K_{11}} \quad (9)$$

$$B_{v,v'} = \frac{1}{4} (R_{h,v}^{-1} + R_{h,v'}^{-1}) (R_{s,v} + R_{s,v'}) \quad (10)$$

$$P_{v,v'} \left\{ \begin{array}{l} (vv')^\lambda \\ N_{11}(vv')^\lambda \\ \hline 1 + W^{-1}(N_{11}(vv')^\lambda - 1) \end{array} \right. \quad (11)$$

Con $\lambda = 0$ para DLA y $\lambda = 0.45$ para RLA

K_B toma en cuenta el movimiento Browniano de las partículas inducido por las colisiones existentes entre las moléculas de solvente, k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y η la viscosidad del solvente. La relación de estabilidad W representa las interacciones entre las partículas primarias. En el caso de DLA, W describe las interacciones que ocurren sobre la colisión de los agregados y toma valores en el intervalo de $[0.5;2]$. En RLA, W describe la relación entre la constante de la velocidad de agregación de DLA K_B y la velocidad reducida de agregación de las partículas primarias parcialmente desestabilizadas. La matriz $B_{v,v'}$ denota la dependencia de la magnitud del coeficiente de difusión y las colisiones de los agregados fractales y se aplica para ambos mecanismos, DLA y RLA. La creciente reactividad que se observa experimentalmente en los agregados regidos por el mecanismo de agregación RLA, puede ser cuantitativamente descrito por la matriz $P_{v,v'}$. La primera expresión en la matriz $P_{v,v'}$, es el producto kernel, y debe ser empíricamente corregido si se restringe a los valores de $P_{v,v'} \in [1;W]$, de modo que, $C_{v,v'} \leq C_{v,v'}^{DLA}$, debido a que se espera que el mecanismo de DLA, represente el límite superior de la constante de la velocidad de agregación. La segunda expresión, está basada en argumentos de probabilidad y puede ser directamente aplicada sin correcciones como una contribución a la transición que se observa de RLA a DLA. El factor N_{11} , en un principio tiene que ver con el número de colisiones entre dos partículas primarias iguales, sin embargo en esta descripción se hace igual a la unidad debido a la

transición que se considera de RLA a DLA. Los exponentes λ describen la rapidez de la reactividad de los agregados [50].

2.5 Fundamentos de la técnica empleada: *Dispersión Dinámica de Luz*

2.5.1 Experimento de dispersión de luz

En un experimento de dispersión de luz un haz monocromático de luz láser incide sobre una muestra y es dispersado por esta hacia un detector colocado a un ángulo θ , con respecto al haz transmitido. La intersección entre el haz incidente y el haz dispersado define un volumen V , llamado *volumen de dispersión* o *volumen iluminado*. En la figura 3 se observa un esquema de un experimento de dispersión de luz.

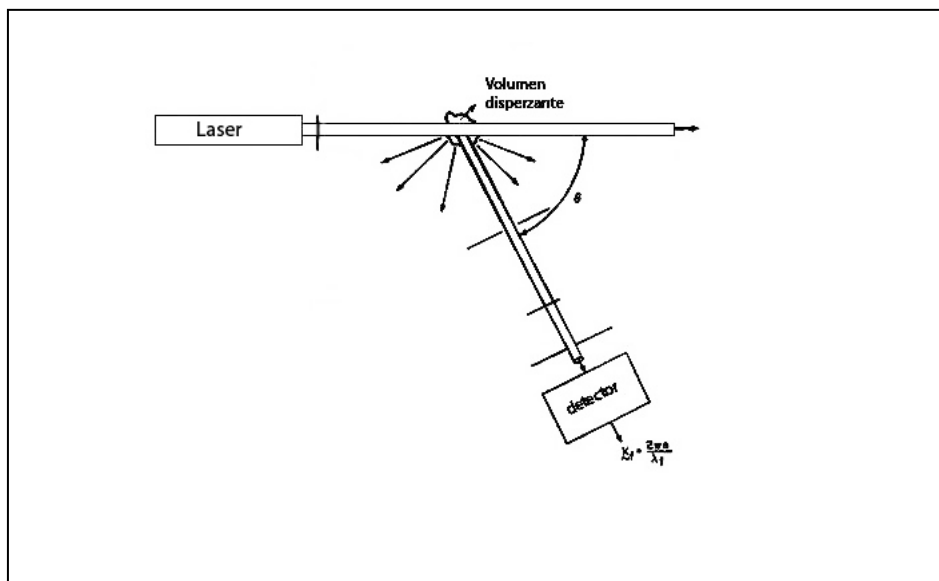


Figura 6: Esquema de un experimento de dispersión de luz típico

Cuando las moléculas en el volumen iluminado son sujetas a este campo eléctrico incidente sus cargas constituyentes experimentan una fuerza y son así aceleradas. Cuando una partícula es acelerada irradia luz; el campo de luz irradiada hacia el detector a un tiempo dado, es la suma (superposición) de los campos eléctricos irradiados de todas las cargas en el volumen iluminado y consecuentemente depende de las posiciones exactas de las cargas.

Las moléculas en la región iluminada están en constante traslación, rotación y vibración en virtud de las interacciones térmicas. Debido a este movimiento las posiciones de las cargas están cambiando constantemente, entonces, el campo eléctrico total en el detector fluctuara en el tiempo. Implícitamente en estas fluctuaciones existe información estructural y dinámica importante sobre la posición y orientación de las moléculas. El movimiento molecular es errático (no presenta una periodicidad), entonces el campo eléctrico total en el detector variara aleatoriamente.

Una representación de este campo en el tiempo lucirá muy parecida a un patrón de ruido, por lo que es de esperarse que la teoría de ruido y fluctuaciones sea relevante en el estudio de la espectroscopia de dispersión de luz [1].

Generalmente las estructuras que pueden ser medidas con los experimentos de dispersión están en el mismo orden de magnitud que el vector de dispersión recíproco

$$q = \frac{4\pi}{\lambda \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (11)$$

La energía E de la partícula está relacionada con la longitud de onda λ a través de la relación

donde \hbar es la constante de Planck y $k = 2\pi / \lambda$. Esto significa que mientras más pequeña es la longitud de onda de la radiación o más grande la energía de las partículas, más pequeña serán las estructuras que pueden ser estudiadas con experimentos en dispersión [51].

Cuando un campo electromagnético incide en forma de onda plana

en la materia, la respuesta es una polarización en la distribución de cargas del sistema. La deformación de esta distribución de cargas debido al campo electromagnético, está descrito a través de la polarizabilidad $\alpha(\omega)$ del sistema, el cual en general es un tensor. En una imagen microscópica del mecanismo de polarización de un material no conductor están alineados con dipolos permanentes, que tratan de seguir el campo electromagnético. A altas frecuencias los electrones entran en resonancia. Con la polarizabilidad $\alpha(\omega)$ la constante dieléctrica compleja

es determinada, en donde la parte real es el cuadrado del índice de refracción $n = \sqrt{\epsilon'}$, y la parte imaginaria está descrita por la absorción de la luz a través de la muestra. El mecanismo de polarización puede ser visto como una causa de la fuerza que actúa en el par de cargas del campo electromagnético. Estas cargas

aceleradas luego emiten radiación. Si asumimos un medio completamente homogéneo sobre el cual incide una luz, la región iluminada puede ser dividida en subregiones las cuales puede ser comparadas con el cubo de la longitud de onda de la luz. Luego cada uno de los átomos en una pequeña subregión, siente el mismo campo incidente. Al final todo el campo eléctrico dispersado es una superposición de los de cada subregión. Además el hecho de que, el medio sea homogéneo, infinito en espacio, para cada subregión otra subregión puede ser encontrada para cancelar la relación y generar una interferencia destructiva. Solo el primer haz puede ser visto en un medio homogéneo y solo la dispersión ocurre en medio no homogéneos o en superficies. La razón por la cual la luz no es dispersada por un medio homogéneo, de acuerdo con Einstein es, un resultado de la fluctuación local de la constante dieléctrica ϵ o del índice de refracción n en el medio [52]. Cuando las fluctuaciones locales toman lugar es debido a que en los líquidos, por ejemplo, los átomos y moléculas están en constante movimiento. De este modo ϵ o n fluctuarán en una subregión dada y la cancelación total de la luz dispersada vista por el detector no tendrá lugar y habrá una intensidad finita de luz dispersada. Si

Es la constante dieléctrica local del medio, donde $\delta\epsilon(r, t)$ describe las fluctuaciones de la constante dieléctrica y I es el segundo tensor unitario, el resultado del campo eléctrico dispersado es:

$$E_s(R, t) = \frac{E_0 \epsilon_0 k_f R}{4\pi R^3} \int_V d^3r e^{i(q \cdot r - i\omega t)} [n^2 \cdot [k^f \times (\delta\epsilon(r, t) \cdot n^i)]]$$

El subíndice V indica que la integral está sobre el volumen dispersado, R es la distancia entre el volumen dispersado y el detector, q es el vector de dispersión,

k_i y k_f son los vectores incidente y final respectivamente que apuntan en la misma dirección que la onda de luz y n_i y n_f son los vectores unitarios que describen la polarización de la onda electromagnética [51] como se muestra en la figura.

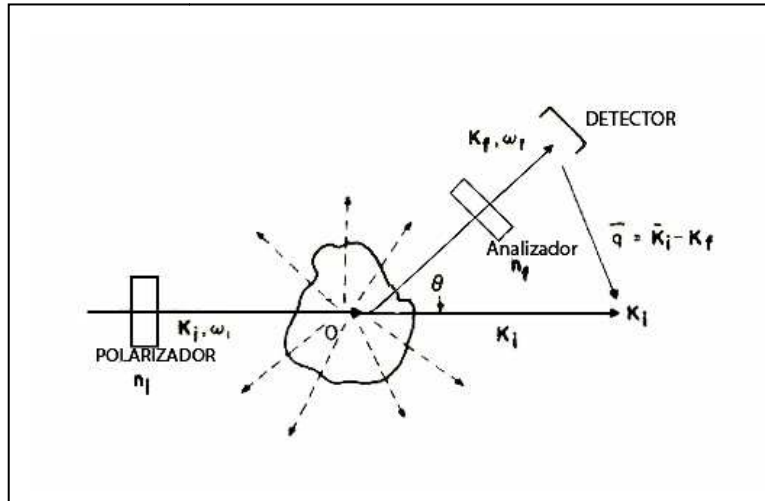


Figura 7. Representación gráfica de la dispersión del haz incidente

Para la dispersión elástica o casi elástica el cambio en la longitud de onda de la luz es cero o muy pequeña, por lo que $k_i \approx k_f$. Trabajando en el producto cruz, la ecuación anterior para el campo eléctrico dispersado es simplificada a:

$$E_s(R, t) = \frac{k_f^2 E_0}{4\pi R} e^{ik_f R - i\omega t} \delta i f(q, t)$$

En donde,

$$\delta i f(q, t) = n_f \cdot \delta((q, t)) \cdot n_i$$

es la componente de la fluctuación de la constante dieléctrica del tensor en la dirección de la polarización incidente y final de la luz. [51]

La ecuación (7) describe la dispersión de las ondas electromagnéticas a través de las fluctuaciones locales de la constante dieléctrica o del índice de refracción del medio. Sin embargo, los sistemas coloidales, consisten en partículas dispersadas en un solvente, o de forma más general, en un sistema de dos o más fases en el cual las diferentes fases forman estructuras con tamaños en el rango de nanómetros o micrómetros.

Debido a que las diferentes fases generalmente tienen diferentes índices de refracción, está claro que en los sistemas coloidales, la luz es dispersada por estas estructuras. Asumiendo N partículas en el volumen dispersado y que la onda incidente es dispersada sólo una vez antes de que alcance el detector, el campo eléctrico dispersado está descrito por:

$$E_s(q) = \sum_{i=1}^N b_i(q) e^{iq \cdot r_i}$$

Donde q es el vector de dispersión y b_i es la amplitud de dispersión de la partícula en la posición r_i . Para partículas esféricas $b_i(q)$ está dada por:

$$b_i \approx \frac{a_i^3 j_1\left(\frac{qa_i}{2}\right)}{qa_i}$$

donde a_i es el diámetro de la partícula y $j_1(x)$ es la función Bessel de índice 1. La amplitud de dispersión es proporcional al volumen de la partícula, de hecho, las partículas grandes dispersan la luz más fuertemente que las pequeñas. En un experimento de dispersión de luz la intensidad $I_s(q)$ es mejor medida que el campo eléctrico $E_s(q)$ con

$I_s(q)$ es proporcional al cuadrado del volumen de la partícula o del diámetro de partícula elevado a la seis. Para el caso monodisperso, donde todas las partículas son idénticas ($b_i(q) = b(q)$), y está dado por

$$I_s(q) = Na^6\sigma(q) \quad (22)$$

Aquí N denota el número de partículas con diámetro a y $\sigma(q)$ es toda la sección transversal de dispersión. Este es un parámetro importante, que determina la dependencia de la intensidad de dispersión en el vector q con el ángulo de dispersión θ [51].

2.6 Dispersión dinámica de luz:

Como es descrito en la ecuación (19) la dispersión de luz se debe a fluctuaciones locales en la constante dieléctrica del índice de refracción del medio. El hecho de que las partículas en suspensión usualmente tengan diferentes índices de refracción que el del solvente, hace que la luz sea principalmente dispersada por las partículas. Partículas suspendidas en un líquido, no es un sistema estático, al contrario las partículas están en un constante movimiento llamado "movimiento Browniano". Como resultado de esto, en un experimento de dispersión, la relación de fase de la luz dispersada por diferentes partículas que se mueven al azar y también el número de partículas en el volumen de dispersión, varía. Ambos efectos permiten una fluctuación de la intensidad de dispersión. Debido a que el movimiento Browniano o la difusión de partículas en suspensión es la causa de las fluctuaciones, información acerca del proceso de difusión se puede obtener a partir de un análisis de la intensidad de las fluctuaciones en términos de una función de correlación. La dependencia del tiempo con la intensidad de dispersión parece ruido estático, Sin embargo, si se observa la intensidad a dos tiempos por separado con τ los valores de intensidad $I(t)$ y $I(t+\tau)$ en general tienen valores distintos. Pero si τ es más pequeño comparado con el

tiempo característico de fluctuación, $I(t)$ y $I(t + \tau)$ estarán más cercanos, y estarán de alguna manera correlacionados, mientras que con un incremento en la separación de los tiempos la correlación disminuirá [45].

Una medida de la correlación es llamada función de autocorrelación:

$$\langle I(t_0)I(t_0 + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0 + T} I(t)I(t + \tau) dt$$

La intensidad de la función de autocorrelación y su relación con las fluctuaciones temporales de la intensidad se muestran en la figura. La correlación empieza con un valor máximo de $\langle I^2 \rangle$ y decae con el curso del tiempo a $\langle I \rangle^2$, con el característico tiempo de decaimiento [51].

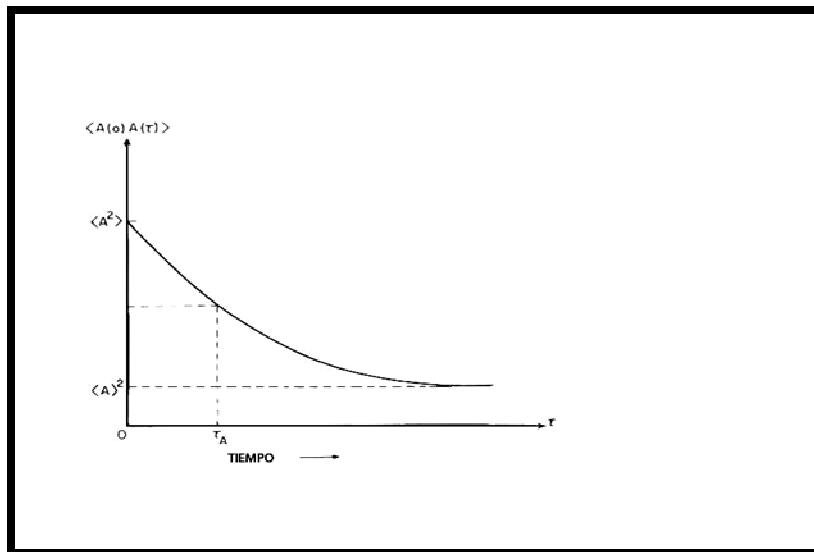


Figura 8. Representación gráfica de la función de autocorrelación ($\langle A \rangle = \langle I \rangle$)

Se puede demostrar que la función de autocorrelación está dada según la ecuación:

$$V(t) = e^{-\tau t} \left(1 + \frac{\mu_2 T}{2} \right)$$

Para un modelo de difusión simple las fluctuaciones de luz dispersada, se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\tau = q^2 D$$

Donde D es la constante de Difusión de las partículas, y q el vector de dispersión recíproco definido anteriormente. De acuerdo con la relación de Einstein- Stokes la difusión traslacional es:

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

R_H es el radio hidrodinámico de partículas. De esta expresión es posible obtener el tamaño promedio y el número relativo de partículas presentes en el medio a partir de los datos experimentales.

3. ANTECEDENTES

Las primeras aplicaciones de Dispersión Dinámica de Luz, fueron realizadas en la década de los 70. En 1971 Nossal estudió una bacteria (*E.coli k₁₂*) tomando diferentes ángulos de dispersión y extrayendo de un experimento Homodino, el cuadrado de la función de correlación Heterodina en el tiempo, utilizando una aproximación Gausiana para el movimiento de la Bacteria y con esta información calcular la velocidad y el tamaño de partículas [53]. Luego en 1972 Nossal y Chen, repiten el trabajo hecho por Nossal en 1971, pero esta vez utilizando CuCl_2 con el objetivo de provocar que la bacteria pierda su movilidad [54]. Por otro lado, en 1974 Newman y Swinney obtuvieron la función de correlación Homodina a un ángulo de 60° para una solución de ADN [55]. Sin embargo debido a la complejidad de los cálculos necesarios para extraer la información, y a la escasa existencia de computadoras en esa época, era muy difícil diseñar un experimento con esta técnica, no es sino hasta los años 90, con la llegada masiva de las computadoras al mercado que la Dispersión Dinámica de Luz toma esta vez un verdadero auge realizándose una infinidad de trabajos hasta la presente fecha.

La estructura y dinámica de diversos sistemas como sólidos, cristales líquidos, gel, soluciones de macromoléculas biológicas, soluciones de virus, protoplasmas en algas, y dispersiones coloidales entre otros, son ahora estudiadas por técnicas de dispersión de luz láser [59-60].

Esta técnica es típicamente empleada en la medición de distribución de tamaño de partículas obteniéndose muy buenos resultados [59-60], tanto así, que es posible medir partículas de tamaño menores a 1nm. En 2007, Kaszuba y colaboradores probaron dicha afirmación, midiendo Sucrosa a un ángulo de dispersión de 173° , obteniendo diámetros de 0,82nm y 0,62nm a partir de los datos y el volumen respectivamente, dichos resultados sugieren que se puede medir Sucrosa con una precisión de 0,1nm [61].

Existen programas creados con la finalidad de interpretar los datos obtenidos en las mediciones de dispersión de luz, con los que se puede extraer mucha más información de las mismas medidas y logrando obtener resultados más confiables [62-64]. Uno de los programas más utilizados con esta finalidad es el CONTIN, el cual consiste en un núcleo de 50 subprogramas, más 13 pequeños subprogramas de usuario, y se utilizan para propósitos específicos, como regulizadores, operadores de ecuaciones, simulaciones, entre otras cosas. Información detallada sobre éste programa puede ser obtenida del trabajo realizado por Provencher en 1982 [65].

Si bien es cierto, que esta técnica es muy efectiva para medir distribuciones de tamaño de partículas cuando se trata de soluciones muy oscuras, como es el caso de los asfaltenos, los resultados no son tan satisfactorios, ya que la intensidad de luz dispersada que llega al detector es muy baja, lo que hace mucho más difícil el cálculo del tamaño de estas partículas, por esta razón son pocos los estudios realizados con esta técnica en asfaltenos hasta la presente fecha.

En 1993 Ferworn, Svrcek y Mehrotra [66] estudiaron la forma y el crecimiento de partículas de asfalteno de soluciones de crudo pesado diluidas con Heptano, estudiaron 6 tipos de crudo diferentes, obteniendo que la precipitación de asfaltenos era un proceso instantáneo, además las partículas a condiciones normales de temperatura y presión, se mantenían inalteradas en cuanto a su tamaño y densidad de población. Para la mayoría de las partículas notaron que su forma estaba lejos de ser redonda, y el tamaño de partículas estaba entre 4,5 y 291 μm .

En el 2007, Igor K. y colaboradores [67] monitorearon la agregación de asfaltenos en crudo y en soluciones de hidrocarburos, encontrando que la

agregación de las partículas de asfaltenos en soluciones de hidrocarburos se rigen por dos leyes cinéticas: La agregación limitada por difusión y la agregación limitada por reacción. Además los tamaños de partícula obtenidos fueron de unos 0.02 y 1 μ m.

En el 2008, Gutiérrez y colaboradores [68] diseñaron un equipo de dispersión dinámica de luz para el estudio de la agregación de asfaltenos optimizando muchas variables útiles para el presente trabajo, ya que en base a estas investigaciones y con un equipo similar que se podrá alcanzar los objetivos de la presente investigación.

Por otro lado se han realizado estudios de la cinética de agregación de asfaltenos en mezclas tolueno-heptano por medio de otras técnicas, así como se han desarrollados distintos modelos y teorías acerca de la agregación de partículas coloidales.

En 1992, Sheu E. y colaboradores [69] realizaron una serie de medidas de tensión superficial para estudiar la auto asociación de asfaltenos en solución. Relacionaron la discontinuidad en la curva de tensión superficial en función de la concentración de asfalteno, con la agregación de éstos en solución. Este resultado indica la existencia de una concentración crítica, a partir de la cual la agregación de asfaltenos ocurre, similar a lo reportado con surfactantes.

En 1998, Yudin, I. y colaboradores [70] estudiaron la cinética de agregación de asfaltenos en mezclas tolueno-heptano a partir de la espectroscopia de foto correlación (PCS) adaptada a la investigación de líquidos opacos, variando la concentración de asfaltenos en tolueno. Sus estudios les permitieron describir cuantitativamente curvas en las cuales el comportamiento universal fue encontrado. A concentraciones de asfaltenos por debajo de la concentración crítica, la agregación limitada por difusión (DLA) fue observada y por encima de esta concentración, la agregación limitada por reacción (RLA) ocurría en una

primera etapa del crecimiento de partículas, y luego el mecanismo de agregación iba hacia DLA. Los resultados obtenidos prueban que la agregación de asfaltenos en soluciones de hidrocarburos es similar a la de los típicos coloides.

En el 2005, Hung J. y colaboradores [71] estudiaron la cinética de agregación de asfaltenos de dos crudos venezolanos con diferente estabilidad (Crudos Furrial y Boscan) utilizando microscopía confocal, encontrando que el fenómeno de agregación para el crudo Boscan está determinado inicialmente por la difusión de los agregados y las interacciones atractivas entre los flóculos y los agregados de asfaltenos; y que, por otro lado el proceso de agregación para el crudo Furrial se rige en una primera instancia por el incremento del número de partículas y no por el crecimiento de los agregados hasta alcanzar un límite en donde el proceso de agregación es gobernado por la difusión de las partículas coloidales. Es decir, dos comportamientos diferentes asociados con la estabilidad del crudo, el tamaño de los agregados aumenta rápidamente en una primera etapa de la floculación para crudos estables como Boscan y gradualmente para el crudo Furrial, el cual es conocido como un crudo de baja estabilidad.

En 2005, Taboada-Serrano P. y colaboradores [72] estudiaron la agregación de partículas coloidales relacionándola con evaluaciones termodinámicas y cinéticas del proceso y las características de las fases formadas y se discutieron desde dos perspectivas distintas: 1) el desarrollo del tratamiento clásico y 2) nuevos enfoques moleculares. Al final se determinó que todo el trabajo anteriormente realizado para mejorar la precisión del modelo clásico ha sido muy exitoso para tratar casos específicos o sistemas, sin embargo se pudo constatar que los nuevos enfoques moleculares pueden tratar exitosamente con pequeñas porciones del problema de agregación como por ejemplo la naturaleza de las interacciones electrostáticas.

En 2006, Canelón C. [73] realizó un estudio de la cinética y floculación de una disolución de asfaltenos en presencia de resinas empleando un sistema óptico

de dispersión de luz láser. Las cinéticas observadas se hallaron consistentes con el efecto de estabilización coloidal atribuido a las resinas. Bajo algunas condiciones experimentales donde se aumentó el porcentaje de resinas se observaron reducciones en el valor de k_{Obs} .

4. JUSTIFICACIÓN

Es bien conocida la importancia del estudio de los asfaltenos en la industria petrolera, debido a su impacto negativo en varias de sus operaciones. Muchos de los problemas están relacionados al estado coloidal en que se encuentran los asfaltenos en el crudo y su fuerte tendencia a agregarse para formar cúmulos o agregados de mayor tamaño. A partir del estudio de la cinética de agregación de los asfaltenos no solo se puede tener una idea del crecimiento del tamaño de los agregados en función del tiempo, sino que además se pueden aplicar los resultados de las curvas de cinética para describir el tipo de dinámica (DLA, RLA, etc.) que pudiese gobernar el crecimiento de los agregados asfálticos. La técnica empleada para la realización de las mediciones de cinética de agregación en el presente trabajo fue el de dispersión dinámica de luz, la cual posee muchas ventajas, entre las que se encuentran la corta duración del experimento, que para la realización de las medidas no es necesaria una gran experiencia y que el método tiene bajos costos de desarrollo. El método se basa en la incidencia de un haz monocromático de luz sobre una solución que contiene partículas en movimiento browniano, éstas provocan cambios en la dirección del haz incidente gracias a la fluctuación de la constante dieléctrica en la solución, las fluctuaciones de la constante dieléctrica son no periódicas o aleatorias, por lo que se trata de una propiedad exponencial inversa en función del tiempo de decaimiento. Este tiempo está relacionado con el Coeficiente de Difusión D , de la solución, y éste a su vez con el tamaño de la partícula. De esta forma se puede observar el cambio en el tamaño de las partículas o agregados en función del tiempo y obtener curvas que caractericen el proceso.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Estudiar la cinética de agregación de asfaltenos a partir de medidas de dispersión dinámica de luz, empleando un equipo de DLS construido en el laboratorio.

5.2 Objetivos Específicos

- Optimizar las condiciones físico químicas pertinentes para evaluar la cinética de agregación de los asfaltenos; tales como, concentración de la solución, porcentaje de n-heptano, ángulo, etc.; utilizando la técnica de DLS
- Evaluar los tiempos de medición pertinentes para realizar el estudio de la cinética de agregación de asfaltenos por DLS.
- Realizar mediciones del diámetro hidrodinámico de partículas o agregados de asfaltenos en función del tiempo para obtener curvas de cinética de agregación.
- Aplicar los resultados de las curvas de cinética obtenidas para identificar qué tipo de dinámica (DLA, RLA, etc.) gobierna el crecimiento de los agregados asfálticos.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Montaje Experimental

El equipo utilizado consta de un láser de He-Ne de 635 nm, dos polarizadores para atenuar el haz del láser. Posteriormente el haz entra a la cámara que contiene la celda por medio de un orificio o rendija, la luz hace contacto con la solución y se dispersa, el fotomultiplicador está colocado a un ángulo σ variable respecto a la luz incidente que la convierte en corriente eléctrica. La corriente de salida es convertida en voltaje, para luego pasar por la interfaz de adquisición de datos y llega al computador. Un esquema del montaje a utilizar se muestra en la Figura 6.

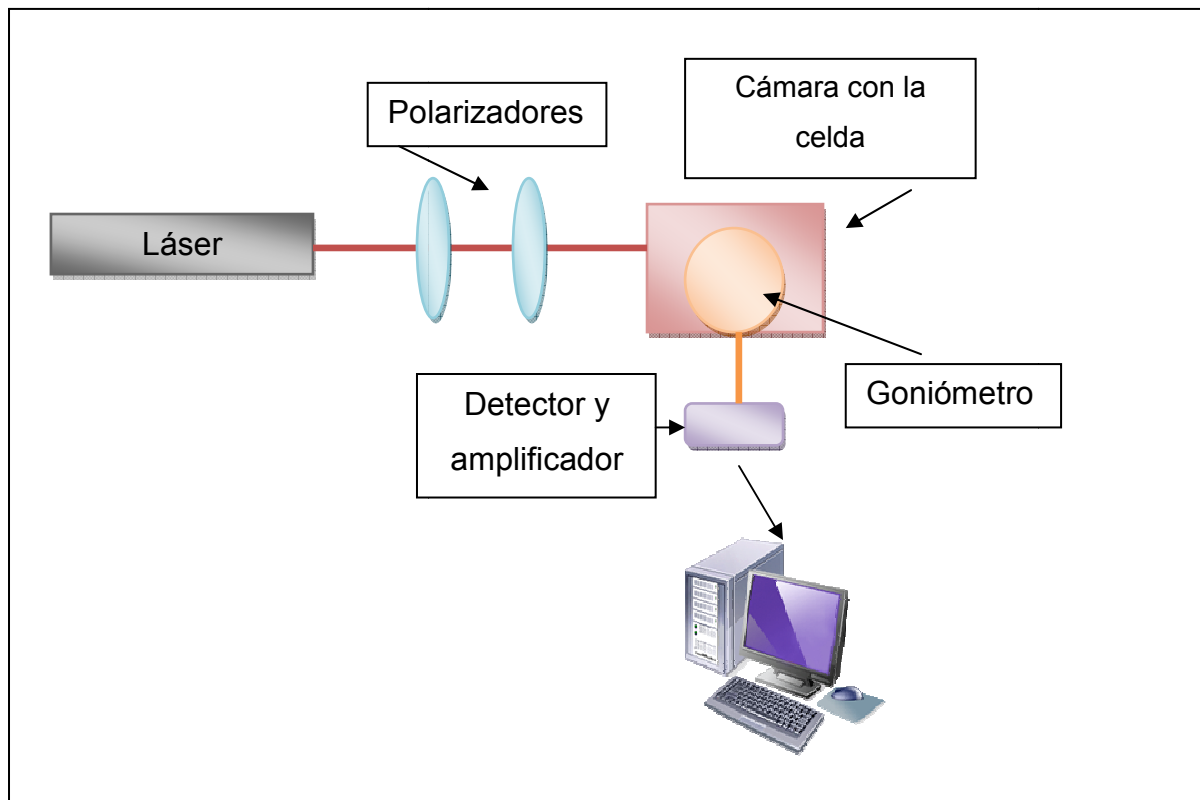


Figura 9. Esquema del montaje experimental para realizar las medidas de DLS y estudiar la cinética de agregación.

En la siguiente figura se puede observar el esquema de medición con el que opera el software conectado al equipo diseñado por el profesor Héctor Gutiérrez.

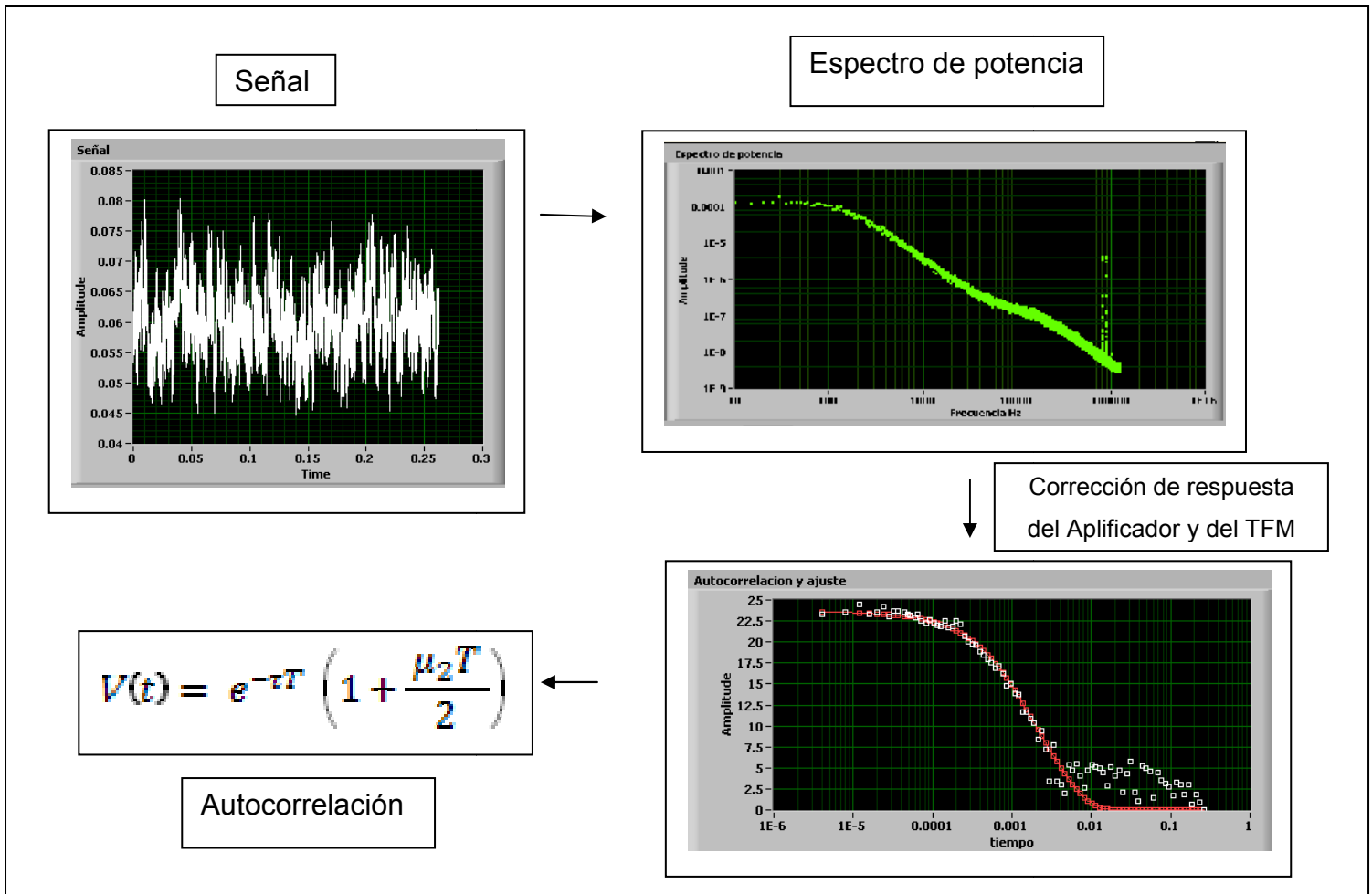


Figura 10. Esquema de medición con el que opera el software conectado al equipo

6.2 Mediciones preliminares

Se realizaron una serie de mediciones que se consideraron importantes, previas al esquema experimental planteado. Dicho esquema se concretó luego de la obtención de algunos de estos resultados, y se mostrarán posteriormente. Estas mediciones se basaron fundamentalmente en la determinación de algunas propiedades experimentales necesarias para la realización del trabajo.

6.2.1 Construcción de curva de calibración para la viscosidad de mezclas tolueno-heptano

La viscosidad del solvente es uno de los parámetros o variables que utiliza la relación de Stoke-Einstein, para, a partir de la constante de difusión determinada experimentalmente, calcular el diámetro hidrodinámico de las partículas. Dado que se pretendía utilizar distintas proporciones de tolueno/n-heptano para cada una de las mediciones, se construyó una curva de calibración para la viscosidad de las muestras. Esto se hizo midiendo la viscosidad de varias mezclas con distintos porcentajes de n-heptano. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 11.

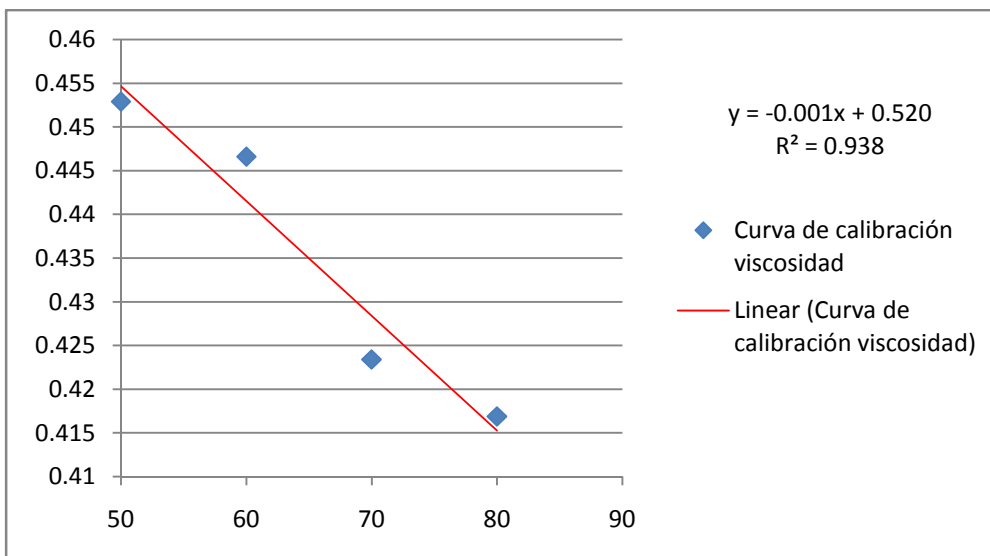


Figura 11. Curva de calibración viscosidad

6.2.3 Determinación del punto de floculación de Asfalteno Furril a partir de la técnica de dispersión de luz láser

Con el fin de tener una idea aproximada del punto de floculación o el volumen de n-heptano necesario para que en una solución de asfalteno en tolueno de concentración determinada se formen agregados lo suficientemente grandes para que tiendan a depositarse o precipitar, se realizó una determinación del mismo utilizando la técnica de dispersión de luz láser desarrollada por Ocanto y colaboradores [74]. Esta técnica consiste básicamente en la determinación del punto de floculación a partir de la medida de la luz transmitida a través de la muestra de crudo, durante la inducción a la floculación por la adición continua de n-heptano. Un haz de luz láser de 632 nm pasa a través de una celda transparente de 2 mm de diámetro. El haz de luz transmitida es continuamente detectado por un fotodiodo. La señal del detector es procesada en tiempo real por un software. La solución del crudo es recirculada a través de la celda utilizando una bomba de engranajes de acero inoxidable. El heptano es añadido a velocidad constante con una bomba impulsada con un pistón. En un experimento típico, 10 mL de solución

de crudo diluida en tolueno, es añadida al reservorio de muestra, y la bomba de engranajes comienza a recircular la solución a través de la celda con un caudal de 14 mL/min. Una vez que la intensidad del haz se mantiene estable, la bomba del pistón es activada a 0,7 mL/min, para la adición de n-heptano. En este punto comienza el proceso de inducción de la floculación en el reservorio de la muestra. Es importante recalcar que la continua agitación y la alta velocidad de recirculación, evita cualquier floculación local del asfalteno. El valor del punto de floculación se obtiene automáticamente, basado en la medida de la cantidad de n-heptano requerida para alcanzar el máximo de luz transmitida [74]. El sistema utilizado se muestra en la figura 12.

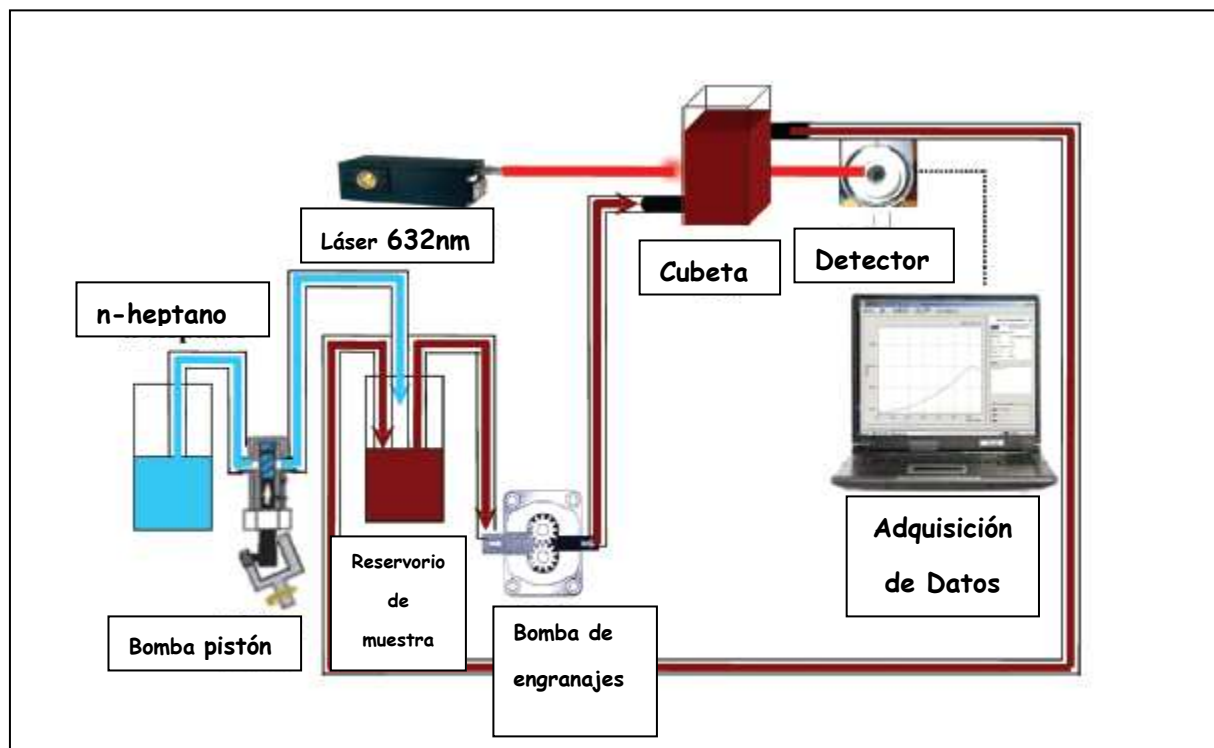


Figura 12. Sistema automático de titulación a partir de la dispersión de luz para la determinación del punto de floculación de los asfaltenos [74].

En principio la idea de realizar esta medición fue tener el valor aproximado del punto de floculación para el tipo de asfaltenos a las concentraciones trabajadas que fueron de 1000 y 2000ppm de asfalto en tolueno. Cada una de las corridas se realizó por triplicado. Los resultados obtenidos se muestran en las figura 13 y 14, y la tabla 1.

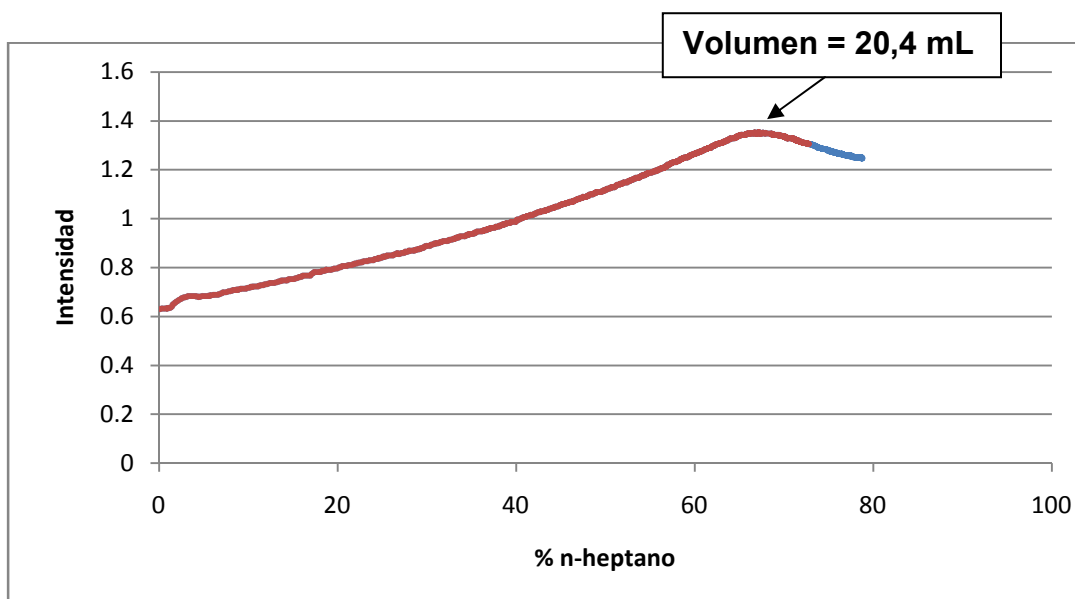


Figura 13. Umbral de floculación de asfaltenos de Furrial en solución de tolueno (1000mg/L)

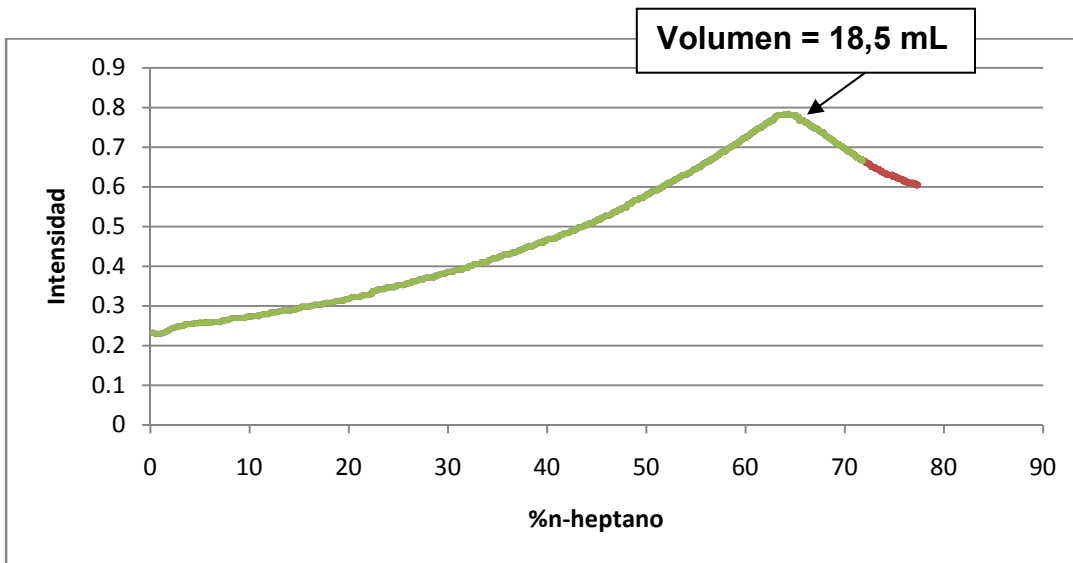


Figura 14. Umbral de floculación de asfaltenos de Furrial en solución de tolueno (2000 mg/L)

Tabla 1. Puntos de floculación medidos a partir de la técnica de Dispersión de luz láser para asfaltenos Furrial a 1000ppm y 2000ppm

Concentración (ppm)	Corrida	Porcentaje de n-heptano máximo (%)	Promedio de % n-heptano \pm Desviación Estándar (%)	Volumen de n-heptano máximo (mL)	Promedio de volumen de n-heptano \pm Desviación Estándar (mL)
1000	1	67.2	67.0 \pm 0.2	20.6	20.4 \pm 0.2
	2	66.8		20.1	
	3	67.0		20.4	
2000	1	64.1	64.9 \pm 0.7	17.9	18.5 \pm 0.5
	2	65.3		18.8	
	3	65.2		18.8	

Con la obtención de estos resultados se realizaron las primeras pruebas para realizar las curvas de cinética de agregación a partir de la técnica de dispersión dinámica de luz.

Se midió el diámetro hidrodinámico en función del tiempo con distintas condiciones de concentración y porcentaje de agente precipitante. Se utilizaron soluciones de asfaltenos de Furrial a 1000 y 2000ppm en tolueno. A cada una de estas soluciones se le añadieron volúmenes de n-heptano correspondientes al 90 %, 75% y 50% del volumen máximo de floculación (20.4 mL y 18.5 mL) según la concentración). Esto correspondía a soluciones con un aproximado de 65/35 % n-heptano/tolueno; 60/40 % n-heptano/tolueno; y 50/50 % n-heptano/tolueno respectivamente.

Esto se realizó con una versión anterior del equipo de dispersión dinámica de luz utilizado, en la cual faltaban optimizar algunos elementos, por lo que los resultados obtenidos no se tomaron en cuenta para el estudio de la cinética de agregación; sin embargo fueron útiles para determinar con cuál de los porcentajes de n-heptano se podía observar un cambio importante y progresivo en el diámetro de los agregados en función del tiempo.

Con esto se pudo determinar que para ambas concentraciones las curvas con un comportamiento más cercano al esperado (en donde se observa un crecimiento progresivo del tamaño de agregados) eran las correspondientes a 65/35 % n-heptano/tolueno y 60/40 % n-heptano/tolueno. Por esta razón se eligieron estos dos porcentajes de n-heptano como variables para realizar las mediciones con ambos crudos con el fin de compararlos bajo las mismas condiciones.

6.3 Esquema experimental

Los parámetros fijados en el esquema experimental se explican a continuación.

6.3.1 Reactivos y muestras

- Tolueno proveniente de *Riedel-deHaen Alemania*, filtrado con miliporo de 0,25 μm .
- n-heptano *Riedel-deHaen AG, Alemania*, filtrado con miliporo de 0,25 μm .
- Asfalteno Furrial y fracción A2 suministrado por el laboratorio de Físico-química de hidrocarburos de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias U.C.V.
- Asfalteno Carabobo y fracción A2 suministrado por el laboratorio de Físico-química de hidrocarburos de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias U.C.V.

Tabla 2. Características de los crudos a estudiar. [24]

Crudo	Procedencia	°API	Estabilidad Operacional	% Asfalteno
Furrial	Norte Edo. Monagas	21	Inestable	7.6
Carabobo	Faja Petrolífera del Orinoco	8	Estable	13.8

Se trabajó con estos dos crudos debido a la diferencia en cuanto a estabilidad que ellos presentan. El asfalteno de Furrial se caracteriza por ser inestable y el de Carabobo por ser estable como se puede observar en la tabla 2.

6.3.2 Preparación de soluciones

Tanto las soluciones de asfalteno como las de fracción A2, de ambos crudos, se prepararon siguiendo un protocolo específico que permite que las partículas de asfalteno queden dispersas en el medio de la solución. Dado que se conoce que los asfaltenos tienen una fuerte tendencia a agregarse aún en soluciones diluidas con el tiempo, cada muestra fue medida hasta una semana después de haber sido preparada.

Protocolo de preparación:

- Se pesa la cantidad requerida de muestra y se coloca en un balón del volumen determinado.
- Se añade aproximadamente 70% del volumen total de tolueno filtrado.
- Se agita la muestra con ultrasonido por 15 minutos.
- Posteriormente se llevan a agitación mecánica por 24 horas.
- Inmediatamente se enrasan las muestras al volumen final con el mismo tolueno previamente filtrado.

6.3.3 Variables de medición

Se definieron ciertas variables para realizar las curvas de cinética de agregación con las cuales se podía observar algún comportamiento en el estudio.

6.3.3.1 Porcentaje de n-heptano

Uno de las primeras variables que se decidió fijar fue la del porcentaje de n-heptano o agente precipitante requerido para observar los procesos de agregación y floculación de los asfaltenos a partir del aumento del tamaño de los agregados en función del tiempo.

Como se acotó en la sección 6.2.3, con los resultados obtenidos se decidió utilizar soluciones con 65/35 % n-heptano/tolueno y 60/40 % n-heptano/tolueno que corresponden al 90% y 75% del volumen máximo obtenido en la determinación del punto de floculación. Con estos porcentajes se puede observar cómo se comporta la cinética de agregación con cada uno de los asfaltenos. Para el otro asfalteno y

para las fracciones se utilizaron los mismos porcentajes a fin de trabajar a las mismas condiciones en cada una de las muestras y facilitar el proceso de discusión y comparación.

6.3.3.2 Tiempo total e intervalos de tiempo

En la primera etapa del trabajo en donde se trabajó con diversas pruebas preliminares se midieron cinéticas desde 60 hasta 300 minutos, tomando los valores de diámetro hidrodinámico cada 5 minutos. En general se pudo observar que a los 60 minutos todavía se observaban cambios en el tamaño de los agregados, mientras que a los 300 minutos, ya el tamaño de las partículas se mantenía relativamente estable. Haciendo una revisión de las curvas se pudo constatar que a los 180 minutos se podía observar tanto la región de la curva en donde existía un crecimiento de las partículas como la zona con partículas de tamaño relativamente estable con algunas variaciones para cada muestra. Por esta razón se decidió medir cada una de las cinéticas por 180 minutos con intervalos de 5 minutos en cada medición.

6.3.3.3 Ángulos del detector con respecto al haz incidente

Se conoce que la técnica de dispersión dinámica de luz para la determinación del diámetro de partículas es muy exitosa cuando se trabaja con soluciones claras o transparentes, sin embargo el método posee una limitación cuando se trabaja con soluciones oscuras como lo son las soluciones de asfaltenos que se utilizaron en este trabajo, ya que la señal de luz dispersada que llega al detector muchas veces es muy tenue y tiende a ser menor que el ruido electrónico que genera el equipo. Se sabe que al trabajar con ángulos pequeños del detector con respecto al haz incidente, la señal que llega al mismo es mayor que con ángulos grandes. Por esta razón las medidas de cinética se realizaron a 15°. Sin embargo se realizaron algunas pruebas con otros ángulos más grandes

para algunas curvas con el fin de observar el efecto del mismo y quizás encontrar un mejor ajuste de cada una de las curvas. Los resultados de dichas pruebas se muestran en la siguiente sección.

6.3.3.4 Concentración de las muestras en tolueno

Nuevamente es pertinente mencionar la gran limitación de la técnica a la hora de trabajar con soluciones opacas como en este caso. Era necesario trabajar con soluciones concentradas ya que en este modo se tienen muchas partículas en el medio, condición recomendada la técnica utilizada.

En el trabajo anterior en el cual se diseñó el equipo utilizado [68] se realizaron pruebas con soluciones de asfaltenos de 500 y 600 ppm. En este caso se decidió probar con soluciones inicialmente más concentradas de 1000 y 2000 ppm, que al ser tratadas con heptano para inducir su agregación y floculación permitieran mantener en solución una cantidad de partículas grande, y para observar su efectividad a la hora de realizar las medidas y las diferencias que eventualmente podrían surgir entre ellas desde el punto de vista de la eficiencia de la medición, así como a nivel del comportamiento cinético de cada una, de modo de observar qué sucede al duplicar la masa de asfalteno.

6.3.3.5. Asfalteno total y fracción A2

Como se explicó en la sección 2.2.2, el asfalteno está constituido por dos fracciones, una insoluble en tolueno que es llamada A1, y otra soluble en el mismo solvente a la cual se le llama A2 [68]. Se dice que en el sistema de asfalteno total, las partículas con mayor tendencia a agregarse son las de A1, mientras que las de A2 se encuentran adheridas a la superficie de las últimas y se encargan de mantenerlas “relativamente dispersas” en el crudo. Si esto es cierto, en teoría, al estudiar la cinética de agregación de la fracción de A2 separada, las partículas no deberían agregarse de la misma forma que el asfalteno total. Con el fin de comparar estas cinéticas y observar el comportamiento de ambos sistemas, se

realizaron las mediciones tanto con la fracción A2 de cada crudo, como con el asfalteno total.

6.3.4 Ajuste de la data experimental para modelar la cinética de agregación

Las curvas de cinética de agregación se construyeron graficando el diámetro hidrodinámico de las partículas dispersas en solución en función del tiempo. Es posible, con estos datos, modelar el tipo de cinética que gobierna la agregación.

La solución de la ecuación de balance de población proporciona la distribución de tamaños de partículas a un tiempo dado, $n(v,t)$ (ver sección 2.4.1).

La resolución de la ecuación se realizó numericamente a través del método de Crank-Nicholson con un software diseñado por el profesor Héctor Gutiérrez.

Al resolver la ecuación a cada instante de tiempo en el que se midió experimentalmente, se obtiene una distribución de tamaños. Con esta distribución obtenida a cada tiempo, se ajustan diversos parámetros de la ecuación (tales como β , R_p , d_f), de modo que la solución reproduzca un radio hidrodinámico igual al experimental. Este radio hidrodinámico teórico está descrito como el radio hidrodinámico efectivo y se puede escribir como:

$$R_{h,eff} = \frac{\sum_x x^2 N_x S_x(q)}{\sum_x x^2 N_x S_x(q) R_{h,x,eff}^{-1}} \quad (27)$$

Para el cálculo de esta ecuación, es necesario introducir el factor de estructura $S_x(q)$ de los agregados individuales, el cual describe, cómo las

partículas son ordenadas en el agregado de x partículas primarias. Una de las expresiones propuestas para el cálculo de éste parámetro es la de Fisher-Burford, en donde [50]

$$S_x(q) = \left(1 + \frac{2}{3d_f} (qR_{g,ix})^2 \right)^{\frac{-df}{2}} \quad (28)$$

6.3.5. Procedimiento Experimental

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Al realizar las medidas de dispersión dinámica de luz de cada una de las soluciones (como se explica detalladamente en la sección 2.6), se mide directamente la dispersión de un haz de luz monocromático que incide sobre la solución, debido a la interacción entre las partículas que se encuentran en movimiento Browniano dispersas en la misma y el haz. Esta luz dispersada es transformada en señal eléctrica y llega a un sistema de colección de datos o computador. El sistema calcula la función de autocorrelación con esta data, y se puede relacionar con el coeficiente de difusión de dichas partículas. Utilizando la ecuación de Stoke-Einstein, se puede calcular el diámetro hidrodinámico de aquellos agregados que se encuentran en mayor cantidad. Este diámetro hidrodinámico es determinado cada 5 minutos durante 180 minutos, por lo que el crecimiento paulatino de los agregados de asfaltenos puede ser registrado utilizando esta técnica y es posible el estudio de la cinética construyendo curvas en las que se grafica el diámetro en función del tiempo. A continuación se mostrarán las curvas de cinética obtenidas con las distintas condiciones seleccionadas.

7.1 Curvas de cinética de agregación para asfaltenos y A₂ Carabobo

En esta sección se presentan las curvas de cinética obtenidas utilizando asfaltenos y fracción A₂ Carabobo. Se muestran los puntos obtenidos experimentalmente y la línea de tendencia que se ajusta a la data. Es importante acotar que el tiempo cero no corresponde al inicio de la cinética, sino a un tiempo posterior, ya que las medidas empiezan luego de añadir el n-heptano a la solución de asfaleno, agitar y colocar la solución final en la cubeta. Se intentó medir el diámetro inicial de las partículas antes de añadir el agente precipitante simulando la concentración final a partir de la adición de tolueno en lugar de n-heptano. Sin embargo en este punto no se observaban partículas con el equipo de medición,

por lo que se puede decir que en el caso de que ya existan partículas de cierto tamaño en solución en el tiempo real cero, las mismas son imperceptibles con el método utilizado.

7.1.1 Concentración de asfalto en tolueno: 1000ppm

Primeramente, se presentan las curvas obtenidas utilizando soluciones con concentraciones iniciales de asfalto en tolueno de 1000ppm, añadiéndoles los dos porcentajes de n-heptano seleccionados que corresponden a 60/40 % n-heptano/tolueno y 65/35 % n-heptano/tolueno.

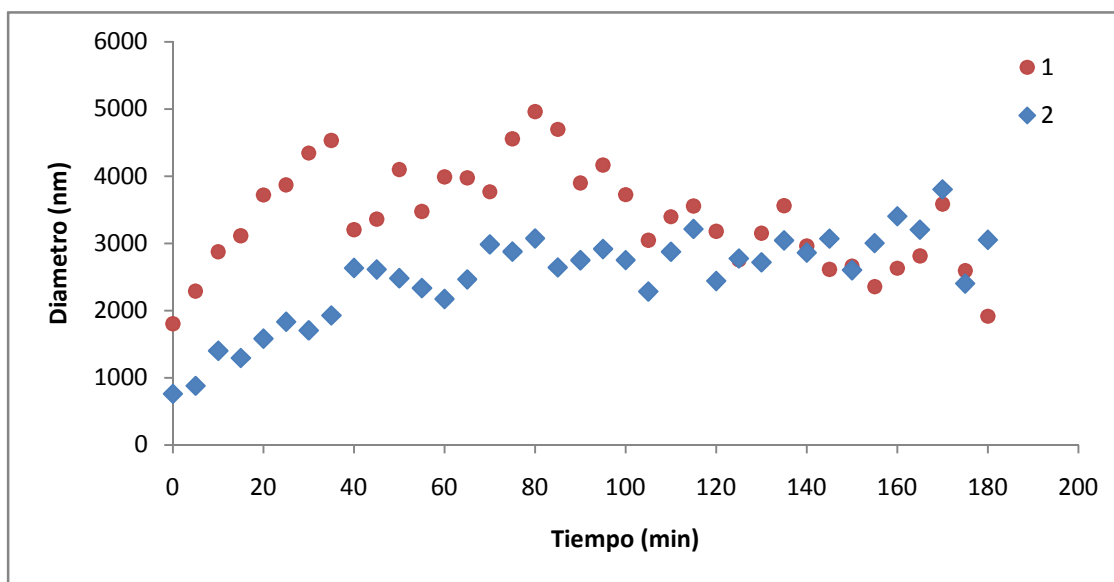


Figura 15

- 1) Curva de cinética de agregación Asfalto Carabobo a 1000ppm en tolueno con 60/40 % de n-heptano/tolueno.**
- 2) Curva de cinética de agregación Asfalto Carabobo a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.**

En la figura 15, se puede observar un aumento en el tamaño de agregado en función del tiempo. El crecimiento de partículas se observa para ambos casos hasta los 80 minutos aproximadamente, en donde el diámetro hidrodinámico de los agregados tiende a hacerse constante.

Es lógico pensar, que el aumento progresivo del diámetro hidrodinámico de las partículas, en una primera etapa de la curva, a medida que pasa el tiempo, es debido al crecimiento de los agregados que se forman a causa de la adición de un agente precipitante o un mal solvente, como lo es el n-heptano. Luego, en la zona estable de la curva, se puede considerar la posibilidad de que los agregados más grandes tienden a sedimentar, lo cual se pudo corroborar al observar el fondo de la celda al final de cada medición, de modo que la mayoría de los agregados que prevalecen dispersos en la solución son los que aún no son tan grandes para decantar, pero conservan un tamaño más o menos constante, que se observa como el tamaño promedio máximo en cada uno de las curvas, que para ambos casos está alrededor de los 3000 y 4000 nm. La última zona de la curva (en el caso de la figura 15-1), en donde se observa un leve decaimiento del tamaño promedio de agregados, puede explicarse si en este punto la mayoría de los agregados de mayor tamaño precipitaron y lo que queda disperso en la solución son los agregados de menor tamaño.

A continuación, se presentan las curvas obtenidas al utilizar la fracción A_2 del asfalteno, con soluciones de concentración inicial del asfalteno en tolueno de 1000ppm, con ambos porcentajes de n-heptano (60/40 % n-heptano/tolueno y 65/35 % n-heptano/tolueno).

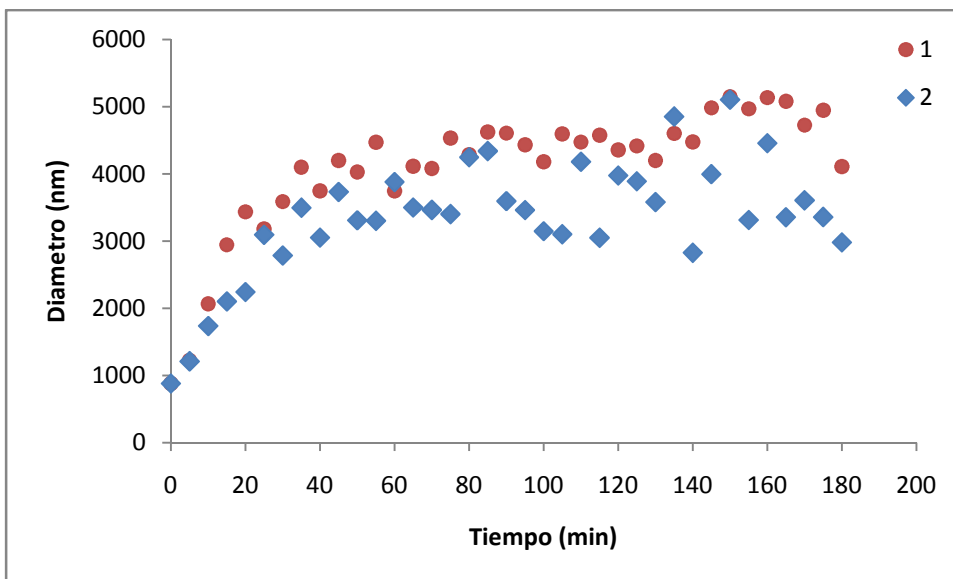


Figura 16.

- 1) Curva de cinética de agregación fracción A2 Carabobo a 1000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.**
- 2) Curva de cinética de agregación fracción A2 Carabobo a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.**

En este caso, se puede observar, que en ambas gráficas (16-1 y 16-2), existe un crecimiento del tamaño de agregados en función del tiempo.

Al observar el comportamiento de las figuras 16-1 y 16-2 se pueden notar dos zonas predominantes en las curvas. La primera, en donde se observa un claro aumento de tamaño en los agregados formados hasta aproximadamente los 80 minutos, y luego, una segunda zona, en donde el tamaño de la mayoría las partículas se mantienen más o menos constante entre los 3000 y 4000 nm.

Según Gutiérrez y colaboradores [24], un alto porcentaje del asfalto sólido es insoluble en tolueno, y la alta solubilidad de la mezcla de las fracciones A₁ y A₂ en este solvente es debido a un efecto dispersante. Se dice que, en tolueno, la fracción insoluble A₁ sería la fase coloidal, la cual estaría dispersada

por la fracción soluble A_2 . Esto sería un modelo para los coloides asfálticos en tolueno, constituido por una coraza de fracción A_1 bien empacada rodeada perifericamente por la fracción soluble A_2 . En este modelo, y bajo ciertas condiciones de solvente, temperatura y presión, la fracción A_2 no podría formar arreglos compactos con A_1 o consigo mismo, formando una periferia coloidal permeable a las moléculas de solvente. Esta permeabilidad del solvente y la adsorción de A_2 sobre la superficie coloidal, puede ser el hecho responsable de la estabilidad coloidal. Según esto, de una manera simple se puede decir que tanto la desorción de A_2 como la difusión del solvente a través de la periferia coloidal serían requeridas para que ocurra la floculación.

A pesar de esto, los resultados obtenidos muestran que si se separa el sistema total, y se estudia por separado la cinética de agregación de la fracción A_2 , tienden a formarse agregados debido al crecimiento de partículas que se observa en función del tiempo. El hecho de que no se observe una porción en la curva en donde el tamaño de agregados decaiga ligeramente (como en la figura 15-1), puede deberse a que el proceso en el cual las partículas que tienden a precipitar, es más lento. Esto puede deberse a que la densidad de la masa coloidal es similar a la del solvente, por lo que estos agregados o flóculos no sedimentan, indicando posible estabilidad coloidal en solución.

7.1.2 Concentración de asfalto en tolueno: 2000ppm

A continuación, se presentarán las curvas obtenidas utilizando soluciones con concentraciones iniciales de asfalto en tolueno de 2000ppm, añadiéndoles los dos porcentajes de n-heptano seleccionados que corresponden a 60/40 % n-heptano/tolueno y 65/35 % n-heptano/tolueno. En este caso se duplicó la concentración con respecto a las curvas mostradas en la sección 7.1.1.

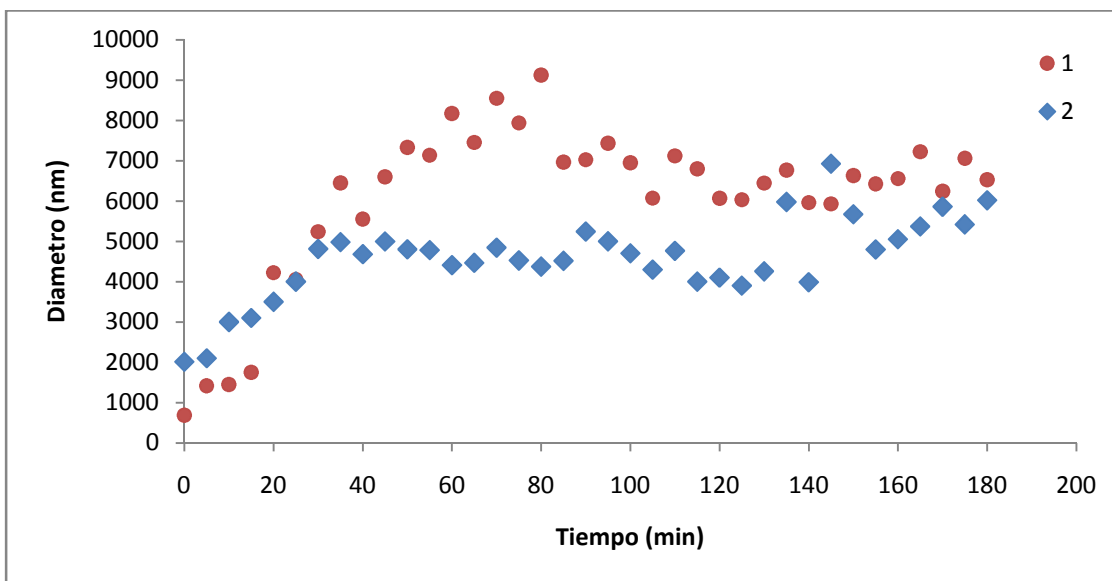


Figura 17.

- 1) Curva de cinética de agregación Asfalteno Carabobo a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.**
- 2) Curva de cinética de agregación Asfalteno Carabobo a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.**

Al analizar las figuras 17-1 y 17-2, correspondientes a las soluciones de asfalteno con 60/40% y 65/35% de n-heptano/tolueno, nuevamente el comportamiento del crecimiento de las partículas se encuentra en los primeros 80 minutos para posteriormente decrecer levemente en el caso 17-1 y casi constancia en el caso de 17-2.

El tamaño que alcanzan los agregados es evidente mayor, tanto en la etapa de crecimiento, como en la zona constante de la curva. En ambas figuras los agregados alcanzan diámetros alrededor de los 5000 y 6000 nm. Esto evidencia que los agregados de asfalteno Carabobo, aún con un tamaño cercano a los

6000nm, no son lo suficientemente densos como para sedimentar (o al menos no muchos de ellos), ya que se pueden mantener dispersos en la solución permitiendo su detección por dispersión dinámica de luz. Se puede pensar entonces que aunque los agregados de las soluciones de este tipo de asfalto a 1000ppm, llegaban a los 4000nm, quizás no sea el límite de tamaño para que precipiten los flóculos formados. Posiblemente en el caso anterior la mayoría de los agregados dispersos en la solución alcanzaban un tamaño promedio alrededor de los 4000nm, y quizás los que precipitaron tenían tamaños aún mayores a los 6000nm, por lo que es posible afirmar que el tamaño de los agregados de asfaltos Carabobo, aumenta al incrementar el número de partículas presentes en el medio lo que se traduce en el hecho de duplicar la concentración.

Es importante tener en cuenta el hecho que, aunque se encuentre precipitado en el fondo de la cubeta para todos los casos, esto puede deberse a que se está trabajando con un sistema totalmente estático, es decir no hay una agitación en la celda que permitiría mantener en suspensión a los flóculos formados.

En la figura 18 se presentan las curvas obtenidas al utilizar la fracción A₂ del asfalto, en solución inicial en tolueno de 2000ppm, con ambos porcentajes de n-heptano (60/40 % n-heptano/tolueno y 65/35 % n-heptano/tolueno).

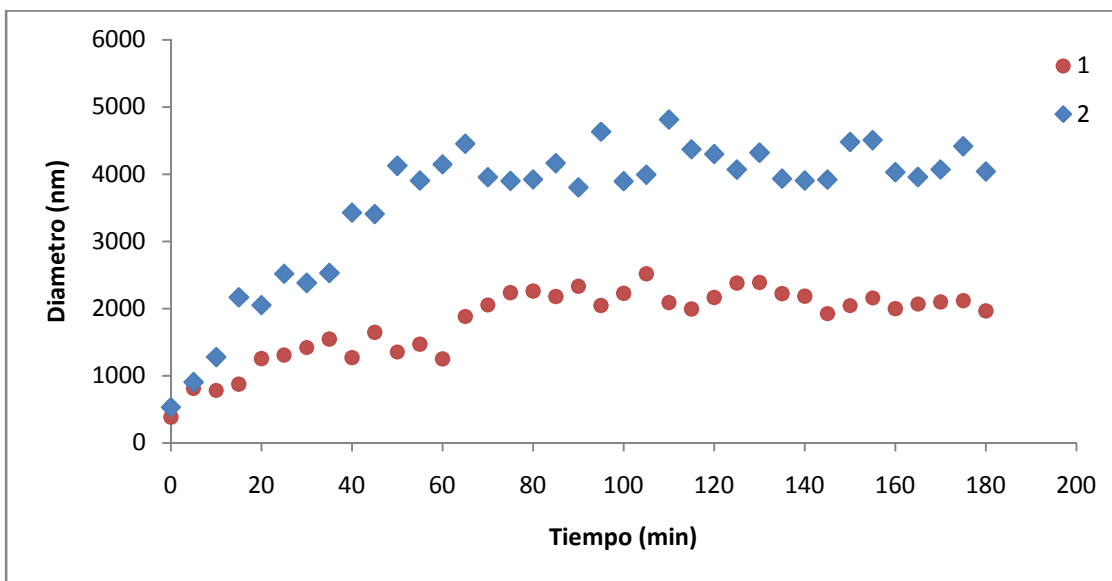


Figura 18.

- 1) Curva de cinética de agregación A_2 Carabobo a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.**
- 2) Curva de cinética de agregación A_2 Carabobo a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.**

Al observar la figura 18-1 (correspondiente a la fracción A_2 con 60/40% de n-heptano/tolueno), se puede notar claramente el comportamiento ya observado anteriormente, en el cual el diámetro de partículas va creciendo a medida que corre el tiempo, hasta aproximadamente los 80 minutos, momento en el cual, el diámetro de la mayoría de los agregados se mantiene más o menos constante alrededor de los 2000nm. Los mismos argumentos utilizados en la sección anterior para explicar este comportamiento, son válidos en este caso.

Igualmente, al estudiar el comportamiento de la gráfica correspondiente a la figura 18-2 (fracción A_2 con 65/35% de n-heptano/tolueno), se puede observar un aumento en el diámetro de las partículas hasta los 80 minutos, con una posterior

etapa de diámetros más o menos constantes, pero esta vez alrededor de los 3000nm.

La diferencia entre el diámetro en la zona de valores constantes para el sistema en presencia de 60% y 65% de n-heptano, es quizás más evidente que en casos anteriores, ya que la fracción A_2 , a pesar de estar en un medio favorable a la floculación, es capaz de mantener a las partículas o flóculos dispersos en solución.

El comportamiento de la fracción A_2 , al agregarse en el tiempo, utilizando ambas concentraciones, es evidente. Utilizando 1000ppm, los agregados llegan casi al mismo tamaño que los agregados de asfalto total (alrededor de los 4000nm). Sin embargo los agregados de A_2 formados al utilizar 2000ppm son muchos más pequeños que los formados con el asfalto. Mientras los diámetros de las partículas con el asfalto total, llegan a los 6000nm; las de A_2 están entre los 2000 y 3000 nm. Se podría pensar que al tener un elevado número de partículas en el medio, la fracción que tiende a formar agregados de mayor tamaño sería la fracción insoluble o A_1 . A pesar de esto, es importante recalcar que es difícil comparar el sistema total con una parte del mismo aislado. Es probable que el comportamiento del asfalto total, en cuanto a formación de agregados, dependa de un equilibrio existente entre las dos fracciones. Es decir, si se toma en cuenta la teoría que dice que la fracción A_2 se encuentra adherida sobre la superficie de A_1 , y es capaz de mantener el asfalto disperso en el crudo, y es necesaria la desorción de A_2 para que ocurra la agregación, como lo establecen Gutiérrez y colaboradores [24], no se podría decir específicamente que A_2 si se encontrara, naturalmente separado de A_1 , no debería flocular. Además, se conoce [24], que los asfaltos Carabobo están compuestos en un 65% por A_1 y en un 35% por A_2 aproximadamente. Se trabajó con una solución de A_2 con una concentración por encima a la de su proporción en el asfalto total correspondiente a 1000 y 2000ppm. Este hecho se traduce en la existencia de muchas más partículas de A_2 en el medio, lo que puede tender a modificar su

comportamiento al agregarse. Las probabilidades de choques e interacciones que pueden producirse son más elevadas, lo que puede explicar los agregados que se observan.

7.2 Curvas de cinética de agregación para asfaltenos y A₂ Furrial

7.2.1 Concentración de asfalto en tolueno: 1000ppm

En la figura 19 se presentan las curvas obtenidas utilizando soluciones de concentración inicial de asfaltenos en tolueno de 1000ppm, añadiéndoles los dos porcentajes de n-heptano seleccionados que corresponden a 60/40 % n-heptano/tolueno y 65/35 % n-heptano/tolueno.

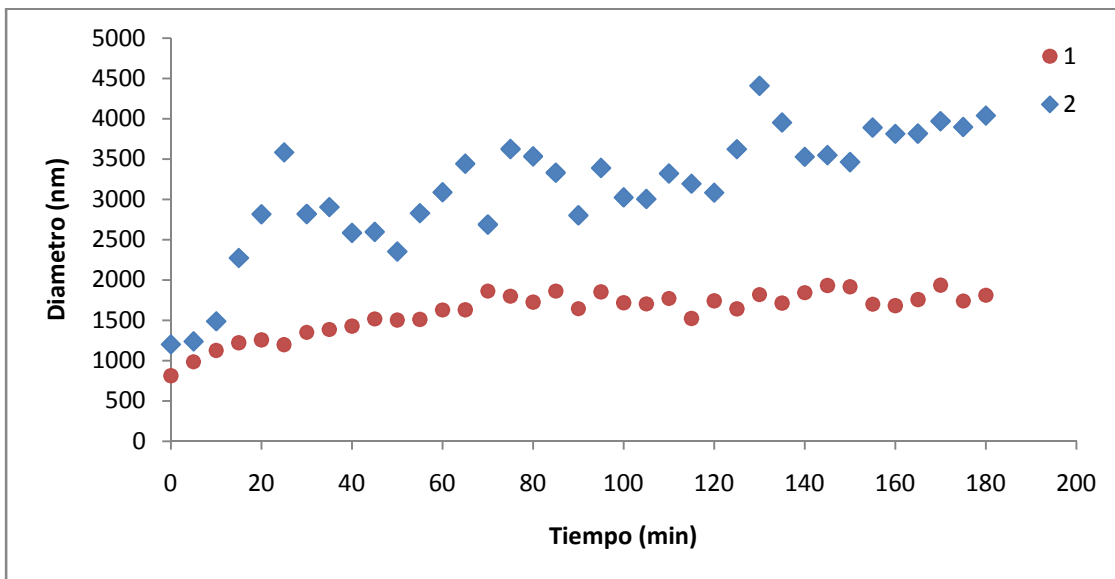


Figura 19.

- 1) **Curva de cinética de agregación Asfalto Furrial a 1000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.**
- 2) **Curva de cinética de agregación Asfalto Furrial a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.**

Como se mencionó anteriormente, se utilizaron las mismas condiciones de concentración y porcentajes de n-heptano que para los asfaltenos Carabobo, de manera de poder comparar los comportamientos de ambos tipos de crudo.

Al analizar las curvas correspondientes a las figuras 19-1 y 19-2, se observa un comportamiento similar al encontrado para los asfaltenos de Carabobo mostrados anteriormente, es decir un crecimiento de los agregados en función del tiempo, durante los primeros 80 minutos para luego llegar a una zona de tamaño constante. Sin embargo se debe acotar que para el sistema con mayor contenido de n-heptano, la zona de constancia de tamaño de partículas se alcanzó cerca de los 60 minutos. Esta diferencia tiene relación directa a la constante de velocidad de formación de flóculos, siendo mayor para el sistema con 65% de heptano. El tamaño máximo de los agregados para la relación heptano/tolueno igual a 60/40 fue de aproximadamente 1500 nm y para 65/35 de 3000nm. Con esto se puede decir que mientras más favorable es el medio para la agregación y floculación de los asfaltenos, más grandes son los agregados o flóculos que se forman.

A continuación, se presentan las curvas obtenidas al utilizar la fracción A₂ del asfalteno de Furrial, con soluciones de concentración inicial del asfalteno en tolueno de 1000ppm, con ambos porcentajes de n-heptano (60/40 % n-heptano/tolueno y 65/35 % n-heptano/tolueno).

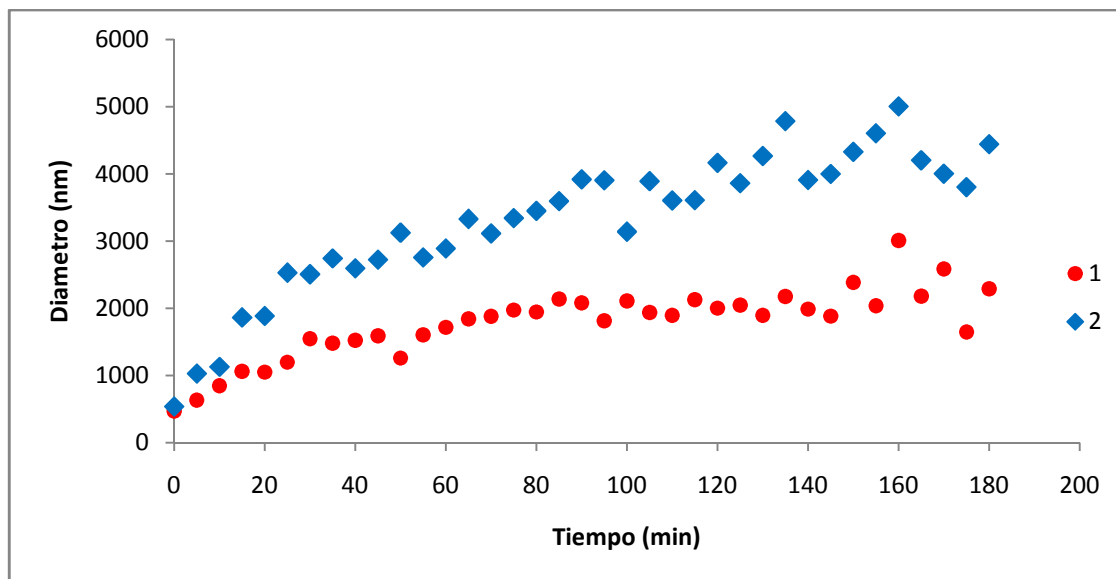


Figura 20.

- 1) Curva de cinética de agregación A_2 Furrial a 1000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.**
- 2) Curva de cinética de agregación A_2 Furrial a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.**

Al observar las curvas correspondientes a las figuras 20-1 y 20-2, en donde se muestra la cinética de agregación para la fracción A_2 con 60/40 y 65/35% n-heptano/tolueno, se puede notar claramente un comportamiento dependiente del tiempo de evolución, mostrando una constancia en el valor del tamaño de partículas a partir de 100 min de evolución, así como la dependencia del tamaño con la composición del medio. Para ambos porcentajes de n-heptano los agregados alcanzan un tamaño máximo en solución que oscila entre los 2000 y 3000nm, al igual que los valores reportados para los asfaltenos totales y mostrados en la figura 19. Es probable que los sistemas alcancen partículas de mayor tamaño pero que precipiten y se depositen en el fondo de la celda.

7.2.2 Concentración de asfalto en tolueno: 2000ppm

Se presentan seguidamente, las curvas obtenidas utilizando soluciones de concentración inicial de asfaltos de Furrial y de su fracción A₂ en tolueno de 2000ppm, añadiéndoles los dos porcentajes de n-heptano seleccionados que corresponden a 60/40 % n-heptano/tolueno y 65/35 % n-heptano/tolueno.

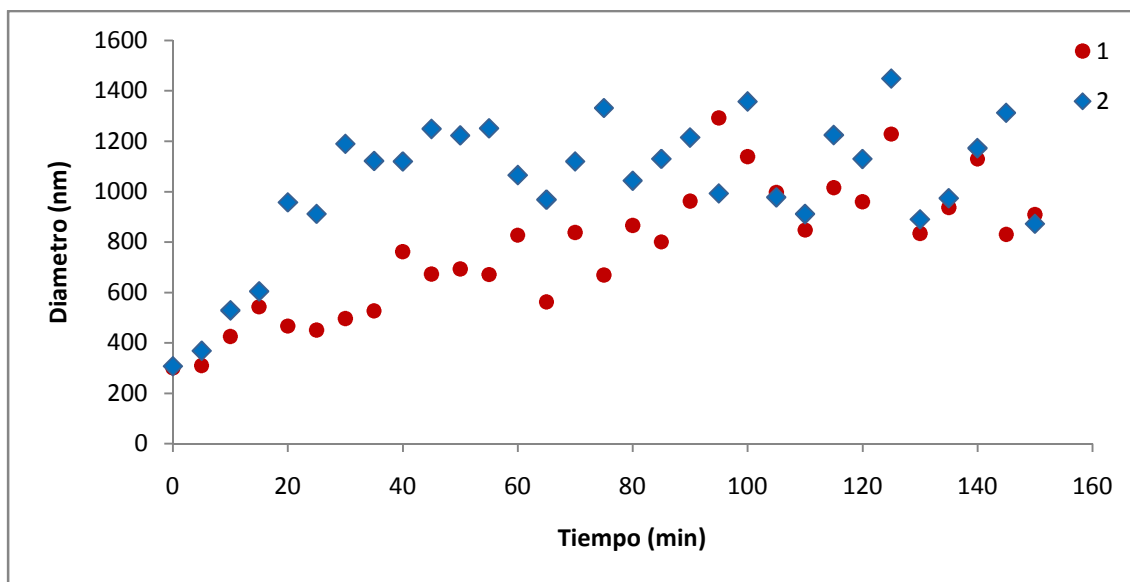


Figura 21.

- 1) Curva de cinética de agregación Asfalto Furrial a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.**
- 2) Curva de cinética de agregación Asfalto Furrial a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.**

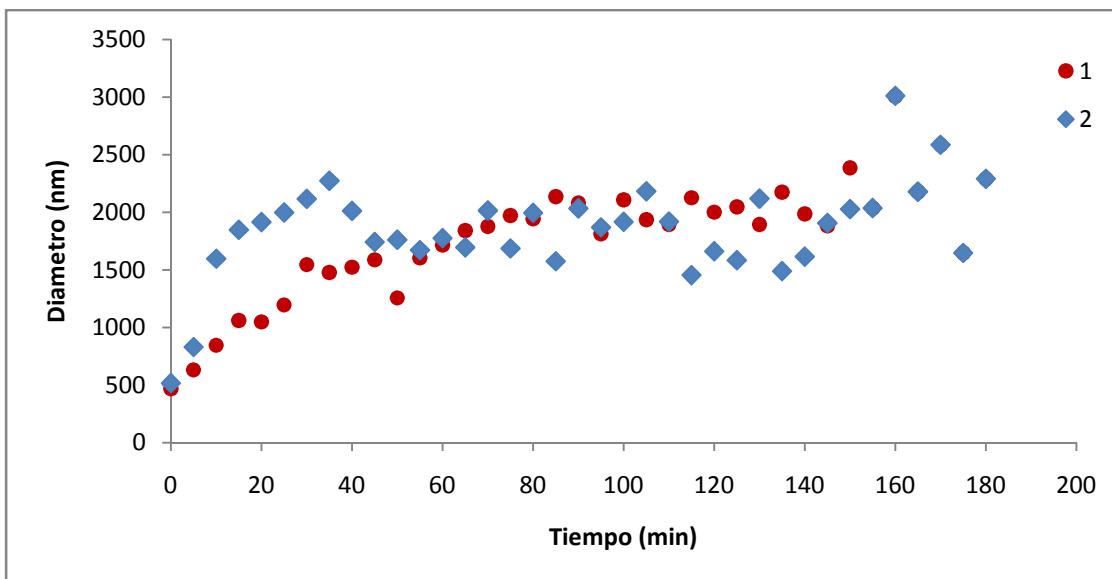


Figura 22.

Curva de cinética de agregación A₂ Furrial a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno.

Curva de cinética de agregación A₂ Furrial a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.

En general, al observar el comportamiento de las figuras 21 y 22; para soluciones de mayor concentración en solución, se puede decir que conservan las mismas características generales, mostradas por todos los sistemas presentados. En primer lugar tanto para la fracción A₂ como para el asfalteno total, el crecimiento partículas se observa hasta una región constante en donde nuevamente el tamaño máximo de los agregados se encuentra alrededor de los 2000nm.

Al tener en cuenta el tiempo en el cual en cada una de las curvas comienza la etapa de constancia en el valor del tamaño de partículas, coinciden a simple vista con los observados al utilizar una concentración de 1000ppm. Si se comparan estos resultados con los obtenidos con las soluciones de 1000ppm, se

puede notar que coinciden aproximadamente. Con esto se podría decir que para las mismas condiciones de porcentaje de agente precipitante y las mismas muestras (ya sea A_2 o asfalteno total), el crecimiento llega hasta un valor de tiempo similar e independiente de la concentración en solución.

Otra de las cosas interesantes que se puede observar en este sistema, es el hecho que el tamaño máximo de los agregados que permanecen en solución llega hasta aproximadamente los 2000nm, independientemente de la concentración, el porcentaje de n-heptano añadido, o la fracción con la que se esté trabajando. Una de las cosas que se podría inferir de este hecho, es que quizás todos los agregados que alcanzan un tamaño mayor al medido, son tan grandes y de densidad de masa mayor a la del solvente, que tienden a precipitar lo cual puede ser también una característica específica del tipo de crudo del cual fueron obtenidos los asfaltenos.

Ahora, luego de observar un promedio de todos los resultados obtenidos, sería interesante evaluar algunas diferencias relevantes observadas para cada tipo de crudo, ya que se trabajó específicamente con un crudo estable (Carabobo) y otro inestable (Furrial). Estas diferencias son cualitativas y resultado de la simple observación preliminar de los datos obtenidos. Una de las características interesantes es el hecho que al utilizar asfaltenos Carabobo, el tiempo que requiere el sistema para alcanzar partículas de tamaño constante es de 80 minutos, en cualquiera de los casos e independientemente de la condición utilizada, lo que se traduce en que la velocidad de crecimiento es aparentemente la misma sin que influyan las condiciones particulares de cada sistema.

A diferencia de esto, para el caso del crudo Furrial las pequeñas variaciones en las condiciones utilizadas, aparentemente, sí afectan la velocidad de agregación o floculación, ya que se encontró dependencia con el tiempo en la evolución del tamaño de partículas. Esto puede ser una consecuencia de la diferencia en cuanto a la estabilidad de los crudos.

7.3 Ajustes para modelar la cinética de agregación de los asfaltenos

Se utilizó el método explicado en la sección 6.3.4 y un software en MatLab para ajustar cada una de las curvas experimentales mostradas en la sección anterior. Sólo se logró obtener una curva de ajuste satisfactoria, para algunas de las medidas experimentales de cada uno de los crudos y para algún mecanismo en específico, ya sea RLA o DLA. Estos resultados se muestran a continuación.

7.3.1 Ajustes para asfaltenos Carabobo

A continuación se presentan las curvas ajustadas a la data experimental obtenidas para los asfaltenos Carabobo.

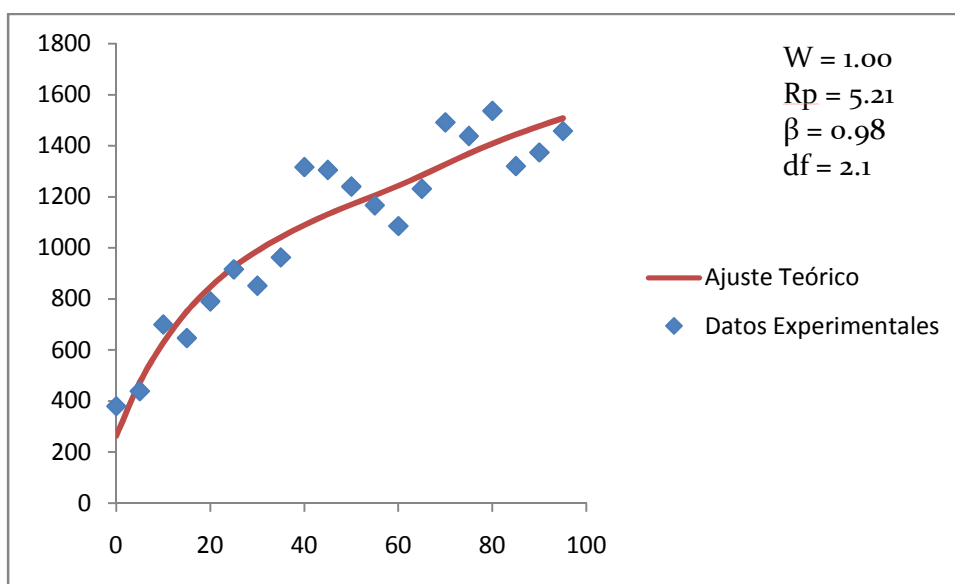


Figura 23. Curva de ajuste de cinética de agregación RLA de asfalteno Carabobo a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.

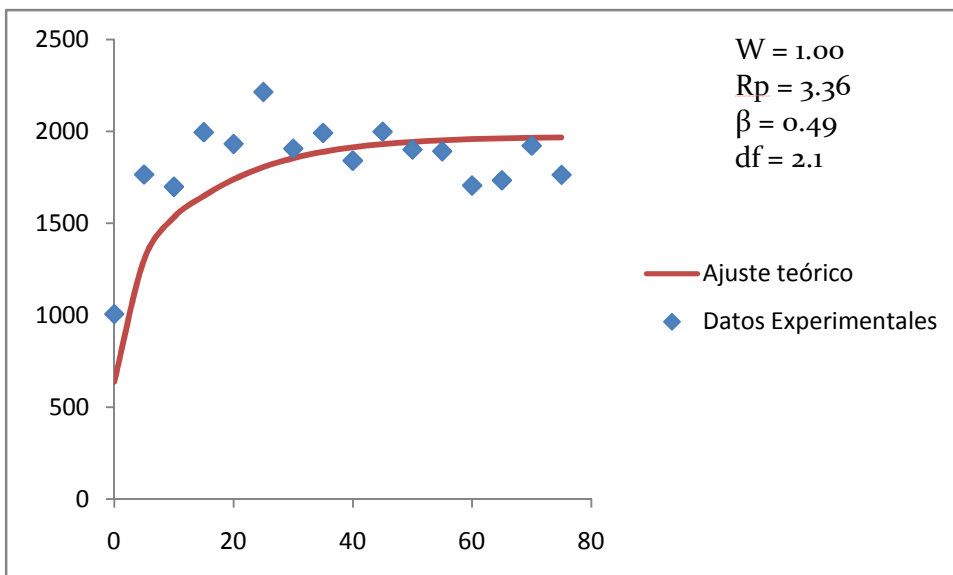


Figura 24. Curva de ajuste de cinética de agregación RLA de asfalteno Carabobo a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.

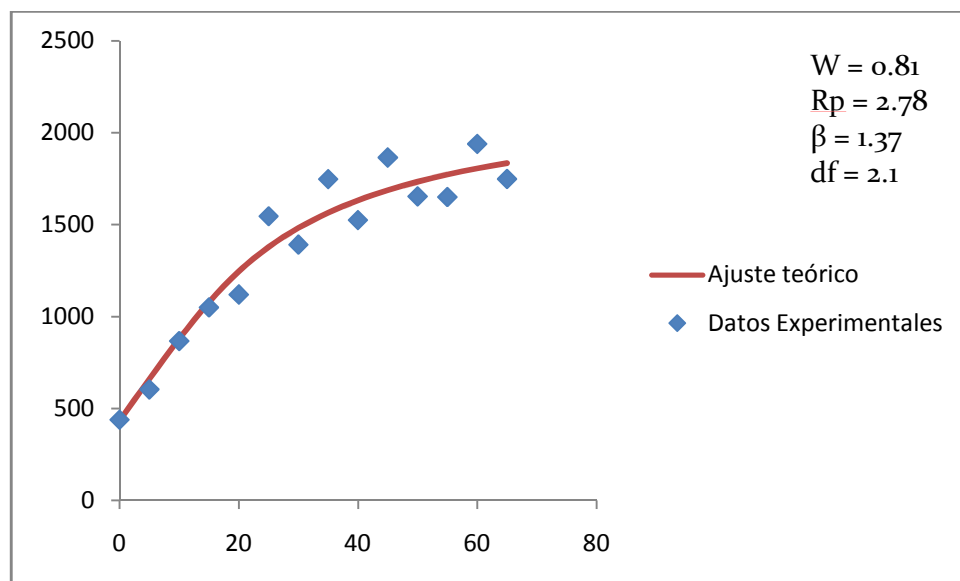


Figura 25. Curva de ajuste de cinética de agregación RLA de A₂ Carabobo a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno.

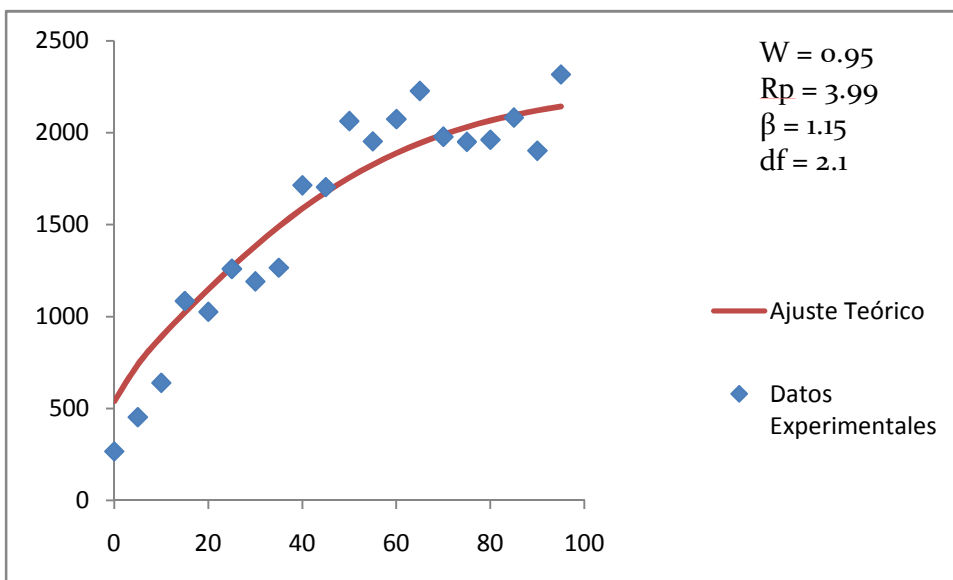


Figura 26. Curva de ajuste de cinética de agregación RLA de A₂ Carabobo a 2000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno

Como se puede observar, los ajustes fueron obtenidos sólo para algunas de las curvas, con condiciones de concentración y fracción del asfaltenos distintas. Para todos los casos en los que se pudo obtener un buen ajuste de la data, el modelo que rige la cinética, se asemeja a un mecanismo dominado por reacción.

7.3.2 Ajustes para asfaltenos Furrial

Los ajustes obtenidos para los asfaltenos Furrial fueron menos satisfactorios, sin embargo los que se ajustaron de una u otra forma mejor a la data experimental se muestran a continuación.

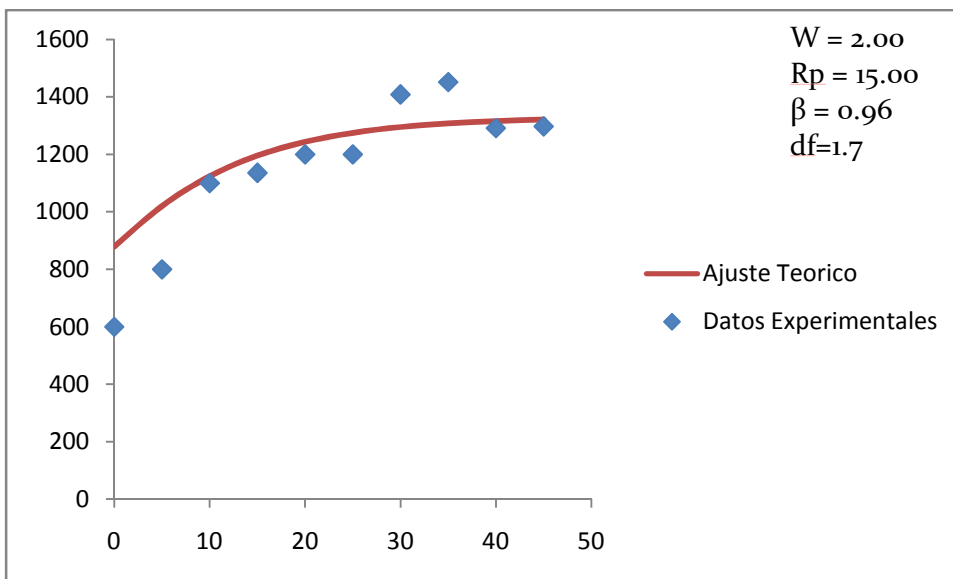


Figura 27. Curva de ajuste de cinética de agregación DLA de asfalteno Furrial a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno

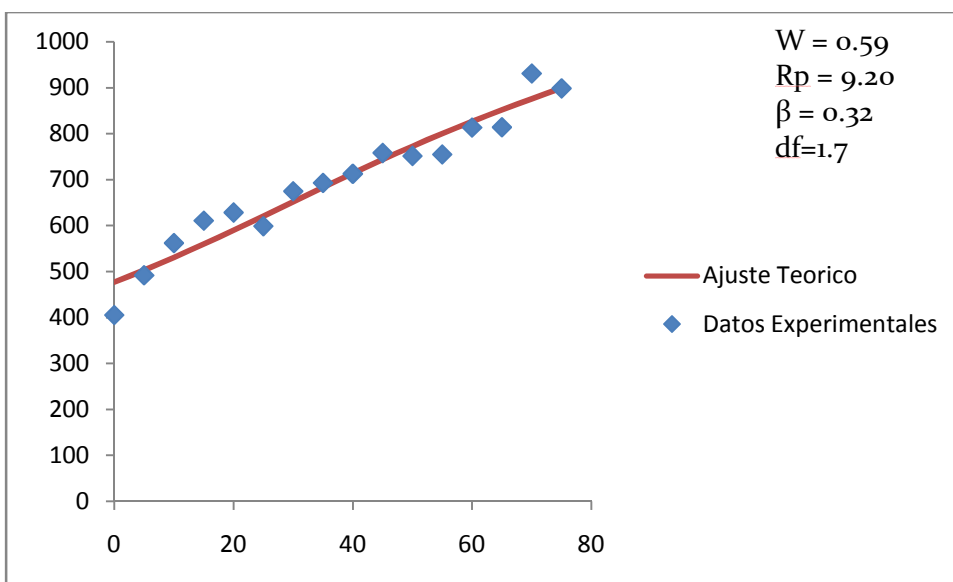


Figura 28. Curva de ajuste de cinética de agregación DLA de asfalteno Furrial a 1000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno

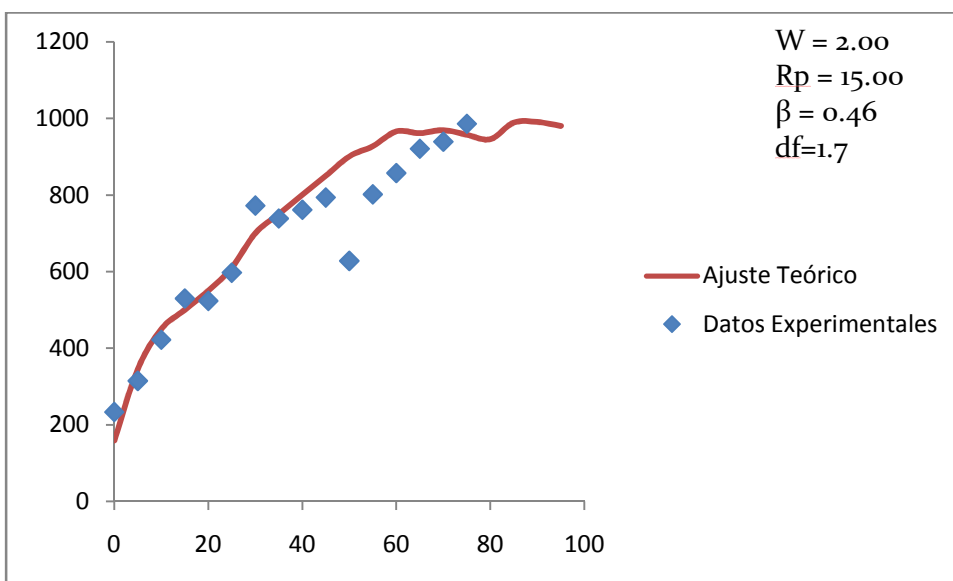


Figura 29. Curva de ajuste de cinética de agregación DLA de A_2 Furrial a 2000ppm en tolueno con 60/40% de n-heptano/tolueno

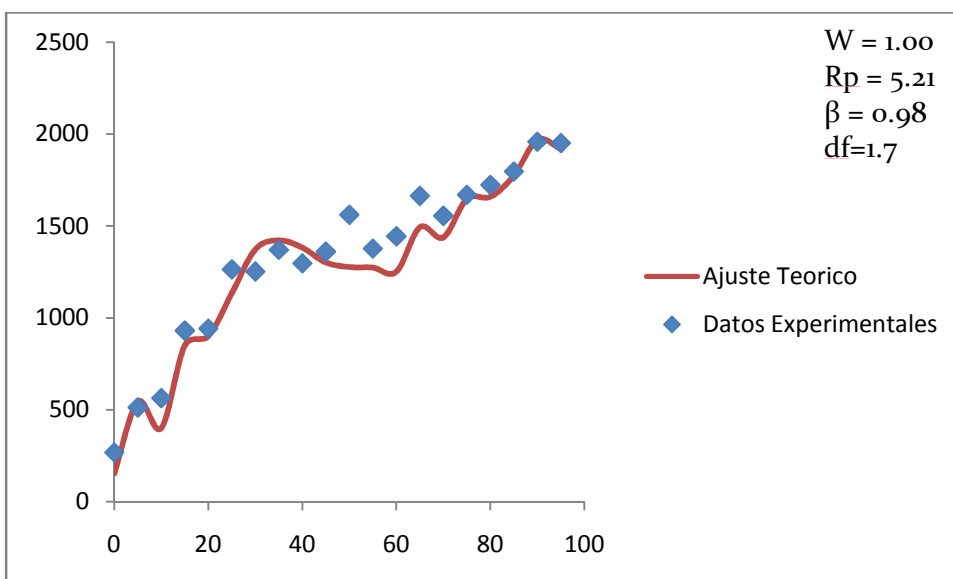


Figura 30. Curva de ajuste de cinética de agregación DLA de A_2 Furrial a 1000ppm en tolueno con 65/35% de n-heptano/tolueno

Sólo los mejores ajustes de la data experimental con el método utilizado fueron presentados anteriormente para los asfaltenos Furrial. Para todos los casos en donde más o menos se logró obtener una curva teórica ajustada a la gráfica experimental, se modela el mecanismo correspondiente a la agregación por difusión.

Al analizar los resultados obtenidos para cada uno de los asfaltenos, se puede decir, que el mecanismo de agregación que rige la cinética de Carabobo, es el limitado por reacción, mientras que el mecanismo que caracteriza a Furrial es el limitado por difusión. Esto se podría explicar en base a la diferencia de estabilidad que caracteriza cada uno de estos crudos. Los asfaltenos Carabobo, se caracterizan por ser estables, lo que significa que tienen una menor tendencia a flocular y precipitar naturalmente en las tuberías. A diferencia de esto, los asfaltenos Furrial, suelen ser naturalmente inestables, lo que quiere decir que tienden a precipitar fácilmente en yacimientos y tuberías. En el mecanismo de agregación limitado por difusión, los pares de agregados se combinan irreversiblemente tan pronto entran en contacto unos con otros, por lo que todas las colisiones se consideran efectivas. A diferencia de esto, en el mecanismo de agregación limitado por reacción, se asume que todas las posibles uniones pueden ser exploradas antes de la agregación irreversible de agregados con agregados, en donde se utiliza una pequeña probabilidad para que dos agregados se unan cada vez que entran en contacto. Se puede pensar en base a esto, que el hecho de que Carabobo sea un asfalteno estable que no tiende a precipitar fácilmente, la cinética de agregación puede ser modelada en base a un mecanismo en el cual la agregación irreversible es menos probable, ya que antes de que esto ocurra, se consideran todos los choques y colisiones posibles entre partículas o agregados. Lo contrario ocurre con los asfaltenos Furrial inestables en donde el mecanismo que caracteriza su cinética de agregación, en base a los resultados obtenidos, es el limitado por difusión en donde cada una de las

colisiones se consideran efectivos, y la agregación irreversible es mucho más probable.

Los resultados obtenidos también concuerdan con las dimensiones fractales que se utilizaron para realizar los ajustes de las curvas con cada uno de los mecanismos propuestos y los tamaños máximos de agregados observados para cada tipo de crudo.

Se puede demostrar, que la dimensión fractal de un agregado es proporcional al radio hidrodinámico del mismo. Con los asfaltenos Furrial se observaron agregados con radios menores a los de Carabobo. Esto corresponde a los resultados obtenidos con los ajustes, ya que para modelar el mecanismo de agregación limitado por difusión (observado para asfaltenos Furrial), se utilizó una dimensión fractal de 1.7; menor a la usada para modelar el mecanismo limitado por reacción (observado para asfaltenos Carabobo), con dimensión fractal igual a 2.1.

7.4 Mediciones de algunas de las curvas a diferentes ángulos

Se eligieron al azar dos de las curvas realizadas anteriormente para ser medidas a distintos ángulos, y observar el efecto que este tiene sobre las mediciones.

Las pruebas se realizaron utilizando ambos crudos. Para el crudo Carabobo se utilizó A₂ con una concentración de 1000ppm y 60% de n-heptano como agente precipitante. Para el crudo Furrial se utilizó asfalteno con una concentración de 1000ppm y 60% de n-heptano como agente precipitante.

7.4.1 Cinética de agregación de A_2 Carabobo a 1000ppm con 60% de *n*-heptano a diferentes ángulos.

Las medidas en este caso se realizaron utilizando ángulos de 15°, 30°, 60° y 70°. Este último fue el mayor ángulo con el cual todavía podía observarse señal en el detector. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

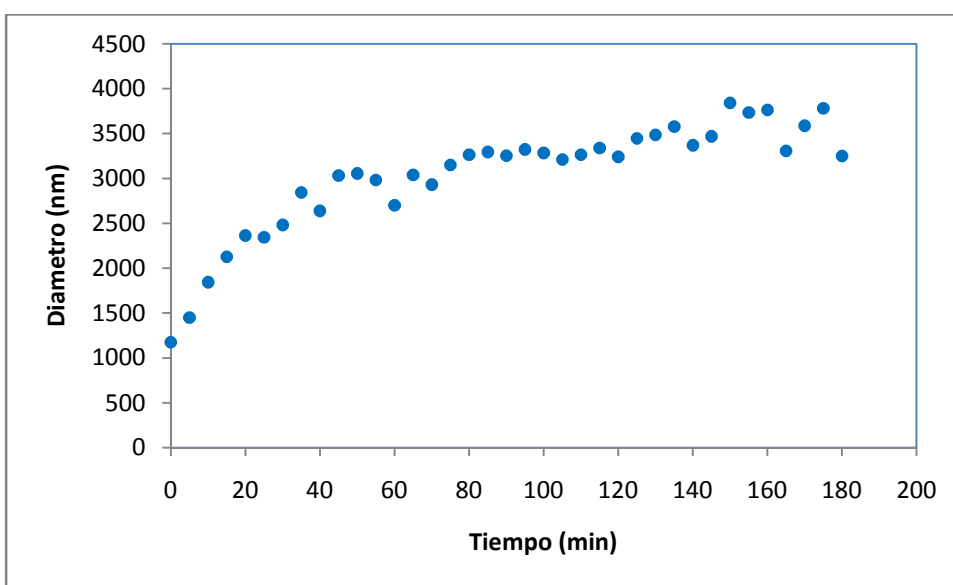


Figura 31. Cinética de agregación A_2 Carabobo a 1000ppm con 60/40% *n*-heptano/tolueno a 15°

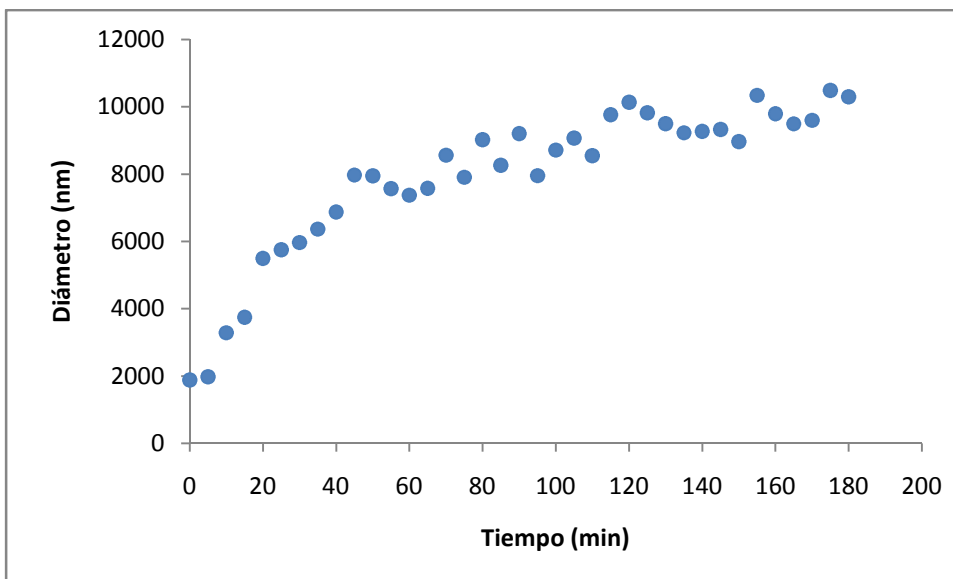


Figura 32. Cinética de agregación A_2 Carabobo a 1000ppm con 60/40% n-heptano/tolueno a 30°

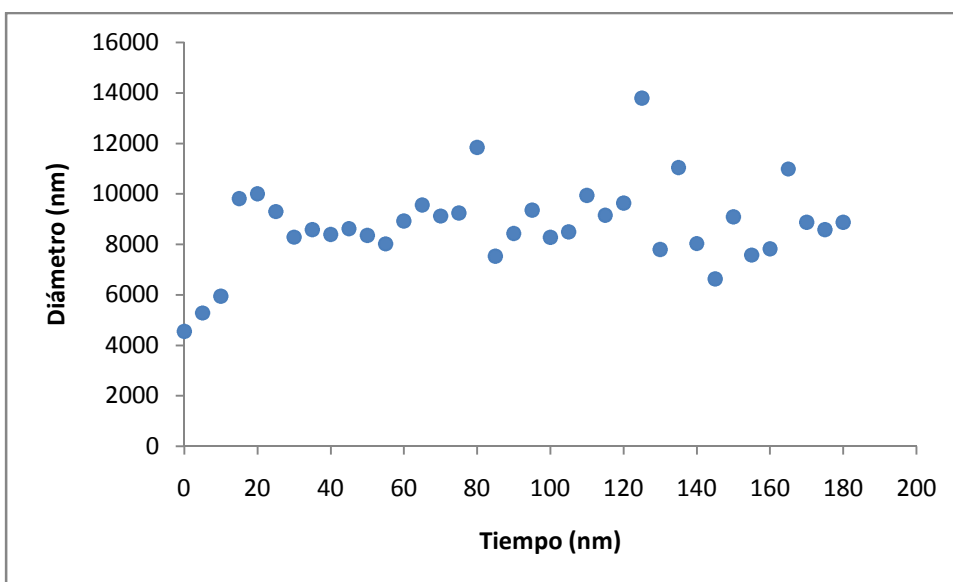


Figura 33. Cinética de agregación A_2 Carabobo a 1000ppm con 60% n-heptano a 60/40% n-heptano/tolueno a 60°

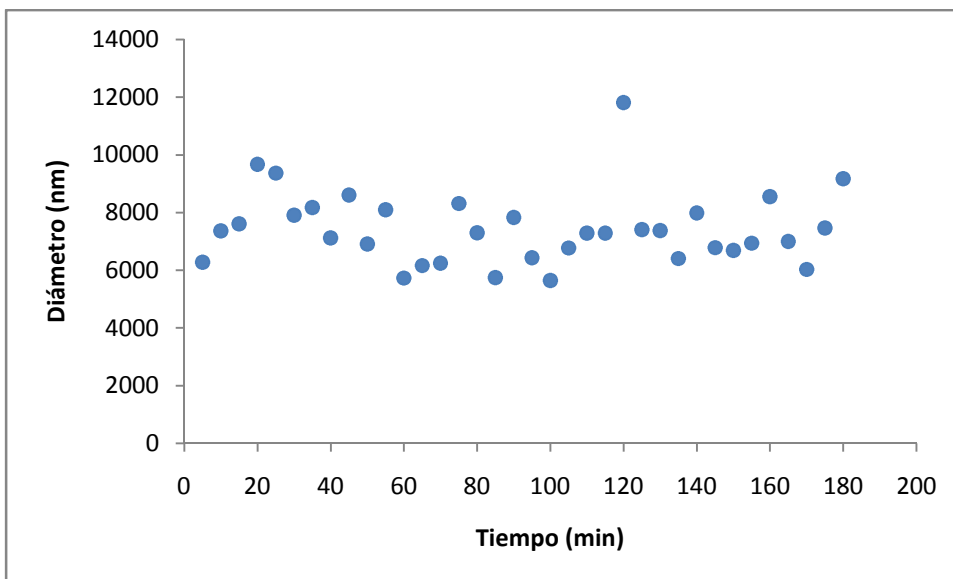


Figura 34. Cinética de agregación A_2 Carabobo a 1000ppm con 60/40% n-heptano/tolueno a 70°

Al observar las curvas de cinética de agregación obtenidas con los distintos ángulos utilizados, lo primero que se puede detectar es que las gráficas no conservan el mismo comportamiento entre sí, al ver la evidente diferencia entre las líneas de tendencia, por lo que es importante establecer que para las curvas medidas a 15° (que son las estudiadas en el desarrollo del este trabajo), el diámetro considerado, debería definirse como el **diámetro hidrodinámico detectado**.

Al considerar la curva medida a 30° del haz con respecto al detector, se puede notar el aumento del tamaño de partículas en función del tiempo, por lo que se puede decir que la cinética de agregación se podría estudiar con esta condición, además que la forma de la curva conserva el mismo comportamiento observado en las mediciones anteriores con un ángulo de 15°, en el cual existe una primera etapa de crecimiento de agregados a medida que pasa el tiempo, hasta que llega a una zona con diámetro de partículas más o menos constantes. Sin embargo, el valor de los diámetros de los agregados desde la primera etapa

de la curva, hasta la zona constante, es superior a los observados en las curvas medidas a 15° . Esto demuestra la no reproducibilidad al utilizar distintos ángulos y el hecho de que la técnica permite la detección de partículas más pequeñas mientras más pequeño es el ángulo.

Al observar las otras dos curvas, con las cuales se realizaron las mediciones a 60° y 70° del detector con respecto al haz incidente, se puede notar que ya no es posible estudiar la cinética de agregación debido a que no se distingue ningún comportamiento específico que indique el cambio en el tamaño de partículas o agregados como ocurre en los otros casos; a diferencia de esto, se observan partículas grandes que más o menos se mantiene constantes en el tiempo, lo cual no sirve para estudiar la cinética en este caso. Se puede decir que esto se debe a la poca señal que es capaz de captar el detector con estos ángulos y que muchas veces tiende a confundirse con el ruido electrónico del equipo. Se llegó hasta 70° en este caso por ser el mayor ángulo con el cual todavía se podía obtener señal, debido a la característica opacidad de las soluciones trabajadas.

Finalmente se decidió trabajar con un solo ángulo pequeño (15°), teniendo en cuenta que se debe definir que el diámetro graficado en función del tiempo, es el detectado a dicho ángulo. La señal que llega al detector, así como el ajuste de la función de autocorrelación en cada medida, al colocar el detector a 15° del haz incidente, es mucho mejor.

8. CONCLUSIONES

- La técnica utilizada de dispersión dinámica de luz para tomar medidas del diámetro hidrodinámico en función del tiempo, resultó efectiva para la construcción de curvas de cinética de agregación/floculación de los asfaltenos Furrial y Carabobo, y el posterior estudio de estas cinéticas.
- Las condiciones físico-químicas para estudiar la cinética de agregación de los asfaltenos utilizados a partir de la técnica de dispersión dinámica de luz, fueron optimizadas. Al utilizar soluciones con concentraciones iniciales de asfalteno en tolueno de 1000 y 2000ppm, más la adición de 60/40% n-heptano/tolueno y 65/35% n-heptano/tolueno; las soluciones resultaban lo suficientemente claras para observar señal y a su vez, tener un número tal de partículas, que permitieron obtener curvas de cinética de agregación.
- Los porcentajes de agente precipitante (n-heptano) seleccionados para realizar las curvas de cinética de agregación, correspondientes a 60/40% n-heptano/tolueno y 65/35% n-heptano/tolueno, fueron suficientes para inducir la floculación de las soluciones de asfaltenos trabajadas y permitir la obtención de curvas de cinética de agregación/floculación de asfaltenos en solución.
- Los resultados obtenidos al realizar algunas mediciones de cinética de agregación con el equipo de dispersión dinámica de luz a diferentes ángulos del detector, con respecto al haz incidente, muestran que, la señal óptima, así como el ajuste de la función de autocorrelación en cada medida, se obtiene para un ángulo de detección a 15° del haz incidente.

- Entre las diferencias observadas entre las cinéticas de cada uno de los crudos resalta el hecho de que para los asfaltenos Carabobo la velocidad de crecimiento de los agregados no resultó ser tan dependiente de las condiciones experimentales como para el caso de Furrial.
- Otra diferencia interesante observada fue que los diámetros de los agregados en solución para los asfaltenos Furrial llegan a un máximo de los 2000nm, mientras que para Carabobo los diámetros máximos llegan hasta los 6000nm en algunos casos. Diferencias entre las densidades de los agregados en solución pueden explicar este hecho.
- Según los ajustes obtenidos para modelar la cinética de agregación de los asfaltenos estudiados, la cinética de agregación de los asfaltenos Carabobo está regida por un mecanismo limitado por reacción, mientras la de los asfaltenos Furrial está regida por un mecanismo limitado por difusión.
- Las diferencias encontradas en cuanto a los mecanismos de agregación para cada tipo de crudo pueden explicarse en base a su diferencia de estabilidad.
- El tamaño de los agregados finales para cada uno de los asfaltenos corresponde con la dimensión fractal que caracteriza los mecanismos de agregación que describen las cinéticas para ambos casos.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Berne, B. J., and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology and Physics*. Wiley, New York. (1976).
- [2] Berry G., Cotts P., *Static and Dynamic light Scattering*, Department of Chemistry Carnegie Mellon, USA, pp. 2-6, (1997).
- [3] Sartor. M., *Dynamic light Scattering to determine the radius of small beads in Brownian motion in a solution*. University of California, San Diego (2003).
- [4] Groenzin H., Mullins O., *J. Phys. Chem. A.*, **103**, 50 (1999), 11237.
- [5] Heinemann J., *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, Marcel Dekker, INC, New York, pp. 22-39, (1994).
- [6] Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 8 (2000), 2916.
- [7] Levent, A., Yan S., Yoshihisa, H., Masahiro, H. *Energy Fuels* 1999, 13, 287.
- [8] Sheu, E. Y., Storm, D. A. Colloidal Properties of Asphaltenes in Organic Solvents. In *Asphaltenes-Fundamental and Applications*, Sheu E. Y., Mullins, O. C., Eds., Plenum Press: New York, 1995; Chapter I, p 1.
- [9] Buckley, J. S. *Energy Fuels* 1999, 13, 328.
- [10] Nellensteyn, F. J. *J. Inst. Pet. Technol.* 1924, 10, 311-323.

- [11] Eslava G., *Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos*, Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, pp. 10– 20, México, (2000).
- [12] Oh, K; Ring, T. A; Deo, M. J. D. J. *Colloid Interface Sci.* 2004, 271, 212-219. |1q.
- [13] Yudin, I. K.; Nikolaenko, G. L.; Gorodetskii, E. E.; Kosov, V. I.; Melikyan, V. R.; Markhashov, E. L.; Frot, D.; Briolant, Y. J. *Pet. Sci. Eng.* 1998, 20, 297-301.
- [14] Speight J., “*Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues*,” Symposium International, pp. 32 – 41, Éditions Technip, Paris, 1984.
- [15] Speight, J. G. (1991). *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2nd edn. Marcel Dekkar Inc., New York.
- [16] Mc Cain, W. D. Jr. (1990). *The Properties of Petroleum Fluids*, 2nd edn. Pen Well Publishing Co., Oklahoma.
- [17] Sheu, E.Y. and D.A. Storm. *Colloidal properties of asphaltenes in organic solvent*. In: E.Y. Sheu and O.C. Mullins (eds.). *Asphaltenes: Fundamentals and applications*. Plenum, New York, p.I. (1995).
- [18] Yen, T.F. (1998). *Asphaltenes: Types and sources*. In: O.C. Mullins and E.Y. Sheu (eds.). *Structure and Dynamic of Asphaltenes*. Plenum, New York. p. I. (1998).
- [19] A Long, R.B. (1981). *The concept of asphaltenes*. In: J.W. Bunger and N.C. Li (eds.). *Chemistry of Asphaltenes*. Advances in Chemistry, Series 195. American Chemical Society, Washington. DC. (1981).

- [20] Groenzin, H. and O.C. Mullins, *Energy Fuels* **14**, 667. (2000).
- [21] Alayon M., *Asfáltenos ocurrencia y floculación*, Cuaderno FIRP s369-PP. Laboratorio FIRP, (2004).
- [22] Acevedo S., Méndez B., Rojas A., Layrisse I., Rivas H., *Fuel*, **60** (Nov) (1985).
- [23] Speight J. G., "*The Chemistry and Technology of Petroleum*," Marcel Dekker, pp. 401 – 471, New York, (1980).
- [24] Gutiérrez L. B., Ranaudo M.A., Méndez B., Acevedo S. "Energy & Fuels", **15**, 624-628, (2000).
- [25] Acevedo S., Castro A., Negrin J.G., Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., "Energy & Fuels", **21**, 2165-2175 (2007).
- [26] Eslava G., *Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos*, Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, pp. 10– 20, México, (2000). (V).
- [27] Alayon M. *Asfaltenos Ocurrencia y floculación*. Cuaderno Firp S369-PP. Universidad de Los Andes. Mérida (2004).
- [28] Mansoori A., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **17**, 101(2001).
- [29] Priyanto S., Mansoori A., Suwono A., *Chemical Engineering Science*, **56** (2001), 6933.
- [30] Andersen, S.I. and J.G. Speight. *Fuel* **72**, (1993) 1343.
- [31] Andersen, S.I. and S.D. Christensen. *Energy Fuels* **14**, 38, (2000).

- [32] Sheu, E.Y., M.M. De Tar, D.A. Storm, and S.J. DeCanio. *Fuel* **71**, 299. (1992).
- [33] Andersen, S.I. and K.S. Birdi J, *Colloid. Interface Sci*, **142**, 497 (1991).
- [34] Andreatta, G., N. Bostrom, and O.C. Mullins, *Langmuir* **21**, (2005) 2728.
- [35] Fenistein, D.; Barré. L.; Broseta. D.; Espinat. D.; Livet. A.; Roux, J.-N.; Scarcella, M. *Langmuir*, **14**, pp 1013-1020 (1998).
- [36] Roux, J.-N.; Broseta, D.; Demé, B. *Langmuir*, **19**, pp 5085-5092, (2001).
- [37] Spieker, M.; Gawrys, K.; Kilpatrick, P. J. *Colloid Interface Sci.*, **267**, pp 178-193, (2003).
- [38] Gawrys, K.; Kilpatrick, P. J. *Colloid Interface Sci.*, **288**, pp 325-334 (2005).
- [39] Tanaka, R.; Sato, E.; Hunt, J.; Winans, R.; Sato, S.; Takanohashi. T. *Energy Fuels*, **18**, pp 1118-1125 (2004).
- [40] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman, New York, 1982.
- [41] Benoît Mandelbrot, *La Geometría Fractal de la Naturaleza*, Tusquets, ISBN 84-8310-549-7 .
- [42] Meakin P. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry. Simulations of Aggregation Processes*. 1989.

- [43] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400 (1981).
- [44] D. N. Sutherland, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 373 (1967), *Nature (London)*, **226**, 1241 (1974).
- [45] Rahamani, N. H. G.; Dabros, T; Masliyah, J. *Colloid Interface Sci.* **285**, 599-608 (2005).
- [46] Sahimi, M.; Rassamdana, H.; Dabir, B. *SPE J.*, **2**, 175-169 (1997).
- [47] Rahimi H., Solaimany Nazar A., *Energy & Fuels*, **24**, 1088-1093, (2010).
- [48] Randolph, A. D.; Larson, M. A. *Theory of Particulate Processes*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1988.
- [49] Zhang, J.; Li, X. *AIChE. J.* **49**, 1870-1882, (2003).
- [50] Sandkuler P., Lattuada M., Wu H., Sefcik J., Morbidelli M. *Advances in Colloid and Interface Science.* **113**, 65-83 (2005).
- [51] Urban Claus, *Development of Fiber Optic Based Dynamic Light Scattering for a Characterization of Turbid Suspensions.* **4**, pp 4-20 (1999).
- [52] A. Einstein. *Ann. Phys.*, **33**:1275, 1910.
- [53] Nossal R., Chen S.H., Lai C.C., *Opt. Comm.* **4**, 35 (1971).
- [54] Nossal R., Chen S.H., *Jour. Phys. (paris). Suppl.* **33**, C1-171 (1972).
- [55] Newman J., Swinney H.L., *Biochem.* **13**, 4832 (1974).

[56] Nash W., Pinder N., Hermar Y., Singh H., *Dynamic light scattering investigation of sodium caseinate and xanthan mixtures*, International Journal of Biological Macromolecules, **30**, pp 269-271(2002).

[57] Citkowicz A., Petry H., Harkins R., Ast A., Cashion L., Goldmann C., Bringmann P., Larsen B., *Characterization of virus-like particle assembly for DNA delivery using asymmetrical flow field-flow fractionation and light scattering*, Analytical Biochemistry, **376**, pp-163-172, (2008).

[58] Guo Q., Cui S., Wang Q., Young C., *Fractionation and physicochemical characterization of psyllium gum*, Carbohydrate Polymers, **73**, pp 35-43, (2008)

[59] Lince F., Marchiso D., Barresi A., *Strategies to control the particle size distribution of poly- ϵ -caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications*, Journal of Colloid and Interface Science, **332**, pp 505-515 (2008)

[60] Kakati M., Bora B., Sarma S., Saika B., Shripathi T., Deshpande U., Dubey A., Ghosh G., Das A., *Synthesis of titanium oxide and titanium nitride nano-particles with narrow size distribution by supersonic thermal plasma expansion*, Vacuum, **82**, pp 833-841(2008)

[61] Kaszuba M., McKnight D., Connah M., McNeil-Watson F., Nobbmann U., *Measuring Sub nanometre sizes using Dinamic Light Scattering*, Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK, (2007)

[62] Hassan P.A., Kulshreshta S.K., *Modification to the cumulant analysis of polydispersity in quasielastic light scattering data*, Journal of colloid interface Science **300**, 744-748 (2006)

[63] Gugliotta L., Vega J., Meira G., *Latex Particle Size Distribution by Dynamic Light Scattering: Computer Evaluation of Two Alternative Calculation Paths*, Journal of colloid interface Science **228**, 14-17 (2000)

[64] Bryant G., Abeynayake C., Thomas J., *Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering*, Langmuir, **12**, 6224-6228 (1996)

[65] Provencher S., A constrained Regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations, Computer Communications **27**, 213-227 (1982)

[66] Ferworn K., Svrcek W., Mehrotra A., *Measurement of Asphaltene Particle Size Distributions in Crude Oils Diluted with n-Heptane*, Department of chemical and petroleum engineering, University of Calgary, Canada (1993)

[67] Yudin I., Anisimov M., *Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in Crude Oils and Hydrocarbon Solutions*, Springer New York, pp 439-469 (2007).

[68] Gutierrez H. Ribeiro L. *Trabajo Especial de Grado: Diseño de un equipo de dispersion dinámica de luz para el estudio de la agregación de asfaltenos*. Universidad Central de Venezuela (2009)

[69] Eric Y. Sheu, Maureen M. De Tar, Dave A. Storm and Stephen J. DeCanio. *Fuel*, Volume 71, Issue 3, March 1992, Pages 299-302

[70] I. K. Yudin, G. L. Nikolaenko, E. E. Gorodetskii, V. I. Kosov, V. R. Melikyan, E. L. Markhashov, D. Frot and Y. Briolant *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 20, Issues 3-4, June 1998, Pages 297-301

[71] J. Hung, J. Castillo and A. Reyes *Energy and Fuell* 2005, 19, 898-904

[72] Toboada-Serrano P., Chin C.J., Yiacoumi S., Tsouris C. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 10 (2005) 123-132.

[73] Canelón C. Tesis Doctoral: Estudio de la cinética de floculación en mezclas tolueno-heptano y su comportamiento en crudos con CO₂ a altas presiones y temperaturas. Universidad central de Venezuela (2006).

[74] Ocanto O., Maracano F., Castillo J., Fernández A., Caetano M., Chirinos J., Ranaudo M. A. *Energy & Fuels*. 13, 315-322 (1999).

