

ESTUDIO DE MEZCLAS DE ASFALTENOS A TRAVÉS DE MEDIDAS DE TENSIÓN INTERFACIAL

Juan Pereira¹, Henry Labrador¹, Ana Banguero¹ y Felipe Quintero²

¹Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química. Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela, Apartado código 3336. ²Lab. Físicoquímica de Hidrocarburos, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

Recibido: xx-xx-2003

RESUMEN: En el presente trabajo se presenta un estudio de mezclas de asfaltenos, empleando Tensión Interfacial (TI). Los pesos moleculares fueron obtenidos a través de la técnica de Osmometría de Presión de Vapor (VPO) en nitrobenzono a 100°C. Los valores de tensión en la interfase Agua/Tolueno fueron obtenidos en muestras de asfaltenos y en mezclas de ellos en una relación en peso 1:1, a diferentes concentraciones. Los resultados obtenidos sugieren la presencia de agregados heterogéneos entre distintos asfaltenos, por otro lado se evalúa el efecto de un asfalteno con fuerte tendencia a la agregación, de un crudo con problemas de precipitación. Como era de esperarse el asfalteno Cerro Negro mostró mayor actividad interfacial, bajo las condiciones estudiadas. Sin embargo, no es así para el caso de las mezclas, en donde se observa que la presencia de los agregados heterogéneos influye en las propiedades interfaciales de los asfaltenos. Además se reporta un área promedio de 120 Å² por molécula, para los asfaltenos en una interfase agua/tolueno. **Palabras clave:** Asfaltenos, surfactantes naturales y tensión interfacial.

A STUDY OF ASPHALTENE MIXTURES USING INTERFACIAL TENSION MEASUREMENTS

ABSTRACT: Here we present a study of asphaltene mixtures using interfacial tension. Molecular weight values were measured by VPO in nitrobenzene at 100°C. The IT were measured at the water/toluene interface for asphaltene and asphaltene mixtures at different concentrations in ratios 1:1 of weight. Results suggest the presence of heterogeneous aggregates between different asphaltenes. On the other hand, the effect of an aggregation - prone asphaltene, obtained from a crude oil with precipitation problems was evaluated. As could be expected, Cerro Negro asphaltene showed a higher interfacial activity under the examined conditions. However, this was not the case for the above mixtures where an influence of the heterogeneous aggregates on interfacial properties of asphaltenes was observed. An apparent area of 120 Å² /molecule could be measured at the water/toluene interface. **Key words:** Asphaltenes, natural surfactans and surface tension.

INTRODUCCIÓN

Los asfaltenos constituyen los componentes de mayor polaridad, aromaticidad y peso molecular promedio del petróleo. La producción, transporte y refinación de crudo son afectados seriamente por el contenido de ellos. La definición más aceptada es en base a su solubilidad "solubles en tolueno e insolubles en n-heptano". Se conocen como una mezcla de alta complejidad molecular, elevada polidispersidad, se encuentran dispersos en el crudo como coloides y constituyen entre 0 y 20 % en masa. Para comprender el comportamiento de una sustancia en solución es importante conocer sus características estructurales, en este sentido, diversas técnicas han sido empleadas en la caracterización de los asfaltenos^{5,6,14,15}, en años recientes técnicas ópticas¹² en condiciones de alta dilución reportan entre 1 a dos cromóforos (aromáticos) por estructura promedio de asfalteno. Diallo y colaboradores⁸, en vías de aportar soluciones, han planteado una nueva metodología basada en la estimación de propiedades termodinámicas de los asfaltenos. Tratar de Relacionar la estructura promedio molecular de los asfaltenos con su comportamiento macroscópico, como: Precipitación, ensuciamiento, etc, ha sido de tema de interés de los investigadores del área. Sin embargo, la naturaleza compleja, de los asfaltenos, tales como: Polidispersidad y agregación han limitado los avances en este sentido.

El comportamiento de agregación es una característica relevante de los asfaltenos, por lo tanto, es importante saber a partir de que concentración empieza la interacción. Empleando técnicas termo-ópticas, Acevedo y colaboradores³, encuentran un valor mínimo en la difusividad (D) en función de la concentración de asfaltenos en tolueno. Este valor mínimo de D está alrededor, de los 50 mg/L, y es atribuido al inicio de la formación de los agregados asfálticos.

Es un hecho bien conocido que el petróleo contiene componentes que se adsorben en interfases agua-aceite, conduciendo a la estabilización de las emulsiones agua-crudo (w/o)^{11,13,16}. Crudos livianos árabes (31-33 °API) presentan serios problemas de emulsiones w/o, en el momento de la producción, lo que trae como consecuencia un incremento en costos operacionales, debido al mayor uso de los químicos desmulsificantes¹³. El comportamiento interfacial de los asfaltenos y las resinas debe ser relacionado a su agregación en un determinado medio. Rogel y colaboradores¹² reportan medidas de tensión superficial para asfaltenos, y además calculan áreas moleculares, en diferentes solventes. Los resultados son relacionados a la capacidad de agregación y las diferencias significativas en las interacciones asfalteno-solvente.

Acevedo y colaboradores¹, reportan el aislamiento de surfactantes naturales (SN) de tres crudos

extrapesados. Propiedades de peso molecular y tensión superficial son discutidas, y proponen la formación de pares iónicos entre ácidos carboxílicos y aminas. Se conocen como surfactantes naturales aquellos componentes del crudo con capacidad para orientarse en una interfase aceite-agua, debido a su naturaleza anfifílica. Ácidos carboxílicos de bajo y alto peso molecular fueron aislados del crudo Cerro Negro, lo que sugiere que estos ácidos juegan un rol importante en la reducción de la tensión interfacial agua-crudo, en condiciones neutras y básicas².

La tendencia actual en la industria petrolera es buscar nuevas tecnologías que le permitan un mejor aprovechamiento de los crudos extrapesados. Muchos desarrollos de nuevas tecnologías se fundamentan en el conocimiento de fenómenos interfaciales del petróleo como: Emulsiones de bitumen en agua, lodos de perforación, espumas, daños a la formación, etc. En todos los casos citados anteriormente agregación molecular y adsorción son fenómenos que juegan un rol importante. En este sentido, la industria petrolera se ha propuesto obtener un crudo de calidad aceptable a través de la mezcla de un crudo mediano con un crudo extrapesado. Resulta de interés observar el comportamiento de los asfaltenos bajo estas condiciones, especialmente la formación de agregados característicos en estas muestras. A través de medidas de pesos moleculares¹⁰, se demostró la formación de agregados heterogéneos, aún empleando solventes polares y altas temperaturas.

En este trabajo se presentan medidas de tensión interfacial, agua-tolueno, de asfaltenos y sus mezclas, provenientes de cuatro crudos venezolanos de diferentes orígenes. Los asfaltenos fueron aislados de crudos con y sin problemas de precipitación. En términos generales se pretende evaluar la adsorción de asfaltenos y sus mezclas, en la interfase agua-tolueno, y su efecto sobre la variación de la tensión interfacial (γ). Valores de área molecular fueron calculados a partir de gráficas de γ en función del logaritmo neperiano de la concentración ($\ln C$), para asfaltenos y sus mezclas. Se discute el efecto de la mezcla de asfaltenos presentes en solución de tolueno sobre el empaquetamiento en la interfase.

MATERIALES Y METODOS

Muestras de Crudo: Las muestras de crudo a partir de las cuales fueron obtenidos los asfaltenos, provienen de diferentes yacimientos ubicados en las siguientes zonas de Venezuela:

El Furrial, en la zona nor-oriental. Con 21 °API y contenido de asfaltenos de 7,6%.

Ceuta ubicado en el Lago de Maracaibo, del estado Zulia. Con 23 °API y 3% en contenido de asfaltenos.

Mara que se encuentra situado al oeste de la ciudad de Maracaibo. Con 14 °API y 9 % de asfaltenos.

De la Faja Petrolífera del Orinoco fueron estudiados los asfaltenos del crudo extrapesado Cerro Negro, con aproximadamente 13% de asfaltenos y 8 °API.

Obtención de los asfaltenos: Los asfaltenos fueron precipitados del crudo, mediante la adición de 40

volúmenes de n-heptano por cada volumen de muestra. Dicha mezcla se agitó mecánicamente durante 6 horas y luego se dejó en reposo durante 24 horas. El precipitado, constituido por asfaltenos y parte de las resinas que coprecipitan, fue filtrado y posteriormente, lavado en un extractor Soxhlet con n-heptano, para eliminar las resinas, hasta transparencia del solvente. El sólido obtenido, se secó al vacío para eliminar los restos de solvente, por aproximadamente 6 horas y se guardó bajo atmósfera inerte. Para los asfaltenos de Cerro Negro, debido a la elevada viscosidad del crudo, fue necesario diluirlo con tolueno, en una relación tolueno:crudo 1:1, la cantidad de n-heptano en estos casos fue de 60 volúmenes, manteniéndose el resto del proceso invariable.

Análisis Elemental: Los análisis elementales fueron realizados en un equipo marca Perkin-Elmer modelo 2400. Los análisis de azufre fueron tomados en un equipo de plasma acoplado inductivamente IRIS Thermo Jarrel Ash con detector de iones en frío.

Osmometría de Presión de Vapor (VPO): Para la determinación de pesos moleculares por VPO, se usó el osmómetro de presión de vapor marca Júpiter Instrument Co modelo 833.

Los pesos moleculares fueron determinados en nitrobenceno siendo la temperatura de trabajo 100°C. La constante del equipo fue calculada empleando el patrón suministrado por dicha casa (octaacetato de sucrosa). Los pesos moleculares (Mn) se obtuvieron por extrapolación a dilución infinita de las gráficas de $\Delta V/C$ vs. C.

Medidas de Tensión Interfacial (γ): Las medidas de tensión interfacial fueron realizadas por el método del anillo. Empleando un tensiómetro marca Lauda. El anillo está hecho de una aleación de iridio-platino.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Los espectros de RMN-¹³C, fueron tomados en espectrómetros de resonancia magnética nuclear, marca JEOL ECLIPSE 270 y BRUKER AVANCE 300, Con magnetos superconductores de 6.34 ($v_{res}^{13C} = 67.93$) y 7.0463 ($v_{res}^{13C} = 75.432$) Tesla, respectivamente. Las muestras fueron colocadas en celdas de 5 mm y se disolvieron en CDCl₃. Empleando un ancho de barrido de 250 ppm y un número de acumulaciones entre 1900 y 500 para el JOEL, y entre 11000 y 13000 para el Bruker, dependiendo de la cantidad de muestra disponible.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se prepararon soluciones de asfaltenos en tolueno en un intervalo de concentraciones de 10 hasta 200 mg/L, con un volumen de 25 mL. Una vez preparadas las soluciones se colocó en contacto con el mismo volumen de agua tridestilada y se dejó en reposo por 24 horas, protegidas de la luz. Transcurrido este lapso de tiempo se midió γ . El agua tridestilada y el tolueno fueron saturados en las respectivas fases.

Las soluciones de mezclas de asfaltenos, se prepararon de acuerdo con la siguiente metodología: se partió de una solución madre preparada a partir de las muestras sólidas, pesando en una relación 1:1 en peso.

Se tomaron alícuotas de esta solución para preparar el resto de las soluciones en un intervalo de 10 a 200 mg/l, empleando como solvente tolueno saturado con agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento de las fracciones del petróleo en función de sus propiedades fundamentales, siempre ha representado un reto en investigación de la química del petróleo. En la Tabla I se muestran los resultados de Análisis elemental, Peso Molecular en número y Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C , de los asfaltenos estudiados. Solubilidad y estabilidad de los asfaltenos, han sido correlacionadas a parámetros como relación H/C y aromaticidad (f_a)¹³.

Tabla I. Análisis elemental de los asfaltenos.

Muestra	Mn ^a	%Asf.	%C _{ALIF}	%C _{AROM}	%O ^b	%N	%S	H/C
Furrial	1000	7.6	50.01	49.99	2.5	1.7	3.4	0.97
Mara	1120	10.0	64.54	35.46	2.0	1.64	6.6	1.20
CN	1200	13.0	63.53	36.47	3.5	2.1	5.5	1.12
Ceuta	850	2.0	40.0	60.0	3.9	1.41	2.8	0.99

a: peso molecular promedio en número por VPO.

b: por diferencia.

De los asfaltenos estudiados Ceuta y Furrial presentan mayor valor de %C_{AROM} y menor H/C, además estos provienen de crudos con problemas de precipitación. Sin embargo, aun no se ha podido establecer una correlación con los parámetros moleculares anteriores, y el fenómeno de precipitación en los crudos. En cuanto al peso molecular es importante resaltar que los valores reportados en el presente trabajo, son consistentes al promedio reportados por otros investigadores para asfaltenos venezolanos^{4,13}. Podemos observar que el contenido de asfaltenos en los crudos no está relacionado con su inestabilidad.

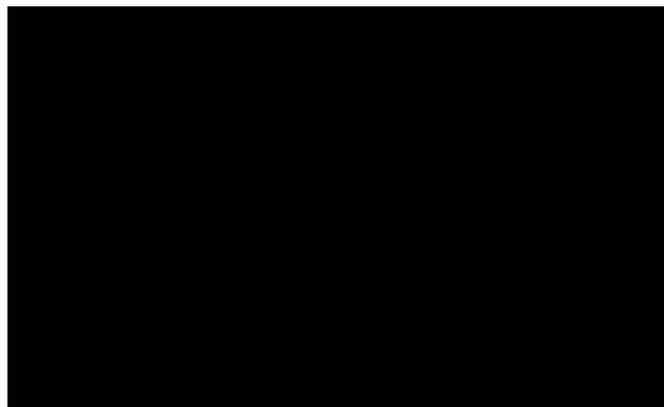


Figura 1. Grafica de la tensión interfacial agua/tolueno de los asfaltenos Cerro Negro a 25°C.

En la Figura 1, se muestra la gráfica tensión (γ) en función del logaritmo neperiano de la concentración (Ln C) del asfalteno Cerro Negro. El comportamiento resultó ser análogo para el resto de las muestras. En la Tabla II

se muestran los valores de tensión interfacial agua/tolueno a 25 °C, para las muestras estudiadas. De todas las muestras estudiadas fue Cerro Negro la que alcanzó el valor más bajo de la tensión interfacial, lo cual es lógico debido al alto contenido de ácidos carboxílicos presentes en esta muestra, como se reporta en la literatura². Estos ácidos constituyen compuestos tensoactivos presentes en el crudo, y son los responsables de esos bajos valores de tensión.

De acuerdo a la Figura 1, se observa que con el incremento de la concentración la tensión interfacial disminuye, lo que sugiere la adsorción de los asfaltenos en la interfase. Para el caso de los asfaltenos se observó que las variaciones de tensión en ninguno de los casos son mayores de 10 dinas/cm, como se observa en los valores de $\Delta\gamma$ (ver Tabla II).

Tabla II. Valores de tensión interfacial para los asfaltenos estudiados

Asfaltenos	Intervalo de γ (dina/cm)	$\Delta\gamma^a$
Cerro Negro	33.6-25.6	8.0
Ceuta	34.3-27.1	7.2
Mara	33.9-27.2	6.7
Furrial	34.0-28.2	5.8

a: diferencia entre el valor mínimo y máximo de γ .

A partir de una concentración de aproximadamente 40 mg/L, el valor de γ permanece constante, (ver Figura 1). Lo cual pudiera ser atribuido erróneamente a una concentración micelar crítica (CMC), característica de los surfactantes en agua. Para el caso de los asfaltenos, este fenómeno puede ser atribuido a la formación de agregados en el solvente orgánico. Diversos autores^{3,12}, reportan la formación de agregados de asfaltenos, a concentraciones por debajo de 100 mg/l, en solventes como tolueno. Tales agregados atrapan a los SN presentes en los asfaltenos, impidiendo su adsorción en la interfase. Acevedo y colaboradores², aislaron una fracción ácida de bajo peso molecular, que alcanzó una tensión interfacial 10 veces menor que la fracción total. Este resultado puede ser explicado mediante la presencia de agregados asfálticos en solución, que limitan la actividad interfacial de esta fracción.

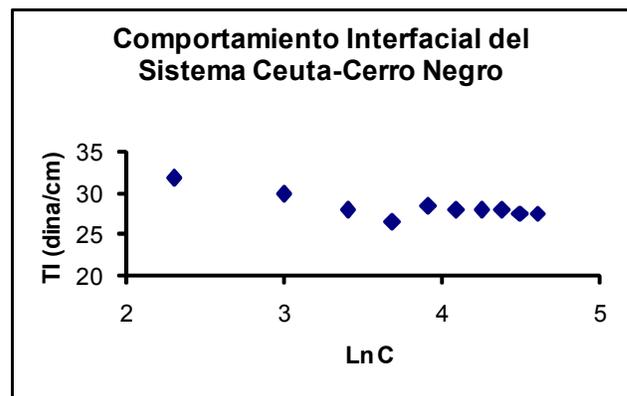


Figura 2. Grafica de la tensión interfacial agua/tolueno de la mezcla Ceuta-Cerro Negro a 25°C.

La acumulación de asfaltenos en la interfase agua-tolueno, produce la disminución de la tensión interfacial, y además la formación de la película interfacial, citada por diversos autores como la responsable de la estabilidad de las emulsiones agua-crudo. Investigaciones recientes¹⁸, reportan el aislamiento y caracterización de este material interfacial, y su correlación con la estabilidad de las mencionadas emulsiones.

En la Figura 2 se muestra la gráfica de γ en función del Ln C para la mezcla Cerro Negro-Ceuta. El comportamiento resultó ser análogo para el resto de las mezclas. En la Tabla III se muestran los valores de tensión interfacial agua/tolueno a 25 °C, para las mezclas estudiadas.

Tabla III. Valores de Tensión Interfacial para las Mezclas de Asfaltenos

Muestra	Intervalo de γ (dina/cm)	$\Delta\gamma$
Cerro Negro/Furrial	34.4-27.1	7.3
Ceuta/Furrial	34.1-27.9	6.2
Mara/Furrial	33.8-27.7	6.1
Cerro Negro/Mara	34.4-27.8	6.6
Cerro Negro/ Ceuta	34.2-27.6	6.6

Como explicamos anteriormente la idea del presente trabajo es evaluar la adsorción de asfaltenos y sus mezclas, en la interfase agua-tolueno, y su efecto sobre la variación de la tensión interfacial. De la grafica de γ vs. Ln C, (ver Figuras 1 y 2), podemos observar que el comportamiento es análogo a los asfaltenos. Para evaluar las diferencias entre las soluciones de asfaltenos y sus mezclas, comparamos el parámetro $\Delta\gamma$ de las Tablas II y III. Al observar los resultados de $\Delta\gamma$ en la Tabla III, podemos decir que los cambios fueron pocos significativos, en el mejor de los casos 1,4 dinas/cm (Cerro Negro y sus mezclas) al compararlos con los asfaltenos. Vale destacar que diferencias de tensión superficial, en este orden, se encuentran entre los solventes orgánicos tolueno (28,5 dinas/cm) y cloroformo (27,13 dinas/cm), no obstante representa un cambio significativo en solubilidad para los asfaltenos en dichos solventes. Tal como lo reporta Gutierrez y colaboradores⁹, 90 mg/L de solubilidad en tolueno, para 70% de la fracción total, mientras que en cloroformo la muestra es completamente soluble. Estos resultados parecen indicar que pequeños cambios en tensión pueden implicar diferencias notables en propiedades como: solubilidad, agregación, etc. En base a lo anterior, podemos ver ciertas tendencias mostradas por algunas muestras. En las mezclas de Cerro Negro y Ceuta, se observa una disminución de $\Delta\gamma$, lo que pareciera indicar, que los agregados presentes en las mezclas, impiden la adsorción de algunos componentes en la interfase. En las mezclas de Furrial se presenta el comportamiento opuesto, en este caso se observa un incremento en $\Delta\gamma$, de manera que, los resultados sugieren que mezclas de asfaltenos son los responsables del comportamiento observado.

AREA MOLECULAR

Mediante la ecuación de adsorción Gibbs (ver apéndice) se puede calcular el área molecular ocupada por los asfaltenos estudiados. Aunque dicho parámetro está bien definido para surfactantes con una estructura química conocida, y los asfaltenos constituyen una mezcla molecular compleja, no deja de ser interesante analizar este parámetro en los distintos sistemas estudiados. En la Tabla IV se muestran los resultados obtenidos de área molecular y exceso interfacial (Γ), para los asfaltenos. Los valores de Área están en un intervalo entre 97 y 146 Å²/molécula. Yarranton y colaboradores¹⁷ reportan áreas similares (150 Å²/molécula) para asfaltenos de Athabasca. Los valores en la Tabla IV indican que el menor valor de área por molécula corresponde a Cerro Negro, lo que sugiere, conociendo la gran cantidad de surfactantes naturales que poseen ellos. Mientras que para los asfaltenos Ceuta y Furrial se encuentran los valores más altos, lo que puede ser atribuido a la presencia de agregados en la interfase, y tiene como consecuencia un mayor valor de área por molécula. Ambos asfaltenos provienen de crudos con problemas de precipitación.

Tabla IV. Valores de Área molecular para los asfaltenos

Muestra	Γ (mol/cm ²)	Área molecular (Å ² /molécula)
Furrial	-1.137E-10	146
Cerro Negro	-1.705E-10	97
Ceuta	-1.454E-10	114
Mara	-1.416E-10	117

El área por molécula que ocupa un surfactante en una determinada interfase, da información del empaquetamiento de éstos en la película interfacial. En trabajos recientes⁷, reportan valores de área por molécula para un surfactante noiónico del tipo alcohol etoxilado (73,5 y 80,8 Å²/molécula), en una interfase aceite/agua, empleando silicona como fase oleosa. Al ser comparado con los sistemas bitumen/agua (98 Å²/molécula) y aire/agua (66 Å²/molécula), se puede explicar el valor intermedio para el alcohol puro por efectos de solvatación, y la adsorción de otras especies en el caso del crudo. Rogel y colaboradores¹³ establecen que el área ocupada por los asfaltenos cambia de acuerdo al parámetro de solubilidad del solvente empleado. Las diferencias en los valores de las áreas ocupadas por los asfaltenos puede ser atribuido a la orientación y/o la adsorción preferencial de diferentes especies. Ambas causas pueden originarse de diferencias significativas en las interacciones asfalteno-solvente. La polaridad de la porción de la molécula que es menos compatible con el solvente determina la orientación preferencial de los asfaltenos en la interfase.

En la Tabla V, se muestran los valores de área por molécula y el exceso interfacial, correspondiente a las mezclas de asfaltenos. Los valores de Área están en un intervalo entre 47 y 204 Å²/molécula.

Tabla V. Valores de Área Molecular para las mezclas de asfaltenos

Muestra	Γ (mol/cm ²)	Área Molecular (Å ² /molécula)
Cerro Negro/Furrial	-8.150E-11	204
Ceuta/Furrial	-3.534E-10	47
Mara/Furrial	-1.699E-10	98
Cerro Negro/Mara	-1.577E-10	105
Cerro Negro/Ceuta	-1.521E-10	109

Podemos observar que la formación de agregados en las mezclas afecta la adsorción de los asfaltenos en la interfase agua/tolueno. Un menor valor de área por molécula, indica que el empaquetamiento interfacial de asfaltenos es mayor en la mezcla Ceuta-Furrial, lo que es contrario a lo observado en los asfaltenos. Este hecho puede ser atribuido a un efecto sinérgico, entre ambos asfaltenos que poseen una baja relación H/C, y elevada aromaticidad.

CONCLUSIONES

De todas las muestras estudiadas fue Cerro Negro, la que alcanzó el valor más bajo de tensión interfacial, lo cual es lógico debido al mayor contenido de ácidos carboxílicos, respecto a los demás asfaltenos.

De las gráficas de tensión interfacial vs. Logaritmo neperiano de la concentración, se observa que a partir de una concentración de aproximadamente 40 mg/L, el valor de γ , permanece constante, hecho que puede ser atribuido a la formación de agregados, y no una concentración micelar crítica.

A partir de los valores de $\Delta\gamma$ (Tablas II y III) para los asfaltenos y sus mezclas, se puede evaluar las diferencias entre ellos. Tendencias observadas en los asfaltenos Cerro Negro y Ceuta, y sus mezclas, sugieren que los agregados presentes, afectan la adsorción de los asfaltenos en la interfase agua-tolueno. La formación de agregados en estas mezclas, afecta los valores de área molecular. Un efecto sinérgico es observado por los asfaltenos Ceuta y Furrial, que provienen de crudos inestables, atribuido a una disminución en el área molecular.

APÉNDICE

La ecuación de adsorción de Gibbs:

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln C}$$

Γ : concentración interfacial de surfactante en equilibrio (mol/cm²).

C: concentración en solución (mg/l).

RT: constante de los gases y temperatura.

γ : tensión interfacial (dina/cm)

Para concentraciones cercanas a la concentración micelar crítica, el comportamiento de Γ vs. $\ln C$ es lineal y la pendiente $d\Gamma/d\ln C$ permanece constante.

A partir de Γ se calcula el área por molécula:

$$A = \frac{10^{16}}{Na\Gamma}$$

A: es el área por molécula (Å²/molécula).

Na: es el número de avogadro.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. Sócrates Acevedo y al Grupo de Físicoquímica de Hidrocarburos de la UCV, por el soporte material y técnico al presente trabajo.

REFERENCIAS

1. **Acevedo, S., Escobar G., Gutierrez, L. and Rivas, H.** Isolation and characterization of natural surfactants. *Fuel* 71:619-623, 1992.
2. **Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M., Khazen, J., Borges B., Pereira, J. and Mendez, B.** Isolation and characterization of low and high molecular weight acidic compounds from cerro negro extraheavy crude oil. Role of these acids in the interfacial properties of crude oil emulsions. *Energy Fuels* 13: 333-335, 1999.
3. **Acevedo, S., Ranaudo, M., Pereira, J., Castillo, J., Fernández, A., Pérez, P. and Caetano, M.** Thermo-optical studies of asphaltene solutions: evidence for solvent-solute aggregate formation. *Fuel* 78: 997-1003, 1999.
4. **Acevedo, S.** Peso molecular, solubilidad y propiedades coloidales de los asfaltenos. *Rev. Soc. Venez. Química* 24:33-43, 2001.
5. **Buckley, J.** Wetting alteration of solid surfaces by crude oils and their asphaltenes. *Revue L'institut. Franc. Pétrole* 53: 303-312, 1998.
6. **Carnahan, N., Quintero L., Pfund, D., Fulton, J., Smith, R. Capel, M. and Leontaritis. K.** A small angle X-ray scattering study of the effect of pressure on the aggregation of asphaltene fractions in petroleum fluids under near critical solvent conditions. *Langmuir* 9: 2035-2044, 1993.
7. **Cuba, R.** Determinación cuantitativa de surfactantes noionicos del tipo alcohol etoxilado en la fase acuosa de emulsiones de aceite en agua. Evaluación de un método colorimétrico usando sistemas modelos. Trabajo Especial de Grado Universidad Central de Venezuela. 2000.
8. **Yen, T. and Chilingarian, G.** Asphaltenes and Asphalts, 2. Developments in Petroleum Science, Elsevier, 2000, pp. 103-127.
9. **Gutierrez, L., Ranaudo, M., Méndez, B. and Acevedo, S.** Fractionation of Asphaltene by Complex Formation with *p*-Nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids *Energy Fuels*, 15: 624-628, 2001.
10. **Labrador, H. Pereira, J. y Acevedo, S.** Estudio de pesos moleculares de asfaltenos provenientes de crudos venezolanos. V Congreso de la Sociedad Venezolana de Química. Maracaibo. 891-894, 2001.
11. **Mansurov, I., Il'yasova, E. and Vygovski, V.** Shear strength of interfacial films of asphaltenes. *Chem. Technol. Fuel Oils* 23: 96-101, 1987.
12. **Mullins, O. and Groenzin, H.** Asphaltene molecular size and structure. *J. Phys. Chem. A* 103: 11237-11245, 1999.

13. Rogel, E., Leon, O., Torres, G. and Espidel J. Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements. *Fuel* **79**: 1389-1394, 2000.
 14. Sarbar, M. and Wingrove, M. Characterization of arab light crude oil emulsions. *Saudi Aramco Journal of Technology*, Spring 2-12, 1998.
 15. Takanoashi, T., Sato, S., Saito, I. and Tanaka, R.. Molecular dynamics of the heat-induced relaxation of asphaltene aggregates. *Energy Fuels* **37**: 35-139, 2002.
 16. Taylor, S. Resolving crude oil emulsions. *Chem. Ind.* **20**: 770-776 1992.
 17. Sztukowski, D., Jafari, M., Alboudwarej, H. and Yarranton H. Science Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions. *Journal of Colloid and Interface* **265**: 179-186, 2003.
 18. Wu, X. Investigating the stability mechanism of water-in-diluted bitumen emulsions through isolation and characterization of the stabilizing materials at the interface. *Energy Fuels*. **17**: 179-190, 2003.
-

Correspondencia: Juan Pereira, Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química. Apartado código 3336. Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela.
Correo electrónico: