

Influencia del solvente sobre las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos provenientes del crudo Ayacucho

Influence of solvent on the physicochemical properties of asphaltenes from Ayacucho crude oil

Pereira, Juan* y Sánchez, Oscar

Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Dpto. de Química Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. 3336
Valencia, 2001, Venezuela
*jcpereir@uc.edu.ve

¹Méndez, Bernardo y ²Juan, Álvarez

¹Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear. Escuela de Química. Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela. UCV. 47102

²Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. UCV
Caracas, 1041, Venezuela

Resumen

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos del petróleo es de vital importancia para la comprensión de su comportamiento de fase. Los fenómenos de precipitación de asfaltenos y la formación de emulsiones de agua en crudo ocasionan pérdidas económicas a la industria petrolera. Entonces, conocer las interacciones de esta fracción del petróleo con ciertas moléculas ha permitido avanzar en la química del petróleo. En el presente trabajo se estudió la influencia del tetrahidrofurano como solvente sobre las propiedades fisicoquímicas del asfalteno del crudo ayacucho. Además, el éter etílico es empleado para corroborar la capacidad de oclusión dentro de la estructura del asfalteno. Sobre la base de estos resultados y su comportamiento coloidal, se sugirió un modelo para explicar los cambios ocurridos durante la transformación molecular de los asfaltenos.

Palabras clave: Flocculación, solubilidad, asfaltenos, petróleo, coloide, éter etílico.

Abstract

The study of the physicochemical properties of petroleum asphaltenes is very important to understanding their phase behavior. Asphaltene precipitation and the formation of water-in-oil emulsions result in economic losses to the petroleum industry. Then, knowledge of the interactions of this fraction with some molecules has led to progress in the petroleum chemistry. In this work, the influence of tetrahydrofuran as solvent on the physicochemical properties of Ayacucho crude-oil asphaltenes was studied. Moreover, the ethyl ether is used to corroborating the capacity of occlusion inside structure of asphaltene. Based on these results and their colloidal behavior, suggested a model to explain the changes in the molecular transformation of asphaltenes.

Key words: Flocculation, solubility, asphaltene, petroleum, colloid, ethyl ether.

1 Introducción

El estudio de la interacción entre los asfaltenos y moléculas de menor peso molecular, es importante para la comprensión del comportamiento de fase del petróleo en las

condiciones de su proceso de producción (Mullins y col., 2007). Tiene una particular importancia el estudio de la interacción de grupos funcionales de las moléculas sintéticas empleadas como agentes dispersantes de los asfaltenos, entre ellos el grupo funcional éter presente en una gran varie-

dad de compuestos empleados por la industria petrolera. Por ello se hace necesaria la comprensión de aspectos básicos y fundamentales de los mecanismos que dirigen esta interacción.

Los asfaltenos del petróleo constituyen una familia de sustancias químicas definidas como solubles en tolueno e insolubles en n-heptano (Mullins y col., 2007). Resulta de interés conocer sus propiedades coloidales debido a los serios problemas que ocasionan en la industria petrolera, tales como, la floculación y precipitación de asfaltenos. Diversos estudios han sido realizados para conocer aspectos relacionados con su agregación y estado de dispersión, tanto en el crudo, como en solventes orgánicos.

Strausz y colaboradores (Strausz y col., 2006), reportan que las resinas y asfaltenos de bajo peso molecular, sufren un equilibrio de adsorción reversible con los asfaltenos sólidos, lo que conduce a su reparto entre la solución y la fase sólida, durante la precipitación de estos últimos. Estos investigadores proponen que las dos fracciones anteriores juegan un rol importante en la estabilización coloidal de los asfaltenos (Strausz y col., 2006).

Verruto y colaboradores (Verruto y col., 2007), han empleado la técnica de dispersión de neutrones a bajos ángulos (en inglés Small Angle Neutron Scattering, SANS) para estudiar los nanoagregados de asfaltenos. Dentro de un conjunto de propiedades estudiadas, ellos resaltan el entrapamiento de solvente en las cavidades intersticiales de los agregados de asfaltenos (30-50 %, por volumen). El fenómeno de entrapamiento depende fuertemente de la interacción asfalteno-solvente, y está correlacionado con la estabilidad de emulsiones W/O. Entonces, los asfaltenos son capaces de ocluir o entrapar moléculas de menor peso molecular dentro de su estructura, las cuales interaccionan con éstos a través de diversas fuerzas intermoleculares (Acevedo y col., 2009). De aquí que se quiera, conocer el efecto que estas moléculas puedan ejercer sobre las propiedades coloidales de los asfaltenos. Por ejemplo, moléculas como el p-nitrofenol (Gutiérrez y col., 2001) y la p-nitroanilina (Pereira y col., 2007), al interaccionar con los asfaltenos en solventes aromáticos, como tolueno o cumeno, permiten obtener dos fracciones con diferentes propiedades. La oclusión de compuestos con características de biomarcadores moleculares ha sido reportada (Yang y col., 2009; Liao y col., 2005; Liao y col., 2006). El estudio de estos compuestos ha permitido obtener información geológica en crudos sometidos a procesos de biodegradación. Los asfaltenos impiden cualquier proceso biológico o químico sobre estos compuestos que están ocluidos dentro de su estructura.

En este trabajo se evaluó la incorporación del éter etílico en los asfaltenos del Campo Ayacucho, para corroborar la capacidad de éstos de ocluir moléculas de menor peso molecular. Además, se realizó el estudio de la influencia del tetrahidrofurano como solvente sobre las propiedades fisicoquímicas del asfaltano. Estudios previos (Carbognani y col., 2002; Acevedo y col., 1997), han reportado la influencia del solvente sobre las propiedades coloidales del asfaltano. Es

por ello, que en este trabajo se establecen correlaciones de los estudios antes mencionados (solvente y éter) con el umbral de floculación y la solubilidad.

2 Materiales y métodos

2.1. Reactivos

El crudo analizado proviene del Campo Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), con las siguientes características: 8 °API y 12 % en masa de asfaltenos. Heptano, tetrahidrofurano (THF), tetracloruro de carbono (CCl₄), sodio y tolueno fueron comprados a J.T. Baker de USA, éter etílico fue suministrado por Riedel de Haën, de Alemania. Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico. El THF y el éter fueron refluados con sodio metálico y secados en atmósfera inerte, para eliminar trazas de agua presente en ambos solventes.

2.2 Equipos

Para los análisis de RMN se empleó un espectrómetro de resonancia magnética nuclear marca JEOL ECLIPSE 270 con un magneto superconductor de 6,34 teslas. Las muestras fueron colocadas en una celda de 5 mm y se disolvieron en CCl₄, empleando un ancho de banda de 250 ppm un número de acumulaciones entre 1.900 y 500, dependiendo de la cantidad de muestra disponible.

Los análisis de termogravimetría se realizaron en un analizador térmico 2100 TA Instruments, modelo STD 2960, que permite realizar de forma simultánea los análisis de: diferencial térmico y termogravimetría, DTA-TGA respectivamente. Las condiciones empleadas para este estudio fueron las siguientes: Gas N₂, flujo: 10 mL/min y la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.

2.3 Metodología

Los asfaltenos fueron separados del crudo de acuerdo con el siguiente procedimiento experimental: Se preparó una mezcla 1:1 en volumen (crudo Ayacucho / tolueno) luego, bajo agitación constante, se añadió heptano en proporción 60:1 en volumen con respecto a la mezcla anterior. Se agitó aproximadamente de 4 a 6 horas a temperatura ambiente. Se dejó reposar por 24 horas. Se filtró por gravedad. Posteriormente, se llevó el precipitado a un extractor soxleth con n-heptano por 72 horas, para eliminar las resinas que coprecipitan con los asfaltenos. Luego se filtró y lavó con heptano. Luego, fueron colocados los asfaltenos a reflujo con n-heptano por 8 horas. Por último, secados al vacío a 40 °C.

2.3.1. Experimento del blanco (Tetrahidrofurano (THF) +Asfaltenos)

Soluciones de diferentes concentraciones fueron preparadas partir de los asfaltenos sólidos con agitación ultra-

sónica, para asegurar su completa disolución. Fue empleado tetrahidrofurano como solvente. Una solución de 2.000 mg/L de asfaltenos en THF fue reflujaada por 8 horas y luego evaporado el solvente. Después, un exceso de n-heptano fue adicionado, en una relación 60:1 en volumen. Finalmente, los asfaltenos se filtraron y secaron a 40 °C a presión reducida, para eliminar los restos de solvente.

2.3.2. Vía fase homogénea

Se adicionó éter etílico en proporciones 5:1 (THF:éter) a una solución 2.000 mg/L de asfaltenos en THF, bajo agitación continua, obteniéndose así el éter y los asfaltenos en una sola fase. Posteriormente, se hizo reflujaar esta solución por 8 horas y se dejó concentrar. Luego, se adicionó heptano en proporciones 60:1 en volumen para reprecipitarlos, se agitó por 5 horas y se dejó en reposo por 24 horas. Finalmente, se filtró y secó al vacío a 40°C por 6 horas para garantizar la eliminación del solvente del sólido.

2.3.3. Vía fase heterogénea

0.1 g de asfaltenos, fueron triturados en un mortero, para disminuir el tamaño del grano y aumentar la superficie de contacto. Después, el sólido fue colocado en un balón para reflujo, con 50 mL de éter por 8 horas, permitiendo el contacto entre el éter y los asfaltenos en fases diferentes (éter en fase líquida y asfaltenos en fase sólida). Finalmente nuevamente se filtró y secó al vacío a 40 °C por 6 horas.

2.3.4. Determinación de la solubilidad

Se preparó una solución saturada de asfaltenos en tolueno, tomando un exceso de sólido para un determinado volumen de solvente. Luego, se llevó la solución saturada a agitación ultrasónica, y se verificó la existencia de una pequeña cantidad de sólido en el fondo del recipiente para asegurar la condición de saturación. Se tomó una alícuota de 2 mL de dicha solución y se colocó en un tubo de ensayo previamente pesado. El solvente fue cuidadosamente evaporado y el conjunto pesado. Finalmente, por diferencia se obtuvo la masa de asfaltenos contenidos en 2 mL de solución saturada.

2.3.5. Determinación del umbral de kloculación

Se colocó una alícuota de 2 mL de una solución de 5.000 mg/L de asfaltenos en tolueno, en agitación continua se fueron adicionando progresivamente pequeños volúmenes de n-heptano. Luego, con un capilar se tomó un pequeño volumen de solución aplicándolo sobre papel de filtro. La aparición de una mancha de puntos oscuros, indicó el comienzo de la precipitación; una mancha homogénea indica lo contrario. Esta metodología ha sido empleada con éxito para la determinación del umbral de floculación de los asfaltenos (Carnahan y col., 1999).

3 Resultados y discusiones

Los experimentos de inserción del éter por vía homogénea son realizados en THF, debido a que es un excelente solvente, para los asfaltenos y el éter etílico. Una vez realizada la inserción de la molécula éter, el sólido es cuidadosamente secado al vacío y calentado a 40 °C por un tiempo de 6 horas. Normalmente, los solventes que se emplean para la separación de los asfaltenos: tolueno, n-heptano, THF, etc., son extraídos del sólido, en estas condiciones. El punto de ebullición del éter etílico es 34,6 °C, por lo que bajo estas condiciones el éter debería eliminarse del sólido. Los resultados de RMN ¹H de asfaltenos reflujaado en éter (medio heterogéneo) señalan una fuerte tendencia a incorporarse en su macroestructura. Además, permiten establecer claramente la presencia del éter a través de sus señales.

3.1. RMN ¹H

La técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (RMN ¹H), fue utilizada para identificar cualitativamente la presencia del éter en los asfaltenos. Los espectros realizados, se muestran en las Fig. 1a, 1b y 1c.

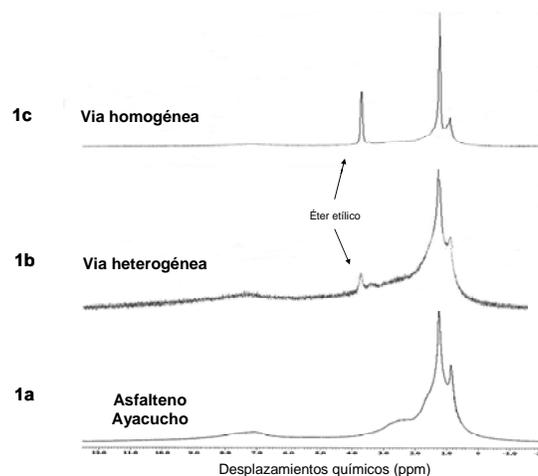


Fig. 1. Espectros de RMN protones de asfaltenos de Ayacucho (1a), asfaltenos Ayacucho con éter insertado vía homogénea (1b) y asfaltenos Ayacucho con éter insertado vía heterogénea (1c)

La Fig. 1a, muestra el espectro de protones de los asfaltenos de Ayacucho, sin ningún tipo de modificación. Dicho espectro muestra las señales típicas correspondientes de la fracción de asfaltenos. En la zona de campo bajo aparecen los protones aromáticos, aproximadamente de 7 a 8 ppm, notándose una pequeña banda, esto es debido al número significativo de estructuras poliaromáticas (alto grado de condensación en los anillos aromáticos). En la zona de campo alto, 3,5 a 0 ppm, muestra multipletes no resueltos atribuidos a protones del tipo CH₃-, -CH₂-, -CH- de la fracción alifática y nafténica, en donde la cantidad de protones es mayor en relación a la aromática. En las Fig. 1b y 1c, se muestran los espectros

obtenidos por la inserción del éter en fase homogénea y heterogénea, respectivamente. En primer lugar, se observa invariabilidad en las señales características de los asfaltenos. En segundo lugar, se observa un doblete poco resuelto, entre 3,5 y 4 ppm, que puede ser atribuido a un cuádruple mal resuelto, señal que se le atribuye al éter. La presencia de esta señal en las muestras transformadas permite intuir la efectividad de la inclusión del grupo éter en la estructura de los asfaltenos por ambas vías. Además, muestra que esta banda no corresponde al THF (éter cíclico) cuando se emplea como solvente en la vía homogénea. Por otro lado, según la literatura (Solomons, 2002) las señales para el éter etílico presentan un triplete de 1 y 2 ppm para los protones unidos al carbono β al oxígeno y un cuádruple en 3 y 4 ppm para los protones unidos al carbono α al oxígeno. Es importante señalar que la multiplicidad en la zona alifática de la muestra observada es debida a la superposición de señales cuando los desplazamientos químicos son muy semejantes (Solomons, 2002). Además, pueden ocurrir acoplamientos entre protones de los átomos no adyacentes. Estos acoplamientos de largo alcance suceden con frecuencia cuando intervienen átomos con enlacesII.

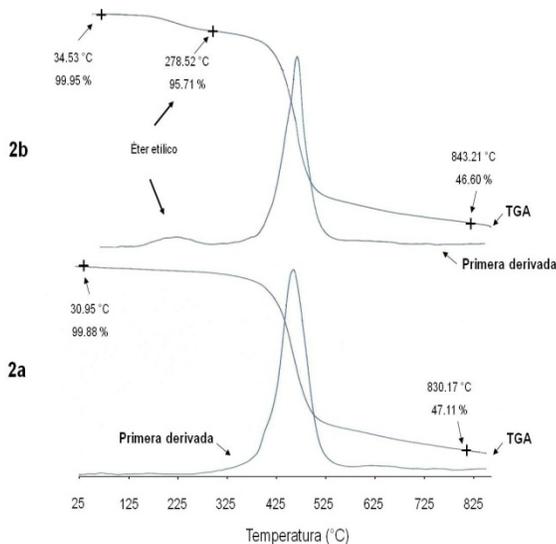


Fig. 2. Termogramas de los asfaltenos de Ayacucho (2a) y de los asfaltenos Ayacucho con éter insertado vía heterogénea (2b). Se muestran dos curvas: una donde se indica la pérdida de peso en función de la temperatura y la otra que muestra la primera derivada, que indican los cambios de inflexión en la curva anterior. En la figura 2b se indica la pérdida de peso atribuida al éter

3.2 Análisis termogravimétrico

Los métodos termogravimétricos están limitados en su mayor parte a las reacciones de descomposición y oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y desorción (Skoog y col., 2001). Aquí se emplea la termogravimetría para evaluar la interacción de los asfaltenos con el éter dietílico.

Las mediciones del análisis térmico fueron realizadas a las muestras de asfaltenos Ayacucho y a su derivado con éter, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera inerte, (el nitrógeno evita la oxidación de los sólidos) obteniéndose termogramas que reflejan la pérdida de peso en función de la temperatura.

Como se observa en la Fig. 2, ambos termogramas reportan una caída abrupta de la curva aproximadamente en 425 °C, presumiblemente debido a la descomposición térmica o pirólisis de la matriz asfáltica, en donde hay la ruptura de enlaces simples covalentes carbono-carbono como se muestra en la Fig. 2. También en dicha Figura está la línea que corresponde a la primera derivada asociada a picos de temperaturas específicas que señalan la pérdida de masa. La pérdida de materia corresponde a 52,89% de los asfaltenos, que constituye una fracción volátil. En el termograma realizado para los asfaltenos con éter (obtenido por la vía homogénea) se observa una primera pérdida de masa que corresponde a 4,29% de masa, en 278,52 °C. Esta pérdida es asignada a la presencia del éter etílico. La temperatura a la cual esto ocurre es menor que la temperatura en donde ocurre la pirólisis. Esto permite sugerir que la interacción entre el éter y los asfaltenos sea de tipo física (puente de hidrógeno o fuerzas de dispersión). También, existe la posibilidad que el éter puede estar ocluido o atrapado en la estructura de los asfaltenos (Acevedo y col., 2009). Sin embargo, los análisis realizados en el presente trabajo no permiten diferenciar el tipo de interacción física entre ambas especies.

3.3 Umbral de floculación y solubilidad

Con el fin de tener una medida relativa de la estabilidad coloidal de las muestras analizadas, se realizaron medidas de umbral de floculación y solubilidad, Tabla 1, para todas las muestras (en este trabajo, el término estabilidad coloidal va referido al cambio en el tamaño de las partículas de asfaltenos en solución ósea al aspecto físico únicamente).

Tabla 1. Solubilidad (g/L) y umbral de floculación de los Asfaltenos, reflujo en THF y derivado en tolueno a temperatura ambiente

Muestra	S ¹ (g/L) ± 0.01	UF ² (mL) ±0.1
Asf. Ayacucho	76,82	2,0
Blanco	21,50	1,0
Asfaltenos-éter	21,88	1,1

¹ Solubilidad de los asfaltenos en tolueno a temperatura ambiente.
² Umbral de floculación de los asfaltenos disueltos en tolueno y titulados con n-heptano

El Umbral de floculación representa un parámetro de estabilidad del crudo o de asfaltenos en solución (Carnahan y col., 1999). En donde el volumen consumido de agente precipitante, necesario para inducir su precipitación, en la mayoría de los casos n-heptano, es lo que se conoce como umbral de floculación. Los valores observados de umbral de floculación (Tabla 1), disminuyen a la mitad (50%) para el blanco y la mezcla asfaltenos-éter con respecto al valor de los asfaltenos lo que sugiere, que el éter etílico no influye en el cambio que sufre este parámetro. En cuanto a la solubilidad (Tabla 1), se observa una disminución de hasta el 28% relativa al valor de los asfaltenos sin tratar. De igual manera esta disminución es atribuida al reflujo con THF y no a la presencia del éter etílico, como lo demuestra el experimento en blanco. Estudios (Acevedo y col., 1997) confirman, que el contenido de radicales libre en los asfaltenos del crudo Cerro Negro, medido como la densidad de spin, se ve disminuida por el reflujo en THF. De tal manera, que en este trabajo se corrobora, que el solvente (THF) y la temperatura de reflujo, están induciendo los cambios en los asfaltenos, y en las propiedades medidas. Yun y Suuberg (Yun y Suuberg., 1993), aplicaron calor a muestras de carbón usando una rampa de temperatura. Ellos observaron, un rearmado de la estructura del carbón denominada relajación estructural de pre-pirólisis, atribuido a un cambio físico e irreversible en su interior. Este fenómeno ha sido explicado debido a la ruptura de enlaces no covalentes, tales como interacciones pi-pi, e interacciones por transferencia de carga que ocurren entre las moléculas que componen al carbón.

3.4 Modelo sobre los cambios ocurridos en el asfaltenos durante el reflujo con THF.

El siguiente modelo propone una interpretación especulativa pero razonable de los resultados, debido a que está basado en los resultados experimentales de solubilidad, umbral de floculación y RMN-¹H obtenidos y el modelo coloidal propuesto por Acevedo y colaboradores (Acevedo y col., 2009; Gutiérrez y col., 2001). El modelo propone que los asfaltenos están dispersos, en el crudo y en solventes orgánicos, como partículas coloidales. Su composición se puede dividir en dos fracciones: una fracción insoluble en tolueno (A1), ubicada en el centro de la partícula (70 % en masa de la fracción total) y una segunda fracción soluble en solventes aromáticos (A2), que estaría en la periferia de la partícula asfáltica (30 % en masa, restante).

Los procesos de agregación dependen de A1. Entonces, se podría pensar que los cambios inducidos por el reflujo en el THF, estarían ocurriendo a nivel de esta fracción. La incorporación del éter no afecta las propiedades fisicoquímicas aquí evaluadas. Su ubicación (Fig. 3), pudiera encontrarse en la fracción A2.

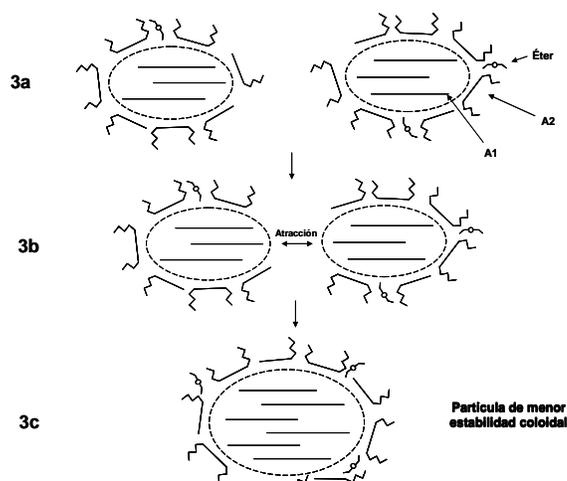


Fig. 3. Modelo propuesto para explicar las transformaciones ocurridas en las partículas coloidales de los asfaltenos inducida por el reflujo en THF, basado en el modelo propuesto por Acevedo y colaboradores (Acevedo y col., 2009; Gutiérrez y col., 2001). (3a) Representan las partículas coloidales de los asfaltenos dispersas en el solvente a temperatura ambiente, allí se ilustra que el éter estaría insertado en la fracción A2. (3b) Acercamiento y floculación entre partículas inducido por el incremento en la temperatura. También, podrían ocurrir movimientos o rearmados de las moléculas que componen las fracciones superficiales. (3c) Finalmente, se forma una partícula con identidad cinética independiente y menor estabilidad coloidal

En una primera etapa (Fig. 3a), a temperatura ambiente, las partículas coloidales están dispersas en el solvente, el éter estaría en la superficie del coloide. El incremento (Fig. 3b) en la energía térmica producto del reflujo, induce el acercamiento entre las partículas y además posibles migraciones o rearmados de las moléculas que componen las fracciones superficiales. Cuando la distancia interpartícula (< 100 nm) es lo suficientemente corta, las fuerzas de atracción entre A1-A1 se hacen significativas (Fig. 3b). Entonces, se produce la floculación con el posterior reordenamiento entre las fracciones respectivas que componen la partícula coloidal de los asfaltenos (Fig. 3c). De manera, el cambio estructural es prácticamente irreversible debido a las grandes fuerzas de cohesión entre las moléculas de la fracción A1. Como resultado final, las partículas asfálticas tienen menor estabilidad coloidal, como lo evidencia la disminución en los valores de umbral de floculación y solubilidad. Es importante resaltar, que ciertas propiedades de las partículas tales como forma, tamaño promedio y distribución, están fuera del alcance de los resultados de este trabajo. Sin embargo, el efecto del solvente y de la temperatura promueve cambios en las partículas asfálticas que producen una disminución en la estabilidad coloidal de los asfaltenos del petróleo.

4 Conclusiones

El presente trabajo muestra evidencia sobre cambios en las propiedades del asfaltenos luego de la incorporación del éter etílico y el reflujo con THF. Ambas propiedades, solubilidad en tolueno y el umbral de floculación disminuyen, 50% y 28 % respectivamente, después de reflujo los asfaltenos en tetrahidrofurano. La interacción entre asfaltenos y éter dietílico no afecta las propiedades anteriores. Además, los resultados de este trabajo corroboran la capacidad de los asfaltenos del petróleo a ocluir moléculas de bajo peso molecular. La complejidad de estas macromoléculas no permite una buena resolución de las señales de protones del éter, pero la señal de los protones del carbono α al oxígeno, aparecen a 3,8 ppm en una zona bien diferenciada de la señales de los asfaltenos. El análisis por TGA muestra un valor 4,29% de pérdida en masa, a 278,52 °C que es atribuida al éter, y además sugiere que la interacción entre el éter y los asfaltenos es física, puente de hidrógeno a dispersión. Finalmente, se propone un modelo, para explicar los cambios físicos que ocurren en las partículas coloidales de los asfaltenos, que son inducidas por el reflujo en el THF, y que además estos cambios, podrían estar afectando a la fracción insoluble en tolueno (A1). La inserción del éter podría tener lugar en la fracción más externa de la partícula coloidal (A2).

Referencias

Acevedo S, Cordero JM, Carrier H, Bouyssiere B, Lobinski R, 2009, Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltene Fractions in This Trapping, *Energy & Fuels*, Vol. 23, No 2, pp. 842-848.

Acevedo S, Escobar G, Ranaudo MA, Piñate J., Amorin A, Díaz M, Silva P, 1997, Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltene Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization, *Energy & Fuels* Vol. 11, No 4, pp. 774-778.

Carbognani L, Rogel E, 2002, Solvent Swelling of Petroleum Asphaltene, *Energy & Fuels*, Vol. 16, No. 6, pp. 1348-1358.

Carnahan NF, Salager JL, Antón R, Dávila A, 1999, Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltene in Boscan and Hamaca Crude Oils, *Energy & Fuels*, Vol. 13, No. 2, pp.

309-314.

Gutiérrez LB, Ranaudo MA, Méndez B, and Acevedo S, 2001, Fractionation of Asphaltene by Complex Formation with p-Nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids, *Energy & Fuels*, Vol. 15, No. 3, pp. 624-628.

Liao Z, Geng A, Graciaa A, Creux P, Chrostowska A, Zhang Y, 2006, Different Adsorption/Occlusion Properties of Asphaltene Associated with Their Secondary Evolution Processes in Oil Reservoirs, *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 3, pp. 1131-1136.

Liao Z, Zhou H, Graciaa A, Chrostowska A, Creux, P, Geng A, 2005, Adsorption/Occlusion Characteristics of Asphaltene: Some Implication for Asphaltene Structural Features, *Energy & Fuels*, Vol. 19, No. 1, pp. 180-186.

Mullins OC, Sheu EY, Hammami A y Marshall AG (eds), 2007, *Asphaltene, Heavy Oils Petroleomics*. Ciudad de Nueva York; Springer.

Pereira JC, López I, Salas R, Silva F, Fernández C, Urbina C, López JC, 2007, Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Instability Phenomena of Asphaltene, *Energy & Fuels*, Vol. 21, No 3, pp.1317-1321.

Strausz OP, Torres M, Lown EM, Safarik I, Murgich J, 2006, Equipartitioning of Precipitant Solubles between the Solution Phase and Precipitated Asphaltene in the Precipitation of Asphaltene *Energy & Fuels* Vol. 20, No 5, pp. 2013-2021.

Skoog D, Holler J, Nieman T, 2001, *Principios de análisis instrumental*, Editorial Mc Graw Hill, España.

Solomons G, 1999, *Química Orgánica*, Editorial Limusa, México.

Verruto VJ, Gawrys KL, Kilpatrick PK, 2007, presented The 8th International Conference on Petroleum Phase behavior and Fouling 10 - 14 June 2007 - PAU - France.

Yang C, Liao Z, Zhang L, Creux P, 2009, Some Biogenic-Related Compounds Occluded inside Asphaltene Aggregates, *Energy & Fuels*, 2009, Vol. 23, No 2, pp. 820-827.

Yun Y, Suuberg E, 1993, New applications of differential scanning calorimetry and solvent swelling for studies of coal structure: Prepyrolysis structural relaxation, *Fuel*, Vol. 72, No. 8, pp. 1245-1254.

Recibido: 20 de febrero de 2010

Revisado: 29 de enero de 2011