



HAL
open science

De la nanoagregación a la formación de depósitos: rol de las diferentes familias químicas de los asfaltenos estudiado con un resonador de cristal de cuarzo

Nelson Acevedo

► **To cite this version:**

Nelson Acevedo. De la nanoagregación a la formación de depósitos: rol de las diferentes familias químicas de los asfaltenos estudiado con un resonador de cristal de cuarzo. Chemical engineering. Université de Pau et des Pays de l'Adour; Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias, 2021. Español. NNT: 2021PAUU3008 . tel-03362704

HAL Id: tel-03362704

<https://theses.hal.science/tel-03362704>

Submitted on 2 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale Sciences Exactes et Leur Applications

Présentée et soutenue le 26 Mars 2021

par **Nelson ACEVEDO**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : Chimie Physique

DE LA NANOAGREGATION A LA DEPOSITION : ROLE DES DIFFERENTES FAMILLES CHIMIQUES DES ASPHALTENES ETUDIE PAR RESONATEUR A CRISTAL DE QUARTZ

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Charles-Phillipe LIENEMANN HDR/ IFP EN (Fr)
- Juan Carlos PEREIRA Professeur / Université de Carabobo (Vzla)

EXAMINATEURS

- Omayra DELGADO Ingénieur / PDVSA (Vzla)
- Richard ORDOÑEZ Ingénieur / TOTAL (Fr)
- Vincent PISCITELLI Professeur / Université Centrale du Venezuela (Vzla)
- Brice BOUYSSIERE Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour (Fr)

DIRECTEURS

- Hervé CARRIER Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour (Fr)
- Jimmy CASTILLO Professeur / Université Centrale du Venezuela (Vzla)

AGRADECIMIENTOS

Este manuscrito, representa la síntesis del trabajo realizado durante los últimos 3 años de mi vida, y ha sido posible gracias a la colaboración y el apoyo de muchas personas, tanto en Venezuela como en Francia. Esta tesis doctoral se realizó en cotutela entre la Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA – Francia) y la Universidad Central de Venezuela (UCV – Venezuela) y fue financiada gracias al proyecto NanopartOil (TOTAL) y la Red Marcel Roche (RMR). Durante el desarrollo del trabajo experimental, se contó también con la colaboración del National High Magnetic Field Laboratory (MagLab – USA).

Quisiera agradecer primeramente a mis tutores, Prof Jimmy Castillo, quien me dio la oportunidad de participar en este proyecto y confió en mi para llevarlo a cabo, y quien durante el desarrollo de la tesis siempre estuvo impulsándome y exigiéndome cada vez más. Asimismo, quiero agradecer al Prof. Hervé Carrier, de quien no solo he aprendido mucho a nivel profesional y personal, sino que además durante mi estancia en Francia siempre se preocupó por ofrecerme condiciones optimas para desarrollar mi trabajo.

A los demás miembros del comité de tesis, Dr. Vincent Piscitelli, Dr. Juan Carlos Pereira, Dra. Omayra Delgado, Dr. John Richard Ordoñez y Dr. Charles-Phillipe Lienemann, cuyos consejos y sugerencias ayudaron a mejorar no solo el manuscrito, sino que complementaron mi visión al respecto.

De igual manera quiero expresar mi agradecimiento a los prof. Maria Antonieta Ranaudo (UCV), Prof. Sadia Radji (UPPA) y prof. Brice Bouyssiére (UPPA), Prof. Jean-Luc Daridon (UPPA) con quienes conté siempre para discutir y analizar los resultados, y que de manera sincera me dieron su visión.

Quiero agradecer también a todo el personal del LFCR (UPPA) quienes, durante mi estancia en Francia, ofrecieron siempre todo su apoyo, sorprendiéndome de grata manera con su disposición y amabilidad. En especial a Djamel Nasri, Jean-Patrick Bazile, Patricia Lafont, Catherine Urrea y Guillaume Galliero.

Por supuesto debo agradecer a mis amigos, tanto en la UCV como en la UPPA, cuyo apoyo ha sido indispensable para este logro. Son muchos los nombres de estas personas y no quiero dejar ninguno por fuera. Gracias a todos por su apoyo.

Por último, debo agradecer a mi familia, quienes son mi mayor motivación, y por quienes hago todo el esfuerzo de seguir adelante ante cada dificultad que se presenta en mi vida. Mi madre Maria, mi abuela Camelia, mi Tia Sheyla, mis hermanos Leonardo y Melissa, mi madrina Soraya y por supuesto mi sobrina Flavia. Aun desde la distancia, todo su apoyo y cariño esta siempre presente. Gracias.

RESUMEN

Para comprender plenamente el comportamiento termodinámico de los fluidos asfálticos es necesario conocer con precisión las propiedades físicas y químicas de los asfaltenos, así como sus mecanismos de desestabilización y agregación. La caracterización experimental del comportamiento de fase de estos sistemas complejos es muy difícil, sin embargo, puede lograrse mediante mediciones indirectas, como el monitoreo de los cambios en la oscilación de los sensores de cristal de cuarzo (QCR).

En este trabajo doctoral se hace uso de un sensor QCR como elemento principal para el estudio de la desestabilización de soluciones de asfaltenos y sus subfracciones en distintos solventes. Los resultados experimentales obtenidos ponen en manifiesto (i) la distinción precisa de los diferentes procesos implicados en la desestabilización de estos sistemas: floculación-agregación-precipitación, así como (ii) las diferencias específicas en la formación de depósitos sólidos.

Las etapas de la desestabilización y las características de formación de depósitos pudieron ser interpretadas y correlacionadas con las características estructurales de las muestras y los agregados, a través del análisis mediante otras técnicas: espectrometría de masas de ultra alta resolución por resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR MS), microscopía de fuerza atómica (AFM) y, cromatografía de permeación en gel con espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP MS).

Los resultados obtenidos demuestran que existe una relación entre las familias de compuestos con estructuras moleculares más flexibles o tipo “archipiélago” con una mayor tendencia a formar depósitos e interactuar con superficies. Este hecho reforzado

además con los resultados obtenidos del estudio de la interacción entre soluciones de asfaltenos y sus subfracciones con nanopartículas de SiO₂ biogénicas.

RESUME

La pleine compréhension du comportement thermodynamique des fluides asphalténiques nécessite une connaissance précise des propriétés physiques et chimiques des asphaltènes ainsi que des mécanismes de déstabilisation et d'agrégation de ceux-ci. La caractérisation expérimentale du comportement de phase de ces systèmes complexes se révèle très difficile mais peut être réalisée par des mesures indirectes, comme l'exploitation des réponses fréquentielles de capteurs piézoélectriques immergés.

Dans ce travail de doctorat, un ensemble expérimental ayant pour élément principal un résonateur à cristal de quartz a été utilisé pour caractériser la déstabilisation de solutions d'asphaltènes et de leurs sous-fractions dans différents solvants. Les résultats expérimentaux obtenus mettent en évidence (i) les différents processus intervenant lors de la déstabilisation de ces systèmes : floculation-agrégation-précipitation, ainsi que (ii) les différences spécifiques dans la formation des dépôts solides.

Les étapes de la déstabilisation et les caractéristiques de formation de dépôts ont pu être interprétées et corrélées aux propriétés structurales des échantillons et des agrégats, par l'association de techniques complémentaires : Spectrométrie de masse à ultra-haute résolution par résonance cyclotronique d'ions à transformée de Fourier (FT-ICR MS), microscopie de force atomique (AFM) et chromatographie par perméation de gel avec spectrométrie de masse à plasma inductif (GPC-ICP MS).

Les résultats obtenus démontrent que les familles de composés de structures moléculaires les plus flexibles, c'est-à-dire de type "Archipelago", présentent la plus grande tendance à former des dépôts et à interagir avec les surfaces. Ces conclusions sont renforcées par les travaux menés pour caractériser les interactions entre des solutions d'asphaltènes ou de sous-fractions et des nanoparticules de SiO₂ issues de coques de riz.

ABSTRACT

A full understanding of the thermodynamic behavior of asphaltenic fluids requires a precise knowledge of the physical and chemical properties of asphaltenes as well as their mechanism of destabilization and aggregation. Experimental characterization of the phase behavior of these complex systems is very difficult but can be achieved by indirect measurements, such as the exploitation of frequency responses of immersed quartz crystal resonator sensors (QCR).

In this doctoral work, an experimental set having as main element a QCR was used to characterize the destabilization of asphaltene solutions and their sub-fractions in different solvents. The experimental results obtained highlight (i) the differentiation of the processes involved in the destabilization of these systems: flocculation-aggregation-precipitation, as well as (ii) the specific differences in the formation of solid deposits.

The stages of destabilization and the characteristics of deposit formation were interpreted and correlated to the structural properties of the samples and aggregates, through the association of complementary techniques: Ultra-high resolution mass spectrometry by Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR MS), atomic force microscopy (AFM) and gel permeation chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (GPC-ICP MS).

The results obtained show that the families of compounds with the most flexible molecular structures, thus "Archipelago" type, show the greatest tendency to form deposits and interact with surfaces. These conclusions are reinforced by the work carried out to characterize the interactions between solutions of asphaltenes or sub-fractions and SiO₂ nanoparticles from rice husks.

CONTENIDO / CONTENU

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
RESUME	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
INTRODUCCIÓN	1
INTRODUCTION	4
CAPÍTULO I – Breve introducción a la química de los asfaltenos	7
CAPITULO II – Uso de un sensor de Cristal de cuarzo para el estudio de la desestabilización de asfaltenos	53
CAPITULO III – Estudio de la estabilidad de asfaltenos y sus subfracciones	89
CAPITULO IV - Interacción entre asfaltenos y sus subfracciones con nanopartículas de SiO ₂ biogénicas	131
CONCLUSIONES	169
CONCLUSSIONS	172
ANEXOS	177

LISTA DE TABLAS / LISTE DE TABLEAUX

Tabla I.1 – Composición elemental porcentual en masa del crudo	12
Tabla I.2 – Comparación entre diferentes técnicas para la determinación del punto de floculación de asfaltenos	34
Tabla II.1 – Comparación de los puntos de floculación obtenidos con los sensores de Oro (Au) y Titanio (Ti)	77
Tabla II.2 – Comparación entre los puntos de precipitación determinados por métodos ópticos y mediante el aumento del valor de $\sqrt{\rho\eta r}$	83
Tabla III.1 – Punto de floculación (% m/mC ₇) de las muestras de asfaltenos y subfracciones A1 y A2.....	103
Tabla III.2 – Comparación entre la altura de la capa depositada (h) determinada por AFM y los valores de masa teórica (Δm) estimados con el QCR, a través de las relaciones entre los asfaltenos (Asf) y sus subfracciones A1 y A2.....	110
Tabla III.3 – Rendimiento gravimétrico del proceso de fraccionamiento por extrografía.....	117
Tabla IV.1 – Características de las nanopartículas de SiO ₂ biogénicas.....	141
Tabla IV.2 – Cantidad de nanopartículas en las soluciones preparadas y características de la desestabilización (punto de floculación y masa teórica estimada) de las soluciones remanentes.....	143
Tabla IV.3 – Cantidad de nanopartículas en las muestras y relación másica entre las nanopartículas y las muestras de asfaltenos-subfracciones (RMNMA-S).....	157

LISTA DE FIGURAS / LISTE DE FIGURES

Figura I. 1- Consumo mundial de energía primaria. Datos obtenidos a partir de “Statistical Review of World Energy 2020” (British Petroleum, 2020).....	10
Figura I.2 - Esquema de separación SARA. a) Esquema “All-Solvent”. b) Esquema ASTM D2007.....	13
Figura I.3- Representación esquemática de la relación polaridad-peso molecular de los asfaltenos en función al agente desestabilizante. Tomado y adaptado de Speight 2006...	15
Figura I.4– Micrografías de muestras de asfaltenos obtenidas por AFM y estructuras propuestas tipo “Isla”. Tomada y adaptada de Schuler et al. (2020).....	17
Figura I.5– Estructuras tipo “Archipiélago”. a) Modelo propuesto inicialmente por Strausz, Mojelsky, and Lown 1992. b) Modelos propuestos por Alshareef et al.(2011) . c) Modelos propuestos por Chacón-Patiño, Rowland, and Rodgers (2017 ^a).....	18
Figura I.6- Modelo de agregación Yen-Mullins (MYM). Tomado y adaptado de Mullins (2010).....	21
Figura I.7- Ensamblaje supramolecular propuesto por Gray et al. (2011).....	22
Figura I.8 – Metodologías más comunes para el fraccionamiento de asfaltenos. Tomado de Musin et al. (2020) con modificaciones.....	23
Figura I.9– Esquema de fraccionamiento por extrografía propuesto por Chacón-Patiño et al. (2018).....	24
Figura I.10 – Distinción entre especies gracias al análisis por separado de fracciones obtenidas por extrografía reportado por Chacón-Patiño et al. (2020).....	25
Figura I.11– Esquema simplificado del fraccionamiento de asfaltenos usando PNF. Tomado de Acevedo et al. (2009), con modificaciones.....	26

Figura I.12- Modelos propuestos por Acevedo para las subfracciones A1 y A2. Tomadas de Acevedo et al. (2018).....	27
Figura I.13– Equilibrios de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de silicio. Tomado y adaptado de Vargas(2016).....	28
Figura I.14– Ejemplo de una curva de desestabilización de asfaltenos (P vs T). Tomado y adaptado de Fakher et al. (2020).....	31
Figura I.15 – Descripción del proceso de desestabilización de los asfaltenos. a) Visión molecular. b) Visión Coloidal.....	32
Figura I.16 - Proceso de desestabilización de asfaltenos. Tomado, modificado y adaptado de Vargas and Tavakkoli (2018).....	32
Figura II.1 – Sensor de Cristal de Cuarzo (QCR).....	56
Figura II.2 – Efectos piezoeléctricos directo e inverso. Tomada y adaptada de Fleming & Moheimani, (2006).....	57
Figura II.3 – Diferentes cortes en un cristal de cuarzo. Tomada de Cerda, (2014).....	58
Figura II.4 - Vista transversal de un resonador TSM. a) Deformación mecánica de corte. b) Propagación de la onda acústica de corte a través del cristal.....	59
Figura II.5 - Cambio de la frecuencia resonante por efecto de masa depositada sobre el cristal.....	61
Figura II.7 - Ancho de Banda. a) Determinación del ancho de banda. b) Cambios en la señal debido a la inmersión del sensor en líquido.....	63
Figura II.8 - Representación de la profundidad de penetración de la onda. Tomado y adaptado de Ferreira et al. (2009).....	64
Figura II.9 - Diferencia entre la propagación de una onda de corte y una compresiva. Tomado y adaptado de Song et al. (2016).....	65
Figura II.10- Deformación flexural en un resonador de cristal de cuarzo. a) formación de un gradiente de amplitud en el movimiento transversal. b) El material se deforma para	

evitar la compresión. c) Si el cristal se encuentra inmerso en un líquido, este puede ejercer una presión normal a la superficie del resonador causando que se doble hacia el lado contrario. Tomada y adaptada de Johannsmann (2015).....65

Figura II.11 – Montaje experimental para la titulación con n-heptano.....67

Figura II.12 – Determinación del punto de floculación de asfaltenos mediante la comparación entre la línea de base (curva continua) y la muestra de asfaltenos (puntos). Figuras adaptadas de las publicaciones de Daridon et al. (2013) y Saidoun et al. (2019).....69

Figura II.13 – Correspondencia entre el modelo teórico corregido y los valores experimentales obtenidos para solventes puros: Tolueno (a) y Cloroformo (b).....72

Figura II.14– Validación la nueva metodología para la determinación del punto de floculación. a) Relación $\Delta f - \Delta \Gamma$ para la obtención del valor de Δf correspondiente a la pérdida de linealidad. b) Determinación del punto de floculación obtenido mediante ambos procedimientos.....73

Figura II.15 – Respuesta del sensor a diferentes concentraciones. a) Relación $\Delta f - \Delta \Gamma$ para la obtención del valor de Δf correspondiente a la pérdida de linealidad. b) Δf en función de la composición para la determinación del punto de floculación (rango de composición 0-50% m/mC7). c) Δf en función de la composición (Curva Completa, rango de composición 0-80% m/mC7).....74

Figura II.16 – Determinación del punto de floculación de una muestra de crudo Lagotrecó sin dilución. a) Relación $\Delta f - \Delta \Gamma$ para la obtención del valor de Δf correspondiente a la pérdida de linealidad. b) Determinación del punto de floculación obtenido.....76

Figura II.17- Evolución de los valores de Δm (a) y $\sqrt{\rho \eta r}$ (b) durante la titulación de asfaltenos Cerro Negro.....79

Figura II.18 – Comparación entre el punto de floculación determinado mediante el QCR y la precipitación de los asfaltenos determinados vía óptica a través de microscopía y el método ASCI. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

c) $\sqrt{\rho\eta_r}$ en función de la composición. d) Micrografía de los agregados de asfaltenos.....	81
Figura II.19 – Efecto de la precipitación de los asfaltenos en la viscosidad del medio. Adaptada de Li et al. (2019).....	82
Figura II.20 – Conclusión grafica Capítulo II: Proceso de desestabilización de los asfaltenos seguido por el sensor de QCR.....	84
Figura III.1 - Localización geográfica de los crudos utilizados para la obtención de asfaltenos.....	96
Figura III.2- Esquema simplificado del fraccionamiento por formación de complejo con PNF.....	97
Figura III.3 – Montaje experimental para la titulación de las soluciones de asfaltenos y subfracciones en cloroformo con n-heptano. (1) Computador, (2) Analizador, (3) Celda de paredes dobles, (4) QCR, (5) Laminas de Oro, (6) Barra magnética, (7) Bomba peristáltica, (8) n-heptano, (9) Balanza.....	98
Figura III.4 – Proceso de remoción de la capa de asfaltenos para la determinación de la altura de la capa depositada (h) usando el AFM. a) aumento de fuerza hasta hacer contacto. b) Barrido lateral de la muestra. c) Culminación del proceso.....	99
Figura III.5- Rendimiento gravimétrico del proceso de extracción y fraccionamiento de los asfaltenos. (% m de las subfracciones en los asfaltenos de partida).....	100
Figura III.6 – Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre las muestras de asfaltenos. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.....	101
Figura III.7 – Punto de floculación y masa depositada el finalizar la titulación ($60\%m/mc_7$), de los asfaltenos.....	102
Figura III.8 – Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre las muestras de asfaltenos y subfracciones Hamaca. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.....	103

Figura III.9 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre las muestras de asfaltenos y sus subfracciones, de los crudos Cerro Negro (1), Furrial (2) y Lagotreco (3). a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.....104

Figura III.10 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre las muestras de asfaltenos y subfracciones de Cerro Negro. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.....105

Figura III.11 – Cambios en la estructura fractal de los agregados de asfaltenos durante la precipitación (a) y sus posibles consecuencias en el flujo interno y la hidrofobicidad (b). Tomadas y adaptadas de Hoepfner et al. (2013) y Hammond et al. (2020) respectivamente.....107

Figura III.12 – Correlación entre la ocurrencia de la precipitación (aumento del valor de $\sqrt{\rho\eta_f}$) y el deslizamiento de la capa depositada (valores de Δm negativos).....108

Figura III.13 – Resultados del análisis por AFM para las muestras de Lagotreco. Primera columna: Imágenes ópticas. Segunda columna: Micrografías de $2 \times 2 \Delta m$ obtenidas por AFM luego del proceso de barrido. Tercera columna: Perfil del recorrido para la determinación de la altura de la capa del depósito.....109

Figura III.14– Comparación entre las áreas de la capa removida por AFM de las muestras correspondientes a las subfracciones A2 de los asfaltenos Cerro Negro y Hamaca.....111

Figura III.15- Conclusión grafica Capitulo III-A: Relación Inestabilidad/Tendencia a depositarse de los asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2.....112

Figura III.16- Esquema del fraccionamiento por extrografía utilizado.....115

Figura III.17 – Desestabilización con n-heptano de los asfaltenos y subfracciones KWT (1) y BASH (2). a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición. c) $\sqrt{\rho\eta_f}$ en función de la composición.....118

Figura III.18 – Comparación de los puntos de floculación para los asfaltenos KWT (Azul) y BASH (Gris) y sus subfracciones obtenidas por extrografía.....	119
Figura III.19 – Comparación de la masa teórica depositada (Δm) sobre la superficie del sensor al finalizar la titulación (80% m/mc ₇).....	120
Figura III.20 – Reconsideración de la masa depositada (Δm) para la muestra Bash-Tol/THF/MeOH. a) Extrapolación de la curva Δm vs composición. b) Tendencia de la masa depositada tomando en cuenta la extrapolación.....	121
Figura III.21 - Análisis por FT-ICR MS. Panel superior: Gráficos de la Isoabundancia combinada de DBE en función del número de carbono para especies que contienen compuestos con HC-, N-, O- (Fila superior), especies que contienen compuestos con S- (Fila intermedia), y vanadio porfirinas (fila inferior), de los asfaltenos y subfracciones. Panel Inferior: Rendimiento gravimétrico del fraccionamiento por extrografía (Barras Grises) y rendimiento iónico monomérico (barras rojas) determinadas por APPI-MS.....	123
Figura III.22 – Perfil cromatográfico de GPC-ICP MS con detección de azufre (izq) y vanadio (der) de las muestras KWT (línea continua) y BASH (línea discontinua).....	124
Figura III.23 – Micrografías obtenidas por AFM (1x1 μ m) de las láminas de oro al finalizar la titulación (80% m/mc ₇).....	125
Figura III.24 - Conclusión grafica Capitulo III-B: Relación entre la característica estructural de las subfracciones por extrografía y su característica a depositarse luego de la desestabilización.....	126
Figura IV.1 – Proceso de generación de las nanopartículas de SiO ₂ biogénicas.....	138
Figura IV. 2 – Esquema simplificado de la metodología empleada para el estudio de las interacciones entre asfaltenos y nanopartículas en tolueno. 1) Preparación de las muestras. 2) Proceso de adsorción. 3) Remoción de las nanopartículas. 4) Caracterización por UV-Vis, GPC-ICP MS, y desestabilización de las soluciones remanentes (sobrenadantes) con n-heptano seguido por QCR.....	140

Figura IV.3 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre los remanentes de las muestras. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.....142

Figura IV.4 – Titulación de la muestra de asfaltenos de 30ppm. a) Relación $\Delta f - \Delta \Gamma$ para la obtención del valor de Δf correspondiente a la pérdida de linealidad. b) Δf_3 vs composición para la determinación del punto de floculación (PF). c) Comparación de la cantidad de depósito formado por la muestra de asfaltenos de 30ppm y las muestras F, G y H.....144

Figura IV.5- Evolución del valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$ (a) y estimación de cantidad de agregados depositados en el sensor a partir del valor de $d\Delta m$ (b) en función de la composición.....145

Figura IV.6– Perfil cromatográfico de GPC-ICP MS con detección de vanadio (a) y azufre (b) de los remanentes de la adsorción de asfaltenos sobre las Nps. Las líneas discontinuas verticales se muestran a modo de guía para la comparación de las señales.....147

Figura IV.7 – Distinción de las distintas distribuciones de tamaño en los perfiles cromatográfico de GPC-ICP MS. Tomadas y adaptadas de a) Castillo et al. (2020) y b) Putman et al. (2020).....148

Figura IV.8 – Ajuste por gaussianas del perfil cromatográfico de GPC-ICP MS de la muestra A. a) Señal de Vanadio. b) Señal de azufre..... 149

Figura IV. 9 – Asignación en las cuatro distribuciones de tamaño del perfil cromatográfico obtenido para la muestra A (panel superior) y la muestra H (panel inferior) para la detección de vanadio(a) y azufre (b).....150

Figura IV.10 – Magnificación del perfil cromatográfico obtenido para la muestra A, entre 950-1600 segundos para la detección de a) vanadio y b) azufre.....151

Figura IV. 11- Disminución de las áreas de las distribuciones de tamaño obtenidas por el ajuste con gaussianas del perfil cromatográfico de GPC-ICP MS. El gráfico verde en el panel superior derecho representa la variación de las dos familias de HMW (HMW₁ y HMW₂).....152

Figura IV. 12 – Comparación entre los perfiles cromatográficos de las muestras obtenidas por extrografía (panel superior) y de las soluciones remanentes de la adsorción en nanopartículas (panel inferior).....153

Figura IV.13 - Conclusión grafica Capítulo IV-a: Remoción de las distribuciones de tamaño (obtenidas por GPC) de SHMW y HMW por parte de las nanopartículas y su efecto en cantidad de materia depositada sobre la superficie del sensor QCR.....155

Figura IV. 14 - Esquema simplificado de la metodología empleada para el estudio de las interacciones entre asfaltenos/subfracciones y nanopartículas en cloroformo. 1) Preparación de las muestras. 2) Proceso de adsorción. 3) Remoción de las nanopartículas. 4) Desestabilización de las soluciones remanentes (sobrenadantes) con n-heptano seguido por QCR.....158

Figura IV.15 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre los remanentes de la adsorción de asfaltenos Cerro Negro en Cloroformo. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.....159

Figura IV.16– Comparación de los puntos de floculación de las soluciones remanentes de la adsorción de las muestras de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, sobre las nanopartículas de SiO₂ en cloroformo.....161

Figura IV.17- Conclusión grafica Capítulo IV-b: Adsorción preferencial de los agregados de la subfracción A2 sobre las nanopartículas de SiO₂ biogénicas, en cloroformo.....164

INTRODUCCIÓN

La formación de depósitos sólidos en los poros de la roca del pozo así como, sobre la superficie de tuberías y tanques, durante las distintas etapas de la extracción y procesamiento del petróleo, tiene consecuencias muy importantes en términos de eficiencia y los costos operacionales. Esta formación de depósitos está principalmente asociada a la desestabilización de los asfaltenos, mezcla polidispersa de compuestos que constituyen la fracción del crudo con alta polaridad y de mayor peso molecular, que tienden a auto asociarse y, por ende, existen en el petróleo como una suspensión coloidal. Cambios de presión, temperatura y/o composición durante el proceso de extracción pueden ocasionar la desestabilización de estos compuestos, lo que conlleva a su floculación, agregación y finalmente la formación de depósitos.

El estudio del proceso de desestabilización de los asfaltenos es un tópico de gran interés científico, tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado, cuya comprensión podría conducir a la anticipación de la formación de depósito. Sin embargo, debido a la complejidad de la mezcla, aún no se tiene un entendimiento completo de este proceso, existiendo aun incertezas alrededor de los factores fisicoquímicos predominantes.

El fraccionamiento de los asfaltenos basado en sus propiedades de solubilidad, capacidad de adsorción o reactividad, permite reducir la complejidad de la mezcla al fraccionarlo en subespecies con propiedades más homogéneas. Las distintas fracciones obtenidas, pueden ser estudiadas por separado y su comportamiento puede ser relacionado al de los asfaltenos de partida, para así, comprender el rol de cada una de estas sobre el comportamiento global.

Dentro de las técnicas experimentales utilizadas para el estudio de la desestabilización y agregación de los asfaltenos, los sensores basados en resonadores de cristal de cuarzo (QCR) se presentan como una técnica ideal. El monitoreo de la variación de los parámetros de oscilación del cristal, producto de cambios en su entorno, permite seguir el proceso de desestabilización y agregación de asfaltenos, tanto en soluciones diluidas y condiciones de presión y temperatura ambiente como en el crudo en condiciones de pozo.

Los sensores QCR, tienen una alta sensibilidad y permiten detectar masas del orden de los nanogramos (por ello su utilización como microbalanza QCM). Su respuesta ante los cambios en su entorno es inmediata y, además, estos pueden ser empleados en distintas condiciones de presión y temperatura. La versatilidad y bajo costo de estos sensores hace que su utilización en distintas aplicaciones en distintas áreas, desde física hasta biología: microbalanza, biosensores, reología, sensores de humedad, por citar algunos ejemplos.

En el marco de este trabajo de doctorado se utilizó un sensor basado en un resonador de cristal de cuarzo (QCR) y con el soporte de técnicas analíticas (AFM, FT-ICR MS, GPC-ICP MS) para el estudio de la desestabilización de soluciones de asfaltenos y sus subfracciones, con el fin de comprender el rol que tienen ellas en los procesos de floculación, agregación, precipitación y formación de depósitos.

Esta tesis se encuentra estructurada en cuatro capítulos:

En el primer capítulo se describen los conceptos básicos relacionados con la química de los asfaltenos, enfocado principalmente a la desestabilización de los asfaltenos y al uso de la técnica QCR para su estudio.

En el segundo capítulo, se presentará de manera breve, los fundamentos teóricos de los sensores QCR y los resultados que validan la técnica como herramienta para el estudio

de la desestabilización de asfaltenos, diferenciando los regímenes de esta desestabilización: floculación – agregación - precipitación.

En el tercer capítulo, se mostrarán los resultados de la desestabilización de asfaltenos y sus subfracciones obtenidas mediante dos procesos de fraccionamiento distintos: fraccionamiento por extrografía y fraccionamiento por formación de complejos con *p*-nitrofenol. Presentando evidencias que permiten interpretar el rol de estas subfracciones sobre la estabilidad de los asfaltenos.

En el cuarto capítulo, se estudiarán las interacciones entre asfaltenos, y sus subfracciones obtenidas con el fraccionamiento por formación de complejos, con nanopartículas de SiO₂ biogénicas. El estudio de esta interacción soporta la hipótesis de supresión de fases propuesta por Acevedo y colaboradores.

Finalmente, se reagrupan todas las conclusiones obtenidas a partir de los estudios realizados en los capítulos anteriores.

INTRODUCTION

La formation de dépôts solides dans les pores des réservoirs comme dans les infrastructures dans lesquels circulent les fluides pétroliers au cours des différentes étapes allant de l'extraction au raffinage, a des conséquences très importantes en termes d'efficacité et de coûts opérationnels. Ces dépôts sont dans certains cas le résultat de la déstabilisation des asphaltènes, mélange polydispersé de composés qui ont une très forte tendance à s'auto-associer et qui constituent la fraction du brut de polarité et de poids moléculaire les plus élevés. Les changements de pression, de température et/ou de composition inhérents au processus d'extraction peuvent entraîner la déstabilisation de ces composés, ce qui conduit à leur floculation, leur agrégation, et dans certaines configurations à la formation de dépôts.

L'étude du processus de déstabilisation des asphaltènes est un sujet d'intérêt majeur, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, notamment pour permettre d'anticiper de la formation de dépôts. Cependant, en raison de la complexité du système, la compréhension du processus n'est aujourd'hui pas totale, et il existe encore de nombreuses incertitudes sur les facteurs physico chimiques prédominants.

Le fractionnement des asphaltènes en fonction de leurs propriétés de solubilité, ou de leur capacité d'adsorption ou encore de leur réactivité, permet de réduire la complexité du mélange initiale en le scindant en sous espèces de propriétés plus homogènes. Les différentes fractions obtenues peuvent être étudiées séparément afin d'apporter l'identification et la compréhension du rôle de chacune d'entre elles sur le comportement global.

Parmi les techniques expérimentales utilisées pour détecter la déstabilisation et l'agrégation des asphaltènes, celle basée sur l'utilisation de capteurs piézoélectriques (résonateurs à cristal de quartz (QCR)) est particulièrement bien adaptée. Le suivi de la variation des paramètres d'oscillation du résonateur, résultant des changements de son environnement, permet de suivre le processus de déstabilisation et d'agrégation des asphaltènes, tant dans des solutions diluées que dans les fluides pétroliers réels, depuis les conditions ambiantes jusqu'aux conditions des réservoirs.

Les capteurs QCR sont très sensibles et peuvent détecter des masses de l'ordre du nanogramme (quartz cristal microbalance QCM). Leur réponse aux changements physico-chimiques de leur environnement est immédiate et ils peuvent être de plus, utilisés dans différentes conditions de pression et de température. La polyvalence et le faible coût de ces capteurs justifient leur utilisation croissante dans de très nombreuses applications allant de la physique à la biologie : microbalance, biocapteurs, mesures rhéologiques, capteurs d'humidité, pour ne citer que quelques-unes des applications.

Dans le cadre de ce travail de doctorat, un dispositif expérimental utilisant un résonateur à cristal de quartz (QCR) couplé à des techniques physique (AFM) et chimiques (FT-IC MS, GPC-ICP MS) a été utilisé pour analyser la déstabilisation des solutions d'asphaltènes et de leurs sous-fractions, afin de comprendre leur rôle dans les processus de floculation, d'agrégation, de précipitation et de formation de dépôts.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, les concepts de base liés à la chimie des asphaltènes sont décrits. Une attention particulière est portée à la déstabilisation des asphaltènes. L'utilisation de la technique QCR y est aussi présentée en détail.

Dans le deuxième chapitre, les fondements théoriques des capteurs piézoélectriques QCR et les résultats qui valident la technique comme outil d'étude de la déstabilisation des asphaltènes seront présentés, en différenciant les régimes ponctuant la déstabilisation : floculation - agrégation - précipitation.

Dans le troisième chapitre, les résultats de la déstabilisation des asphaltènes et de leurs sous-fractions obtenues par deux procédés de fractionnement différents seront présentés : le fractionnement par extrographie et le fractionnement par formation de complexes avec le *p*-nitrophénol. Le rôle de ces sous-fractions sur la stabilité des asphaltènes est mis en évidence et analysé.

Dans le quatrième chapitre, les interactions entre les asphaltènes et leurs sous-fractions obtenues par fractionnement en formation complexe, et les nanoparticules de SiO₂ biogènes seront étudiées. L'étude de cette interaction met en évidence l'hypothèse de suppression de phase proposée par Acevedo et ses collaborateurs.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui reprend l'ensemble des conclusions obtenues au regard des travaux réalisées et les met en perspective.

CAPÍTULO I

*Breve introducción a la
química de los asfaltenos*

CHAPITRE I

*Brève introduction a
la chimie des
asphaltènes*



CAPITULO I- Breve introducción a la química de los asfaltenos

En este primer capítulo se presentarán de manera breve, los conceptos asociados a la química de los asfaltenos, empezando por su origen y definición, que permitirá comprender el porqué de la complejidad de esta mezcla y las implicaciones que esto tiene en el entendimiento de sus características y también, en su comportamiento asociado a la agregación y precipitación. Posteriormente se presentará el sensor de cristal de cuarzo como técnica para el estudio de la desestabilización de asfaltenos, lo que permitirá finalmente, entender la importancia y el objetivo de este trabajo.

CHAPITRE I- Brève introduction à la chimie des asphaltènes

Dans ce premier chapitre, les concepts associés à la chimie des asphaltènes seront brièvement présentés. En commençant par leur origine et leur définition, ce qui permettra de comprendre la raison de la complexité de ce mélange et les implications que cela a dans la compréhension de ses caractéristiques et de son comportement associé à l'agrégation et à la précipitation. Les capteurs à cristal de quartz seront présentés comme technique d'étude de la déstabilisation des asphaltènes, ce qui nous permettra enfin de positionner clairement les objectifs de ce travail.

Contenido

1.	Introducción: del petróleo a los asfaltenos	10
2.	Estructura de los asfaltenos	16
3.	Agregación de asfaltenos.....	20
4.	Fraccionamiento de los asfaltenos.....	23
5.	Medidas de la estabilidad de los asfaltenos	30
6.	Objetivo	37
7.	Referencias	38

1. Introducción: del petróleo a los asfaltenos

El petróleo sigue siendo la principal fuente de energía primaria, seguido del carbón y del gas natural (British Petroleum, 2020) como se muestra en la Figura I. 1. Además, no solo provee combustible, sino que, de él se obtiene una variedad importante de productos que van desde lubricantes hasta cosméticos. El petróleo abarca toda la mezcla de gas natural, crudo (líquido) y asfalto (sólido), y consiste principalmente en hidrocarburos (50%-97%) y compuestos orgánicos que contienen heteroátomos tales como azufre, nitrógeno y/o oxígeno, así como también algunos compuestos que contienen metales. Las estructuras y pesos moleculares de sus componentes varían notablemente, lo que implica, características físicas y químicas diferentes (Mullins et al., 2007; Shell, 1983; Speight, 2006).

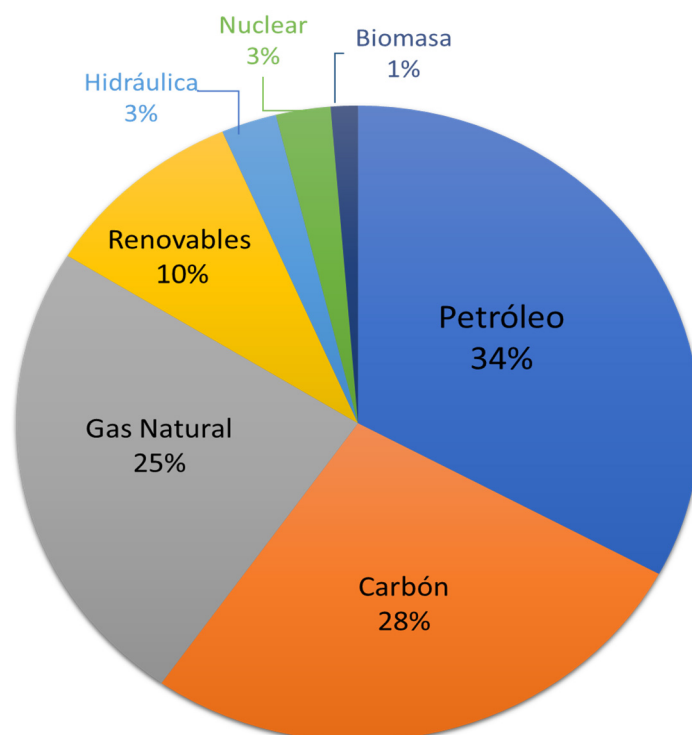


Figura I. 1- Consumo mundial de energía primaria. Datos obtenidos a partir de “Statistical Review of World Energy 2020” (British Petroleum, 2020).

Se cree que el petróleo se formó en depósitos sedimentarios a partir de la acumulación de materia orgánica y la subsecuente transformación al material carbonoso conocido como querógeno. Este consiste en una mezcla compleja de lípidos, polímeros y biomoléculas que crean una red polimérica altamente entrecruzada. Este geopolímero de alto peso molecular es insoluble en casi cualquier solvente orgánico (Alshareef, 2020).

Una vez formado el querógeno, los depósitos en la roca sedimentaria, se siguen calentando (en la etapa conocida como catagénesis) y se produce la fragmentación de este y así la formación del petróleo. El grado de fragmentación del querógeno, depende de la temperatura alcanzada y del tiempo que el proceso dure antes de la expulsión del crudo (fracción líquida del petróleo) de la roca sedimentaria. Esto se conoce como la “madurez” del crudo, y tiene entonces una implicación importante en las características del mismo (Igor N. Evdokimov, 2019).

Del crudo se obtienen gran variedad de productos como la gasolina, el kerosene, el gasoil, aceites lubricantes, entre otros. Es una mezcla de compuestos orgánicos conformados principalmente de carbono (C) e hidrógeno (H), y que contiene en mucha menor cantidad, de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O), y menos de 0,1% en masa de compuestos que contienen elementos metálicos como hierro (Fe), vanadio (V), níquel (Ni) y cobre (Cu) (Mullins et al., 2007). Su composición porcentual típica se muestra en la Tabla I.1 (Speight, 2006).

Tabla I.1 - Composición elemental porcentual en masa del crudo.

Elemento	Porcentaje másico
Carbono	83-87%
Hidrógeno	10-14%
Nitrógeno	0,1-2%
Oxígeno	0,05-1,5%
Azufre	0,05-6%
Metales	< 0,1%

Hablar de la composición del crudo es un reto, no solo por la complejidad de la mezcla en cuanto a cantidad de componentes, sino porque esta varía respecto a su localización geográfica a la profundidad dentro de un mismo yacimiento. Debido a su naturaleza tan compleja, no ha sido posible determinar todos los componentes moleculares individuales que lo conforman, por lo que comúnmente se realizan métodos de fraccionamiento del crudo en familias, aprovechando diferencias en sus características químicas. En este sentido, existen diversas maneras de expresar la composición del crudo (Riazi, 2005; Speight, 2006), destacándose las siguientes:

- PONA (Parafinas, Olefinas, Naftenos, Aromáticos)
- PNA (Parafinas, Naftenos, Aromáticos)
- PIONA (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos)
- SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)

Siendo este último (SARA), uno de los más utilizados para realizar el análisis de crudos. Este fraccionamiento se logra, aprovechando la diferencia de polaridades entre las fracciones que lo componen y por consiguiente en solubilidad. En general, la cantidad de olefinas en el crudo es muy baja por lo tanto estas pueden despreciarse. Además, como

las parafinas, isoparafinas y cicloalcanos (naftenos) tienen propiedades químicas similares, se pueden agrupar en un solo grupo de saturados (Riazi, 2005). La separación SARA puede lograrse utilizando una batería de solventes o adsorbentes, disminuyendo progresivamente la polaridad del medio, como se muestra en la Figura I.2.

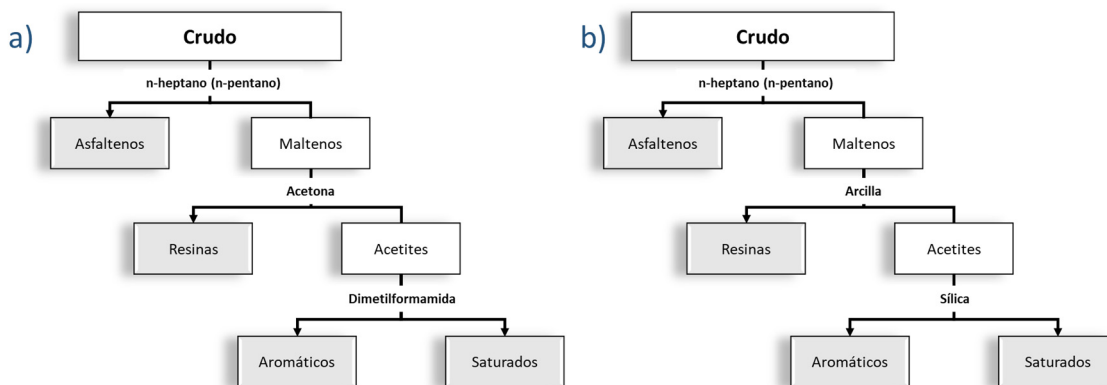


Figura I.2 - Esquema de separación SARA. a) Esquema "All-Solvent". b) Esquema ASTM D2007

Los compuestos **saturados** representan la fracción más abundante en el crudo. Estas moléculas son no polares y están formadas por átomos de carbono e hidrogeno asociados mediante enlaces sigma (σ). Consisten en compuestos de cadenas carbonadas lineales (n-alcanos), ramificadas (iso-alcanos y otros) y también cíclicas (cicloalcanos o naftenos).

Por su parte, los compuestos **aromáticos** consisten en anillos que poseen conjugación de pares de electrones de enlaces pi (π) entre dos átomos de carbono. Estos dobles enlaces no solo están conjugados, sino que además cumplen la Regla de Hückel, (poseen un total de $4n+2$ electrones π en el anillo) y también poseen una geometría plana. La característica fundamental de este grupo de hidrocarburos, es su gran estabilidad y la dificultad de romper los enlaces sigma entre sus átomos de carbono (Klein, 2017; Riazi, 2005).

La fracción de compuestos polares del crudo que se solubilizan en n-alcános superiores a propano, se denominan **resinas**. Son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de alto peso molecular y pueden adsorberse reversiblemente en un material superficialmente activo como la sílice gel o la alúmina. Esta fracción juega un rol definido en la estructura dispersa del crudo, el cual consiste en mantener a los agregados de asfaltenos en dispersión (Speight, 2006).

Los **asfaltenos** representan la mezcla de compuestos de mayor peso molecular, mayor densidad y polaridad en el crudo. Estos existen como un estado agregado en forma de suspensión y estabilizados por las resinas (Leontaritis, 1996). Su definición, está basada en sus características de solubilidad, siendo estos los compuestos del crudo insolubles en alcános como n-pentano o n-heptano, pero solubles en solventes aromáticos como el tolueno, benceno o piridina.

El origen de los asfaltenos está íntimamente ligado a la formación del crudo a partir del fraccionamiento del querógeno, por ello, se espera que de este se produzcan cientos de miles de moléculas con diversos grupos funcionales (un continuo de moléculas diferentes), del cual cualquier compuesto puede formar parte de los asfaltenos siempre que esta molécula cumpla con los requisitos de solubilidad previamente mencionados (Alshareef, 2020).

Esta definición, como una clase de solubilidad, ha resultado en complicaciones en cuanto a la determinación de sus características principales, como peso molecular, estructura, propiedades, modelos de estudio y, en consecuencia, la mitigación de problemas relacionados con su adsorción y formación de depósitos (Alshareef, 2020).

La utilización de un solvente u otro para su obtención, genera un precipitado con características diferentes. Numerosos estudios demuestran que los asfaltenos obtenidos

de un mismo crudo, utilizando n-heptano presentan mayor polaridad y un peso molecular mayor respecto a los obtenidos con n-pentano (Speight, 2006). Esto puede representarse en un diagrama como el mostrado en la Figura I.3. Incluso, aun usando un mismo solvente, pero variando el método de precipitación, los asfaltenos obtenidos pueden diferir en sus características (Santos et al., 2019). Además, los asfaltenos son desestabilizados no solo a causa de un cambio de solvente, sino que lo hacen también a partir de cambios en la presión y/o temperatura. Estos, además presentan características distintas a los obtenidos por un cambio de polaridad del solvente (Joshi et al., 2001).

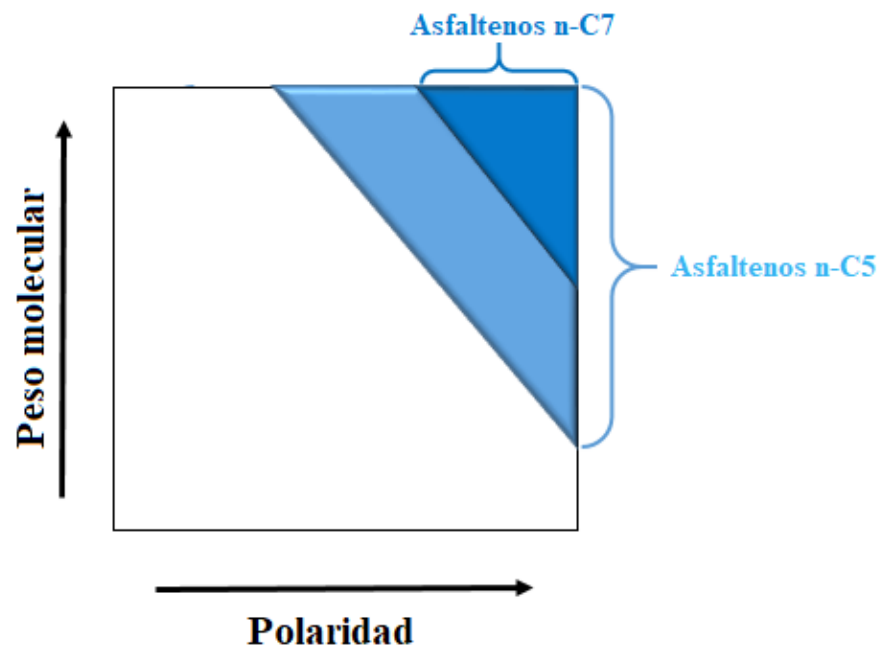


Figura I.3- Representación esquemática de la relación polaridad-peso molecular de los asfaltenos en función al agente desestabilizante. Tomado y adaptado de Speight 2006.

Estas diferencias demuestran la complejidad de la mezcla, y es por ello que la determinación del peso molecular promedio de los asfaltenos ha sido durante años una tarea que ha presentado dificultades, y diversos grupos reportan valores distintos. Sin embargo, el rango aceptado de pesos moleculares va desde 200-300 g/mol hasta 1.400-1.500 g/mol, con un promedio de 600-750 g/mol (Cimino et al., 1995; Mullins, 2010; Schuler et al., 2015a).

2. Estructura de los asfaltenos

Entendiendo que los asfaltenos son una mezcla de cientos de miles de moléculas, con pesos moleculares completamente diferentes, hablar de “la estructura” de los asfaltenos parece algo fuera de lugar. Sin embargo, es importante entender que, en un contexto histórico, ha habido un gran debate acerca de la estructura de los mismos y que continúa hasta la actualidad.

Hoy en día, gracias a diferentes técnicas analíticas (espectrometría de masas, microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía ultrasónica, cromatografía por exclusión de tamaño (GPC), espectrometría de resonancia ciclotrónica de transformada de Fourier (FT-ICR MS), entre otros (Zhang et al., 2007)) se sabe que los asfaltenos contienen principalmente grupos aromáticos policíclicos, cadenas alquílicas abiertas y cerradas, y heteroátomos, tales como azufre (en grupos tiofénicos), nitrógeno (en grupos piridínicos y pirrólicos) y oxígeno (en grupos carbonilos y fenólicos). La presencia de los heteroátomos (nitrógeno y oxígeno) en estos grupos aromáticos policíclicos, le confieren la alta polaridad que los caracteriza. Dos grupos principales de estructuras han sido propuestas hasta el momento, el grupo denominado tipo “Isla” o “continental” y el tipo “Archipiélago”.

El primer grupo, consiste en un centro poliaromático con cadenas alifáticas en la periferia. Hay investigadores que proponen que este centro poliaromático comprende 7-11 anillos (Mullins, 2010). Asimismo, Schuler y *col.* en 2015, publicaron las primeras imágenes de AFM de moléculas aisladas de asfaltenos (Figura I.4). La mayoría de las muestras analizadas (más de 100) exhibieron esta estructura tipo “isla” con la predominancia de los centros policíclicos aromáticos (Schuler et al., 2015b, 2017). Es la prevalencia de estos centros aromáticos, la que hace que los asfaltenos contengan la

menor relación H/C de las fracciones del crudo (Langevin & Argillier, 2016). Sin embargo, otro grupo de investigadores proponen que los asfaltenos existen como fluoroforos aromáticos con núcleos que pueden ir de 1 a 3 anillos (I. N. Evdokimov et al., 2016).

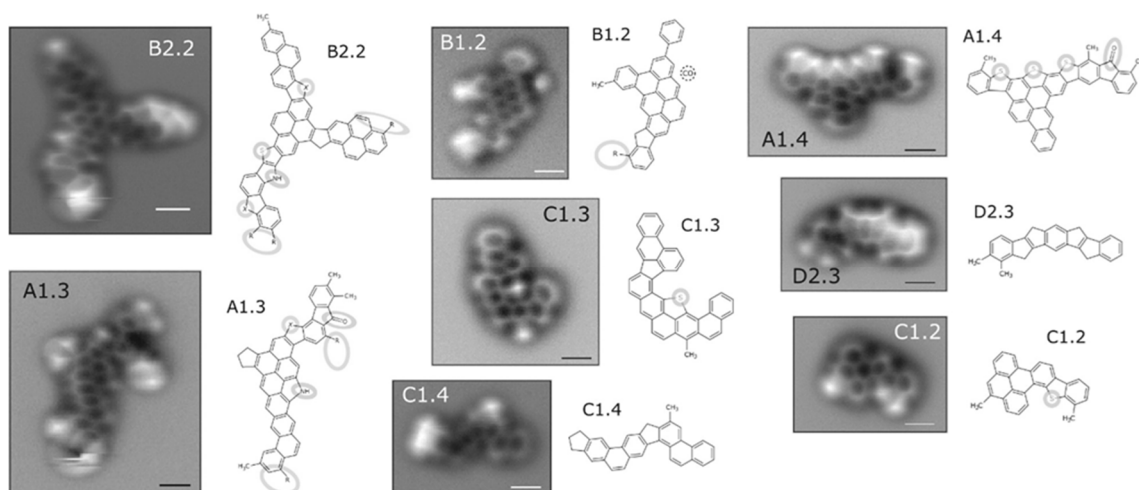


Figura I.4– Micrografías de muestras de asfaltenos obtenidas por AFM y estructuras propuestas tipo “Isla”. Tomada y adaptada de Schuler et al. 2020

A pesar de la evidencia, aparentemente contundente, de la exclusiva existencia de la estructura tipo “isla”, las estructuras tipo “archipiélago siguen siendo propuestas por numerosos investigadores, debido a que el modelo tipo “isla” no permite explicar diversas características que exhiben los asfaltenos, como su agregación heterogénea o su capacidad para “atrapar” u “occluir” compuestos dentro de la “red” asfalténica, así como la producción de compuestos formados por 1-4 centros aromáticos durante el craqueo térmico (Ovalles & Moir, 2018)

Por ello, es necesario contemplar la existencia de moléculas con otro tipo de estructura, el tipo “archipiélago”. Este modelo fue inicialmente propuesto Strausz y col, en la década de los 70’s, y consiste en varios centros poliaromáticos pequeños, unidos mediante cadenas alifáticas con múltiples funcionalizaciones polares (Figura I.5.a). Sin

embargo, el tamaño de esta molécula no se adecua a los experimentalmente obtenidos, además que esta arquitectura es térmicamente inestable por lo que su “supervivencia” en la maduración del crudo son poco probables (Mullins, 2011). Por ello, este modelo ha evolucionado hasta modelos más sencillos (Figura I.5.b y 5.c) que se ajustan mejor a las evidencias experimentales obtenidas.

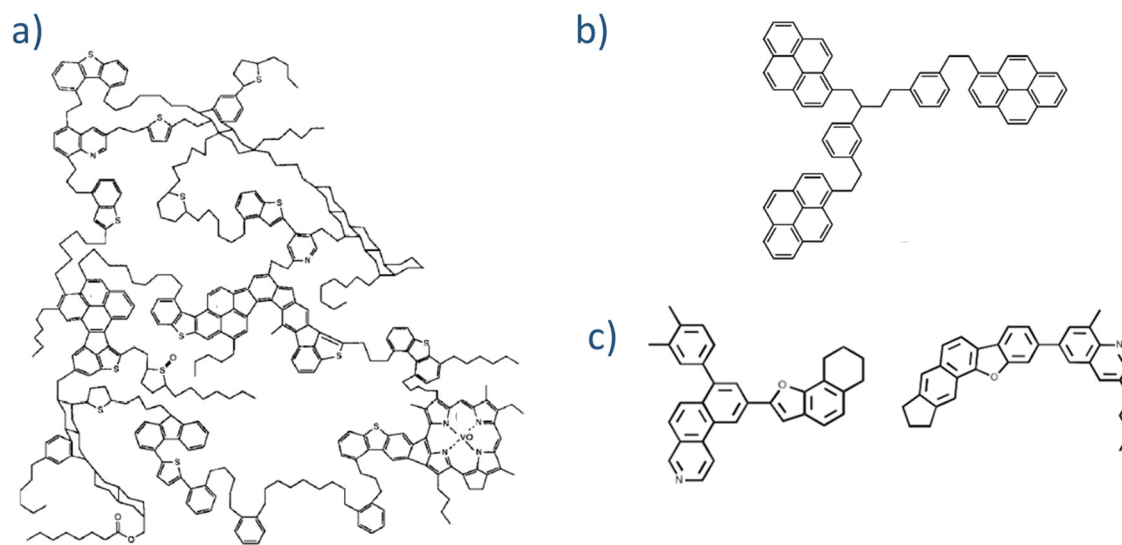


Figura I.5– Estructuras tipo “Archipiélago”. a) Modelo propuesto inicialmente por Strausz, Mojelsky, and Lown 1992. b) Modelos propuestos por Alshareef et al. 2011 . c) Modelos propuestos por Chacón-Patiño, Rowland, and Rodgers 2017a.

Rogders y col, basados en evidencias experimentales obtenidas a partir de espectrometría de masas de ultra alta resolución por resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR MS) (Chacón-Patiño et al., 2017b, 2018a, 2018c, 2018b, 2020; Rodgers et al., 2020) demostraron la coexistencia de ambos tipos de estructuras en los asphaltenos, y que la abundancia de un tipo de estructura respecto a la otra depende del origen de los asphaltenos.

De esta manera, grupos de investigación que inicialmente argumentaban la única existencia de estructuras tipo “isla”, han aceptado la existencia de las estructuras con más de un núcleo poliaromático. Sin embargo, lo hacen bajo la denominación de “aryl-linked

core structures” en lugar de “archipiélago” (Schuler et al., 2020), ya que la unión entre centros aromáticos es directa y no a través de carbonos con hibridación sp^3 , y además que la cantidad de centro poliaromáticos es poca. Hacer una distinción en la nomenclatura, para evitar confusiones respecto a las estructuras inicialmente propuestas como tipo “archipiélago” fue previamente sugerida por Ovalles y Moir en 2018. No obstante, en este trabajo dicha distinción no se hará, y las estructuras tipo “archipiélago” serán denominadas aquellas que contengan más de un único centro poliaromático con cadenas alifáticas abiertas o ramificaciones.

Además de las evidencias experimentales que sustentan la coexistencia de ambos tipos de estructuras, la utilización de la mezcla de ambos modelos estructurales en estudios de simulación molecular ha generado resultados que representan de manera más adecuada el comportamiento de agregación de los asfaltenos, respecto a la utilización de un único modelo estructural (Velásquez et al., 2017).

3. Agregación de asfaltenos

Existe evidencia de que el proceso de auto asociación de los asfaltenos, en tolueno, comienza a muy bajas concentraciones (100 ppm) (Castillo et al., 2001) y la existencia de nanoagregados ha sido comprobada en soluciones de hasta 15 ppm (Hoepfner & Fogler, 2013). Siendo este proceso de agregación el precedente la desestabilización y formación de depósitos (que afectan la extracción del crudo, al reducir la permeabilidad de los poros del pozo y por ende altera las propiedades de transporte, o bien en las tuberías, teniendo consecuencias importantes a nivel económico) existe un fuerte interés en la comprensión de los procesos que gobiernan esta agregación.

Uno de los modelos mayormente aceptados es el propuesto por Mullins en 2010, el cual representa una modificación del modelo propuesto por Yen en 1967 (Dickie & Yen, 1967) en el cual se incluyen detalles estructurales y de tamaño de las moléculas de asfaltenos (Mullins et al., 2012). En este modelo, mostrado en la Figura I.6, se representan las diferentes etapas por la cual el proceso de agregación ocurre, iniciando con una molécula de asfaltenos de estructura tipo “isla” que se asocia con otras 5 o 6 moléculas similares para formar nanoagregados mediante un proceso de apilamiento π - π . Luego, estos nanoagregados se asocian entre sí para formar cúmulos (clúster) de mayor tamaño, que eventualmente pueden separarse del crudo como una fase sólida (Mullins, 2010).

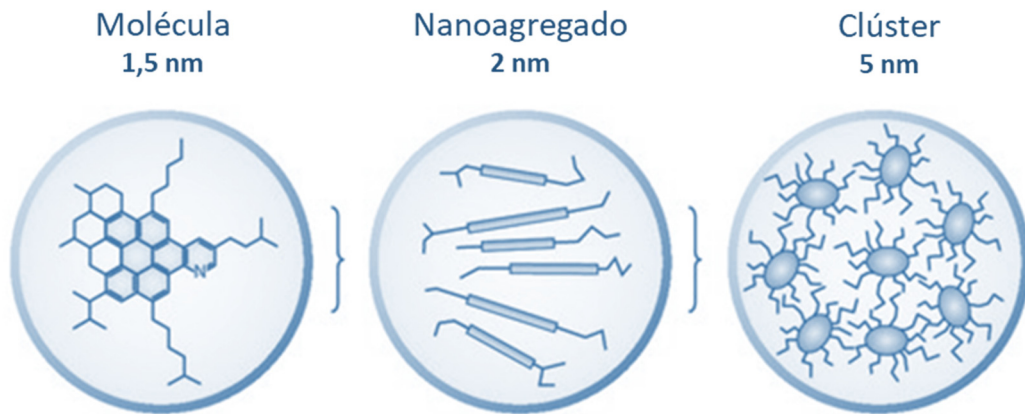


Figura I.6- Modelo de agregación Yen-Mullins (MYM). Tomado y adaptado de Mullins 2010.

Sin embargo, este modelo no permite explicar diversas características observadas experimentalmente, como la gran polidispersidad de tamaño que exhiben los agregados de asfaltenos, la oclusión de moléculas dentro de estos agregados, su porosidad, entre otras. Por ello, Gray y *col.* proponen un modelo alternativo basado en un ensamblaje supramolecular, mostrado en la Figura I.7, en el cual las moléculas de asfaltenos así como también, moléculas de saturados, aromáticos y resinas presentes en el crudo, interaccionan no solo mediante el apilamiento π - π aromático del MYM, sino que incorporan interacciones del tipo ácido-base de Brønsted, puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals y complejos de coordinación metálicos (Gray et al., 2011).

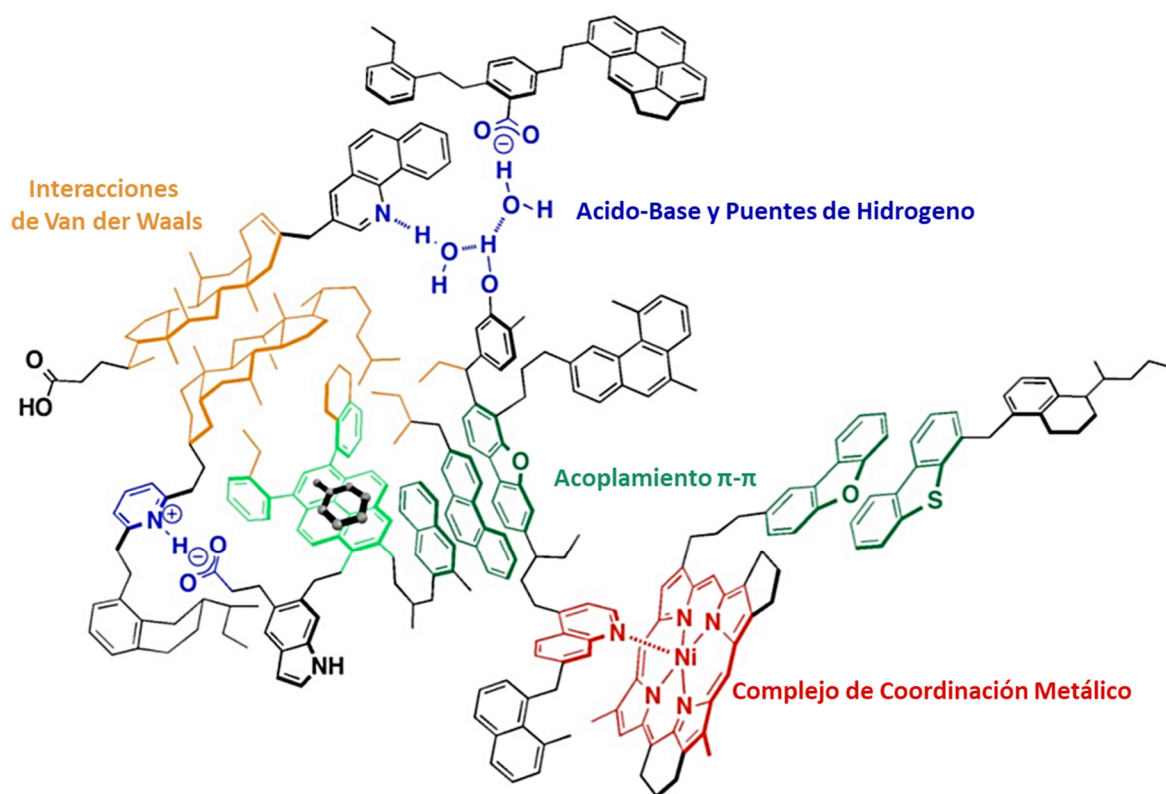


Figura I.7- Ensamblaje supramolecular propuesto por Gray et al. 2011.

Los conjuntos de múltiples componentes de este modelo son compatibles con la química conocida del crudo y son consistentes con las propiedades fractarias de los asphaltenos (Derakhshesh et al., 2013). Esta propiedad fractal de los agregados de asphaltenos sugiere que ellos podrían adsorber o atrapar otros compuestos del crudo. Acevedo y *col*, utilizaron el modelo de anfitrión-huésped para ilustrar la captura de una molécula huésped por una configuración plegada de asphaltenos a nivel molecular (Acevedo et al., 2012). Este tipo de captura de las otras moléculas de asphaltenos en agregados debe ocurrir mucho más ampliamente a nivel de agregación. La interacción termodinámicamente favorable entre n-alcenos y asphaltenos del crudo indicó que algunas de las otras fracciones pueden ser ocluidas de forma constante dentro de los agregados de asphaltenos (V. Vargas, 2016).

4. Fraccionamiento de los asfaltenos

Durante muchos años se ha intentado disminuir la complejidad de los asfaltenos, mediante una separación en dos o más fracciones, y de esta manera analizarlas más fácilmente por separado, con la intención de comprender mejor su estructura y el rol que tiene cada una de ellas en el comportamiento global de la mezcla. En este sentido, diversas metodologías han sido propuestas para su fraccionamiento basados en las diferentes características tanto químicas como fisicoquímicas de los asfaltenos.

La extracción con solventes, adsorción en superficies, métodos cromatógrafos, así como formación de complejos, son de las metodologías más empleadas para este fin, tal como se muestra en la Figura I.8. Allí se muestra un esquema general presentado por *Musin y col.* en una revisión bastante completa presentada recientemente (Musin et al., 2020).

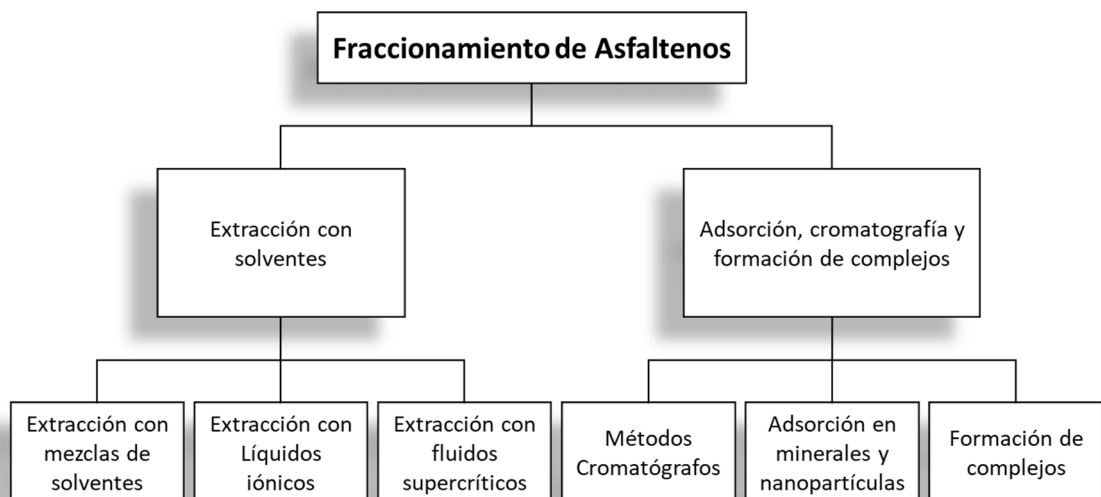


Figura I.8 – Metodologías más comunes para el fraccionamiento de asfaltenos. Tomado de *Musin y col.* 2020 con modificaciones.

Para este trabajo, tres métodos de fraccionamiento son de interés: fraccionamiento por extrografía, el fraccionamiento por formación de complejos y la adsorción sobre nanopartículas.

El fraccionamiento por extrografía, se basa en la adsorción de los asphaltenos sobre sílica gel, y luego su fraccionamiento se logra mediante una extracción Soxhlet, utilizando una sucesión de solventes y/o mezcla de solventes como el mostrado en la Figura I.9. Esta separación, se logra debido a la adsorción de los compuestos más polarizables de los asphaltenos en los grupos silanol de la sílica gel, mientras que los compuestos menos polarizables son retenidos débilmente en los poros del sólido (Chacón-Patiño et al., 2017b; Gutiérrez Sama et al., 2018; Lin et al., 2019; Rodgers et al., 2019, 2020).

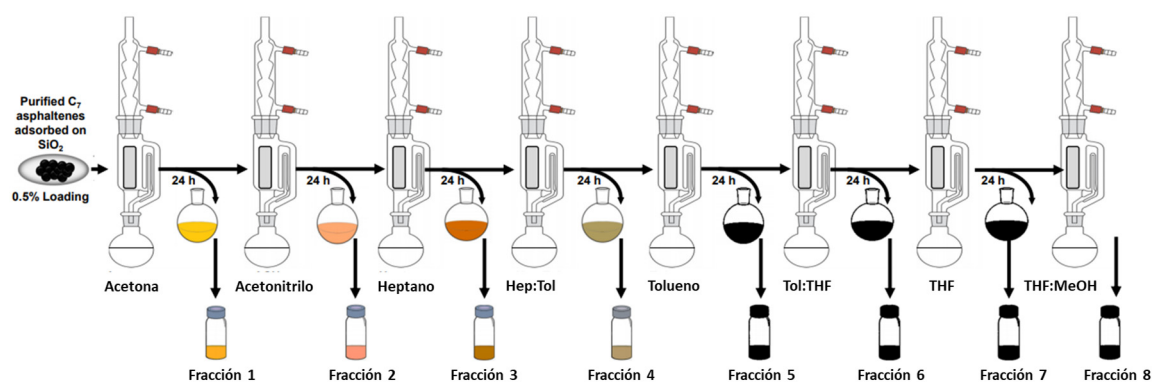


Figura I.9– Esquema de fraccionamiento por extrografía propuesto por Chacón-Patiño y col. 2018.

El análisis de estas fracciones por separado, ha permitido resolver problemas de ionización preferencial entre especies, lo que ha dado lugar a la distinción de compuestos que sin el fraccionamiento, se encuentran enmascarados por los más ionizables y por ende no podían ser detectados adecuadamente (Chacón-Patiño et al., 2020; Rodgers et al., 2020). En la Figura I.10, se muestra un ejemplo de esto. La extracción inicial con acetona, permite la separación de compuestos altamente aromáticos (DBE = *Double bond*

equivalent >15, valor mostrado en la figura como una línea discontinua), débilmente adsorbidos en la sílica, ya que la fuerza intermolecular predominante en la acetona son las interacciones dipolo-dipolo que son también, las interacciones dominantes en los compuestos altamente poliaromáticos. La última extracción con Tetrahidrofurano (THF) y metanol (MeOH) en donde predominan interacciones de puentes de hidrogeno, permite entonces la obtención de compuestos menos aromáticos (DBE<15) y que contienen -N y -O (Chacón-Patiño et al., 2020).

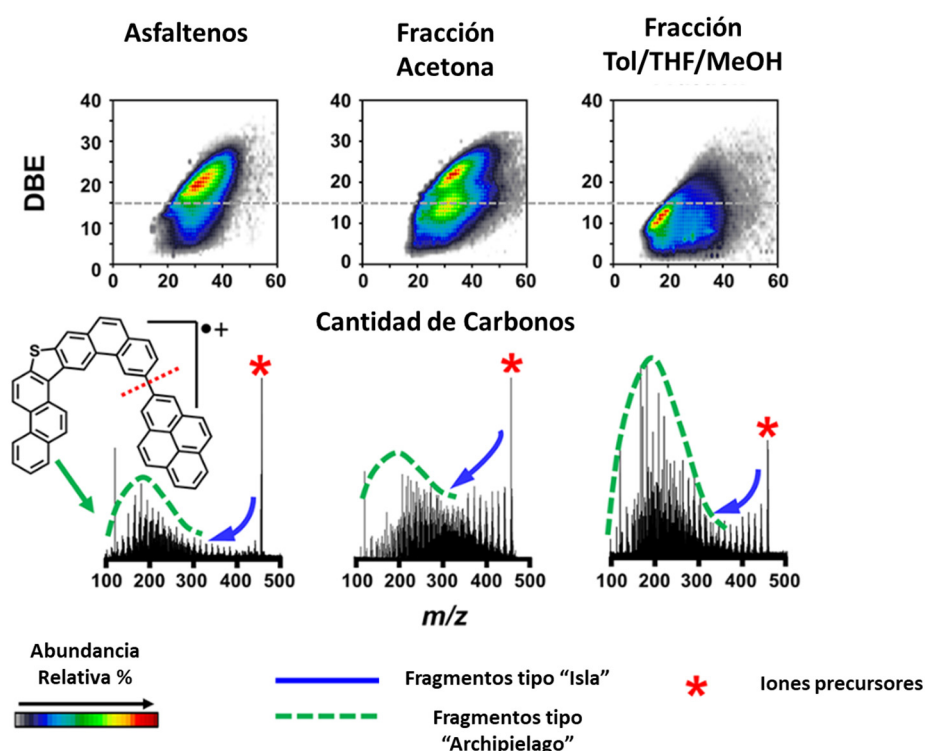


Figura I.10 – Distinción entre especies gracias al análisis por separado de fracciones obtenidas por extrografía reportado por Chacón-Patiño et al. 2020.

El segundo método de fraccionamiento de interés es el propuesto en 2001 por Gutierrez y *col*, basado en la formación de complejos de transferencia de carga entre el *p*-nitrofenol (PNF) y una fracción de los asfaltenos. El complejo formado es insoluble en el solvente (en este caso, la reacción se realiza en cumeno) y, por tanto, esta fracción forma un precipitado (subfracción A1) mientras que el resto permanece en suspensión

(subfracción A2 y “compuestos atrapados”). En la Figura I.11 se presenta un esquema simplificado de este fraccionamiento.



Figura I.11– Esquema simplificado del fraccionamiento de asfaltenos usando PNF. Tomado de Acevedo et al. 2009, con modificaciones.

Las dos subfracciones, difieren principalmente en solubilidad. La subfracción A1 se presenta en una fase coloidal insoluble en tolueno (90 mg/L), mientras que a la subfracción A2, se le atribuye el hecho de ser la responsable de actuar como agente dispersante de A1, mediante una supresión de la separación de fases (Acevedo, 2017; Acevedo et al., 1999). De hecho, ha sido reportado que la subfracción A1 es menos soluble que la subfracción A2 en más de 50 solventes probados (Acevedo, 2017; Acevedo et al., 2010). Esta diferencia de solubilidad es atribuida a la diferencia en la cantidad de cadenas alifáticas abiertas (Figura I.12) para la subfracción A2 respecto a la subfracción A1, lo que aumenta su solubilidad en solventes como tolueno.

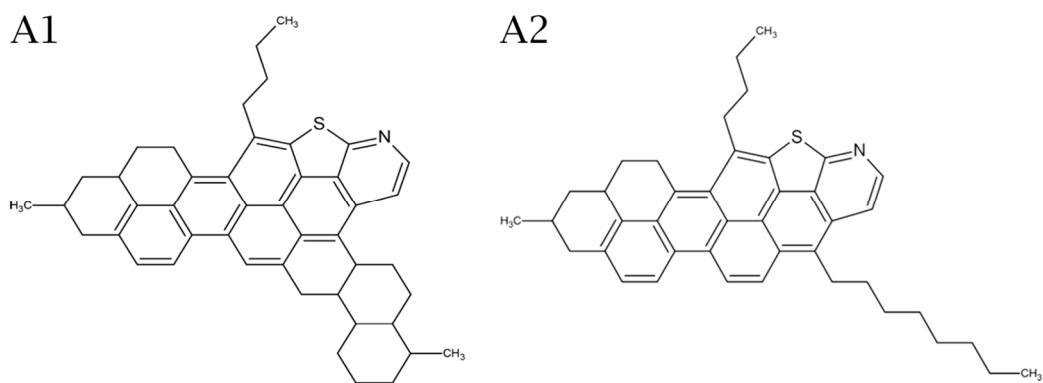


Figura I.12- Modelos propuestos por Acevedo para las subfracciones A1 y A2. Tomadas de Acevedo et al. 2018.

Basado en esto, Acevedo *y col.* en 2018, presentan una hipótesis para la descripción del proceso de agregación de los asfaltenos, basado en las diferentes características de estas subfracciones. Para ello proponen que la poca solubilidad de la subfracción A1 en tolueno promueve la nucleación mientras que la subfracción A2 promueve la solubilización y obstaculiza el crecimiento de estos núcleos. Así el proceso de agregación empieza con la formación de núcleos de A1 pero se detiene cuando suficientes moléculas de A2 se intercalan, permitiendo su solubilización (Acevedo et al., 2018). La existencia de los “compuestos atrapados” (TC), son solubles en heptano, está ligada principalmente a la capacidad de la subfracción A2 de plegarse y “atraparlos” previo a la interacción con la subfracción A1. Esto explicaría el hecho de que con una extracción sólido-líquido no es posible extraerlos de los asfaltenos (Acevedo et al., 2009).

Esta hipótesis, es consistente con los resultados obtenidos a partir del uso de nanopartículas (NPs) de óxido de silicio (SiO₂) para el estudio de adsorción de asfaltenos. A partir de ellos, sugieren que la subfracción A1 se adsorbe preferentemente sobre la superficie de estas nanopartículas, removiéndola de la solución, lo que aumenta entonces la solubilidad de los asfaltenos en soluciones de tolueno (Acevedo et al., 2018; V. Vargas et al., 2018).

La adsorción de asfaltenos sobre la superficie de nanopartículas, permite también aumentar la estabilidad del crudo, al reducir la concentración de asfaltenos en la matriz del mismo (Betancur, 2015; Hassanpour et al., 2018; Kashefi et al., 2018; Shojaati et al., 2017), así como también, reducir el tamaño de los agregados en solución (Li et al., 2018). Ambos efectos son contemplados por Vargas, en 2016, al plantear un equilibrio para la adsorción de nanoagregados de asfaltenos sobre nanopartículas de SiO₂, sugiriendo que ocurren dos procesos de adsorción como se observa en la Figura I.13 (V. Vargas, 2016).

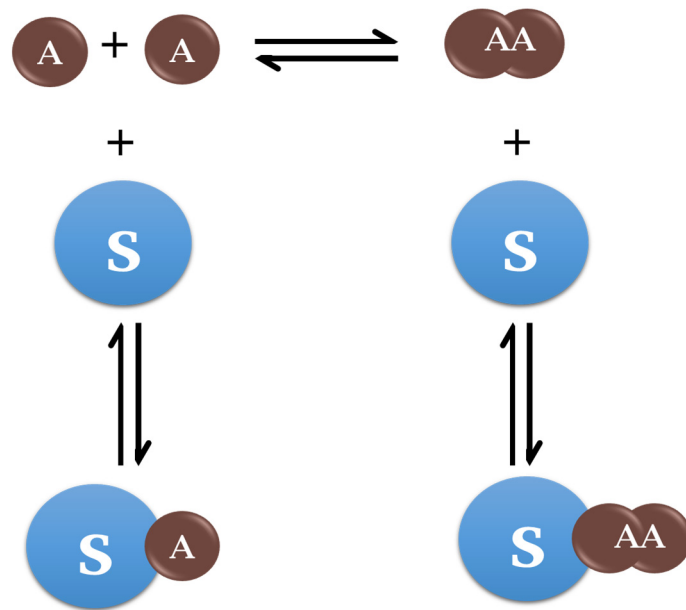


Figura I.13– Equilibrios de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de silicio. Tomado y adaptado de Vargas 2016.

De esta manera, se encuentran los monómeros de los asfaltenos (A) en equilibrio con los agregados (AA). En un primer proceso, los monómeros se adsorben sobre la superficie de las nanopartículas (S), haciendo que queden poco de ellos en solución y mayor cantidad de agregados haciendo que el equilibrio se desplace hacia la formación de monómeros, disminuyendo la cantidad de agregados y dejando a las moléculas de menor tamaño en solución en mayor proporción. Sin embargo, en paralelo ocurre

adsorción de agregados de igual manera sobre las NPs pero este proceso es menos importante (V. Vargas, 2016).

La forma en que la adsorción ocurre, está lleno de controversia ya que existen evidencias de que esta puede ocurrir en una sola capa, siguiendo isothermas de adsorción de tipo Langmuir (Hosseinpour et al., 2013; Nassar, 2010) o en múltiples capas (Cortés et al., 2012; Panahi et al., 2018; Shayan & Mirzayi, 2015). La manera en la que la adsorción ocurre depende tanto de la naturaleza y concentración de la muestra (Cortés et al., 2016), como de la naturaleza química y las características físicas las nanopartículas (Nassar et al., 2011)

Es evidente que los mecanismos de la formación de agregados de asfaltenos son objeto de mucha especulación ya que la floculación de ellos es más compleja que la de compuestos puros, porque el camino termodinámico seguido por ellos durante su floculación y agregación involucra el de mezclas de moléculas polidispersas en términos de tamaño y estructura molecular.

5. Medidas de la estabilidad de los asfaltenos

Los asfaltenos son estables en el crudo en condiciones de pozo; sin embargo, pueden desestabilizarse debido a cambios de presión, de temperatura o también de composición. En un gráfico de presión en función de la temperatura, como el mostrado en la Figura I.14 (Leontaritis, 1996), las curvas azules delimitan la zona de presión máxima en la cual los asfaltenos son estables en el crudo. Tomando como punto de partida, unas condiciones A, si se recorre la isoterma (•-) disminuyendo la presión, los asfaltenos comienzan a desestabilizarse al alcanzar el valor correspondiente a la presión que se encuentra en la línea azul continua (-), que se conoce como límite superior de inestabilidad de los asfaltenos. Al seguir disminuyendo la presión, estos siguen precipitando, y al alcanzar el valor de punto de burbuja (*equilibrio líquido - vapor*), se liberan gases desde la solución. Esta liberación de gases, continúa hasta alcanzar el valor de la curva inferior de inestabilidad (--), en donde la solución, habiendo liberado suficiente cantidad de gases, permite que los asfaltenos vuelvan a dispersarse y estabilizarse.

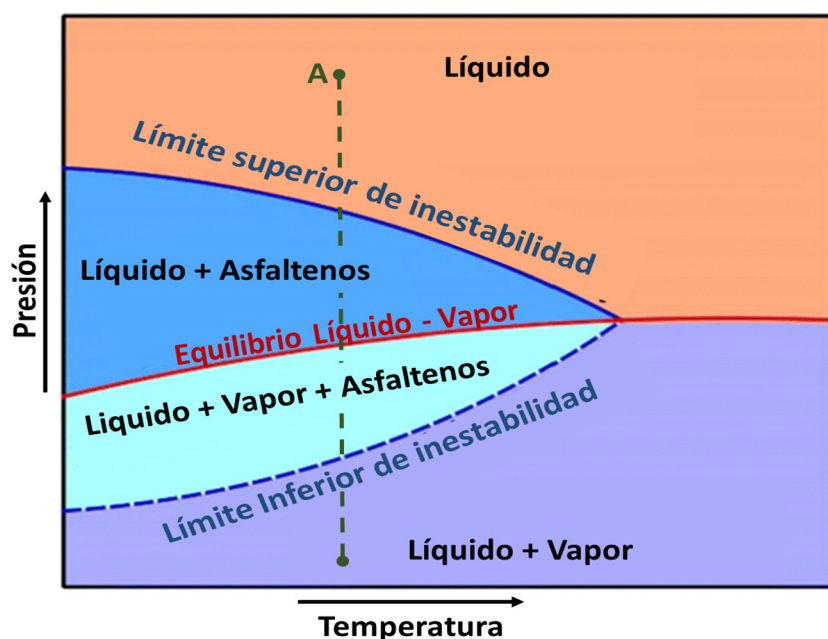


Figura I.14– Ejemplo de una curva de desestabilización de asfaltenos (P vs T). Tomado y adaptado de Fakher et al. 2020.

La descripción del proceso de desestabilización de los asfaltenos es también objeto de debate entre los distintos investigadores, y es que, la complejidad de la mezcla es tal, que las interpretaciones de sus características pocas veces encuentran un consenso (como ya se describió para su peso molecular, su estructura y los modelos de agregación y las fuerzas que los gobiernan), por ello existe también una gran cantidad de modelos para predecir el proceso de desestabilización de los mismos (Subramanian et al., 2015).

Existen dos enfoques principales, mostrados en la Figura I.15, que se diferencian en su visión inicial del estado de los asfaltenos (Alimohammadi et al., 2019). En el primero de ellos, los asfaltenos se encuentran formando parte de una solución (visión molecular) y por lo tanto el primer paso de la desestabilización es la precipitación y formación de sólidos, que luego comienzan a flocular y agregarse hasta finalmente formar depósitos sobre superficies (Fakher et al., 2020; Shadman et al., 2016; F. M. Vargas et al., 2014).

En el segundo enfoque, los asfaltenos se encuentran formando parte de una dispersión (visión coloidal), por lo tanto, el primer paso de la desestabilización es la floculación de nanoagregados, seguido de la agregación de estos flóculos hasta que estos alcanzan un tamaño en donde ya no permanecen dispersos y ocurre la precipitación y posterior formación de depósitos (Balestrin & Loh, 2020; Chaisoontornyotin et al., 2016; Hoepfner et al., 2013).

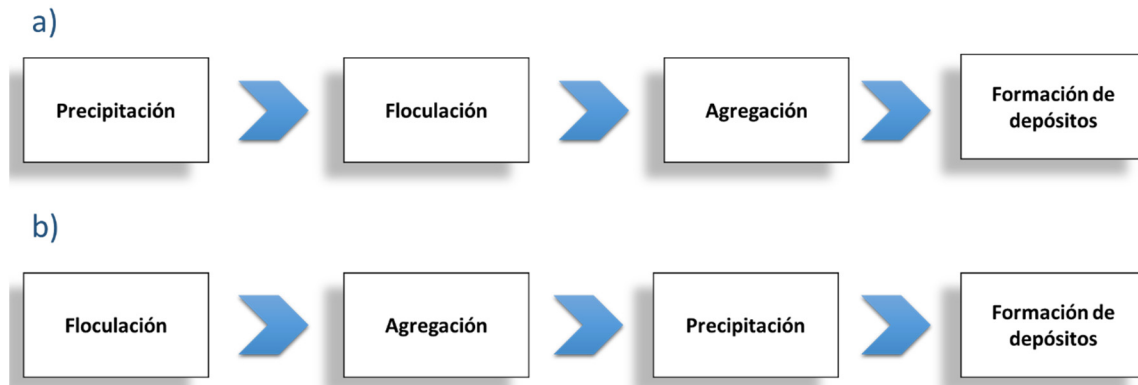


Figura I.15 – Descripción del proceso de desestabilización de los asfaltenos. a) Visión molecular. b) Visión Coloidal.

Debido a la tendencia de auto asociación de los asfaltenos aún a bajas concentraciones, previamente discutida en la sección 3, en este trabajo optaremos por una visión coloidal de los asfaltenos, en donde ellos existen como una dispersión. Por ende, la desestabilización comienza a partir de la floculación de nanoagregados, y la precipitación es la etapa previa a la formación de depósitos y no la etapa inicial. Este proceso se presenta en la Figura I.16, en donde, las transiciones de nanoagregados a floculos, y de clústeres a microagregados, no son inmediatas, a pesar de estar demarcadas por la línea discontinua.

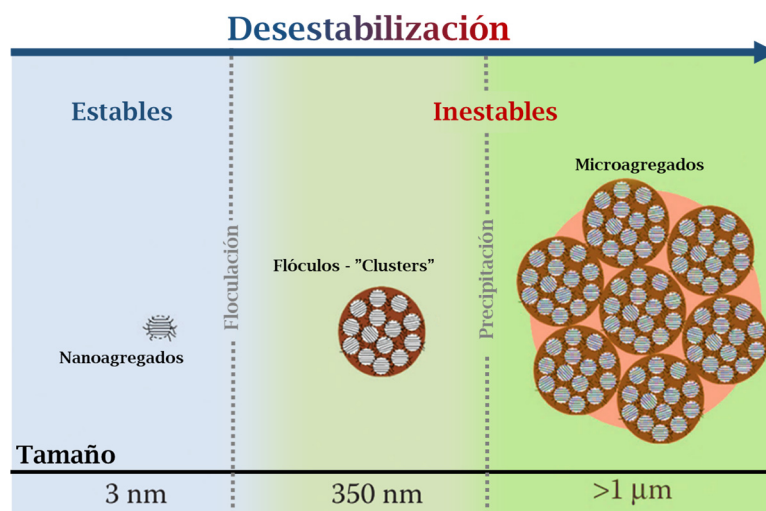


Figura I.16 - Proceso de desestabilización de asfaltenos. Tomado, modificado y adaptado de Vargas and Tavakkoli 2018.

La estimación de las condiciones en las que ocurre la floculación y posterior precipitación de los asfaltenos, es generalmente realizada a partir del análisis de mezclas entre crudo (puro o diluido) + agente desestabilizante (n-alcenos), con la intención de encontrar la concentración mínima de agente desestabilizante necesaria para lograr esta desestabilización, en otra palabras, determinar el punto o umbral de floculación o precipitación (Vilas Bôas Fávero et al., 2017).

La existencia o no de este punto de floculación, es tema de debate, ya que la determinación de este punto, está ligada a la capacidad de la técnica empleada para detectar la formación de los agregados producto de la floculación (cientos de nanómetros), así como también, de la cinética del proceso de agregación. Una vez ocurre la floculación, la agregación y posterior precipitación de los asfaltenos no ocurre de manera inmediata. Poder detectar la floculación de los nanoagregados, dependerá entonces de cuán rápido ocurra este proceso y se formen agregados suficientemente grandes para ser detectados por la técnica empleada.

Existe una gran cantidad de trabajos de investigación enfocados en la obtención de este punto de floculación, utilizando diferentes técnicas, como la espectroscopia de lente térmica (TLS) (Acevedo et al., 1999), espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS) (Joonaki et al., 2018; Oh et al., 2004), espectroscopía UV-Vis (Chandio et al., 2015; Kraiwattanawong et al., 2007), medida del índice de refracción (Igor N. Evdokimov & Fesan, 2016; Wattana et al., 2003), espectroscopía de resonancia de plasmón superficial (SPR) (Sieben et al., 2017), viscosimetría capilar (Broseta et al., 2000), microscopia óptica (Hoepfner et al., 2013), centrifugación (Romero Yanes et al., 2018), entre otras. Revisiones más detalladas de las diferentes técnicas y métodos puede ser consultada en las publicaciones (Shadman et al., 2016; Soleymanzadeh et al., 2019)

La mayoría de estas técnicas, basadas en métodos ópticos, requieren que la muestra tenga cierto grado de translucidez para lograr determinar el cambio de fase. Sin embargo, en sistemas opacos, como el crudo, esto no es posible y los cambios de fase deben ser determinados indirectamente mediante el cambio en otras propiedades como la viscosidad (Escobedo & Mansoori, 1997), gravimetría, conductividad, entre otras (Carrier et al., 2000). Una comparación de las ventajas y desventajas de las técnicas más comunes se presenta en la Tabla I.2. Revisiones más detalladas de las diferentes técnicas y métodos puede ser consultada en las publicaciones (Shadman et al., 2016; Soleymanzadeh et al., 2019).

Tabla I.2– Comparación entre diferentes técnicas para la determinación del punto de floculación de asfaltenos

Tecnica	Ventajas	Desventajas
Microscopia óptica	Medición directa. Se obtiene la morfología de los agregados.	La precisión depende de la opacidad de la muestra. Se requieren tamaños de partículas $>0,5\mu\text{m}$. Se requieren tiempos de medida largos. El análisis se realiza sobre una ventana pequeña de la muestra.
Medida del Índice de refracción	Tiempos de medida rápidos.	La medida de muestras opacas se obtiene por extrapolación.
Dispersión de Luz	Pueden utilizarse a bajas y altas presiones.	No puede ser utilizada para crudos con cantidades muy bajas de asfaltenos.
Gravimetría	Pueden utilizarse a bajas y altas presiones.	Toma de muestras durante cada paso de la despresurización hace que los tiempos de medida sean largos ($>24\text{h}$) y que se requieran grandes cantidades de muestra.
Viscosimetría	Pueden utilizarse a bajas y altas presiones.	Cuando se usan capilares para la medida de viscosidad, estos pueden obstruirse impidiendo la medida.
Resonador de cristal de cuarzo (QCR)	Pueden utilizarse a bajas y altas presiones Se requiere muy poca cantidad de muestra (pocos mL). La medida es instantánea. Alta Sensibilidad (ng). Se puede estimar la masa adsorbida sobre el sensor.	No da información de la morfología de los agregados. La masa estimada está limitada a capas rígidas (no viscoelásticas).

El uso de resonadores de cristal de cuarzo para el estudio de la agregación de asfaltenos lleva poco menos de 20 años, cuando en 2002 Ekholm *y col.* vieron el potencial que tenía el QCR para el estudio de crudo, asfaltenos y resinas (Ekholm et al., 2002). En 2013 Daridon *y col.*, luego de estudiar el comportamiento del sensor al estar completamente sumergido en un fluido newtoniano (Cassiède et al., 2011), presentaron una propuesta para medir el punto de floculación de asfaltenos en crudo haciendo uso de un resonador de cristal de cuarzo (Daridon et al., 2013).

El empleo de QCR para el estudio de asfaltenos, se presenta como una técnica interesante debido a que la detección del punto de floculación se puede hacer en soluciones opacas, ya que, la detección se basa en cambios en las propiedades de oscilación del cristal (cambios de frecuencia, cambios en la disipación). Además, su alta sensibilidad permite detectar masas del orden de los nanogramos, y la obtención de la medida es inmediata. Además, estos sensores pueden ser empleados en distintas condiciones de presión y temperatura (Johannsmann, 2015).

La versatilidad de la técnica permite diferentes configuraciones, y es por esto que Tavakkoli *y col.*, utilizaron un QCR en condiciones de flujo para hacer estudios de agregación de asfaltenos tanto en soluciones diluidas de asfaltenos en tolueno (Tavakkoli, Panuganti, Vargas, et al., 2014) como en muestras de crudo (Tavakkoli, Panuganti, Taghikhani, et al., 2014). De igual manera Campen *y col.*, han realizado experimentos en celdas de flujo con sensor de QCR, y han reportado que la adsorción de los asfaltenos sobre la superficie del sensor no solo depende de la cantidad de desestabilizante utilizada sino también del tiempo de desestabilización antes de ser introducido a la celda (Campen et al., 2018).

Ya en 2010, Daridon *y col.* (Cassiède et al., 2010) visualizaban la potencialidad de la técnica para ser usada a altas presiones y determinar el punto de floculación de asfaltenos durante la descompresión del crudo “vivo” (con gases disueltos), ya que otras técnicas de medición directa, como la microscopía de alta presión (Mohammadi et al., 2016), requieren tamaños de partícula 10 veces mayores a los de los flóculos.

Estos estudios permiten considerar a los resonadores de cristal de cuarzo (QCR) como una técnica de gran alcance para el estudio de cambios en las propiedades del crudo, evidenciando que es posible realizarlos bajo condiciones que otras técnicas no permitirían, y de esta manera poder medir los cambios de fase producto de la agregación de asfaltenos.

6. Objetivo

Los asfaltenos son una mezcla compleja perteneciente al continuo de moléculas del crudo, que están definidas como una clase de solubilidad. Su tendencia a auto asociarse y formar agregados, que conllevan a la formación de depósitos, hace que la comprensión del proceso de desestabilización sea objeto de mucho interés, ya que podría llevar a idear métodos para la mitigación y prevención, de la precipitación y formación de depósitos durante los procesos de extracción, transporte y refinación del petróleo.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la floculación, agregación, precipitación y adsorción de asfaltenos y sus subfracciones mediante una titulación con heptano, haciendo uso de un resonador de cristal de cuarzo como sensor, con el fin de comprender de mejor manera el rol que tienen las distintas subfracciones en la estabilidad y la tendencia a formar depósitos de los asfaltenos de partida.

7. Referencias

Acevedo, S. (2017). Phase Separation of Asphaltene Dissolved in Toluene Leads to Nuclei Formation Promoted by the Very Low Solubility of Fraction A1 . Soluble Fraction A2 Hinders Nuclei Flocculation. *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal*, 1(3), 1–5.

Acevedo, S., Castillo, J., Vargas, V., Castro, A., Delgado, O., Cortés, F. B., Franco, C. A., & Bouyssiere, B. (2018). Suppression of Phase Separation as a Hypothesis to Account for Nuclei or Nanoaggregate Formation by Asphaltenes in Toluene. *Energy and Fuels*, 32(6), 6669–6677. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00949>

Acevedo, S., Castro, A., Vásquez, E., Marcano, F., & Ranaudo, M. A. (2010). Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2. *Energy and Fuels*, 24(11), 5921–5933. <https://doi.org/10.1021/ef1005786>

Acevedo, S., Guzmán, K., Labrador, H., Carrier, H., Bouyssiere, B., & Lobinski, R. (2012). Trapping of metallic porphyrins by asphaltene aggregates: A size exclusion microchromatography with high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection study. *Energy and Fuels*, 26(8), 4968–4977. <https://doi.org/10.1021/ef3002857>

Acevedo, S., Ranaudo, M. A., Pereira, Castillo, J., Fernández, A., Pérez, P., & Caetano, M. (1999). Thermo-optical studies of asphaltene solutions: Evidence for solvent-solute aggregate formation. *Fuel*, 78(9), 997–1003. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00027-7)

Acevedo, S., T, J. M. C., Carrier, H., & Bouyssiere, B. (2009). *Trapping of Paraffin and*

Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionization - Time of Flight Mass Spectrometry (LDI - TOF MS): Role of A1 and A2 Asphaltene So. 842–848.

Alimohammadi, S., Zendejboudi, S., & James, L. (2019). A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. *Fuel*, 252(May), 753–791. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>

Alshareef, A. H. (2020). Asphaltenes : Definition , Properties , and Reactions of Model Compounds. *Energy & Fuels*, 34, 16–30. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03291>

Alshareef, A. H., Scherer, A., Tan, X., Azyat, K., Stryker, J. M., Tykwinski, R. R., & Gray, M. R. (2011). Formation of archipelago structures during thermal cracking implicates a chemical mechanism for the formation of petroleum asphaltenes. *Energy and Fuels*, 25(5), 2130–2136. <https://doi.org/10.1021/ef200170a>

Balestrin, L. B. S., & Loh, W. (2020). Recent developments on the elucidation of colloidal aspects of asphaltenes and their relevance to oilfield problems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31(2), 230–243. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190257>

Betancur, S. (2015). *Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos*. Universidad nacional de Colombia.

British Petroleum, C. (2020). *Statistical Review of World Energy 2020*.

Broseta, D., Robin, M., Savvidis, T., Fejean, C., Durandea, M., & Zhou, H. (2000). Detection of Asphaltene Deposition by Capillary Flow Measurements. *Society of Petroleum Engineers*, 59294. <https://doi.org/10.2523/59294-ms>

- Campen, S., Smith, B., & Wong, J. (2018). Deposition of Asphaltene from Destabilized Dispersions in Heptane-Toluene [Research-article]. *Energy and Fuels*, 32(9), 9159–9171. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01887>
- Carrier, H., Plantier, F., Daridon, J.-L., Lagourette, B., & Lu, Z. (2000). Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 27(3–4), 111–117. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00052-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00052-8)
- Cassiède, M., Daridon, J.-L., Paillol, J. H., & Pauly, J. (2010). Impedance analysis for characterizing the influence of hydrostatic pressure on piezoelectric quartz crystal sensors. *Journal of Applied Physics*, 108(3), 1–8. <https://doi.org/10.1063/1.3460805>
- Cassiède, M., Daridon, J.-L., Paillol, J. H., & Pauly, J. (2011). Characterization of the behaviour of a quartz crystal resonator fully immersed in a Newtonian liquid by impedance analysis. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 167(2), 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.03.002>
- Castillo, J., Fernández, A., Ranaudo, M. A., & Acevedo, S. (2001). New techniques and methods for the study of aggregation, adsorption, and solubility of asphaltenes. Impact of these properties on colloidal structure and flocculation. *Petroleum Science and Technology*, 19(1–2), 75–106. <https://doi.org/10.1081/LFT-100001227>
- Chacón-Patiño, M. L., Niles, S. F., Marshall, A. G., Hendrickson, C. L., & Rodgers, R. P. (2020). Role of molecular structure in the production of water-soluble species by photo-oxidation of petroleum. *Environmental Science and Technology*, 54(16), 9968–9979. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01158>
- Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2017a). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island

- and Archipelago Structural Motifs. *Energy and Fuels*, 31(12), 13509–13518.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
- Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2017b). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. *Energy and Fuels*, 31(12), 13509–13518.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
- Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2018a). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 32(1), 314–328.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03281>
- Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2018b). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. *Energy and Fuels*, 32(9), 9106–9120.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01765>
- Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2018c). The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory As Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. *ACS Symposium Series*, 1282, 113–171. <https://doi.org/10.1021/bk-2018-1282.ch006>
- Chaisontornyotin, W., Haji-Akbari, N., Fogler, H. S., & Hoepfner, M. P. (2016). Combined Asphaltene Aggregation and Deposition Investigation. *Energy and Fuels*, 30(3), 1979–1986. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02427>
- Chandio, Z. A., Ramasamy, M., & Mukhtar, H. B. (2015). Temperature effects on solubility of asphaltenes in crude oils. *Chemical Engineering Research and Design*,

94, 573–583. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.09.018>

Cimino, R., Corraera, S., Bianco, A. D., & Lockhart, T. P. (1995). Solubility and phase behavior of asphaltene in hydrocarbon media. *Asphaltene: Fundamentals And Applications*, 97–130. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9293-5>

Cortés, F. B., Mejía, J. M., Ruiz, M. A., Benjumea, P., & Riffel, D. B. (2012). Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel. *Energy and Fuels*, 26(3), 1725–1730. <https://doi.org/10.1021/ef201658c>

Cortés, F. B., Montoya, T., Acevedo, S., Nassar, N., & Franco, C. A. (2016). Adsorption-desorption of n-C7 asphaltenes over micro- and nanoparticles of silica and its impact on wettability alteration. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 6(4), 89–106. <https://doi.org/10.1080/00927872.2017.1411490>

Daridon, J.-L., Cassiède, M., Nasri, D., Pauly, J., & Carrier, H. (2013). Probing asphaltene flocculation by a quartz crystal resonator. *Energy and Fuels*, 27(8), 4639–4647. <https://doi.org/10.1021/ef400910v>

Derakhshesh, M., Bergmann, A., & Gray, M. R. (2013). Occlusion of polyaromatic compounds in asphaltene precipitates suggests porous nanoaggregates. *Energy and Fuels*, 27(4), 1748–1751. <https://doi.org/10.1021/ef3012189>

Dickie, J. P., & Yen, T. F. (1967). Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Analytical Chemistry*, 39(14), 1847–1852. <https://doi.org/10.1021/ac50157a057>

Ekholm, P., Blomberg, E., Claesson, P., Auflem, I. H., Sjöblom, J., & Kornfeldt, A. (2002). A quartz crystal microbalance study of the adsorption of asphaltenes and resins onto a hydrophilic surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 247(2),

342–350. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8122>

Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1997). Viscometric principles of onsets of colloidal asphaltene flocculation in paraffinic oils and asphaltene micellization in aromatics. *SPE Production and Facilities*, 12(2), 116–122. <https://doi.org/10.2118/28729-PA>

Evdokimov, I. N., Fesan, A. A., & Losev, A. P. (2016). New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes. I. Monomers and Primary Aggregates from Steady State Fluorescence Studies. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00027>

Evdokimov, Igor N. (2019). Colloidal asphaltenes - non-extinct “dinosaurs” in native petroleum [Research-article]. *Energy and Fuels*, 33(9), 8440–8447. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01993>

Evdokimov, Igor N., & Fesan, A. A. (2016). Multi-step formation of asphaltene colloids in dilute solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 492, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.072>

Fakher, S., Ahdaya, M., Elturki, M., & Imqam, A. (2020). Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(3), 1183–1200. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5>

Gray, M. R., Tykwinski, R. R., Stryker, J. M., & Tan, X. (2011). Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy and Fuels*, 25(7), 3125–3134. <https://doi.org/10.1021/ef200654p>

Gutiérrez Sama, S., Farenc, M., Barrère-Mangote, C., Lobinski, R., Afonso, C., Bouyssiere, B., & Giusti, P. (2018). Molecular Fingerprints and Speciation of Crude

Oils and Heavy Fractions Revealed by Molecular and Elemental Mass Spectrometry: Keystone between Petroleomics, Metallopetroleomics, and Petrointeractomics. *Energy and Fuels*, 32(4), 4593–4605. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03218>

Hassanpour, S., Malayeri, M. R., & Riazi, M. (2018). Asphaltene Precipitation during Injection of CO₂ Gas into a Synthetic Oil in the Presence of Fe₃O₄ and TiO₂ Nanoparticles [Research-article]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(5), 1266–1274. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00903>

Hoepfner, M. P., & Fogler, H. S. (2013). Multiscale scattering investigations of asphaltene cluster breakup, nanoaggregate dissociation, and molecular ordering. *Langmuir*, 29(49), 15423–15432. <https://doi.org/10.1021/la403531w>

Hoepfner, M. P., Limsakoune, V., Chuenmeechao, V., Maqbool, T., & Scott Fogler, H. (2013). A fundamental study of asphaltene deposition. *Energy and Fuels*, 27(2), 725–735. <https://doi.org/10.1021/ef3017392>

Hosseinpour, N., Khodadadi, A. A., Bahramian, A., & Mortazavi, Y. (2013). Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology. *Langmuir*, 29(46), 14135–14146. <https://doi.org/10.1021/la402979h>

Johannsmann, D. (2015). The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research. In *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-07836-6>

Joonaki, E., Burgass, R., Hassanpouryouzband, A., & Tohidi, B. (2018). *Comparison of Experimental Techniques for Evaluation of Chemistries against Asphaltene Aggregation and Deposition: New Application of High-Pressure and High-*

Temperature *Quartz* *Crystal* *Microbalance.*

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02773>

Joshi, N. B., Mullins, O. C., Jamaluddin, A., Creek, J., & McFadden, J. (2001). Asphaltene precipitation from live crude oil. *Energy and Fuels*, 15(4), 979–986. <https://doi.org/10.1021/ef0100471>

Kashefi, S., Lotfollahi, M. N., & Shahrabadi, A. (2018). Investigation of Asphaltene Adsorption onto Zeolite Beta Nanoparticles to Reduce Asphaltene Deposition in a Silica Sand Pack. *Oil & Gas Sciences and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 73, 2. <https://doi.org/10.2516/ogst/2017038>

Klein, D. (2017). *Organic Chemistry* (3rd ed.). Wiley.

Kraiwattanawong, K., Fogler, H. S., Gharfeh, S. G., Singh, P., Thomason, W. H., & Chavadej, S. (2007). Thermodynamic solubility models to predict asphaltene instability in live crude oils. *Energy and Fuels*, 21(3), 1248–1255. <https://doi.org/10.1021/ef060386k>

Langevin, D., & Argillier, J. J.-F. F. (2016). Interfacial behavior of asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 233, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005>

Leontaritis, K. J. (1996). The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes. *Fuel Science and Technology International*, November 2014, 37–41. <https://doi.org/10.1080/08843758908962246>

Li, X., Guo, Y., Sun, Q., Lan, W., & Guo, X. (2018). Effect of Nanoparticles on Asphaltene Aggregation in a Microsized Pore [Research-article]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(27), 9009–9017.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00729>

Lin, Y. J., Cao, T., Chacón-Patino, M. L., Rowland, S. M., Rodgers, R. P., Yen, A., & Biswal, S. L. (2019). Microfluidic Study of the Deposition Dynamics of Asphaltene Subfractions Enriched with Island and Archipelago Motifs. *Energy and Fuels*, 33(3), 1882–1891. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03835>

Mohammadi, S., Rashidi, F., Ghazanfari, M. H., & Mousavi-Dehghani, S. A. (2016). Kinetics of asphaltene aggregation phenomena in live oils. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.062>

Mullins, O. C. (2010). The modified yen model. *Energy and Fuels*, 24(4), 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>

Mullins, O. C. (2011). The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4(1), 393–418. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849>

Mullins, O. C., Sabbah, H., Pomerantz, A. E., Barre, L., Andrews, a. B., Ruiz-Morales, Y., Mostowfi, F., McFarlane, R., Goual, L., Lepkowicz, R., Cooper, T., Orbulescu, J., Leblanc, R. M., Edwards, J., Zare, R. N., Eyssautier, J., & Barré, L. (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model. *Energy & Fuels*, 26, 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>

Mullins, O. C., Sheu, E., Hammani, A., & Marshall, A. G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer.

Musin, L. I., Foss, L. E., Shabalin, K. V., Nagornova, O. A., Borisova, Y. Y., Borisov, D. N., & Yakubov, M. R. (2020). Simple Methods for the Separation of Various Subfractions from Coal and Petroleum Asphaltenes. *Energy and Fuels*, 34(6), 6523–6543. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03283>

- Nassar, N. N. (2010). Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies. *Energy and Fuels*, 24(8), 4116–4122. <https://doi.org/10.1021/ef100458g>
- Nassar, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2011). Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles. *Energy and Fuels*, 25(9), 3961–3965. <https://doi.org/10.1021/ef2008387>
- Oh, K., Ring, T. A., & Deo, M. D. (2004). Asphaltene aggregation in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(1), 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.054>
- Ovalles, C., & Moir, M. (2018). *The Boduszynski Continuum: Contributions to the Understanding of the Molecular Composition of Petroleum* (César Ovalles & M. E. Moir (eds.)). American Chemical Society.
- Panahi, S., Sardarian, A. R., Esmailzadeh, F., & Mowla, D. (2018). Synthesize and characterization of chitosan and silica supported on Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption and removal of asphaltene molecules from crude oil. *Materials Research Express*.
- Riazi, M. (2005). *Characterization and properties of petroleum fractions* (First edit). American Society for Testing and Materials.
- Rodgers, R. P., Mapolelo, M. M., Robbins, W. K., Chacón-Patiño, M. L., Putman, J. C., Niles, S. F., Rowland, S. M., & Marshall, A. G. (2019). Combating selective ionization in the high resolution mass spectral characterization of complex mixtures. *Faraday Discussions*, 218, 29–51. <https://doi.org/10.1039/c9fd00005d>
- Rodgers, R. P., Marshall, A. G., Niles, S. F., Chacón-Patiño, M. L., & Smith, D. F. (2020).

Comprehensive Compositional and Structural Comparison of Coal and Petroleum Asphaltenes Based on Extrography Fractionation Coupled with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance MS and MS/MS Analysis. *Energy and Fuels*, 34(2), 1492–1505. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03527>

Romero Yanes, J. F., Feitosa, F. X., do Carmo, F. R., & de Sant'Ana, H. B. (2018). Paraffin effects on the stability and precipitation of crude oil asphaltenes: Experimental onset determination and phase behavior approach. *Fluid Phase Equilibria*, 474, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.07.017>

Santos, D., Amaral, M., Filho, E. B. M., Dourado, R. S., Coutinho, J. A. P., Borges, G. R., Franceschi, E., & Dariva, C. (2019). Revisiting the methodology for asphaltenes precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 178(April), 778–786. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.074>

Schuler, B., Fatayer, S., Meyer, G., Rogel, E., Moir, M., Zhang, Y., Harper, M. R., Pomerantz, A. E., Bake, K. D., Witt, M., Peña, D., Kushnerick, J. D., Mullins, O. C., Ovalles, C., Van Den Berg, F. G. A., & Gross, L. (2017). Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy. *Energy and Fuels*, 31(7), 6856–6861. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00805>

Schuler, B., Meyer, G., Peña, D., Mullins, O. C., & Gross, L. (2015a). Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31), 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>

Schuler, B., Meyer, G., Peña, D., Mullins, O. C., & Gross, L. (2015b). Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31), 9870–9876.

<https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>

Schuler, B., Zhang, Y., Liu, F., Pomerantz, A. E., Andrews, A. B., Gross, L., Pauchard, V., Banerjee, S., & Mullins, O. C. (2020). Overview of Asphaltene Nanostructures and Thermodynamic Applications. *Energy & Fuels*.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00874>

Shadman, M. M., Saeedi Dehaghani, A. H., & Badizad, M. H. (2016). How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation? *Petroleum*, 3(3), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.011>

Shayan, N. N., & Mirzayi, B. (2015). Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles. *Energy and Fuels*, 29(3), 1397–1406. <https://doi.org/10.1021/ef502494d>

Shell, C. (1983). The Petroleum Handbook. In *Igarss 2014* (Sixth Edit, Issue 1). Elsevier B.V. and Science Press. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>

Shojaati, F., Riazi, M., Mousavi, S. H., & Derikvand, Z. (2017). Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 531(June), 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.087>

Sieben, V. J., Molla, S., Mostowfi, F., Floquet, C. F. A. A., Speck, A., & Chau, K. (2017). Measuring Asphaltene Deposition Onset from Crude Oils Using Surface Plasmon Resonance. *Energy & Fuels*, 31(6), 5891–5901.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00363>

Soleymanzadeh, A., Yousefi, M., Kord, S., & Mohammadzadeh, O. (2019). A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum*

Exploration and Production Technology, 9(2), 1375–1396.

<https://doi.org/10.1007/s13202-018-0533-5>

Speight, J. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fourth Edition* (Vol. 20064186). <https://doi.org/10.1201/9781420008388>

Strausz, O. P., Mojelsky, T. W., & Lown, E. M. (1992). The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. *Fuel*, 71(12), 1355–1363. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90206-4)

Subramanian, S., Simon, S., & Sjöblom, J. (2015). Asphaltene Precipitation Models: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1065418>

Tavakkoli, M., Panuganti, S. R., Taghikhani, V., Pishvaie, M. R., & Chapman, W. G. (2014). Asphaltene deposition in different depositing environments: Part 2. Real oil. *Energy and Fuels*, 28(6), 3594–3603. <https://doi.org/10.1021/ef401868d>

Tavakkoli, M., Panuganti, S. R., Vargas, F. M., Taghikhani, V., Pishvaie, M. R., & Chapman, W. G. (2014). Asphaltene deposition in different depositing environments: Part 1. model oil. *Energy and Fuels*, 28(3), 1617–1628. <https://doi.org/10.1021/ef401857t>

Vargas, F. M., Garcia-Bermudes, M., Boggara, M., Punnapala, S., Abutaqiya, M., Mathew, N., Prasad, S., Khaleel, A., Al Rashed, M., & Al Asafen, H. (2014). On the development of an enhanced method to predict asphaltene precipitation. *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*, 3, 2301–2319. <https://doi.org/10.4043/25294-MS>

Vargas, F. M., & Tavakkoli, M. (2018). *Asphaltene Deposition - Fundamentals*,

Prediction, and Remediation. Taylor and Francis Group.

Vargas, V. (2016). *Contribución al estudio de la separación e identificación de compuestos de vanadio y níquel presentes en el crudo.* Universidad Central de Venezuela.

Vargas, V., Castillo, J., Torres, R. ., Lienemann, C.-P., & Bouyssiere, B. (2018). Surface modification of SiO₂ nanoparticles to increase asphaltene adsorption. *Petroleum Science and Technology*, 6466. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1440300>

Velásquez, A. M., de Leon, J., & Hoyos, B. A. (2017). Asphaltene molecular representation: Impact on aggregation evaluation. *Proceedings of the World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering*, 1–8. <https://doi.org/10.11159/iccpe17.114>

Vilas Bôas Fávero, C., Maqbool, T., Hoepfner, M., Haji-Akbari, N., & Fogler, H. S. (2017). Revisiting the flocculation kinetics of destabilized asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 244, 267–280. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.013>

Wattana, P., Wojciechowski, D. J., Bolaños, G., & Fogler, H. S. (2003). Study of Asphaltene Precipitation Using Refractive Index Measurement. *Petroleum Science and Technology*, 21(3–4), 591–613. <https://doi.org/10.1081/LFT-120018541>

Zhang, D., Creek, J., Jamaluddin, A. J., Marshall, A. G., Rodgers, R. P., & Mullins, O. C. (2007). Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oilfield Review*, 22–43.

CAPÍTULO II

Uso de un sensor de cristal de cuarzo para el estudio de la desestabilización de asfaltenos

CHAPITRE II

Utilisation d'un capteur à cristal de quartz pour l'étude de la déstabilisation des asphaltènes



CAPITULO II - Uso de un sensor de cristal de cuarzo para el estudio de la desestabilización de asfaltenos

En este segundo capítulo se presentarán inicialmente y de manera breve, las características principales de los sensores de cristal de cuarzo (QCR) y el modelo teórico a utilizar. Luego se presentará de manera detallada la metodología experimental utilizada para la titulación de las soluciones de asfaltenos con n-heptano y se abordará en profundidad el análisis y la interpretación de datos para la determinación del punto de floculación, el punto de precipitación y la estimación masa teórica adsorbida sobre la superficie del sensor.

CHAPITRE II - Utilisation d'un capteur à cristal de quartz pour l'étude de la déstabilisation des asphaltènes

Dans ce deuxième chapitre, les principales caractéristiques des capteurs à cristal de quartz (QCR) et le modèle théorique à utiliser seront présentés brièvement. Ensuite, la méthodologie expérimentale utilisée pour la titration à l'heptane des solutions d'asphaltènes sera présentée en détail et l'analyse des données pour la détermination du seuil de floculation, du seuil de précipitation et l'estimation de la masse théorique adsorbée sur la surface du capteur seront analysés et interprétés en détail.

Contenido

1. Introducción.....	56
2. Metodología experimental – Titulación con n-heptano.....	67
3. Determinación del punto de floculación.....	69
4. Estimación de la masa adsorbida (Δm) y del producto densidad-viscosidad del fluido ($\rho\eta$).....	78
5. Conclusión.....	84
6. Referencias	85

1. Introducción

El resonador de cristal de cuarzo (QCR) por sus siglas en inglés “*Quartz Crystal Resonator*” es un dispositivo bastante simple (Figura II.1) el cual consiste en un disco de cuarzo natural o sintético, el cual es excitado eléctricamente a través de electrodos metálicos para provocar una oscilación resonante, generando así ondas acústicas. La frecuencia resonante y el ancho de banda de estas ondas dependen del medio en que se encuentre el resonador y es por esto que se utiliza ampliamente como un sensor (Johannsmann, 2015).

Históricamente se ha denominado a este dispositivo como una microbalanza de cristal de cuarzo o QCM (*Quartz Crystal Microbalance*) por su utilización en la determinación de pequeñas cantidades de masa (decenas de nanogramos); sin embargo, su aplicación actual va más allá de ello, y es por eso que en este escrito se ha decidido utilizar la denominación QCR en lugar de QCM. No obstante, el termino QCM sigue siendo utilizado ampliamente para referirse a este dispositivo independientemente de su aplicación.

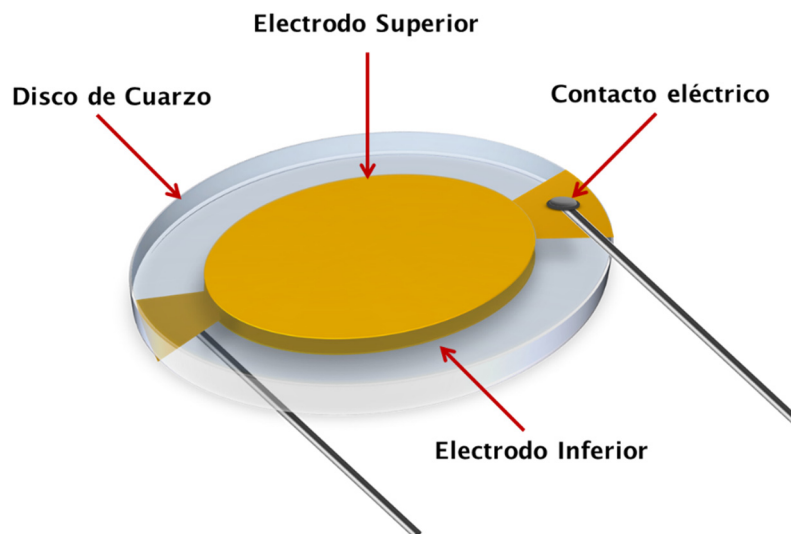


Figura II.1 – Sensor de Cristal de Cuarzo (QCR)

La oscilación del sensor de cristal de cuarzo se logra debido a que este es un material piezoeléctrico. Esta propiedad está asociada con la polarización reversible de ciertos materiales cuando son sometidos a estrés mecánico. La piezoelectricidad fue inicialmente investigada por los hermanos Pierre y Jaques Curie en 1880 y desde entonces ha sido ampliamente utilizada para promover ondas acústicas transversales a través de materiales cristalinos que presentan esta característica (Ferreira et al., 2009; Janshoff et al., 2000).

Cuando se ejerce presión sobre un cristal piezoeléctrico en alguna dirección particular, las cargas (que en un principio se encontraban distribuidas de manera homogénea por la red cristalina) se redistribuyen en una dirección preferencial generando un momento dipolar y esta separación de cargas refleja la cantidad de presión a la cual se somete el material (Bard et al., 2008).

En el caso de los resonadores de cristal de cuarzo, el fenómeno que se aprovecha es el efecto piezoeléctrico inverso, en el cual ocurre una deformación del material causada por la aplicación de un voltaje AC, de esta manera se generan oscilaciones mecánicas periódicas en el cristal. En la Figura II.2 se muestra un esquema de ambos efectos.

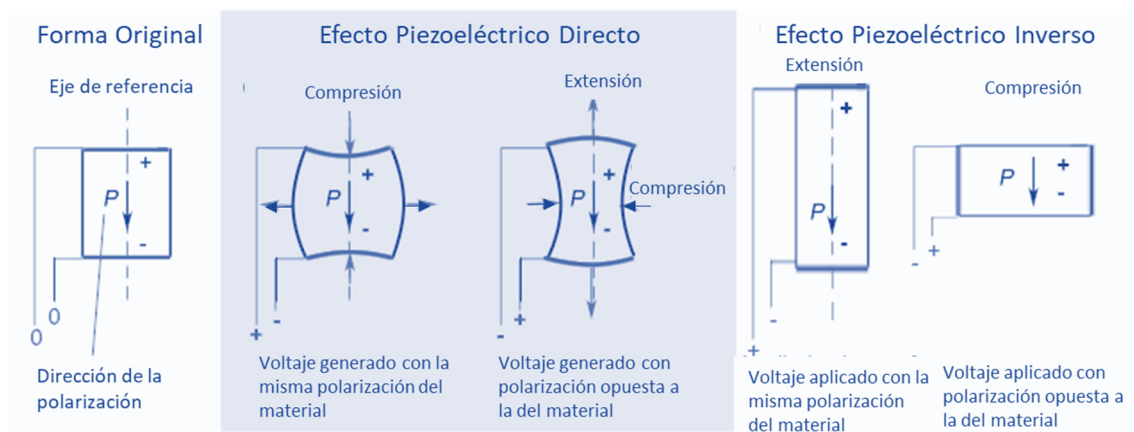


Figura II.2 – Efectos piezoeléctricos directo e inverso. Tomada y adaptada de Fleming & Moheimani, 2006.

Debido a las propiedades anisotrópicas del cuarzo, el ángulo del corte del cristal determina el modo de oscilación de las ondas acústicas que se generan al aplicarle un campo eléctrico externo. Una barra sólida, por ejemplo, puede exhibir tres tipos de vibraciones; longitudinal (extensional), lateral (flexural y de corte) y torsional, en cada uno de los ejes mostrados en la Figura II.3 (Cerda, 2014).

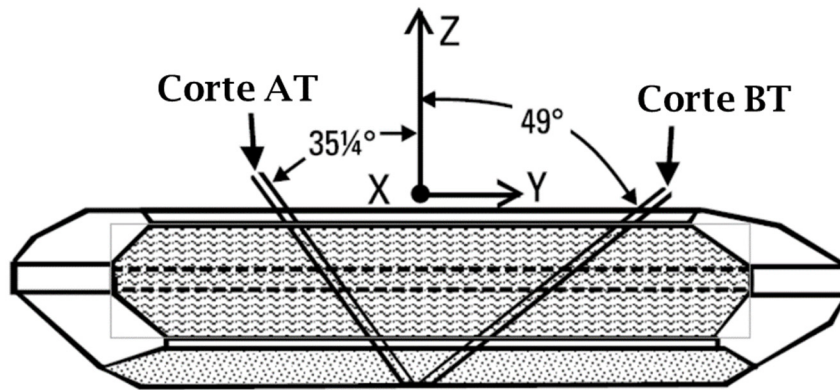


Figura II.3 – Diferentes cortes en un cristal de cuarzo. Tomada de Cerda, 2014

Las ondas de corte (ondas transversales) se generan mediante un corte AT, en el cual se corta el cristal a $35^{\circ}15'$ aproximadamente respecto a su eje óptico Z, como se muestra en la Figura II.3. Los resonadores generados mediante este corte AT, se denominan resonadores TSM o “*Thickness-Shear Mode*” (Janshoff et al., 2000). Una de las características más importante del corte AT, es que los cambios de frecuencia presentan una débil dependencia con la temperatura en el intervalo de 0-50°C (Lu & Czanderna, 1984).

En un resonador de modo TSM, la aplicación de un campo eléctrico alternante produce una deformación tangencial (*Shear*). Esta deformación causa un movimiento de las paredes en paralelo, pero en direcciones opuestas, como se muestra en la Figura II.4.a. Siendo así un movimiento antinodal, que genera ondas acústicas que se propagan a través del cristal en dirección perpendicular a la superficie del mismo (dirección del eje Y,

Figura II.4.b) y con longitudes de onda que son múltiplos del doble del espesor del cristal (h_q).

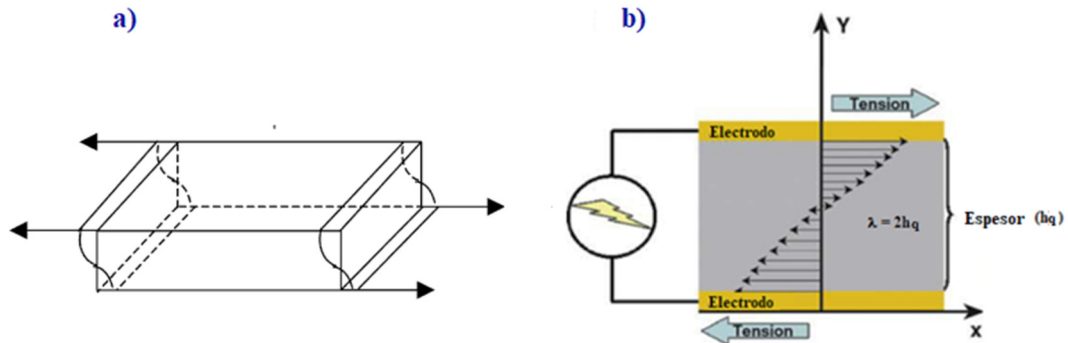


Figura II.4 - Vista transversal de un resonador TSM. a) Deformación mecánica de corte. b) Propagación de la onda acústica de corte a través del cristal

De hecho, luego de la reflexión en ambas caras del cristal, una interferencia constructiva de la onda incidente y la de retorno ocurre cuando la longitud de onda es un múltiplo impar del espesor del sustrato, y así, se establece una condición de onda estacionaria (Ferreira et al., 2009; Janshoff et al., 2000). La menor frecuencia a la que esto ocurre se conoce como el armónico (n) fundamental. Sin embargo, esta resonancia puede ser lograda a mayores frecuencias, y esto se corresponde a armónicos impares del cristal ($n = 3, 5, 7 \dots$) los cuales se denominan *Sobretonos*. Estas frecuencias se encuentran a “n” veces el armónico fundamental, es decir, para un cristal cuyo armónico fundamental sea 3 MHz, el 3er sobretono se encuentra a 9 MHz, el 5to a 15 MHz, y así sucesivamente.

La frecuencia de resonancia f_n del enésimo armónico está relacionada con el espesor y las propiedades físicas del cristal mediante la relación:

$$f_n = n f_0 = \frac{n}{2h_q} \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \quad \text{Ec.1}$$

En donde f_0 es la frecuencia fundamental del resonador, μ_q es el módulo de corte del cristal, ρ_q la densidad del cuarzo. Esta frecuencia fundamental puede ser encontrada midiendo la conductancia (G) del cristal sobre un rango amplio de frecuencias y ubicando el máximo en la conductancia.

La frecuencia de resonancia del cristal depende no solo de las características propias del mismo, sino también, de las propiedades del entorno en donde se encuentra el cristal, como presión, temperatura y demás propiedades del medio, como densidad, viscosidad. Así mismo, se ve afectada si sobre la superficie del cristal se deposita materia, lo que permite su utilización como micro balanza o sensor.

Cuando sobre la superficie del cristal se deposita algún material, la onda se propaga hacia esta capa adicional y por ende la frecuencia resonante cambia proporcionalmente a la masa depositada. La variación ($\Delta f_{n,m}$), entre la frecuencia del cristal cargado (f_c) respecto a la frecuencia del cristal en el vacío (f_0), es lo que permite determinar la cantidad de materia depositada sobre el mismo. En 1959, Sauerbrey (Sauerbrey, 1959), describe esta relación mediante la ecuación que lleva su nombre:

$$\Delta f_{n,m} = - n^2 C_m \Delta m \quad \text{Ec.2}$$

En donde, Δm es la masa del material depositado sobre la superficie del cristal y C_m es la constante de Sauerbrey definida como:

$$C_m = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \quad \text{Ec.3}$$

La ecuación de Sauerbrey asume que esta masa depositada o la capa formada sobre la superficie del cristal, sigue la vibración de este y por lo tanto el cristal cargado se comporta como si simplemente este fuese más grueso. La longitud de onda efectiva del cristal se incrementa y por lo tanto la frecuencia resonante se reduce (Ferreira et al., 2009;

Sauerbrey, 1959), como se observa en la Figura II.5. La ecuación de Sauerbrey es válida para medidas en aire o en vacío, de capas elásticas o capas muy delgadas de masa no mayor al 2% respecto a la masa del cristal (Janshoff et al., 2000).

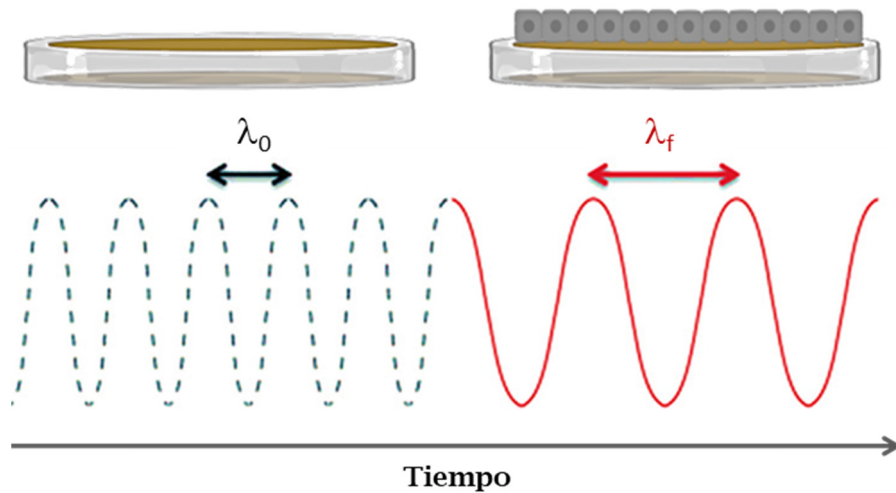


Figura II.5 - Cambio de la frecuencia resonante por efecto de masa depositada sobre el cristal

Cuando un resonador es sumergido en un fluido o cuando las propiedades acústicas de la capa adicional difieren notablemente de las del cristal, se pierde parte de la energía en lo que se llama acoplamiento viscoso, generando la amortiguación del resonador. El sólido en movimiento genera un desplazamiento de la capa de líquido adyacente a él, y esto genera una fricción en la interfase sólido/líquido, generando un perfil de velocidad en ella (Huang & Szlufarska, 2012).

Este efecto de acoplamiento viscoso fue estudiado por Kanazawa y Gordon (Keiji Kanazawa & Gordon, 1985), quienes describen este cambio de frecuencia como:

$$\Delta f_{n,\eta} = -\sqrt{n} \frac{c_m}{\sqrt{\pi f_0}} \sqrt{\rho \eta_l} \quad \text{Ec.4}$$

En donde ρ y η_l son la densidad y la viscosidad del líquido, respectivamente. De esta manera los cambios de frecuencia se deben principalmente a una combinación de los efectos máscicos y propiedades viscosas del líquido.

$$\Delta f \approx \Delta f_m + \Delta f_\eta \quad \text{Ec.5}$$

Sin embargo, existen más variables que afectan las características oscilantes del cristal, como la temperatura (T), la presión hidrostática (P), la rugosidad superficial (R) y el efecto de deslizamiento superficial (D). Estos dos últimos términos, estan asociados a imperfecciones del cristal, ya que su superficie no es perfectamente lisa. El cambio de frecuencia puede escribirse como (Urbakh & Gileadi, 2007):

$$\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_\eta + \Delta f_T + \Delta f_P + \Delta f_R + \Delta f_D \quad \text{Ec.6}$$

Si bien, los fenómenos físicos que afectan la oscilación del cristal son complejos y numerosos, los efectos de presión y temperatura pueden suprimirse, utilizando las mismas condiciones para la medida en vacío (o aire) y en el líquido. Por otra parte, el efecto de la rugosidad y el del deslizamiento, son más complicados de eliminar y por lo tanto tienden a estar incluidos en los términos Δf_η y $\Delta \Gamma_\eta$ para simplificar la expresión y reducir los cambios a dos contribuciones (Ecuación 5).

Combinando las ecuaciones 2 y 4, el cambio de frecuencia queda como:

$$\Delta f_{n,m} = -n 2 C_m \Delta m - \sqrt{n} \frac{C_m}{\sqrt{\pi f_0}} \sqrt{\rho \eta_l} \quad \text{Ec. 7}$$

De hecho, la interacción viscosa no solo afecta la frecuencia de resonancia, sino que ocurre una pérdida de energía que se conoce como disipación viscosa. Esta puede cuantificarse mediante el cambio en el “ancho de banda” (Γ), el cual se determina mediante el cambio en la señal de la mitad del ancho de banda a la mitad del máximo de la frecuencia resonante (*half-band-half-width*) en un diagrama de conductancia vs

frecuencia, como el mostrado en Figura II.6. Este factor solo se ve afectado por el efecto viscoso del medio y no por la masa depositada, siempre que esta se comporte como una masa rígida y no disipe energía.

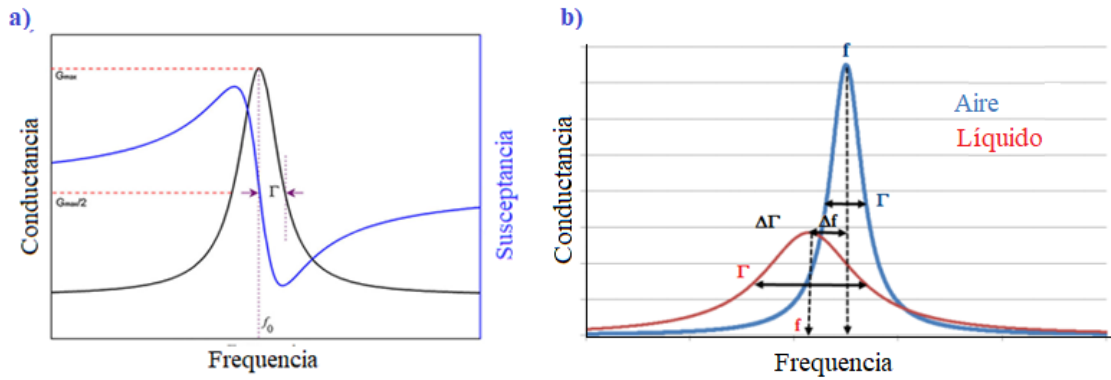


Figura II.6 - Ancho de Banda. a) Determinación del ancho de banda. b) Cambios en la señal debido a la inmersión del sensor en líquido.

El ancho de banda está definido por la ecuación de Kanazawa como:

$$\Delta\Gamma_{n,\eta} = \sqrt{n} \frac{c_m}{\sqrt{\pi}f_0} \sqrt{\rho\eta_l} \quad \text{Ec.8}$$

Lo que implica que, para un sensor ideal y en donde no haya adsorción de materia sobre su superficie, solo ocurren cambios en el producto densidad-viscosidad ($\rho\eta_l$), por lo que los cambios de frecuencia y del ancho de banda serán de igual magnitud, pero con signos contrarios. Este hecho simple, será de gran importancia para la determinación del punto de floculación de los asfaltenos que se presentará más adelante en este capítulo.

Tanto los cambios de frecuencia como los del ancho de banda son sensibles a los cambios en las propiedades del líquido. Sin embargo, estos se ven afectados solo por los cambios que ocurren cerca de la superficie del resonador, debido a que las ondas de corte no se propagan por todo el líquido, ya que se ven amortiguadas por este.

Para un fluido newtoniano, la amortiguación de la onda a través del líquido puede describirse utilizando un parámetro denominado la profundidad de penetración (δ), la cual es representada en la Figura II.7 y que se define como:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta_l}{\omega\rho_l}} \quad \text{Ec. 9}$$

En donde $\omega = 2\pi f$, es la frecuencia angular (Ferreira et al., 2009).

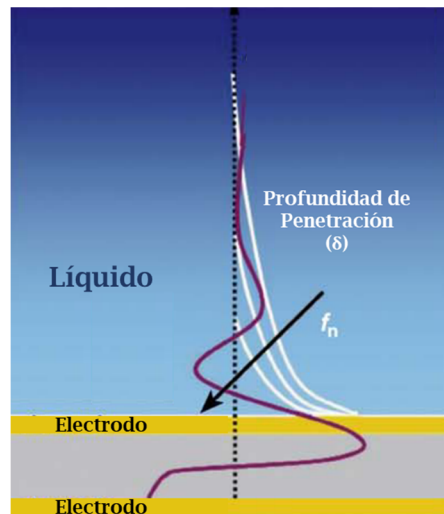


Figura II.7 - Representación de la profundidad de penetración de la onda. Tomado y adaptado de Ferreira et al. 2009.

El hecho de que las ondas de corte no se propagan mucho en el líquido, es de suma importancia, ya que de esta manera solo interactúan con sustancias que se encuentran muy próximas a la superficie. A diferencia de las ondas longitudinales (compresivas) que se propagan a través del líquido, interactuando con objetos que se encuentran en el seno del líquido (Figura II.8) (Song et al., 2016).

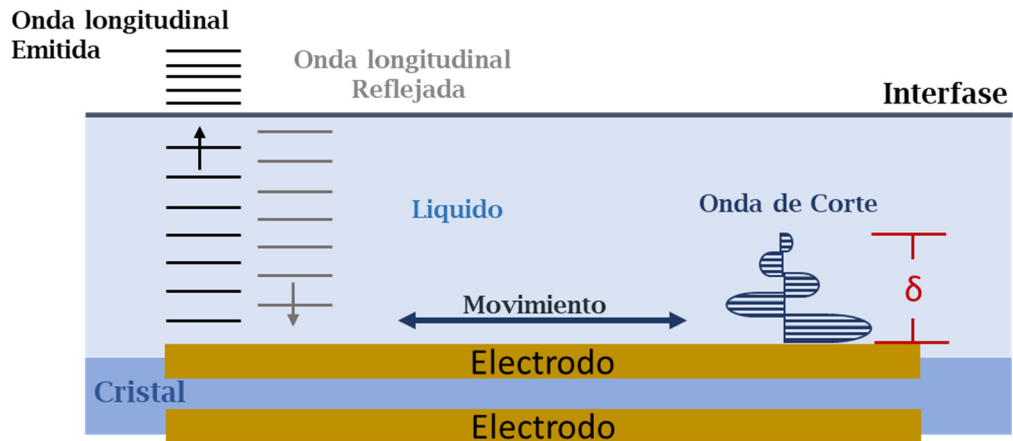


Figura II.8 - Diferencia entre la propagación de una onda de corte y una compresiva. Tomado y adaptado de Song et al. 2016.

Si bien es cierto, que los osciladores también emiten ondas longitudinales, producto de una deformación de flexión que sufre al doblarse, como se observa en la Figura II.9, se espera que el efecto de estas ondas longitudinales sea constante y entonces no tengan una influencia importante en el cambio de frecuencia para experimentos de adsorción de materia. Además, el líquido presenta una resistencia a la compresión casi tanto como el cristal, lo que ayuda a reducir la amplitud de estas ondas (Johannsmann, 2015).



Figura II.9- Deformación flexural en un resonador de cristal de cuarzo. a) formación de un gradiente de amplitud en el movimiento transversal. b) El material se deforma para evitar la compresión. c) Si el cristal se encuentra inmerso en un líquido, este puede ejercer una presión normal a la superficie del resonador causando que se doble hacia el lado contrario. Tomada y adaptada de Johannsmann 2015.

De esta manera, las características de la oscilación de los cristales de cuarzo han sido utilizadas para el desarrollo de sensores. Desde hace un poco más de 60 años, se han publicado en total cerca de 13 mil estudios y aproximadamente la mitad de estos artículos han sido publicados en la última década (Hussain et al., 2018), lo que evidencia su amplia

utilización. Esta, abarca una extensa variedad de aplicaciones, desde sensores de viscosidad, densidad, humedad, biosensores, hasta su utilización para la determinación del punto de floculación de asfaltenos.

En este capítulo, se presentarán los resultados obtenidos concernientes al desarrollo de un nuevo método para la determinación del punto de floculación de asfaltenos, en una titulación con n-heptano a temperatura constante y presión atmosférica. Además, se presentará la validación de las condiciones experimentales en cuanto a la reproducibilidad de los resultados que serán presentados en los capítulos siguientes.

2. Metodología experimental – Titulación con n-heptano

Las soluciones de asfaltenos (y sus subfracciones) en tolueno o cloroformo, fueron desestabilizadas haciendo uso de n-heptano como agente titulante y el QCR fue utilizado como sensor para el monitoreo de la floculación, agregación, precipitación y adsorción de los asfaltenos. Para ello, se empleó el montaje experimental mostrado en la Figura II.10.

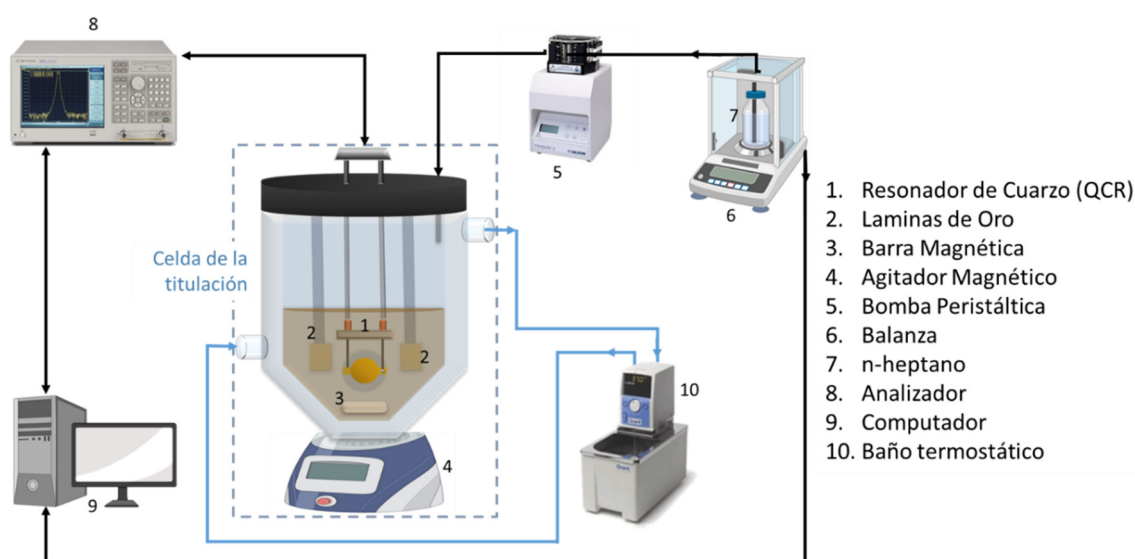


Figura II.10 – Montaje experimental para la titulación con n-heptano.

El sensor de cristal de cuarzo se colocó dentro de la celda de doble pared de vidrio a temperatura controlada. Se utilizó un computador con un software programado en LabVIEW para controlar un analizador Agilent E5071C y de esta manera transmitir y recibir las señales eléctricas que permiten monitorizar la respuesta del sensor QCR. Se dejó que el sensor se estabilizara (cambios de frecuencia $<0,5$ Hz) y se registraron los valores de frecuencias y disipación (Γ) de los diferentes armónicos en aire (fondo).

Se procedió a colocar la muestra (previamente pesada) en la celda y se dejó el sistema alrededor de 30 minutos para alcanzar una señal estable. Con ayuda de la bomba

peristáltica, se introdujo heptano a velocidad constante de 0,25 g/min y la mezcla en el recipiente se agitó a una velocidad constante utilizando un agitador de barra magnética. Se registraron los valores de frecuencia y ancho de banda haciendo un barrido de los armónicos 1er, 3er, 5to, 7mo, 9no y 11vo durante toda la titulación. Este barrido se considera un ciclo.

Finalmente, a los valores de frecuencia y disipación obtenidos a lo largo de toda la titulación se le restaron los valores previamente obtenidos en aire, y así, en conjunto con la masa añadida en cada ciclo, se construyeron las curvas de Δf y $\Delta \Gamma$ en función de la composición que permitirán obtener el punto de floculación. La adición de heptano se realiza de manera continua, por lo tanto, no existe un único valor de composición para cada ciclo, ya que existe una diferencia de 2 minutos entre el valor del primer armónico y el valor del 11vo armónico. Entonces, se realiza un promedio de la masa añadida durante la duración del ciclo, para poder realizar los gráficos en función a la composición.

3. Determinación del punto de floculación

La determinación del punto de floculación de las soluciones de asfaltenos mediante el uso de QCR, se ha realizado hasta el momento, mediante la comparación directa entre la curva obtenida para la muestra y la obtenida para la línea de base (una titulación del solvente puro, por ejemplo, tolueno), en un gráfico de Δf en función a la composición (Daridon et al., 2013; Saidoun et al., 2019) como los mostrados en la Figura II.11. El punto de floculación es tomado entonces como el valor en la composición de n-heptano en el sistema, en el cual ocurre la divergencia entre ambas curvas (\downarrow).

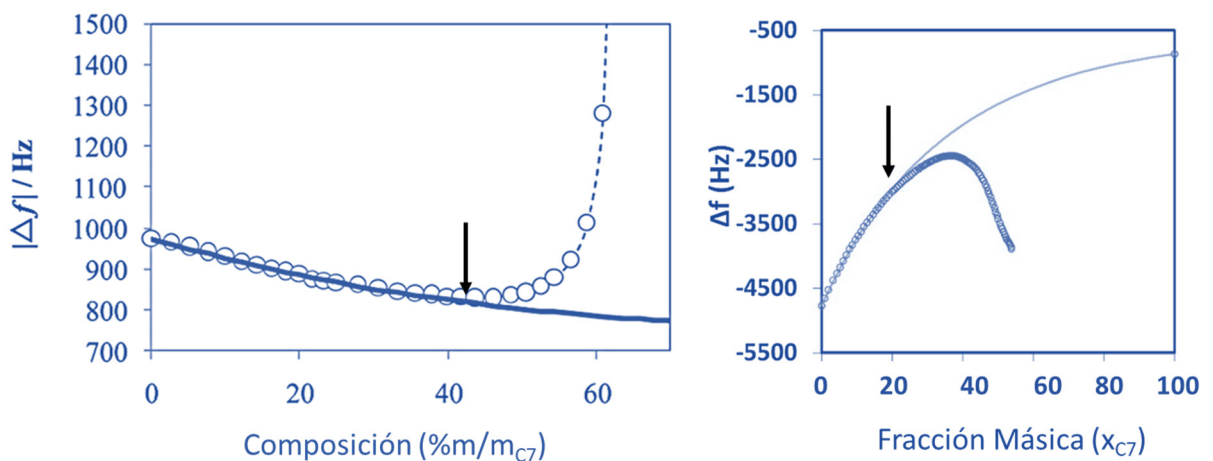


Figura II.11 – Determinación del punto de floculación de asfaltenos mediante la comparación entre la línea de base (curva continua) y la muestra de asfaltenos (puntos). Figuras adaptadas de las publicaciones de Daridon y col. 2013 y Saidoun y col. 2019.

Este análisis tiene sentido, ya que, la adición de heptano produce cambios en la densidad y viscosidad de la solución, que son iguales tanto para el solvente puro como para la solución de asfaltenos, antes de la floculación de los nanoagregados. Una vez tiene lugar la floculación, la interacción de estos con la superficie del sensor produce un cambio en su respuesta que se traduce como una divergencia en la comparación de ambas curvas.

Este método, ha permitido determinar el punto de floculación de los asfaltenos de manera simple. Sin embargo, hay dos inconvenientes a la hora de utilizarlo, el primero es que debido a que la respuesta del cuarzo depende de las características propias del mismo y de las condiciones en las que se realiza la medida (presión, temperatura, entre otras), para cualquier cambio que se realice en estas condiciones, o incluso si se utiliza otro sensor de cuarzo (aun con las mismas características), deberá hacerse una titulación para obtener la línea de base, y así, poder realizar correctamente la comparación. Lo que implica que la cantidad de experimentos a realizar cuando se modifican condiciones experimentales o cambios de sensor, se pueden incrementar de manera considerable.

Puede parecer que esto es un inconveniente menor; sin embargo, los cambios en la superficie del sensor debido a su utilización pueden ser importantes y conllevan a que su reutilización se vea limitada. Ciertos investigadores que indican que la reutilización del sensor (bajo las condiciones experimentales empleadas por ellos) se limitan a 4-5 veces (Tavakkoli et al., 2014). No obstante, esto depende tanto de las condiciones de trabajo, como del protocolo utilizado para la limpieza del sensor.

El segundo inconveniente, se presenta con las muestras en las cuales hacer una línea de base no es posible. Al trabajar con una solución de asfaltenos en tolueno, cloroformo o algún otro solvente, la línea de base puede hacerse fácilmente con estos solventes. Sin embargo, si se desea hacer la determinación del punto de floculación de asfaltenos directamente en el crudo sin dilución, no hay una línea de base con la cual hacer una comparación. La determinación del punto de floculación queda sujeta entonces a la estimación de la divergencia entre la extrapolación del comportamiento inicial de la muestra (que implica la dilución del crudo con n-heptano) y el comportamiento real de la muestra debido a la floculación de los asfaltenos.

Estos inconvenientes llevaron a la búsqueda de un nuevo método para la determinación del punto de floculación, que sea independiente de los cambios inevitables en la superficie del cristal (bien sean por su reutilización o por su remplazo) y además que no requiera de la realización de una línea de base.

Como ya se dijo previamente, en sistemas en donde solo ocurren cambios en el producto densidad-viscosidad ($\rho\eta_l$), el primer término de la ecuación 7 será igual a 0, lo que implica que los cambios de frecuencia y del ancho de banda serán de igual magnitud, pero con signos contrarios (Ecuación 10).

$$\Delta f_{n,m} = -n 2 C_m \Delta m - \sqrt{n} \frac{C_m}{\sqrt{\pi f_0}} \sqrt{\rho\eta_l}$$

$$\Delta f_{n,m} = -\sqrt{n} \frac{C_m}{\sqrt{\pi f_0}} \sqrt{\rho\eta_l} = -\Delta\Gamma_{n,\eta} \text{ Ec. 10}$$

Sin embargo, esto solo es cierto para un sensor ideal cuya superficie es perfectamente lisa. Para un sensor real, hay que tomar en cuenta la rugosidad de la superficie en la disipación, esto puede hacerse incorporando una constante empírica en la ecuación 8 (Daridon & Carrier, 2017), resultando:

$$\Delta\Gamma_{n,\eta} = \sqrt{n} \frac{C_m}{\sqrt{\pi f_0}} \sqrt{\rho\eta_l} (1 + R) \text{ Ec.11}$$

Finalmente, para un sensor no ideal en un sistema que no presenta floculación, los cambios en frecuencia y en disipación, la relación que cumplen es:

$$\Delta\Gamma_{n,\eta} = -\Delta\Gamma_{n,\eta} (1 + R) \text{ Ec. 12}$$

La validación de la ecuación 12, se realizó para los dos solventes puros, tolueno y cloroformo, que serán utilizados para preparar las soluciones de asfaltenos y subfracciones. Los resultados se muestran en Figura II.12, en donde, al graficar Δf_n en función de $\Delta\Gamma_n$, se observa claramente la tendencia lineal de los resultados experimentales

(puntos). La correspondencia entre el modelo teórico (curva negra) y los resultados experimentales obtenidos, se obtiene ajustando el valor de R para cada uno de los solventes.

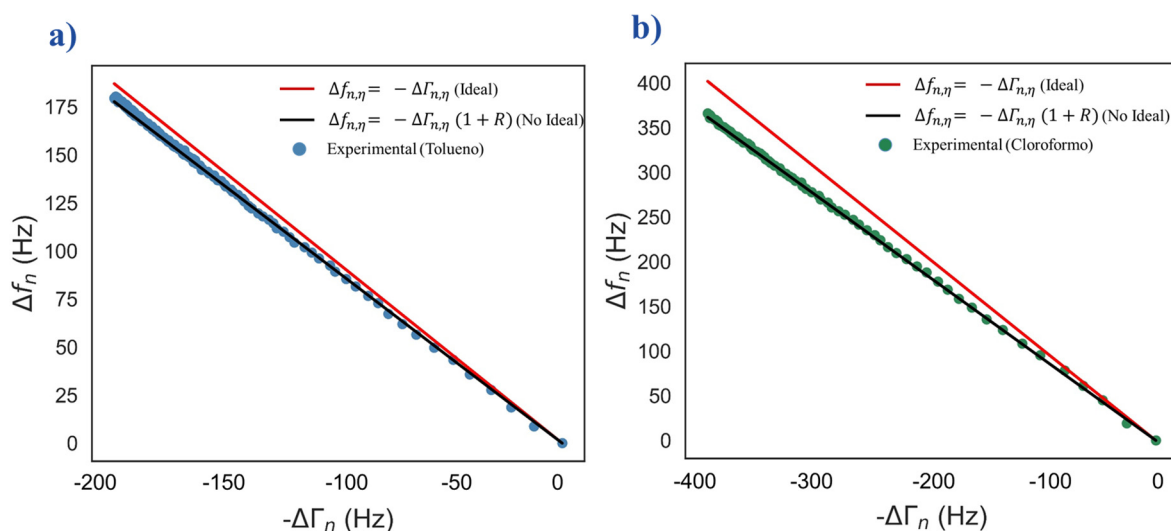


Figura II.12 – Correspondencia entre el modelo teórico corregido y los valores experimentales obtenidos para solventes puros: Tolueno (a) y Cloroformo (b).

La relación entre Δf_n y $\Delta \Gamma_n$ es completamente lineal para estos sistemas, en donde no hay floculación. Entonces, cualquier desviación de la linealidad debe estar relacionada a una contribución másica diferente de cero (primer término de la ecuación 7) en los cambios de frecuencia. Esto se traduce, para los sistemas de estudio, en el punto de floculación de los asfaltenos.

Para validar esto, se aplicó este razonamiento a los datos obtenidos en una titulación de asfaltenos en tolueno (600 ppm). En la Figura II.13-b, se presenta un ejemplo de la determinación del punto de floculación de este tipo de sistemas, aplicando la metodología tradicional (comparación con la línea de base) y el nuevo método (estimación de la pérdida de linealidad en el grafico Δf vs $\Delta \Gamma$). El valor obtenido con ambos métodos es el mismo, 16 %m/m de n-heptano, para la muestra de asfaltenos Hamaca mostrada a modo de ejemplo.

Puede verse en la Figura II.13.a, cómo la linealidad de la relación entre los cambios de frecuencia y de disipación, se mantienen al principio de la titulación, ya que los asfaltenos se mantienen estables a pesar de la incorporación de heptano. Sin embargo, esta linealidad se pierde, indicando así la detección de la floculación de los asfaltenos por parte del sensor. Este valor de Δf (denotado por la recta roja discontinua), se utiliza entonces para determinar el punto de floculación en un gráfico de Δf en función de la composición (Figura II.13.b). Así mismo, al graficar los valores de Δf obtenidos para el cloroformo puro (curva azul), se determina el punto de divergencia y se aprecia claramente la correspondencia de ambos métodos.

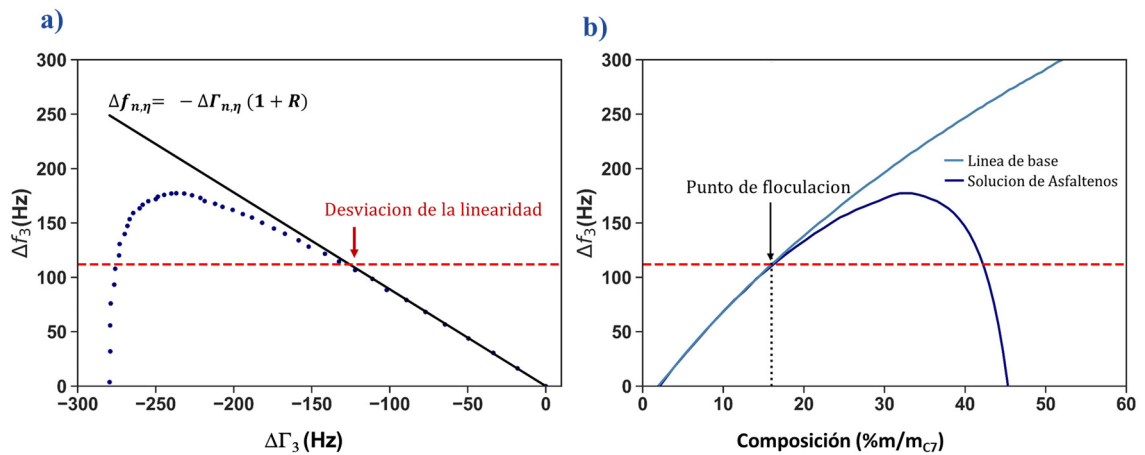


Figura II.13– Validación la nueva metodología para la determinación del punto de floculación. a) Relación $\Delta f - \Delta \Gamma$ para la obtención del valor de Δf correspondiente a la pérdida de linealidad. b) Determinación del punto de floculación obtenido mediante ambos procedimientos.

De igual manera, se realizó la determinación del punto de floculación para soluciones más diluidas (300 ppm y 60 ppm) de la misma muestra de asfaltenos Hamaca, para evaluar la respuesta del sensor ante una menor cantidad de asfaltenos. En la Figura II.14 se muestra la comparación entre estas muestras. En las curvas (a), se representa la relación Δf vs $\Delta \Gamma$, que permite obtener el valor de Δf en donde ocurre al cambio de linealidad para la determinación del punto de floculación (curvas b),

mientras que, en las curvas (c), se aprecia la diferencia en la magnitud de la señal producto de la dilución de la muestra (Δf_3 -600ppm > Δf_3 -300ppm > Δf_3 -60ppm).

Es notorio que aun a una concentración de 60 ppm, la floculación de los asphaltenos puede ser detectada gracias a los cambios de frecuencia del sensor (curva a.3). Además, el punto de floculación (16 %m/m_{C7}) es independiente de la concentración de la muestra (línea negra discontinua en las gráficas b1-b3), en el rango estudiado (600 – 60ppm).

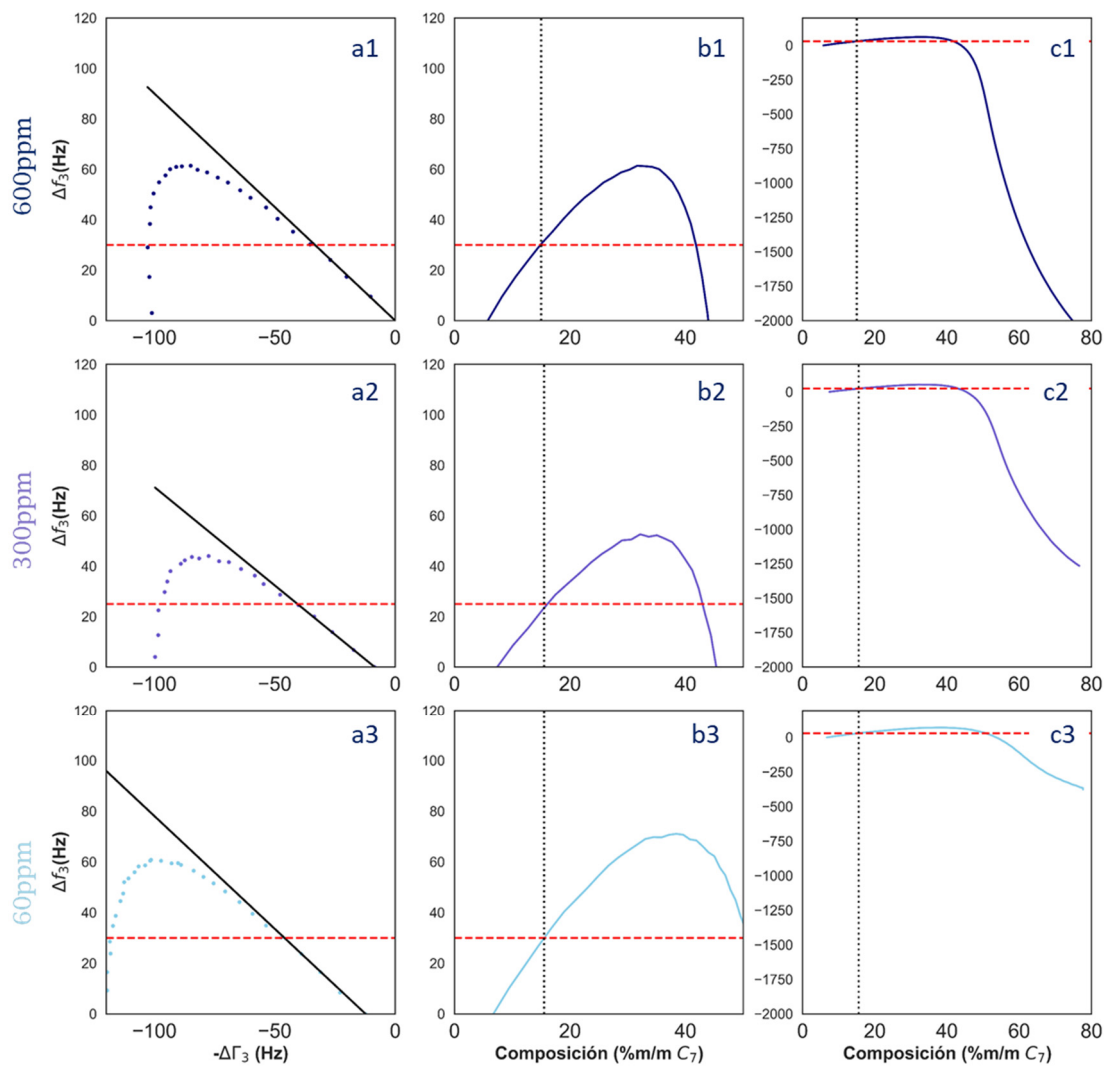


Figura II.14 – Respuesta del sensor a diferentes concentraciones. a) Relación $\Delta f - \Delta \Gamma$ para la obtención del valor de Δf correspondiente a la pérdida de linealidad. b) Δf en función de la composición para la determinación del punto de floculación (rango de composición 0-50% m/m_{C7}). c) Δf en función de la composición (Curva Completa, rango de composición 0-80% m/m_{C7}).

Queda claro entonces, que la determinación del punto de floculación puede hacerse directamente a partir del análisis en el cambio en los dos parámetros de oscilación del sensor, sin necesidad de hacer una comparación con la línea de base. Esto sugiere que, para un sistema en donde no hay posibilidad de realizar una línea de base (crudo sin dilución), la obtención del punto de floculación puede hacerse de la misma manera, sin una extrapolación del comportamiento inicial que puede llevar a interpretaciones muy subjetivas.

Para comprobar esto, se realizó una titulación en una muestra de crudo puro (sin dilución en solvente) y se aplicó el mismo método para la obtención del punto de floculación. Para ello se utilizó una muestra de crudo Lagotreco ($^{\circ}\text{API} = 21$) ya que el crudo Hamaca (de donde se obtuvieron los asfaltenos previamente utilizados en las muestras diluidas), tiene un $^{\circ}\text{API} = 8$, y su utilización en el sistema (Figura II.10) no es posible ya que el método de agitación no permite una homogenización adecuada para este tipo de muestras de crudos tan pesados.

En la Figura II.15, se muestran los resultados obtenidos para este sistema (crudo Lagotreco puro) en donde puede apreciarse la linealidad entre los valores de Δf_n y de $\Delta \Gamma_n$, para composiciones iniciales. Luego, ocurre la desviación entre ellos (Figura II.15.a), producto de la floculación de los asfaltenos y este cambio, ocurre a 28% m/m_{C7} de composición (Figura II.15.b). Sin embargo, puede observarse como en la evolución de los valores de Δf en función de la composición, existe un punto (denotado con \downarrow) en el cual pareciera haber una desviación de su tendencia inicial, lo que podría tomarse como punto de floculación (bajo el criterio utilizado en trabajos anteriores). Esta subjetividad en cuanto a la extrapolación de la tendencia inicial es parte de lo que se quiere eliminar mediante la aplicación de este nuevo método.

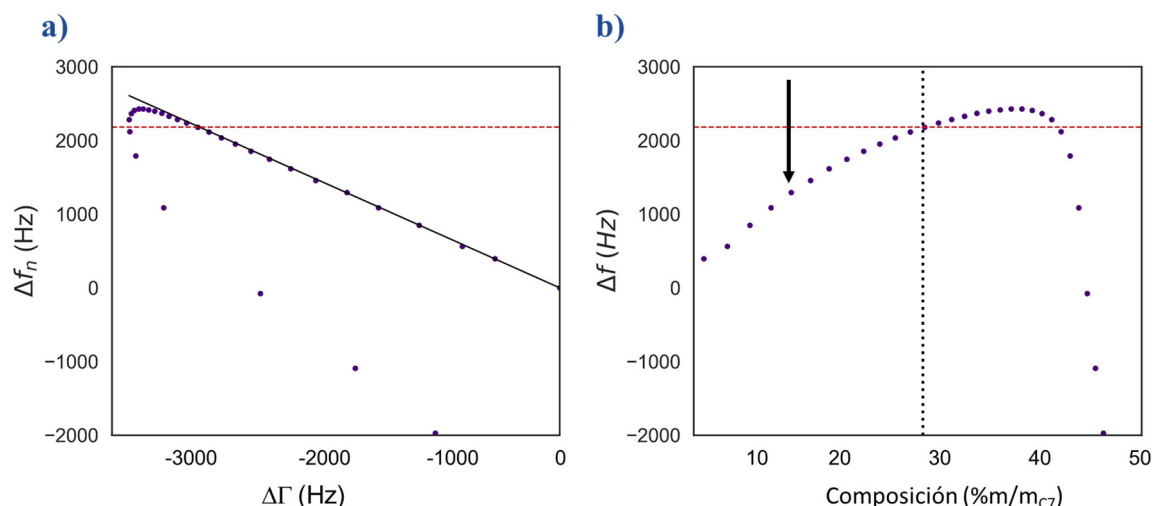


Figura II.15 – Determinación del punto de floculación de una muestra de crudo Lagotreco sin dilución. a) Relación $\Delta f - \Delta \Gamma$ para la obtención del valor de Δf correspondiente a la pérdida de linealidad. b) Determinación del punto de floculación obtenido.

La utilización de este nuevo método para la determinación del punto de floculación de asphaltenos es aplicable tanto para muestras diluidas como en crudo sin diluir, obteniéndose resultados que son coherentes con el modelo matemático y con los fenómenos que están ocurriendo en el sistema.

La determinación del punto de floculación requiere que los flóculos de asphaltenos interactúen con la superficie del sensor, por lo que esta detección podría verse afectada por la naturaleza del material de los electrodos, ya que podría existir una interacción preferencial entre los flóculos formados y sensores con diferente material de electrodos, lo que generaría variaciones en el punto de floculación al utilizar sensores distintos.

En este sentido, se realizaron desestabilizaciones de asphaltenos bajo las mismas condiciones, utilizando sensores de cuarzo con electrodos de materiales diferentes: titanio (Ti) y oro (Au). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.1, en donde, Au-1 y Au-2, son determinaciones con dos sensores de Oro distintos (de igual manera, Ti-1 y Ti-2, son determinaciones con dos sensores de titanio diferentes).

Tabla II.1 – Comparación de los puntos de floculación obtenidos con los sensores de Oro (Au) y Titanio (Ti).

Muestra	Punto de Floculación (%m/m _{C7} ± 1%)			
	Au-1	Au-2	Ti-1	Ti-2
	A	16	16	15
B	8	6	7	6
C	20	20	20	20
D	22	22	22	21

Se observa que los valores del punto de floculación obtenidos por ambos sensores se encuentran dentro del rango de error aceptado para esta medida (la reproducibilidad de la técnica y el error asociado a la medida se presenta en detalle en el Anexo 1). Estos resultados indican que, para estos dos metales, las interacciones flóculos-sensor ocurren de manera similar y, por ende, no influyen en la determinación del punto de floculación bajo las condiciones experimentales empleadas.

4. Estimación de la masa adsorbida (Δm) y del producto densidad-viscosidad del fluido ($\rho\eta$)

Para poder hacer la estimación de la masa teórica depositada sobre la superficie del sensor (Δm) y del producto densidad-viscosidad ($\rho\eta$) del fluido en donde se encuentra inmerso el sensor, es necesario hacer un análisis del comportamiento de más de un armónico. Sin embargo, existen limitaciones en el modelo matemático que describe el comportamiento del cuarzo, ya que las condiciones de frontera escogidas para resolver las ecuaciones toman en cuenta que la superficie del cuarzo es completamente lisa y que su superficie es infinita (Cassiède et al., 2010). La ecuación 1, es una versión simplificada de la ecuación 13.

$$f_n = \frac{n}{2h_q} \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \left[1 + 4 \left(\frac{\chi h_q}{n\pi d_q} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Ec.13}$$

Por lo tanto, la ecuación 1, solo es válida cuando n es un número grande respecto a la función de Bessel (χ). Por esto, el modelo simplificado de la ecuación 1, no se corresponde adecuadamente para el armónico fundamental. Si bien es cierto que el modelo se ajusta bastante bien para armónicos mayores al fundamental, para armónicos mayores al 9no, la existencia de resonancias inarmónicas cercanas a la armónica, limita su utilización cuando se sumerge el cuarzo en medio líquido (Cassiède et al., 2011).

La estimación del valor de Δm y de $\rho\eta$, se realizó entonces, tomando en cuenta los armónicos 3ro, 5to, 7mo y 9no durante la titulación con n-heptano. Para ello, se linealizó la ecuación 7 respecto a n (Ec. 14), y así, al graficar $\Delta f/n$ en función $1/\sqrt{n}$, se puede obtener del punto de corte, el valor de Δm y de la pendiente $\rho\eta$.

$$\frac{\Delta f_{n,m}}{n} = - 2C_m \Delta m - \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{C_m}{\sqrt{\pi f_0}} \sqrt{\rho\eta_l} \quad \text{Ec. 14}$$

Es importante tener en presente que el primer término de la ecuación 7 (y por ende la ecuación 14) es válido siempre que la capa depositada sea completamente homogénea y, además se encuentre firmemente fija a la superficie, de lo contrario esta capa disiparía energía, y de esto causaría desviaciones producto de la disipación. Por su parte, el segundo término, no toma en cuenta ni la rugosidad del sensor, ni la posibilidad del acoplamiento de líquido (*Liquid Trapping*) en la interfase. En las muestras de asfaltenos es difícil pensar que estas condiciones se cumplan, por lo que, los valores obtenidos a partir de la ecuación 14 no serán usados de manera cuantitativa, sino de manera cualitativa en la comparación entre muestras.

En la Figura II.16, se muestra la estimación de ambos parámetros (Δm y $\rho\eta$) para una muestra de asfaltenos en cloroformo, con un punto de floculación de 22 %m/m_{C7}. Puede observarse claramente, cómo después del punto de floculación (línea roja discontinua) el valor de Δm (Figura II.16.a) comienza a ser distinto de cero, aumentando progresivamente en la medida que los nanoagregados se van depositando sobre la superficie del sensor. Este valor de Δm , viene dado en unidad de masa (μg) por unidad de superficie (cm^2).

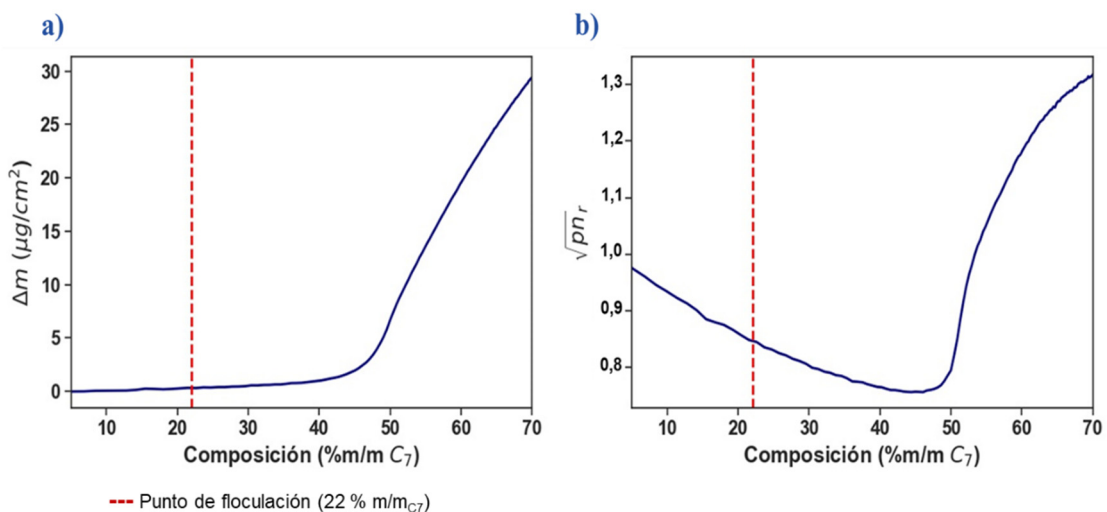


Figura II.16- Evolución de los valores de Δm (a) y $\sqrt{\rho\eta_r}$ (b) durante la titulación de asfaltenos Cerro Negro.

Por su parte, en la Figura II.16.b, se muestra el valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$, representado como el valor de la raíz del producto $\rho\eta$ respecto al valor inicial, como se muestra en la ecuación 15.

$$\sqrt{\rho\eta_r} = \frac{\sqrt{\rho\eta_x}}{\sqrt{\rho\eta_0}} \text{ Ec.15}$$

Se observa cómo el producto $\rho\eta$ va disminuyendo al agregar n-heptano, y esta tendencia no sufre cambio al ocurrir la floculación de los asfaltenos. Sin embargo, este producto aumenta considerablemente luego de 45 %m/mc7, lo que indica un cambio importante en las propiedades del líquido, que pudiese estar relacionado con la precipitación de los agregados o “*bulk phase separation*”.

La precipitación de los asfaltenos, puede ser determinada fácilmente mediante el método de Índice de clase de solubilidad de los asfaltenos o “*Asphaltene Solubility Class Index*” (ASCI) (Passade-Boupat et al., 2013). El cual se basa en agregar una pequeña cantidad de la muestra de crudo en mezclas heptano-tolueno que van desde 0% heptano (tolueno puro) hasta 100% heptano, con incrementos de 5% en composición de heptano. Luego, estas muestras son dejadas en reposo a 50 °C durante 48h, para finalmente hacer una inspección visual que permita determinar la menor composición en la cual es posible detectar partículas sólidas.

En un intento para diferenciar la ocurrencia de estos procesos, se preparó la misma solución de asfaltenos en cloroformo estudiada previamente y se procedió a realizar un ensayo ASCI (utilizando mezclas Cloroformo/heptano en lugar de Tolueno/heptano) y también se sometió a la titulación con n-heptano. Esta vez, se tomaron alícuotas de 0.1g de la solución cada 10% de composición (0%, 10%, 20%, ...) para ser analizadas a través de un microscopio óptico 170 horas luego de su obtención, y así evaluar la detección óptica de partículas (>0,5µm).

En la Figura II.17, se muestran los resultados obtenidos. La línea roja (---) muestra el punto de floculación determinado con el sensor QCR (22 %m/m_{C7}) mientras que la amarilla (---) muestra la detección por microscopía óptica de los agregados (50 %m/m_{C7}) utilizando un objetivo de 20 X, y la línea magenta (---) la detección óptica a través del ensayo ASCI (55 %m/m_{C7}).

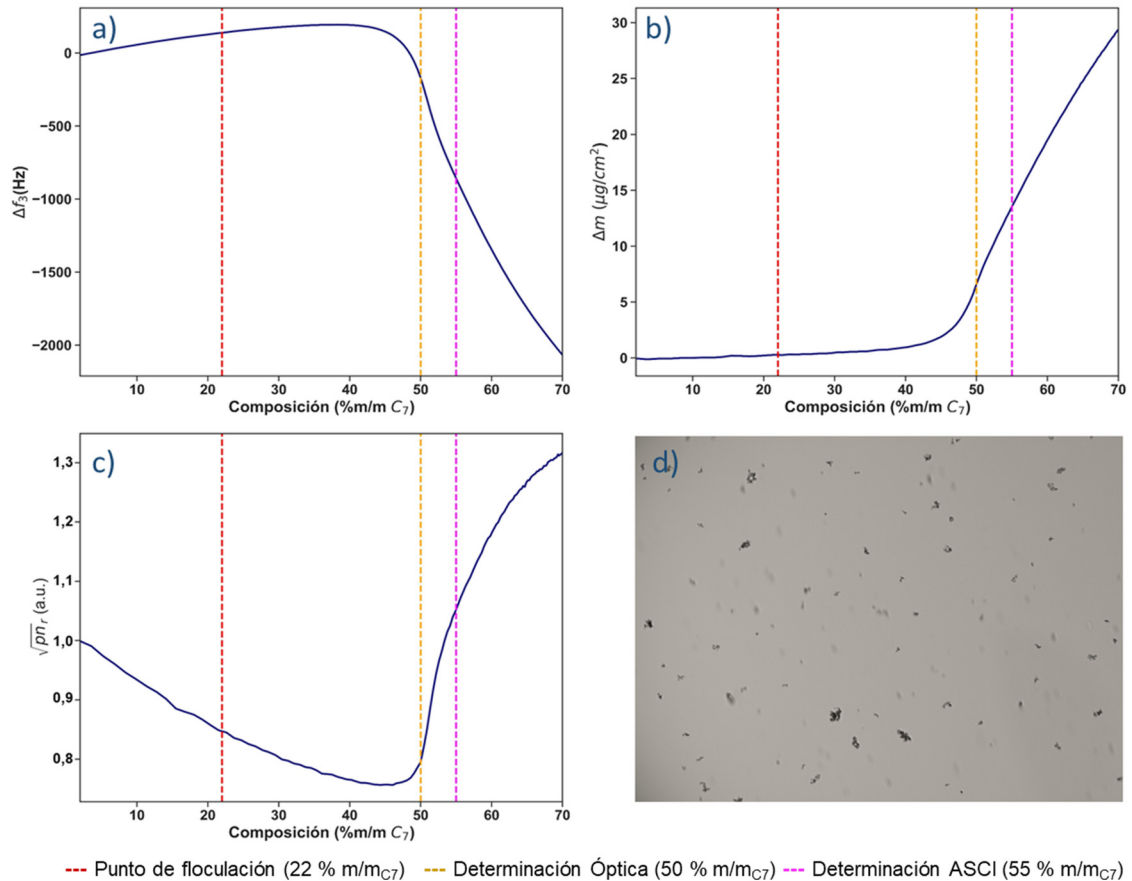


Figura II.17 – Comparación entre el punto de floculación determinado mediante el QCR y la precipitación de los asfaltenos determinados vía óptica a través de microscopía y el método ASCI. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición. c) $\sqrt{\rho n_r}$ en función de la composición. d) Micrografía de los agregados de asfaltenos.

Puede observarse que la determinación óptica utilizando el microscopio y la realizada vía ASCI, se encuentran justo después del aumento en el valor calculado de $\sqrt{\rho n_r}$, lo que soporta la hipótesis que este aumento es debido a la precipitación de los agregados, que genera un aumento considerable de la viscosidad del sistema debido a las

fuertes interacciones entre los agregados de gran tamaño. Este aumento de viscosidad a partir del umbral (punto) de precipitación de los asphaltenos ha sido también reportado recientemente (Li et al., 2019), como se muestra en la Figura II.18 .

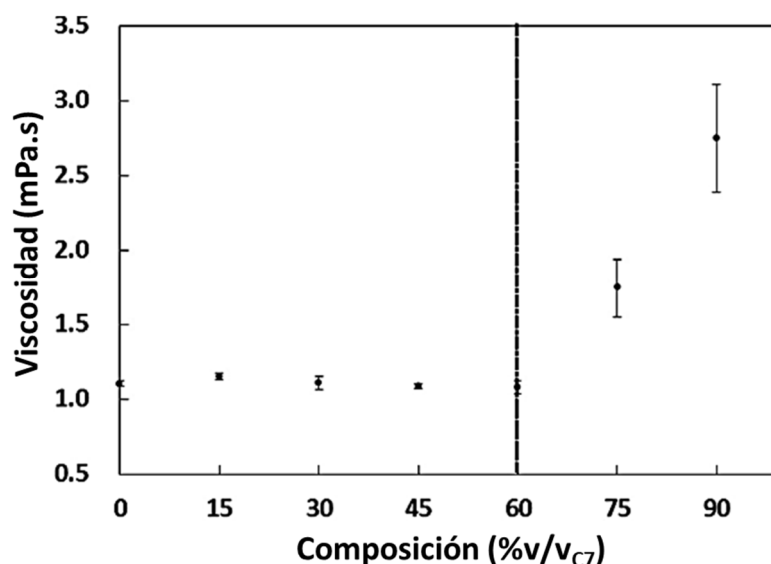


Figura II.18 – Efecto de la precipitación de los asphaltenos en la viscosidad del medio. Adaptada de Li et al. 2019.

Resultados similares fueron obtenidos para otras 4 muestras de asphaltenos distintos, en las que se realizó el mismo procedimiento, mostrados en la Tabla II.2. En todas ellas, el punto de floculación obtenido precede al de precipitación, indistintamente del método utilizado. Además, el punto de precipitación obtenido a partir del aumento en el valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$ es siempre menor o igual a los obtenidos por métodos ópticos, debido a que la toma de alícuotas se realizó cada 5% heptano (ASCI) o 10% heptano (Microscopía).

Tabla II.2 – Comparación entre los puntos de precipitación determinados por métodos ópticos y mediante el aumento del valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$.

Muestra	Punto de Floculación (% m/m _{C7})	Punto de precipitación		
		Valor ASCI (%m/m _{C7})	Determinación óptica 20x (% m/m _{C7})	Aumento del valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$ (% m/m _{C7})
A	21	55	50	47
B	8	30	30	18
C	20	40	40	40
D	10	-	30	22
E	12	-	30	26

Los resultados obtenidos confirman que a pesar de la simplicidad y las limitaciones del modelo utilizado (ecuación 7), la tendencia de los parámetros estimados (Δm y $\rho\eta$) durante la titulación evolucionan de manera coherente con los cambios y los procesos que ocurren en el sistema. De esta manera es posible hacer uso del sensor de cristal de cuarzo para estudiar la estabilidad de los asfaltenos, obteniéndose a partir de una titulación con n-heptano tanto el punto de floculación de los asfaltenos, como el punto de precipitación de los agregados, asimismo, una estimación de la cantidad de materia depositada.

La distinción de estos procesos es de gran importancia, ya que, la formación de depósitos de asfaltenos está dominada por las partículas con tamaños en la escala submicrométrica (Hoepfner et al., 2013; Yang et al., 2018), por lo que la transición entre los nanoagregados estables y los agregados microscópicos, durante la floculación, agregación hasta la posterior precipitación de los asfaltenos, permitiría hacer análisis más adecuado en cuanto al riesgo potencial de una muestra de crudo en proceso de desestabilización.

5. Conclusión

Se demostró que mediante el análisis de los parámetros de la oscilación del sensor de cuarzo (Δf_n y $\Delta \Gamma_n$) durante una titulación de asphaltenos con n-heptano, es posible la determinación del punto de floculación de la muestra sin la comparación con un blanco o línea de base (titulación de solvente puro). Además, el análisis de múltiples armónicos, permite no solo la estimación de la masa teórica depositada, sino que, también permite la obtención del punto de precipitación a partir del análisis en el cambio del producto densidad-viscosidad ($\sqrt{\rho\eta_r}$). De esta manera, utilizando el sensor de cuarzo es posible diferenciar las distintas etapas de la desestabilización de asphaltenos: floculación-agregación-precipitación, lo cual permite considerar los riesgos potenciales asociados a cada una de estas etapas durante los cambios de composición del sistema.

Esta conclusión se resume en la siguiente figura:

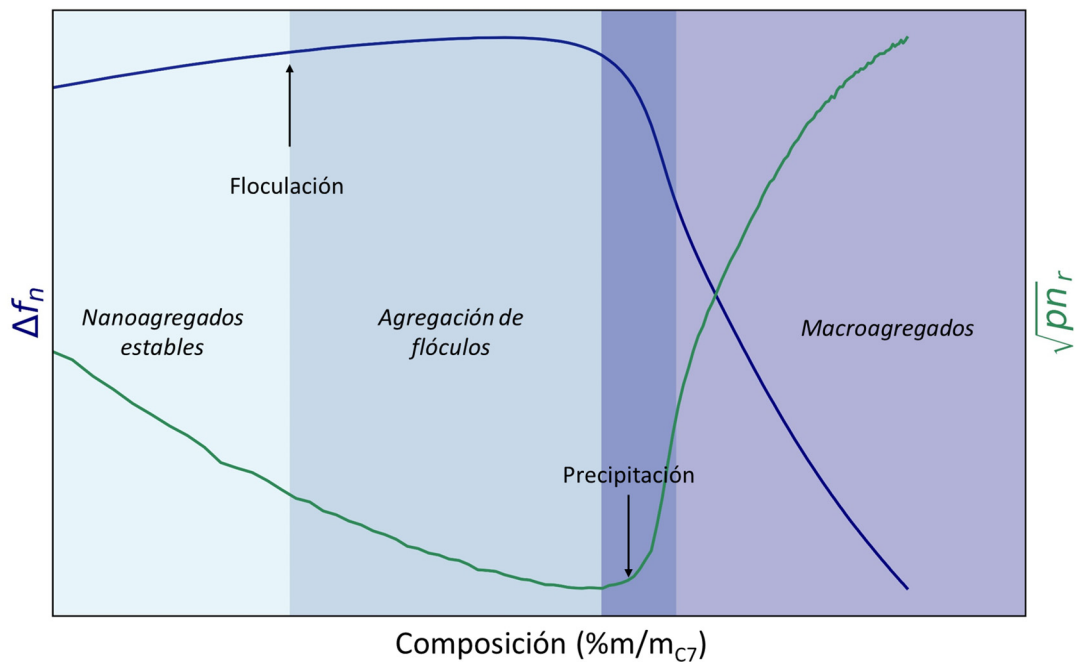


Figura II.19– Conclusión grafica Capítulo II: Proceso de desestabilización de los asphaltenos seguido por el sensor de QCR

6. Referencias

- Bard, A., Inzelt, G., & Scholz, F. (2008). Electrochemical dictionary. In *Journal of Chemical Information and Modeling*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Cassiède, M., Daridon, J.-L., Paillol, J. H., & Pauly, J. (2011). Characterization of the behaviour of a quartz crystal resonator fully immersed in a Newtonian liquid by impedance analysis. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 167(2), 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.03.002>
- Cassiède, M., Paillol, J. H., Pauly, J., & Daridon, J.-L. (2010). Electrical behaviour of AT-cut quartz crystal resonators as a function of overtone number. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 159(2), 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.03.028>
- Cerda, R. (2014). *Understanding Quartz Crystals and Oscillators*. Artech House.
- Daridon, J.-L., & Carrier, H. (2017). Measurement of Phase Changes in Live Crude Oil Using an Acoustic Wave Sensor: Asphaltene Instability Envelope. *Energy and Fuels*, 31(9), 9255–9267. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01655>
- Daridon, J.-L., Cassiède, M., Nasri, D., Pauly, J., & Carrier, H. (2013). Probing asphaltene flocculation by a quartz crystal resonator. *Energy and Fuels*, 27(8), 4639–4647. <https://doi.org/10.1021/ef400910v>
- Ferreira, G. N. M., da-Silva, A. C., & Tomé, B. (2009). Acoustic wave biosensors: physical models and biological applications of quartz crystal microbalance. *Trends in Biotechnology*, 27(12), 689–697. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2009.09.003>
- Fleming, A. J., & Moheimani, R. (2006). Piezoelectric Transducers for Vibration Control and Damping. In *Piezoelectric Transducers for Vibration Control and Damping*. Springer-

Verlag London. <https://doi.org/10.1007/1-84628-332-9>

Hoepfner, M. P., Limsakoune, V., Chuenmeechao, V., Maqbool, T., & Scott Fogler, H. (2013).

A fundamental study of asphaltene deposition. *Energy and Fuels*, 27(2), 725–735.

<https://doi.org/10.1021/ef3017392>

Huang, K., & Szlufarska, I. (2012). Friction and slip at the solid/liquid interface in vibrational

systems. *Langmuir*, 28(50), 17302–17312. <https://doi.org/10.1021/la303381z>

Hussain, M., Rupp, F., Wendel, H. P., & Gehring, F. K. (2018). Bioapplications of acoustic

crystals, a review. In *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 102). Elsevier B.V.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.02.009>

Janshoff, A., Galla, H. J., & Steinem, C. (2000). Piezoelectric mass-sensing devices as

biosensors - An alternative to optical biosensors? *Angewandte Chemie - International*

Edition, 39(22), 4004–4032. [https://doi.org/10.1002/1521-](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001117)39:22<4004::AID-ANIE4004>3.0.CO;2-2)

[3773\(20001117\)39:22<4004::AID-ANIE4004>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001117)39:22<4004::AID-ANIE4004>3.0.CO;2-2)

Johannsmann, D. (2015). The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research. In *The*

Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research. Springer.

<https://doi.org/10.1007/978-3-319-07836-6>

Keiji Kanazawa, K., & Gordon, J. G. (1985). The oscillation frequency of a quartz resonator in

contact with liquid. *Analytica Chimica Acta*, 175(C), 99–105.

[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)82721-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82721-X)

Li, X., Chi, P., Guo, X., & Sun, Q. (2019). Effects of asphaltene concentration and asphaltene

agglomeration on viscosity. *Fuel*, 255(June), 115825.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115825>

Lu, C., & Czanderna, A. (1984). *Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances*

(Vol. 6). Elsevier B.V.

Passade-Boupat, N., Zhou, H., & Rondon-Gonzalez, M. (2013). Asphaltene Precipitation From Crude Oils : How To Predict It And To Anticipate Treatment? *Society of Petroleum Engineers*, 164184. <https://doi.org/10.2118/164184-ms>

Saidoun, M., Palermo, T., Passade-Boupat, N., Gingras, J. P., Carrier, H., & Daridon, J.-L. (2019). Revisiting asphaltenes instability predictions by probing destabilization using a fully immersed quartz crystal resonator. *Fuel*, 251(February), 523–533. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.025>

Sauerbrey, G. (1959). Use of quartz vibrator for weighing thin films on a microbalance. *Zeitschrift Für Physik*, 155(2), 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>

Song, H., He, C. R., Basdeo, C., Li, J. Q., Ye, D., Kalonia, D., Li, S. Y., & Fan, T. H. (2016). Evaporation of binary mixtures and precision measurement by crystal resonator. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 100, 800–809. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.04.118>

Tavakkoli, M., Panuganti, S. R., Vargas, F. M., Taghikhani, V., Pishvaie, M. R., & Chapman, W. G. (2014). Asphaltene deposition in different depositing environments: Part 1. model oil. *Energy and Fuels*, 28(3), 1617–1628. <https://doi.org/10.1021/ef401857t>

Urbakh, M., & Gileadi, V. T. E. (2007). *Probing the Solid / Liquid Interface with the Quartz Crystal Microbalance*. July 2006, 111–149. <https://doi.org/10.1007/5346>

Yang, Y., Chaisoontornytin, W., & Hoepfner, M. P. (2018). Structure of Asphaltenes during Precipitation Investigated by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir*, 34(35), 10371–10380. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01873>

CAPÍTULO III

*Estudio de estabilidad de
asfaltenos y sus
subfracciones*

CHAPITRE III

*Etude de la stabilité des
asphaltènes et de leurs
sous-fractions*



CAPITULO III - Estudio de estabilidad de asfaltenos y sus subfracciones

En este tercer capítulo se estudiará la estabilidad de asfaltenos y sus subfracciones obtenidas mediante dos métodos diferentes, utilizando el análisis desarrollado en el capítulo anterior para la interpretación del proceso de desestabilización utilizando el sensor de cuarzo. En primer lugar, se presentarán los resultados del análisis de las subfracciones obtenidas por la formación de complejo con *p*-nitrofenol (PNF) en cloroformo. El análisis a partir del QCR, permitirá completar el modelo de floculación-agregación-precipitación presentado en el capítulo anterior y, se utilizará la microscopía de fuerza atómica (AFM) para dar soporte a los resultados obtenidos con el sensor de cuarzo.

En segundo lugar, se presentarán los resultados del análisis de las subfracciones obtenidas por extrografía. La estabilidad y características de formación de depósitos de las fracciones, determinadas por QCR, podrán ser interpretadas y correlacionadas con las características estructurales de las muestras y los agregados, tanto en solución como en superficie. Estos análisis realizados en colaboración con otros grupos de investigación comprenden las técnicas: espectrometría de masas de ultra alta resolución por resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR MS), microscopía de fuerza atómica (AFM) y, cromatografía de permeación en gel con espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP MS).

CHAPITRE III – Etude de la stabilité des asphaltènes et de leurs sous-fractions

Dans ce troisième chapitre, la stabilité des asphaltènes et de leurs sous-fractions obtenues par deux méthodes différentes sera étudiée, en utilisant l'analyse développée dans le chapitre précédent pour l'interprétation du processus de déstabilisation à l'aide du capteur à quartz. Dans un premier temps, les résultats de l'analyse des sous-fractions obtenues par formation complexe avec le *p*-nitrophénol (PNP) dans le chloroforme seront présentés. Les données obtenues par QCR permettant de compléter le modèle de floculation-agrégation-précipitation présenté dans le chapitre précédent. La microscopie à force atomique (AFM) sera utilisée pour étayer les interprétations faites.

Ensuite, le comportement des sous-fractions obtenues par extrographie seront présentés. Les caractéristiques de stabilité et de formation de dépôts des fractions, déterminées par QCR, peuvent être interprétées et corrélées avec les caractéristiques structurales des échantillons et des agrégats, à la fois en solution et en surface. Ces travaux réalisés en collaboration avec d'autres groupes de recherche associent les techniques : Spectrométrie de masse à ultra-haute résolution par résonance cyclotronique d'ions à transformée de Fourier (FT-ICR MS), la microscopie de force atomique (AFM), et la chromatographie par perméation de gel avec spectrométrie de masse à plasma inductif (GPC-ICP MS).

Contenido

1. Introducción	94
2. Estudio de estabilidad de asfaltenos y subfracciones obtenidas por formación de complejo con PNF	95
Metodología experimental	95
Muestra de asfaltenos.....	95
Fraccionamiento por formación de complejos con PNF	96
Titulación con n-heptano	98
Análisis por AFM	98
Resultados.....	100
Extracción y fraccionamiento	100
Titulación con n-heptano	100
Análisis por AFM	109
Conclusión	112
Futuros trabajos.....	113
3. Estudio de estabilidad de asfaltenos y subfracciones obtenidas por extrografía .	114
Metodología experimental	114
Muestra de asfaltenos.....	114
Fraccionamiento por extrografía.....	115
Titulación con n-heptano	115
Resultados.....	117

Fraccionamiento.....	117
Titulación con n-heptano	118
Análisis por FT-ICR MS.....	123
Análisis por GPC-ICP HR-MS	124
Análisis por AFM	125
Conclusión	126
4. Referencias.....	127

1. Introducción

En el capítulo anterior, se demostró que mediante el análisis de los cambios en los parámetros de la oscilación (Δf y $\Delta \Gamma$) del sensor de cristal de cuarzo QCR, es posible tener una visión global del proceso de floculación, agregación y precipitación de los asfaltenos. Sin embargo, los asfaltenos representan una mezcla sumamente compleja cuyo comportamiento está lejos de ser comprendido completamente.

El fraccionamiento de los asfaltenos, como fue explicado en el primer capítulo, tiene la intención de simplificar la matriz y así, reducir la polidispersidad de la muestra. De esta manera, al estudiar el comportamiento de las distintas fracciones por separado, poder encontrar relaciones que permitan interpretar el rol que cumple cada una de ellas en el comportamiento de los asfaltenos de partida.

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos del estudio de estabilidad de asfaltenos y sus respectivas subfracciones obtenidas, mediante la formación de complejo con *p*-nitrofenol y por extrografía.

2. Estudio de estabilidad de asfaltenos y subfracciones obtenidas por formación de complejo con PNF

Este estudio se realizó en colaboración entre el *Laboratoire des Fluides Complexes et leur Réservoirs (LFCR)* (UPPA - Pau, Francia), el *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)* (UPPA - Pau, Francia) y el *Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos (LFQH)* (UCV – Caracas, Venezuela). La obtención de los asfaltenos y sus subfracciones fue realizada por el grupo de investigadores pertenecientes al LFQH y al IPREM, por esto, la descripción de este procedimiento se hará de manera breve.

Metodología experimental

Muestra de asfaltenos

Los asfaltenos fueron obtenidos mediante el método estándar ASTM D6560-17 para la precipitación de insolubles en heptano (C₇). Se adicionó n-heptano al crudo, en una relación de volumen de 1:40 crudo: heptano, para inducir la precipitación de los asfaltenos. Luego de 3 días, se filtró el sólido y se realizó una extracción Soxhlet con n-heptano durante 8 días para eliminar el material coprecipitado. Los asfaltenos obtenidos fueron secados a 40 °C en vacío durante 6 h, antes de ser almacenados en contenedores de vidrio ámbar.

Los asfaltenos fueron obtenidos de crudos venezolanos de orígenes diferentes (ver Figura III.1). **Cerro Negro** (°API = 8) y **Hamaca** (°API = 9), provenientes de la faja del Orinoco (Crudos estables); **Furrial** (°API = 24), proveniente de la cuenca oriental; y **Lagotreco** (°API = 30) proveniente de la cuenca de Maracaibo. (Crudos inestables) (Gutiérrez et al., 2001; Marcano et al., 2011; Pereira et al., 2011).



Figura III.1- Localización geográfica de los crudos utilizados para la obtención de asphaltenos

Fraccionamiento por formación de complejos con PNF

El fraccionamiento de los asphaltenos está basado en la metodología desarrollada por (Gutiérrez et al., 2001) con algunas modificaciones. Los asphaltenos fueron disueltos en una disolución saturada de *p*-nitrofenol (PNF) en cumeno, hasta obtener una concentración de 8000 ppm de asphaltenos. La mezcla se dejó en reflujó durante 6h y se mantuvo en reposo durante 8 días. Posterior a esto, se separó el sólido por centrifugación a 3000 rpm durante 5min.

El sólido obtenido, Subfracción A1, se lavó primero con *n*-heptano caliente (60 °C), hasta que el solvente no presento coloración, y luego se lavó con una solución de NaOH 5 %m/v para retirar el PNF. Finalmente, se disolvió el sólido en cloroformo y se realizaron lavados sucesivos con la solución de NaOH, hasta total remoción del PNF (ausencia de coloración amarilla en la fase acuosa).

La mezcla, se rotaevaporó para eliminar el cloroformo, y el sólido (insoluble en la fase acuosa) fue separado por filtración. Finalmente fue lavado con etanol caliente (60 °C) para remover el NaOH y se secó a 40 °C en vacío durante 6 h.

La subfracción A2, fue obtenida de la solución remanente de cumeno. Para ello, se rotaevaporó el solvente y el sólido obtenido, fue tratado de la misma manera que la subfracción A1 para su purificación.

Los compuestos atrapados (TC) consisten en una fracción de compuestos solubles en n-heptano que son obtenidos en el lavado con heptano caliente (60 °C) del sólido A2 luego de la rotaevaporación del cumeno.

En la Figura III.2, se muestra un esquema simplificado del procedimiento.



Figura III.2- Esquema simplificado del fraccionamiento por formación de complejo con PNF.

Titulación con n-heptano

Los asfaltenos y subfracciones sólidos, fueron disueltos en cloroformo hasta obtener soluciones de 500 ppm, 24 h previo a la titulación. El montaje experimental utilizado es el mismo mostrado en el capítulo dos, tal como se muestra en la Figura III.3. La temperatura de trabajo durante la titulación se mantuvo constante a 30 °C. Se insertaron láminas de silicio recubiertas de oro de 1 cm² de área, al lado del sensor para estar expuestas a las mismas condiciones del sensor, y así poder examinar los depósitos formados al final de la titulación por AFM.

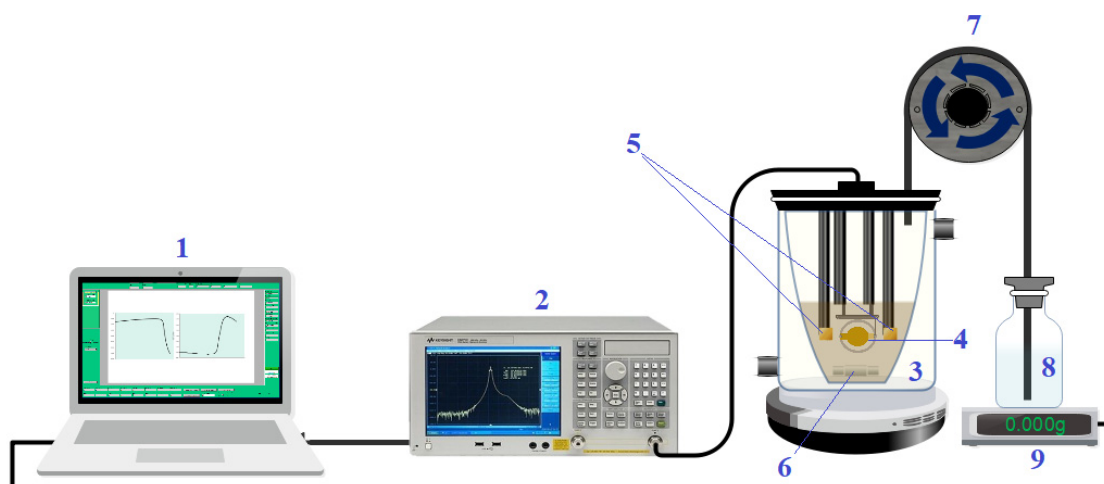


Figura III.3– Montaje experimental para la titulación de las soluciones de asfaltenos y subfracciones en cloroformo con n-heptano. (1) Computador, (2) Analizador, (3) Celda de paredes dobles, (4) QCR, (5) Láminas de Oro, (6) Barra magnética, (7) Bomba peristáltica, (8) n-heptano, (9) Balanza

Análisis por AFM

Una vez terminada la titulación, las láminas de oro fueron sumergidas en heptano, para eliminar cualquier excedente de solución. Se dejaron secar y fueron guardadas en oscuridad. El análisis por AFM se realizó con un Multimode VIII (BRUKER) utilizando *NanoScope* versión 8.15 como software para el control y adquisición de datos. Las

imágenes fueron obtenidas utilizando el modo de trabajo “*ScanAsist*” y se utilizaron puntas de nitruro de silicio con un radio típico de 10 nm.

Para determinar la altura de la capa depositada (h), se procedió a remover la muestra en un área de 400 nm^2 . Para ello, se desactivó la retroalimentación automática del equipo, y se fue acercando la punta a la superficie hasta hacer contacto con la muestra. Se aumentó la velocidad del barrido, y progresivamente se fue incrementando la fuerza con la que la punta interactúa con la muestra para poder penetrar y “barrer” la capa de asfaltenos. El proceso de aumento de fuerza – barrido lateral se repitió hasta llegar a la lámina de oro, como se muestra en la Figura III.4.

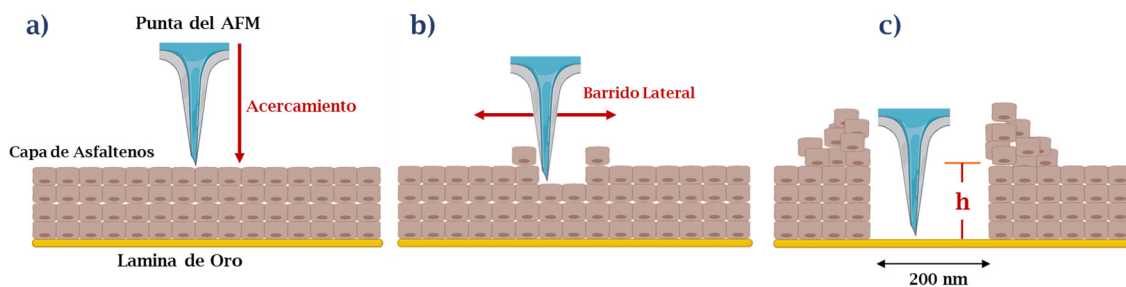


Figura III.4– Proceso de remoción de la capa de asfaltenos para la determinación de la altura de la capa depositada (h) usando el AFM. a) aumento de fuerza hasta hacer contacto. b) Barrido lateral de la muestra. c) Culminación del proceso.

Una vez removida la capa, se activó la retroalimentación automática y se tomaron imágenes de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, que luego fueron procesadas utilizando “*NanoScope Analysis*” para la obtención final del valor de la altura de la capa depositada.

Resultados

Extracción y fraccionamiento

Los rendimientos gravimétricos de la precipitación de los asfaltenos y del fraccionamiento de los asfaltenos (%m de las subfracciones en los asfaltenos), se presenta en la Figura III.5. Puede verse que para los crudos inestables (Furrial y Lagotreco) existe una proporción mayoritaria de la subfracción A1 respecto a la subfracción A2, hecho que ha sido reportado anteriormente y que sustenta la hipótesis que la subfracción A1 es la principal responsable de la inestabilidad de los asfaltenos (Acevedo et al., 2018).

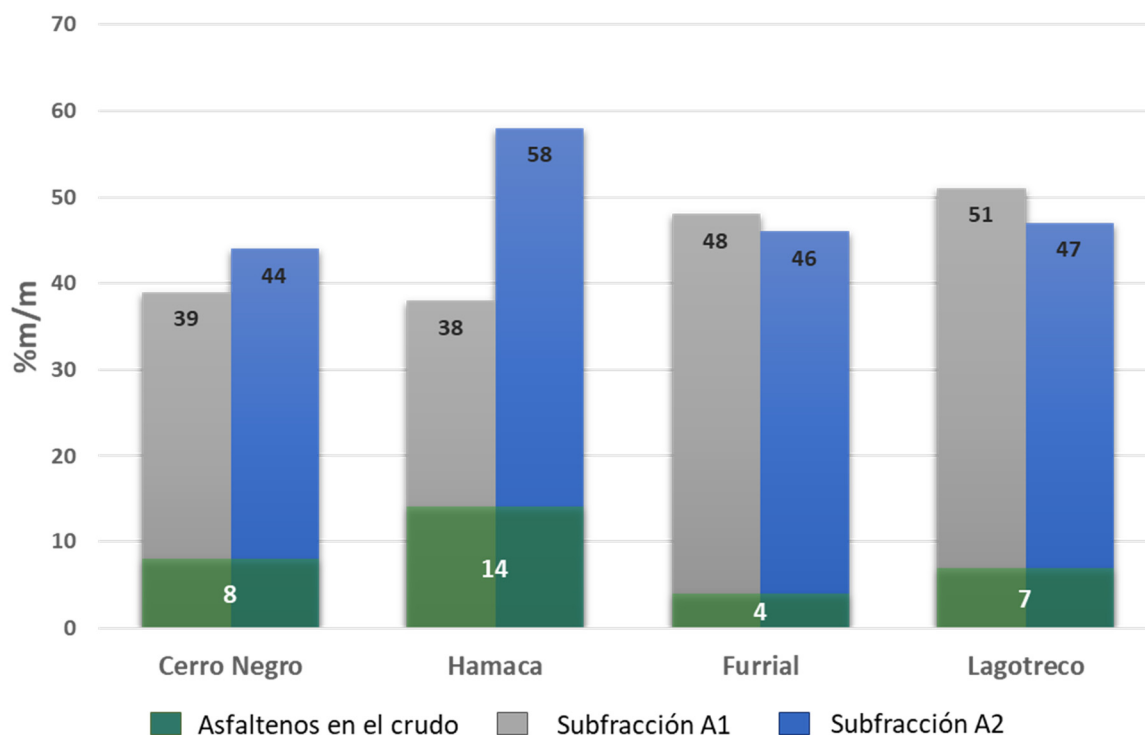


Figura III.5- Rendimiento gravimétrico del proceso de extracción y fraccionamiento de los asfaltenos. (% m de las subfracciones en los asfaltenos de partida)

Titulación con n-heptano

Se estudió la estabilidad en cloroformo, para poder comparar el comportamiento de los asfaltenos con el de ambas subfracciones, ya que la subfracción A1 no es soluble en tolueno (Acevedo et al., 2010). Los resultados obtenidos para cada los diferentes asfaltenos se muestra

en la Figura III.6, en donde se observa al inicio de la titulación, un incremento de la señal de Δf (Figura III.6-a) debido a la disminución en el producto $\rho\eta$ de la solución hasta un punto máximo, en donde los efectos masicos, productos de la floculación-agregación de los asfaltenos, contrarrestan a los viscosos y luego, se observa la disminución de la señal causado por la prevalencia de este efecto masico sobre los viscosos, luego de la precipitación de los asfaltenos. La diferencia de estabilidad entre las muestras de asfaltenos proveniente de los distintos crudos es notoria, y este no depende únicamente de la relación A1/A2, ya que asfaltenos con una relación similar (Furrial-Lagotreco) presentan un comportamiento muy distinto, mientras que Lagotreco-Hamaca, cuya relación A1/A2 es muy distinta, presentan un comportamiento muy similar.

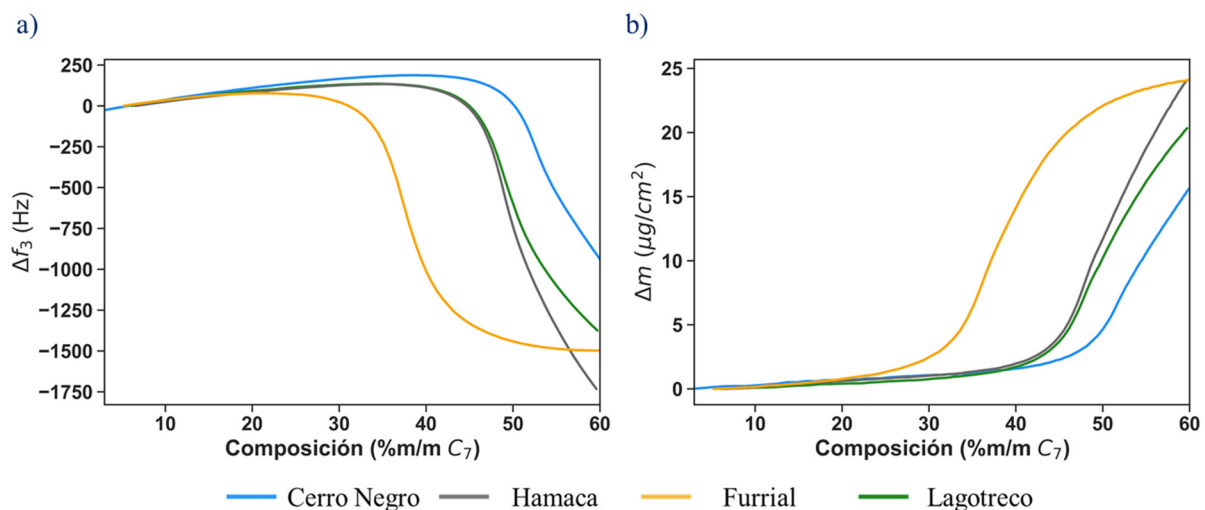


Figura III.6– Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre las muestras de asfaltenos. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

El punto de floculación de las muestras se estimó encontrando la pérdida de linealidad entre los valores de Δf vs $\Delta \Gamma$, descrito en el capítulo anterior, y los resultados se muestran en la Figura III.7 en donde se aprecia claramente como existe una diferencia importante de estabilidad entre los asfaltenos Furrial y el resto de los asfaltenos estudiados, corroborando la inestabilidad previamente reportada para este crudo (Carmen García et al., 2003).

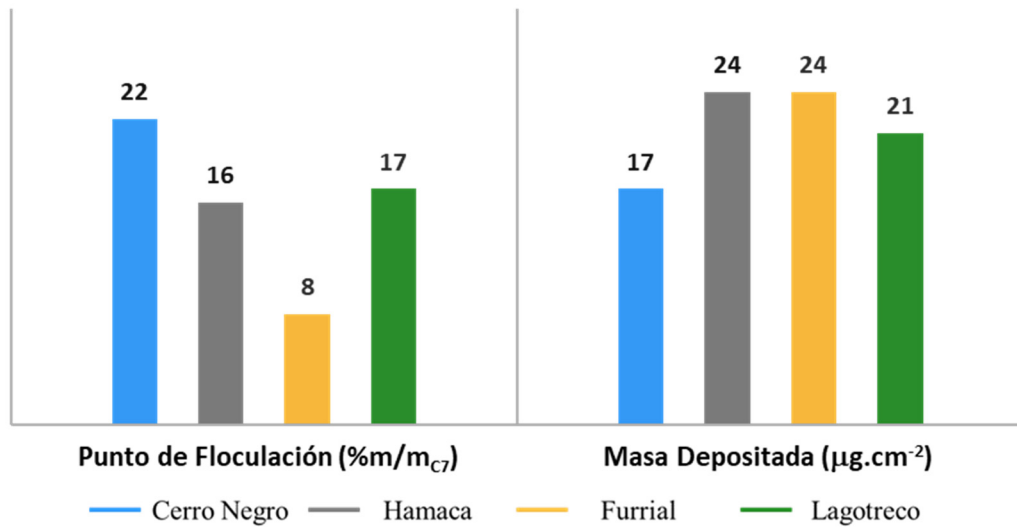


Figura III.7– Punto de floculación y masa depositada al finalizar la titulación (60%*m/m*_{C7}), de los asphaltenos.

Para comprender mejor la influencia que tienen las subfracciones A1 y A2 sobre la estabilidad y características de agregación y precipitación de los asphaltenos, se realizaron las titulaciones de ambas subfracciones para cada una de las muestras. Los resultados para Hamaca se muestran en la Figura III.8, en donde se aprecia que la estabilidad de ambas subfracciones es menor a la de los asphaltenos de partida, siendo la subfracción A1 la menos estable. Sin embargo, a pesar de desestabilizarse más rápidamente, su tendencia a depositarse es menor. Por su parte, la subfracción A2, con una estabilidad intermedia, tiene una tendencia mucho más importante a depositarse, no solo en comparación con A1, sino también respecto a los asphaltenos.

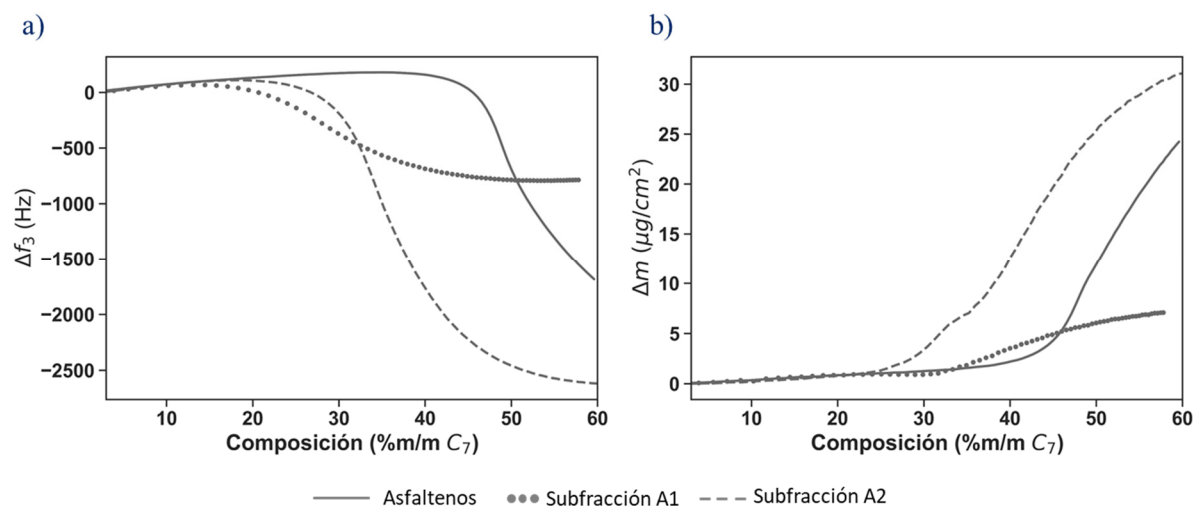


Figura III.8 – Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre las muestras de asfaltenos y subfracciones Hamaca. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

En la Figura III.9, se presentan la comparación para las muestras de Cerro Negro, Furrial y Lagotreco, mientras que los valores del punto de floculación de todas las muestras se presentan en la Tabla III.1, en donde se evidencia que la estabilidad de las muestras aumenta en el orden: **Subfracción A1 < Subfracción A2 < Asphaltenos**.

Tabla III.1– Punto de floculación (% m/mc₇) de las muestras de asfaltenos y subfracciones A1 y A2.

Muestra	Crudo			
	Cerro Negro	Hamaca	Furrial	Lagotreco
Asfaltenos	22 %	16 %	8 %	17 %
Subfracción A1	6 %	8 %	6 %	6 %
Subfracción A2	19 %	10 %	7 %	12 %

De igual manera, en la Figura III.9-b, se aprecia claramente la tendencia de la subfracción A2 formar más depósitos sobre la superficie del cristal en comparación con la subfracción A1 y los asfaltenos, para todas las muestras estudiadas. La formación de depósitos de la subfracción

A1, presenta dos características a resaltar: primero, en las muestras de Furrial y Lagotreco, la tendencia es similar a la de la muestra de Hamaca, es decir, una menor tendencia a depositarse en comparación a la subfracción A2 y a los asfaltenos. Sin embargo, la subfracción A1-Cerro Negro, presentó una mayor tendencia a depositarse, comparable con la subfracción A2. Segundo, la aparición de una masa “negativa” fuertemente marcada para las muestras de Cerro Negro y Lagotreco. Ambas características (tendencia a depositarse de la subfracción A1-Cerro Negro y la aparición de la “masa negativa”) serán interpretadas a continuación.

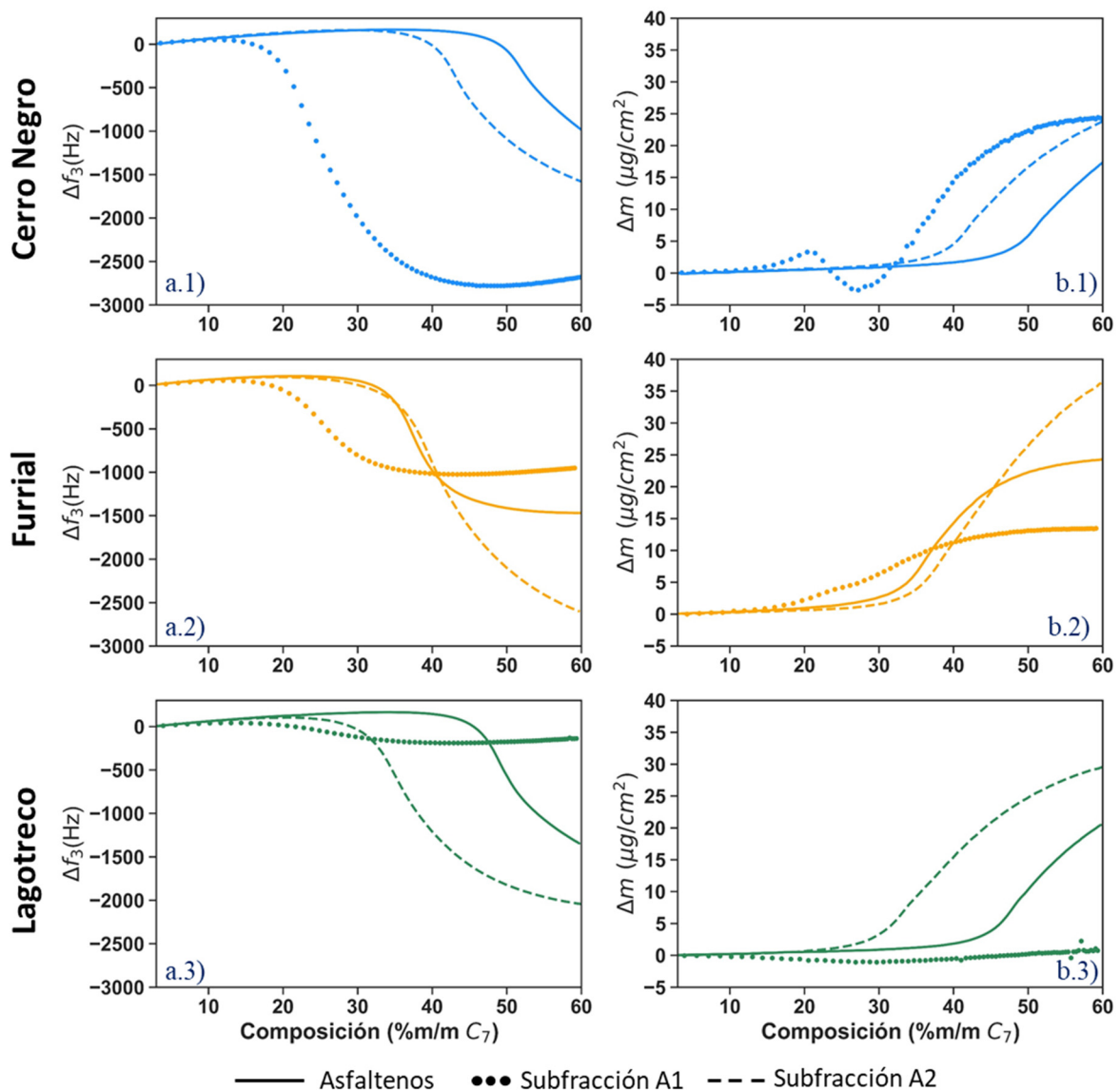


Figura III.9 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre las muestras de asfaltenos y sus subfracciones, de los crudos Cerro Negro (1), Furrial (2) y Lagotreco (3). a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

La curva de Δm para la subfracción A1-Cerro Negro (Figura III.9.b.1), alcanza un valor constante alrededor de $25 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras que para los asfaltenos y la subfracción A2 la tendencia de la curva sigue siendo ascendente, lo que sugiere que estos presentan una mayor tendencia a depositarse, pero que a la composición alcanzada no logra evidenciarse. Para corroborar esto, se repitió el experimento, aumentando el tiempo de la titulación y permitiendo así alcanzar un valor de composición de 70% m/m_{C7}. Los resultados obtenidos, mostrados en la Figura III.10, evidencian que la tendencia observada en cuanto a la formación de depósitos se mantiene también para esta muestra, siendo esta tendencia la siguiente: **subfracción A1 < asfaltenos < subfracción A2**

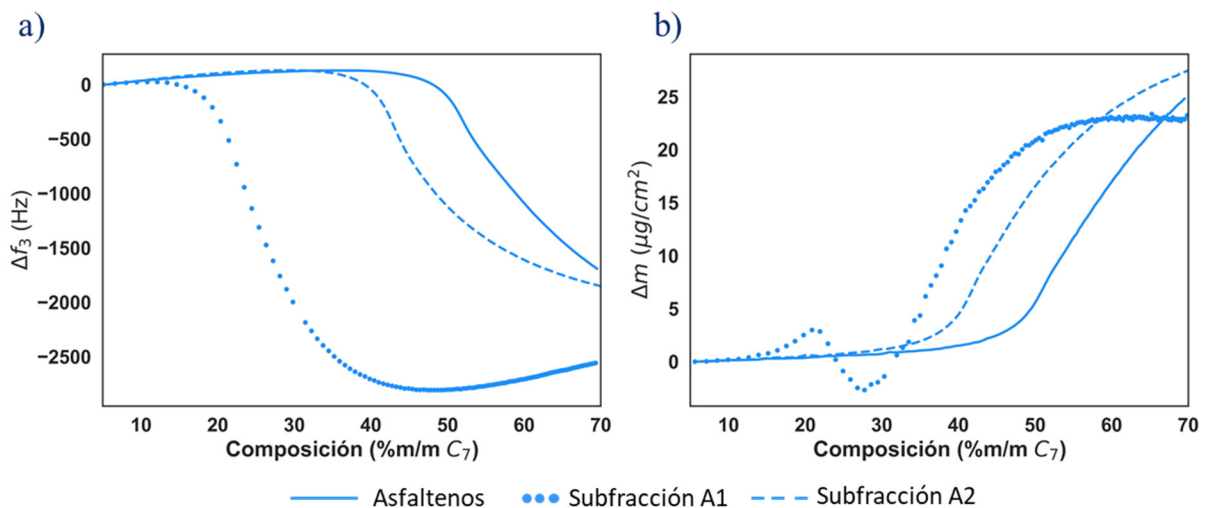


Figura III.10 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre las muestras de asfaltenos y subfracciones de Cerro Negro. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

Esta mayor adsorción sobre la superficie del sensor, de una subfracción respecto a los asfaltenos, también ha sido observada por Subramanian y *col*, para fracciones obtenidas mediante el uso de CaCO_3 como adsorbente, y tras centrifugación y posteriores lavados con THF y HCl, obteniendo 4 subfracciones. Al estudiar la adsorción de las muestras mediante QCM-D (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation), obtuvieron una mayor adsorción por

parte de las subfracciones respecto a los asfaltenos de partida, lo que sugiere que en los asfaltenos de partida, existe una interacción favorable entre las subfracciones, que limita su adsorción sobre el sensor (Subramanian et al., 2016).

La aparición de una masa “negativa” en los valores de Δm estimados, puede interpretarse en función de las limitaciones del modelo teórico utilizado para su cálculo. Como ya se discutió en el capítulo II, la utilización de la ecuación de Sauerbrey (primer término de la Ec. 7), es válida para capas adsorbidas que son homogéneas y rígidas, en donde, esta capa se mueve a la misma velocidad del cristal (“*no-slip*” *boundary condition*), gracias a un coeficiente de fricción suficientemente grande (Huang & Szlufarska, 2012). Sin embargo, cuando la capa adsorbida no es homogénea (Castro et al., 2012; Pomorska et al., 2010) o cuando el coeficiente de fricción es bajo, provocando un deslizamiento de la capa sobre la superficie del cristal (*slippage*), la aplicación de la ecuación de Sauerbrey puede llevar a valores de masa “negativos” (Saloma, 2004).

Esta “masa negativa” observada para la subfracción A1, podría estar vinculada entonces a su fuerte auto asociación, lo que podría explicar el bajo coeficiente de fricción y por ende, un movimiento no sincronizado con la superficie del sensor, produciendo el deslizamiento. Sin embargo, esto no responde por qué se observa este deslizamiento solo en un intervalo de la titulación, y no durante todo el proceso.

La respuesta a esta pregunta podría estar en la reorganización de la estructura fractal de los agregados de asfaltenos durante el proceso de precipitación. Ha sido reportado a partir de estudios por dispersión de rayos-X de ángulo ultra corto (USAX) durante una desestabilización de soluciones de asfaltenos en tolueno con n-heptano, que en una primera etapa, los agregados insolubles tienen una superficie rugosa, la cual va haciéndose cada vez más lisa en la medida en que estos agregados crecen en tamaño (Yang et al., 2018). Estos agregados, al interactuar

con otros, forman estructuras con una mayor dimensión fractal (Hoepfner et al., 2013) y este cambio, puede causar diferencias en características como la hidrofobicidad y la permeabilidad de los agregados (Hammond et al., 2020).

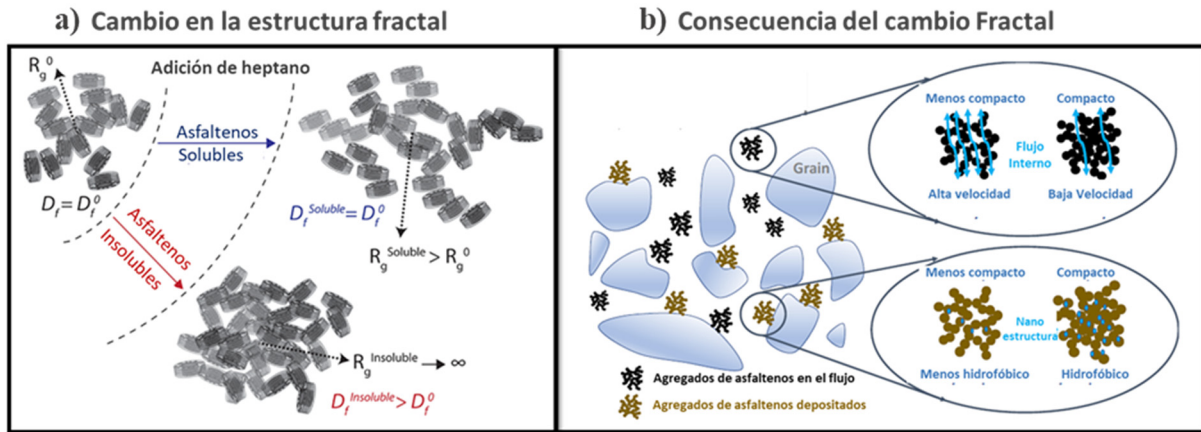


Figura III.11 – Cambios en la estructura fractal de los agregados de asfaltenos durante la precipitación (a) y sus posibles consecuencias en el flujo interno y la hidrofobicidad (b). Tomadas y adaptadas de Hoepfner et al. 2013 y Hammond et al. 2020 respectivamente.

Según lo planteado en el capítulo anterior, la precipitación de los asfaltenos puede ser detectada por el sensor gracias al cambio de tendencia del producto densidad-viscosidad ($\rho\eta$) de la solución estimado a partir del modelo teórico. Por lo tanto, el cambio en la estructura fractal y, por ende, el deslizamiento en la superficie del sensor debería ocurrir en el intervalo en donde se observa el aumento importante en el valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$. En la Figura III.12, se muestra la correspondencia entre el momento en donde ocurre el deslizamiento (curva de Δm) y la precipitación de los asfaltenos (curva de $\sqrt{\rho\eta_r}$), denotado por la región sombreada en azul entre 19-32 %m/mc7 de composición.

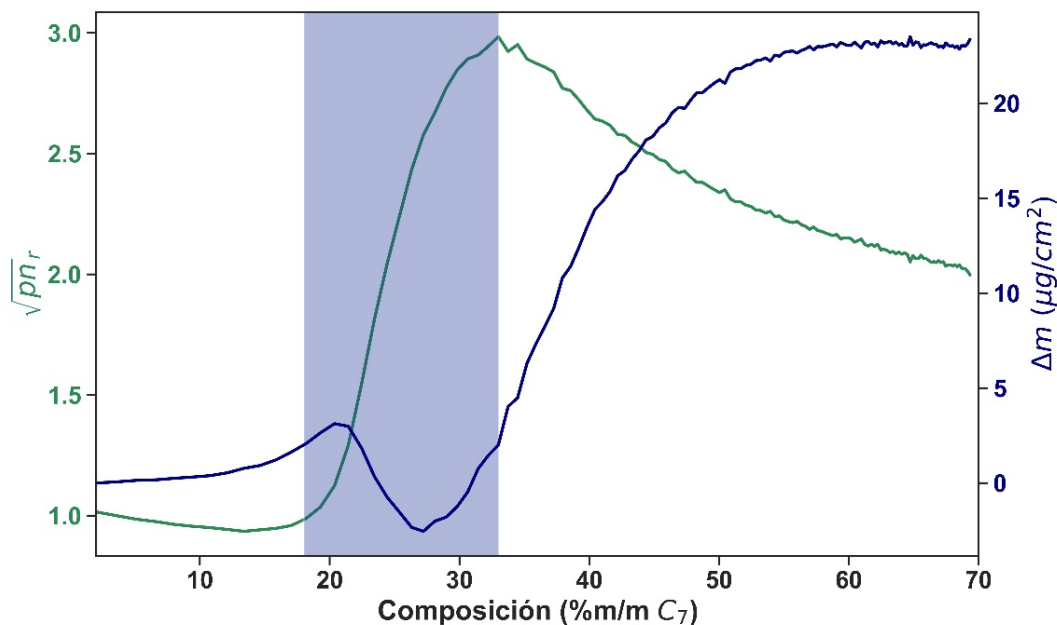


Figura III.12 – Correlación entre la ocurrencia de la precipitación (aumento del valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$) y el deslizamiento de la capa depositada (valores de Δm negativos).

De igual manera, hay que considerar que esta masa “negativa” podría ser una combinación de factores, entre el cambio de estructura fractal, que disminuye la rugosidad de la superficie del agregado, causando el deslizamiento y, la liberación de moléculas de solvente, producto de la reestructuración de estos agregados, que se traduciría en una pérdida de masa sobre el sensor.

Para todas las subfracciones A1 (no solo Cerro Negro y Lagotreco), así como también para la subfracción A2-Hamaca, existe una pequeña disminución del valor de Δm en algún punto de la titulación. Para todos los casos, esta variación ocurrió justo después de la precipitación (aumento valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$), lo que soporta la hipótesis de que esta variación es causada por una reestructuración fractal de los agregados causando un deslizamiento de la capa depositada y/o una liberación de solvente que se traduce como una pérdida de masa que puede llegar a tener valores negativos.

Análisis por AFM

Con la finalidad de presentar un análisis complementario a los obtenidos por el sensor de cuarzo, la microscopia de fuerza atómica representa una excelente técnica que permite comparar los resultados con los obtenidos con los del QCR.

En la Figura III.13, se muestran los resultados obtenidos para las muestras del crudo Lagotreco (los resultados para las demás muestras, se presenta en el Anexo 2). En la primera columna, se observan las imágenes ópticas obtenidas con el sistema óptico del AFM; en la segunda columna, se presentan las micrografías de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ una vez removida la capa de asfaltenos en el área de 400nm^2 y, en la tercera columna se muestra el perfil del recorrido señalado (línea discontinua blanca en la micrografía), para la determinación de la altura de la capa depositada de las muestras.

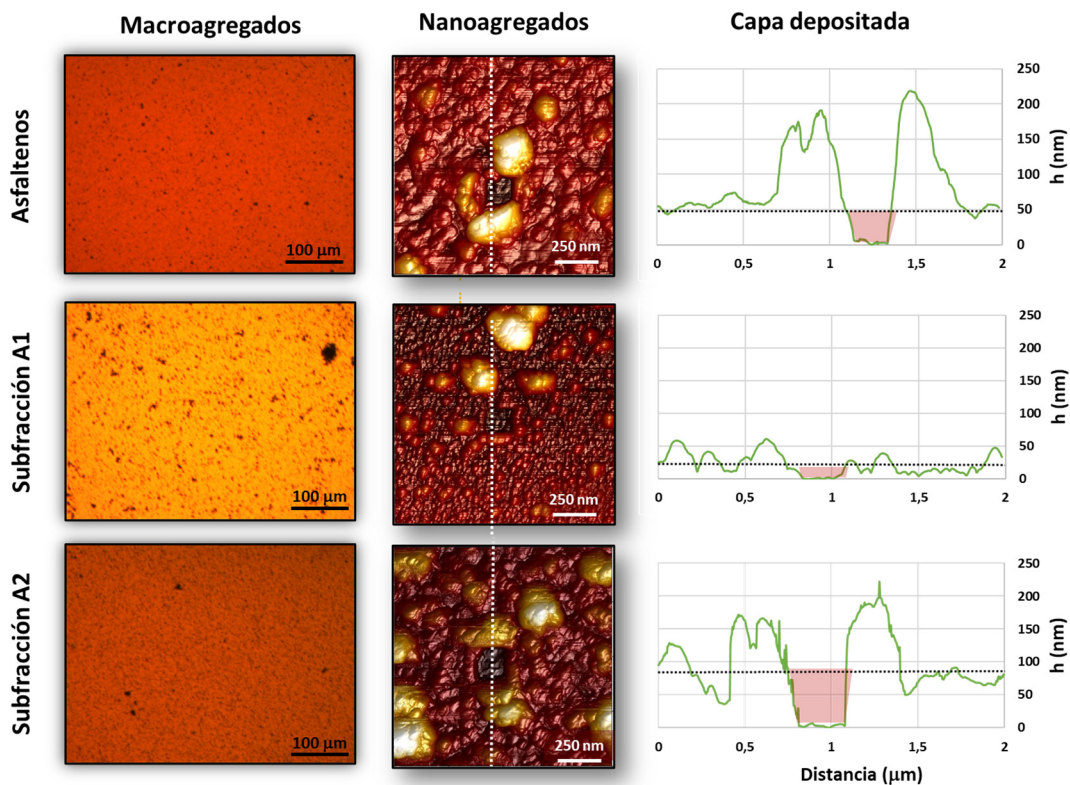


Figura III.13 – Resultados del análisis por AFM para las muestras de Lagotreco. Primera columna: Imágenes ópticas. Segunda columna: Micrografías de $2 \times 2 \mu\text{m}$ obtenidas por AFM luego del proceso de barrido. Tercera columna: Perfil del recorrido para la determinación de la altura de la capa del depósito.

Observando las imágenes ópticas, puede resaltarse la similitud entre la distribución y el tamaño de los macroagregados, entre los asfaltenos y la subfracción A2. Mientras que la subfracción A1, presenta macroagregados más grandes y distribuidos de manera menos homogénea, que concuerda con su fuerte tendencia a auto asociarse.

Mediante la remoción de la capa de asfaltenos adsorbida y la obtención del perfil mostrado en la tercera columna de la Figura III.13, se confirman los resultados obtenidos mediante el modelo teórico empleado en el análisis por QCR, en donde la tendencia a depositarse de las muestras sigue el orden: **subfracción A1 < asfaltenos < subfracción A2**. Una comparación completa de ambos métodos para todas las muestras se presenta en la Tabla III.2.

Tabla III.2 – Comparación entre la altura de la capa depositada (h) determinada por AFM y los valores de masa teórica (Δm) estimados con el QCR, a través de las relaciones entre los asfaltenos (Asf) y sus subfracciones A1 y A2.

	Muestra	AFM			QCR		
		h (nm)	h_{Asf}/h_{A1}	h_{Asf}/h_{A2}	Δm ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\Delta m_{Asf}/\Delta m_{A1}$	$\Delta m_{Asf}/\Delta m_{A2}$
Cerro Negro	Asfaltenos	60			25		
	Subfracción A1	50	1,2	0,9	23	1,1	0,9
	Subfracción A2	70			28		
Hamaca	Asfaltenos	60			24		
	Subfracción A1	17	3,5	1,5	7	3,4	0,8
	Subfracción A2	40			31		
Furrial	Asfaltenos	52			24		
	Subfracción A1	30	1,7	0,7	13	1,8	0,7
	Subfracción A2	75			36		
Lagotreco	Asfaltenos	50			21		
	Subfracción A1	13	3,8	0,7	1	21,0	0,7
	Subfracción A2	75			30		

Las láminas de oro fueron retiradas de la solución a $60\%m/m_{C7}$ para todas las muestras a excepción de Cerro Negro ($70\%m/m_{C7}$). Los valores de Δm mostrados se corresponden a la misma composición.

Puede verse que a pesar de la simplicidad del modelo matemático utilizado para la determinación de Δm , los valores relativos entre los asfaltos (Asf) y las subfracciones ($\Delta m_{Asf}/\Delta m_{A1}$ y $\Delta m_{Asf}/\Delta m_{A2}$) se corresponden muy bien con los obtenidos por AFM (h_{Asf}/h_{A1} y h_{Asf}/h_{A2}) para la mayoría de las muestras. La relación $\Delta m_{Asf}/\Delta m_{A1}$ y h_{Asf}/h_{A1} para la muestra Lagotreco, no se corresponde debido a que esta muestra presentó un deslizamiento importante sobre la superficie del cristal (Figura III.9.b.3), obteniéndose valores negativos de Δm durante toda la titulación.

Para la muestra Hamaca-A1, las relaciones $\Delta m_{Asf}/\Delta m_{A2}$ y h_{Asf}/h_{A2} , no se corresponden debido a que, durante la remoción de la capa con el AFM, esta muestra presentó una fuerte adhesión a la punta, por lo que la remoción efectiva de la capa no pudo hacerse. Una comparación entre las muestras A2 de Cerro Negro y Hamaca, se presenta en la Figura III.14, en donde se evidencia en la poca definición los bordes del área de 400nm^2 removida para Hamaca-A2.

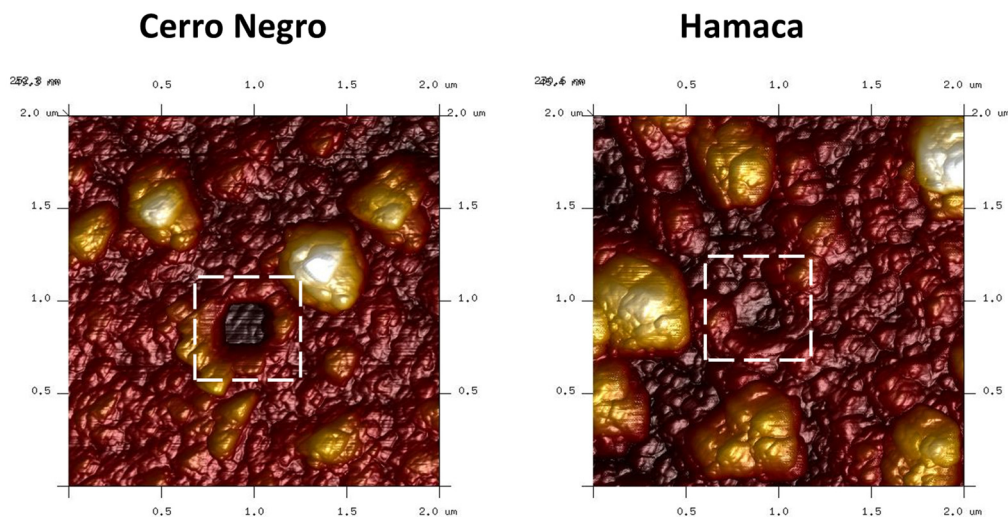


Figura III.14– Comparación entre las áreas de la capa removida por AFM de las muestras correspondientes a las subfracciones A2 de los asfaltos Cerro Negro y Hamaca

Conclusión

A través del análisis por QCR, se logró comparar la estabilidad en cloroformo de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, obteniendo que ambas subfracciones, presentan una estabilidad menor a la de los asfaltenos de partida, siendo la subfracción A1 la más inestable. A pesar de esta alta inestabilidad, la subfracción A1 presenta una pobre tendencia a formar depósitos, debido a una débil interacción con la superficie, evidenciado por un deslizamiento sobre la misma. Por su parte, la subfracción A2 presenta interacciones muy fuertes con la superficie, depositándose en gran cantidad. Los resultados estimados por QCR fueron confirmados mediante análisis de AFM.

Esta conclusión se resume en la siguiente figura:

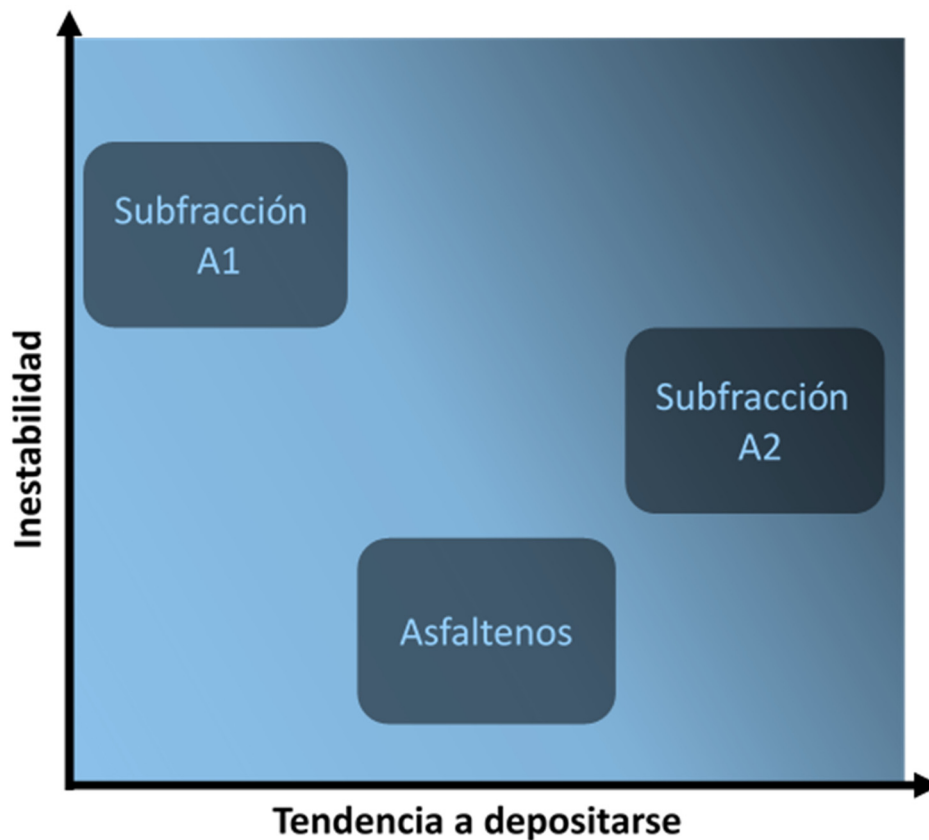


Figura III.15- Conclusión grafica Capítulo III-A: Relación Inestabilidad/Tendencia a depositarse de los asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2

Futuros trabajos

En este trabajo se lograron establecer diferencias en la estabilidad y las características de deposición de las subfracciones A1 y A2. Sin embargo, se realizarán análisis estructurales por FT-ICR MS y un análisis de agregados en solución por GPC-ICP MS que permitirán relacionar el comportamiento observado en la estabilidad y deposición, con estas características estructurales.

Así mismo, el estudio de estabilidad se realizó utilizando un anti solvente (n-heptano), a presión atmosférica y temperatura de 30°C. Será importante hacer estudios de la estabilidad a altas presiones y temperaturas, aprovechando la versatilidad que ofrece el sensor QCR.

3. Estudio de estabilidad de asfaltenos y subfracciones obtenidas por extrografía

Este estudio se realizó en colaboración entre el *Laboratoire des Fluides Complexes et leur Réservoirs (LFCR)* (UPPA - Pau, Francia), el *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)* (UPPA - Pau, Francia) y el *High Magnetic Field Laboratory (MagLab)* (Florida-USA). La obtención de los asfaltenos y sus subfracciones fue realizado por el grupo de investigadores pertenecientes a el **MagLab**. Por esto, las muestras de asfaltenos son obtenidas a partir de crudo proveniente de oriente medio en lugar de crudo venezolano. Sin embargo, la información obtenida a partir de estas muestras servirá para hacer comparaciones con las muestras ya estudiadas en la sección anterior. Además, esta colaboración entre diferentes grupos de investigación es de gran importancia, ya que permite aumentar la cantidad de técnicas de caracterización y de esta manera ampliar la visión del proceso de desestabilización (QCR / AFM) al relacionarlo con las características estructurales (FT-ICR MS / GCP ICP MS) de las muestras.

Los resultados obtenidos en esta colaboración, publicados en *Energy Fuels* 2020 vol. 34, págs. 13903–13915, pueden ser revisados en el Anexo 5. La segunda parte de esta colaboración, comprenderá el análisis de las muestras obtenidas por el fraccionamiento por formación de complejos con PNF, subfracciones A1 y A2 de las muestras presentadas en la sección anterior.

Metodología experimental

Muestra de asfaltenos

Los asfaltenos fueron obtenidos mediante el método estándar ASTM D6560-12 para la precipitación de insolubles en heptano (C₇) aplicado a los residuos atmosféricos de Oriente Medio. Se trabajaron con dos muestras denominadas **KWT** y **BASH**.

Fraccionamiento por extrografía

Las muestras de asfaltenos fueron adsorbidas en gel de sílice con una carga másica del 1%. La mezcla se secó bajo nitrógeno, la temperatura en el depósito de Soxhlet fue inferior a 50 °C, y estaba protegida de la luz. El material secado se extrajo en un aparato Soxhlet utilizando tres disolventes diferentes: **Acetona** (100%), n-heptano/tolueno (**HepTol**) (1:1), y tolueno/tetrahidrofurano/metanol (**Tol/THF/MeOH**) (10:10:1), como se muestra en la Figura III.16. Las fracciones se secaron bajo nitrógeno y se almacenaron en la oscuridad para análisis posteriores.

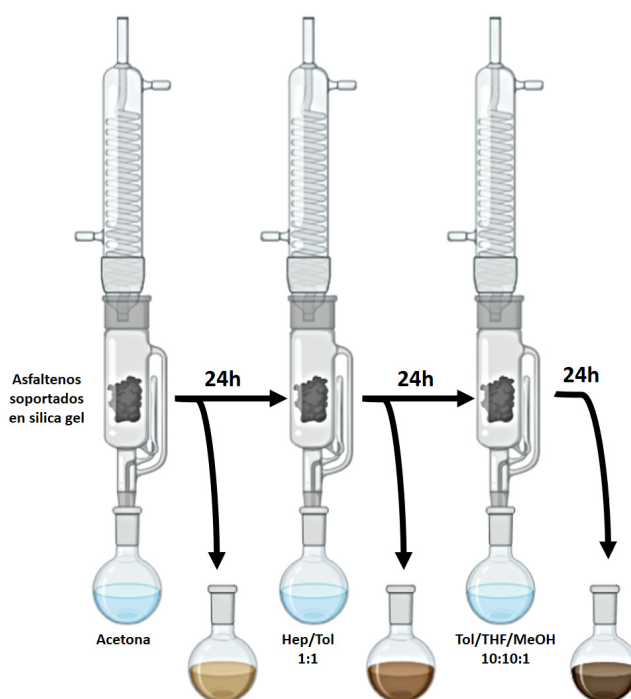


Figura III.16- Esquema del fraccionamiento por extrografía utilizado.

Titulación con n-heptano

Se prepararon soluciones madres de 1000 ppm disolviendo los asfaltenos y sus fracciones (secas) en tolueno y colocándolos en un horno de temperatura controlada a 30 °C durante 72 h. Se realizó una dilución con tolueno hasta obtener soluciones de 200 ppm. Se utilizaron cantidades iguales, de 17,5g (cantidad mínima necesaria para que el sensor se

encuentre sumergido en la solución) para la titulación con n-heptano. El montaje experimental utilizado es el mismo mostrado en la sección anterior. La temperatura de trabajo durante la titulación se mantuvo en 25 °C. Se insertaron láminas de silicio recubiertas de oro al lado del sensor para examinar los depósitos formados al final de la titulación por AFM.

Resultados

Fraccionamiento

La extracción con acetona permite la separación de compuestos con estructuras predominantemente poliaromáticas condensadas, gracias a las interacciones dipolo-dipolo. Luego, la utilización de la mezcla HepTol permite la extracción de moléculas aromáticas con cadenas alifáticas y finalmente la mezcla Tol/THF/MeOH permite la extracción de estructuras con funcionalidades polarizables que interaccionan fuertemente vía puentes de hidrogeno.

En la Tabla III.3, se muestran los rendimientos obtenidos en el proceso de fraccionamiento de ambas muestras de asfaltenos (KWT y BASH). En donde puede observarse cantidades similares de la fracción acetona (15 vs 19%) pero una notable diferencia en las fracciones HepTol (46 vs 29%) y Tol/THF/MeOH (25 vs 48%).

Tabla III.3 – Rendimiento gravimétrico del proceso de fraccionamiento por extrografía

Muestra	Fracción	Porcentaje respecto a los asfaltenos (%m)
KWT	Asfaltenos	-
	Acetona	15
	HepTol	46
	Tol/THF/MeOH	25
	<i>Balance de masa (%)</i>	86,0 +/- 2,5
BASH	Asfaltenos	-
	Acetona	19
	HepTol	29
	Tol/THF/MeOH	48
	<i>Balance de masa (%)</i>	96,1 +/- 3,7

Titulación con n-heptano

Los resultados obtenidos para ambas muestras se presentan en la Figura III.17, en donde se observa claramente la diferencia en estabilidad que muestran las distintas fracciones, así como también en su tendencia a formar depósitos sobre la superficie del cristal.

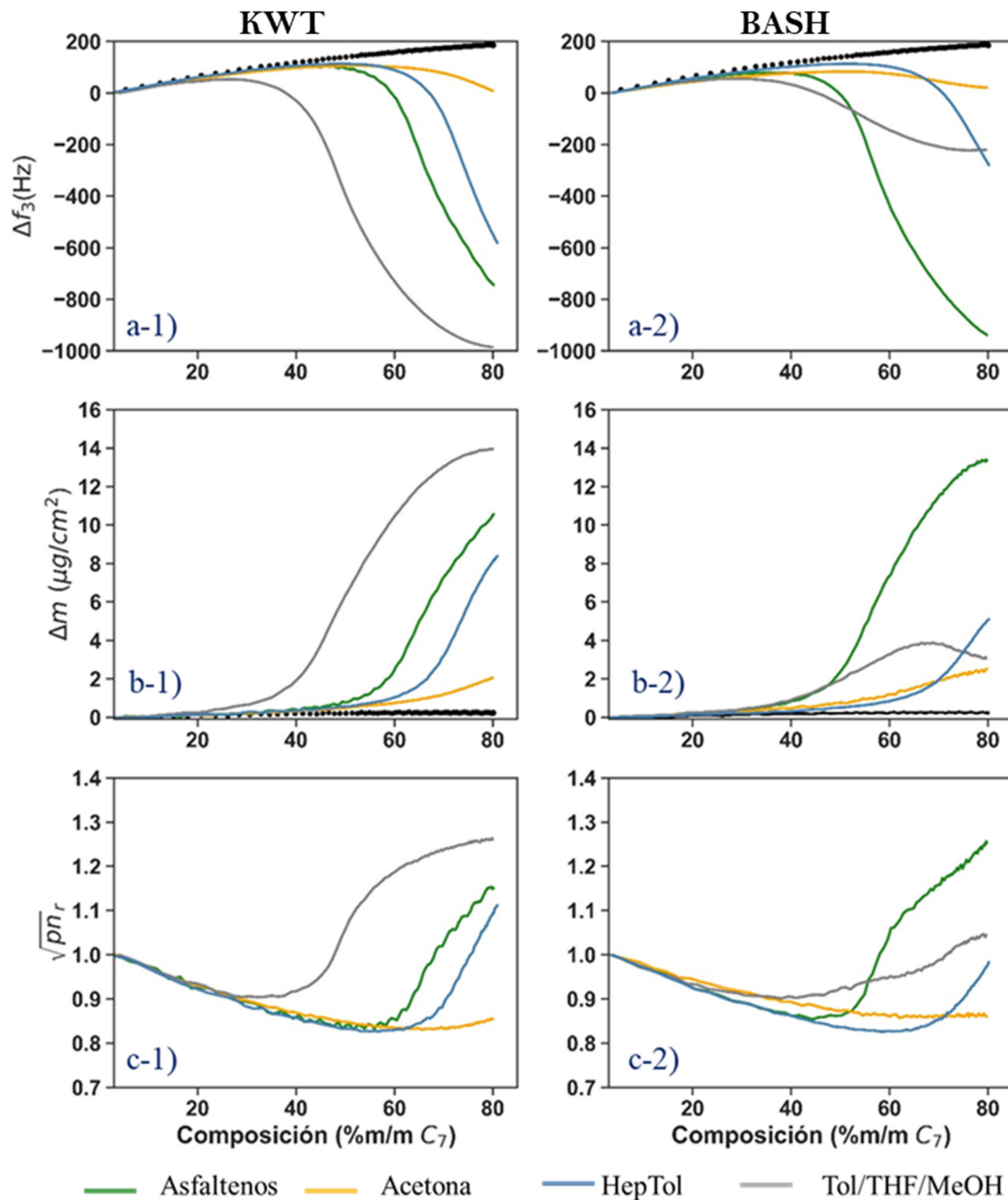


Figura III.17 – Desestabilización con n-heptano de los asphaltenos y subfracciones KWT (1) y BASH (2). a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición. c) $\sqrt{\rho n_r}$ en función de la composición.

La determinación del punto de floculación se realizó haciendo uso del método expuesto en el capítulo anterior, y los valores se muestran la Figura III.18. Para ambas muestras, la estabilidad en heptano de las fracciones presenta la misma tendencia: Tol/THF/MeOH < Acetona < HepTol.

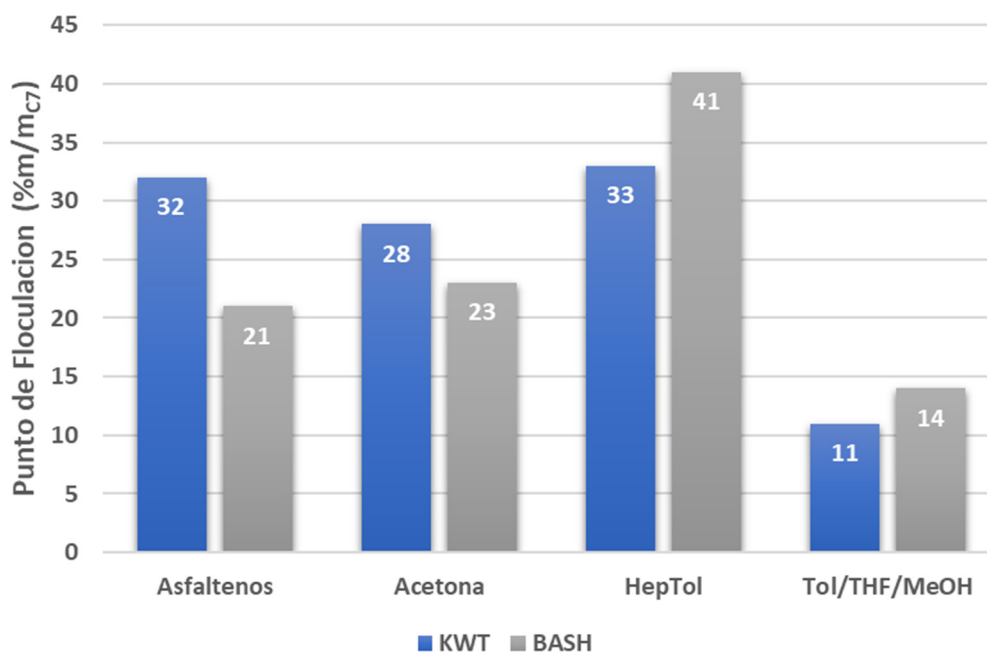


Figura III.18 – Comparación de los puntos de floculación para los asfaltenos KWT (Azul) y BASH (Gris) y sus subfracciones obtenidas por extrografía.

La diferencia de estabilidad entre ambas muestras de asfaltenos (KWT = 32% vs BASH=21%) puede ser comprendida entonces respecto a su contenido (ver Tabla III.3) en las fracciones mas (HepTol) y menos (Tol/THF/MeOH) estables. Es decir, los asfaltenos BASH, que son los mas inestables, tienen un mayor contenido de la fracción Tol/THF/MeOH (48%) respecto a los asfaltenos KWT (25%). Asi mismo, los asfaltenos KWT (más estables) contienen una mayor cantidad de la fracción HepTol (46%) respecto a los asfaltenos BASH (29%).

Otro aspecto interesante, es la formación de depósitos de cada una de las fracciones (Figura III.18.b). En primer lugar, es claro que al comparar las muestras que tienen una química similar (por ejemplo: acetona-acetona, HepTol-HepTol, ...), la fracción más inestable, tiende a

formar una mayor cantidad de depósito, ya que el proceso de agregación y precipitación ocurre antes, lo que permite su adsorción sobre la superficie durante más tiempo.

En segundo lugar, al comparar las diferentes fracciones de una misma muestra, se puede ver como la cantidad de materia adsorbida en el sensor, es coherente con el tipo de estructuras en función del proceso de extracción. Es decir, la fracción acetona, cuyas fuerzas intermoleculares son principalmente dipolo-dipolo, tiene una pobre tendencia a adsorberse sobre la superficie del sensor, mientras que la fracción Tol/THF/MeOH, con características más polares, tiene una mayor tendencia a adsorberse. Esto puede observarse en la Figura III.19.

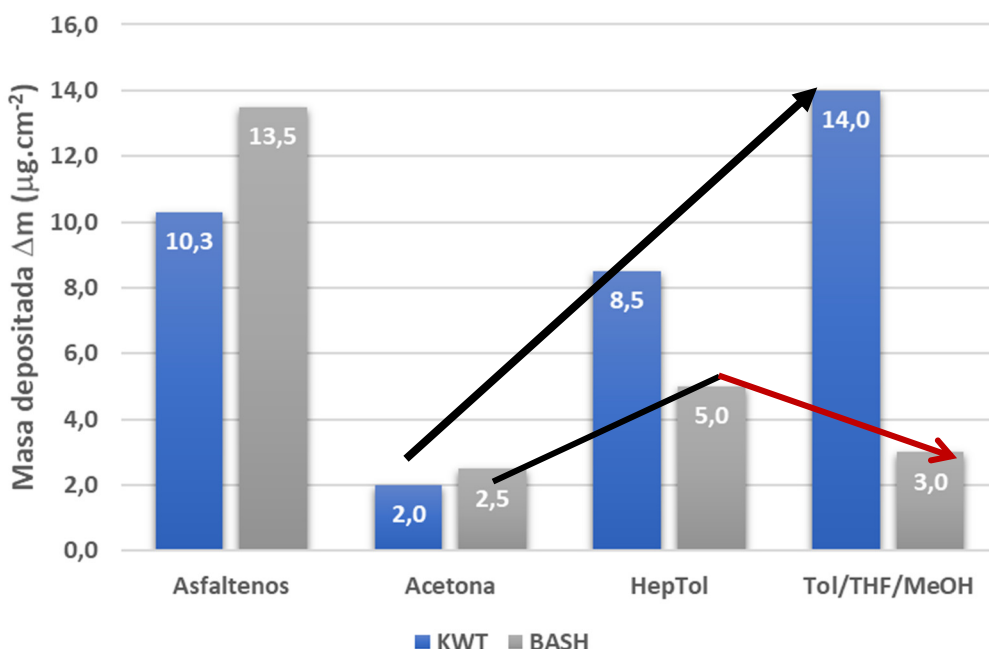


Figura III.19– Comparación de la masa teórica depositada (Δm) sobre la superficie del sensor al finalizar la titulación (80% m/m_{C7})

Para la muestra Tol/THF/MeOH-BASH, se observa que no sigue la tendencia indicada. Sin embargo, como se aprecia en la Figura III.17.b-2, existe un “máximo” (68% m/m_{C7}) seguido de una disminución en la masa estimada por el modelo. Este máximo, se encuentra justo en el cambio de tendencia observado en el producto $\sqrt{\rho\eta_r}$. Lo que sugiere, basado en la hipótesis previamente presentada, que existe un re-arreglo en la estructura fractal de la capa adsorbida,

lo que podría producir un deslizamiento o movimiento no sincronizado entre esta capa y el sensor, que se traduce en una subestimación de masa adsorbida.

Si se considera la tendencia de la formación del depósito previo a este punto, y se realiza una extrapolación (curva discontinua gris en la Figura III.20.a), se puede observar claramente como el valor final de Δm para la fracción Tol/THF/MeOH sería mayor al de HepTol (Figura III.20.b), cumpliendo con la tendencia previamente observada en función de las características químicas de las muestras.

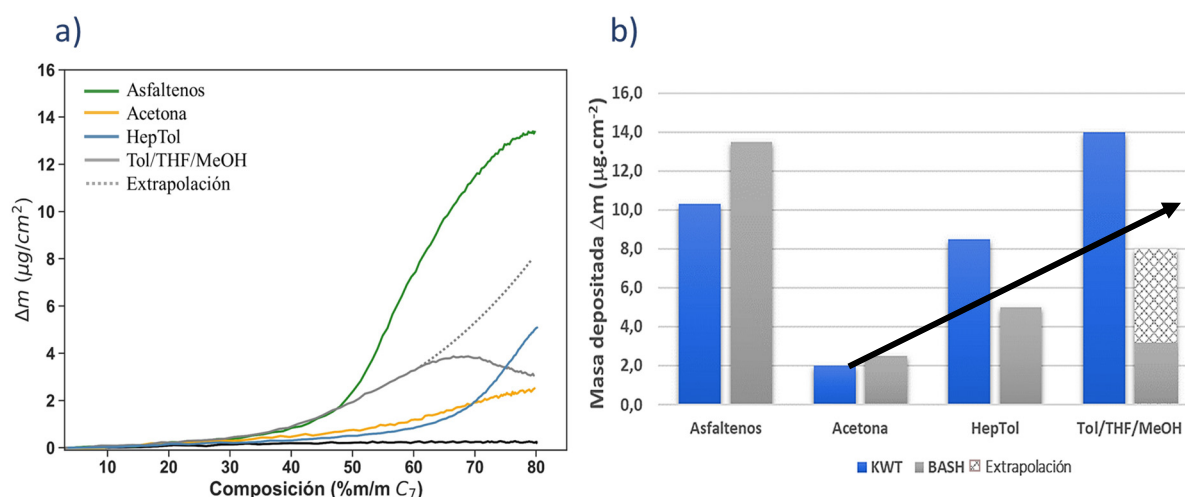


Figura III.20 – Reconsideración de la masa depositada (Δm) para la muestra Bash-Tol/THF/MeOH. a) Extrapolación de la curva Δm vs composición. b) Tendencia de la masa depositada tomando en cuenta la extrapolación.

Los resultados obtenidos con el sensor de cristal de cuarzo, permiten establecer diferencias en las características de estabilidad y deposición de las diferentes subfracciones. Sin embargo, es necesario hacer uso de otras técnicas para comprender las características químicas, estructurales, así como también las características físicas del depósito formado sobre el sensor, de las diferentes muestras. Es por esto que, se realizaron, en conjunto con los laboratorios IPREM y MAGLAB, análisis por FT-ICR MS y GPC-ICP MS HR de las soluciones de asfaltenos y sus subfracciones, y de AFM de las láminas de oro, para tener una visión más

completa de la naturaleza de las subfracciones y su influencia en la estabilidad (Figura III.18) y deposición observada por QCR (Figura III.20).

Dentro del marco de este trabajo, solo los resultados obtenidos a partir del sensor de cristal de cuarzo son presentados y analizados en detalle. Los resultados obtenidos por los otros grupos de investigación, serán presentados brevemente a continuación. Detalles de las condiciones experimentales empleadas y un análisis más completo de todos los resultados, puede revisarse en el artículo anexo.

Análisis por FT-ICR MS

El análisis por espectrometría de masas de ultra alta resolución por resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR MS) de las muestras se presenta en la Figura III.21. Puede observarse como la fracción acetona y los asfaltenos se asemejan en cuanto a las especies que lo componen. Esto puede explicarse debido al alto rendimiento iónico de esta fracción respecto a las fracciones HepTol y Tol/THF/MeOH. Así mismo, es notable como la fracción Tol/THF/MeOH contiene más especies con bajo equivalente de doble enlace (DBE) que las otras dos fracciones.

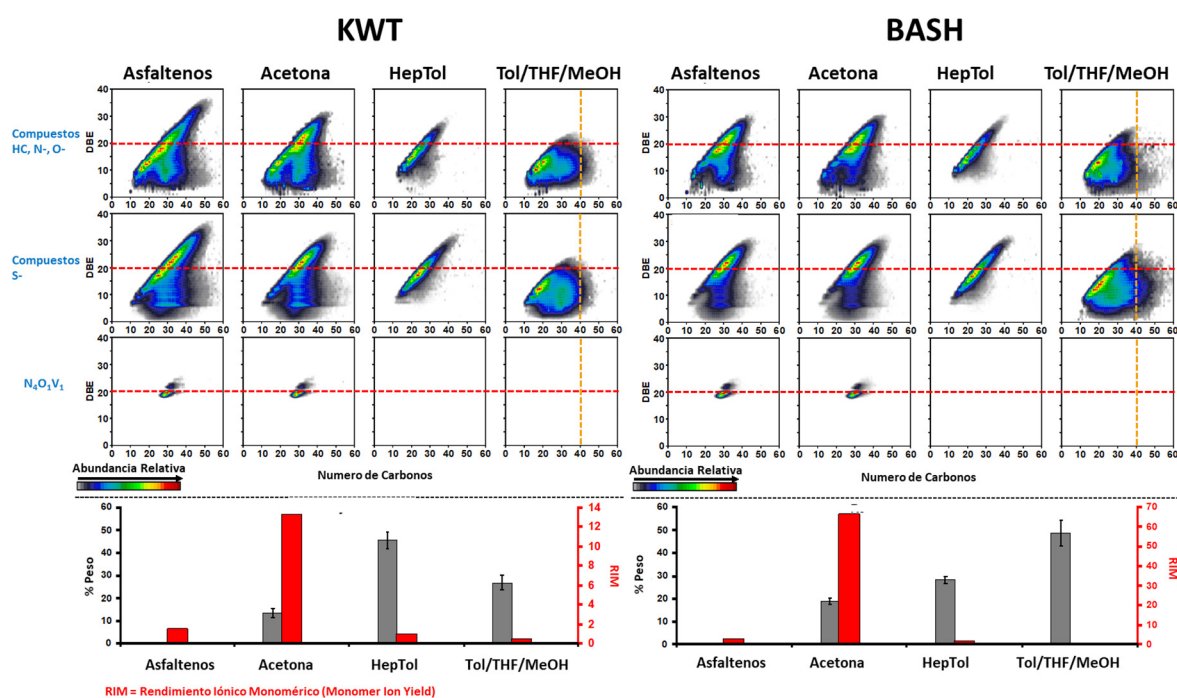


Figura III.21- Análisis por FT-ICR MS. Panel superior: Gráficos de la Isoabundancia combinada de DBE en función del número de carbono para especies que contienen compuestos con HC-, N-, O- (Fila superior), especies que contienen compuestos con S- (Fila intermedia), y vanadio porfirinas (fila inferior), de los asfaltenos y subfracciones. Panel Inferior: Rendimiento gravimétrico del fraccionamiento por extrografía (Barras Grises) y rendimiento iónico monomérico (barras rojas) determinadas por APPI-MS

De igual manera, el análisis por fragmentación en fase gaseosa indicó una abundante presencia de especies tipo “isla” para las fracciones acetona y HepTol, mientras que la fracción Tol/THF/MeOH presentó presencia importante de motivos tipo “archipiélago”.

Análisis por GPC-ICP HR-MS

Las distribuciones de tamaño de los agregados, de disoluciones en THF fueron determinadas por GPC-ICP HR-MS, y estos se presentan en la Figura III.22. Puede observarse como las fracciones HepTol y Tol/THF/MeOH forman agregados de mayor tamaño que la fracción acetona. Esto podría explicar el alto rendimiento iónico monomérico de esta fracción respecto a las otras.

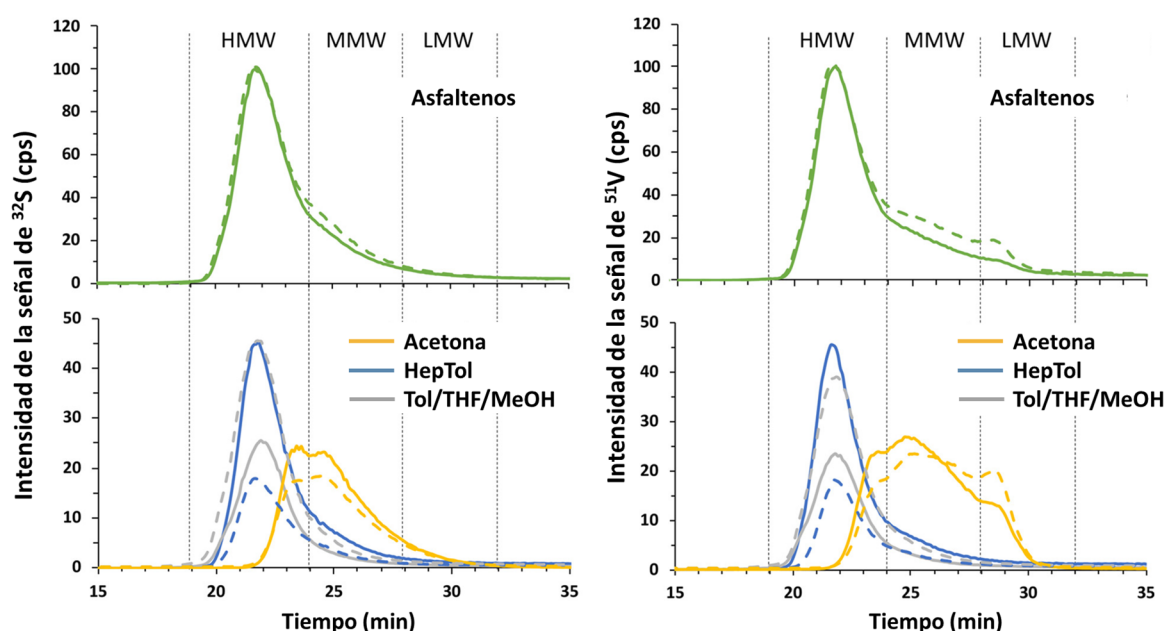


Figura III.22 – Perfil cromatográfico de GPC-ICP MS con detección de azufre (izq) y vanadio (der) de las muestras KWT (línea continua) y BASH (línea discontinua).

Los resultados obtenidos, concuerdan con los reportados por Putman y col, en donde las distribuciones de tamaño de agregados de asfaltenos de mayor talla obtenidas por GPC-ICP MS presentaron un valor de DBE medio más bajo, obtenido por FT ICR MS. La dependencia de la agregación de las especies no se correlacionó con una mayor abundancia relativa de especies polares o poliaromáticas sino con fuerzas intermoleculares no polares más débiles entre los sustituyentes alquílicos saturados de cadena larga (Putman et al., 2018, 2020).

Análisis por AFM

Para examinar la morfología de la masa adsorbida en la superficie de oro, se usaron las láminas de oro que fueron introducidas en la celda de la titulación con n-heptano. La morfología de los agregados se muestra en la Figura III.23, en donde se aprecia que los depósitos formados por las muestras de asfaltenos y las fracciones HepTol y Tol/THF/MeOH son irregulares mientras que la fracción acetona tiende a depositarse de manera regular sobre la superficie.

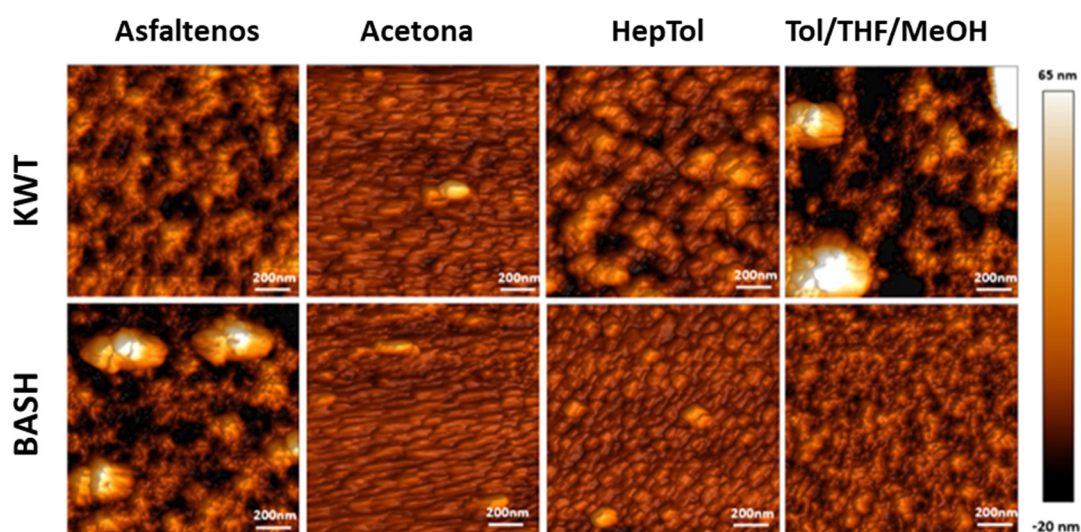


Figura III.23 – Micrografías obtenidas por AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de las láminas de oro al finalizar la titulación (80% m/m C7)

La formación de depósitos de manera organizada por parte de la fracción acetona concuerda con su característica estructural tipo “isla” y de agregados de pequeño tamaño, que se adsorben a la superficie por interacciones preferencialmente de apilamiento π - π . Mientras que, la fracción HepTol, también con características estructurales tipo “isla”, forma depósitos menos organizados debido al gran tamaño de sus agregados, que desfavorecen el apilamiento π - π . De igual manera ocurre para la fracción Tol/THF/MeOH con características estructurales tipo “archipiélago”, y agregados de gran tamaño.

Conclusión

La combinación de múltiples técnicas (QCR, FT-ICR MS, GPC-ICP HR-MS, AFM) permitió relacionar las diferencias estructurales con las de estabilidad y formación de depósitos, entre los asfaltenos y sus fracciones obtenidos por extrografía. Evidenciando que la fracción Acetona, con características estructurales predominantemente tipo “Isla” y agregados de menor tamaño, al desestabilizarse, tiende a formar depósitos en menor cantidad y organizados sobre la superficie de oro. Mientras que la fracción Tol/THF/MeOH con características estructurales predominantemente tipo “archipiélago” y agregados de mayor tamaño, tiende a desestabilizarse más rápidamente y a formar depósitos en mayor tamaño y poco organizados.

Esta conclusión se resume en la siguiente figura:

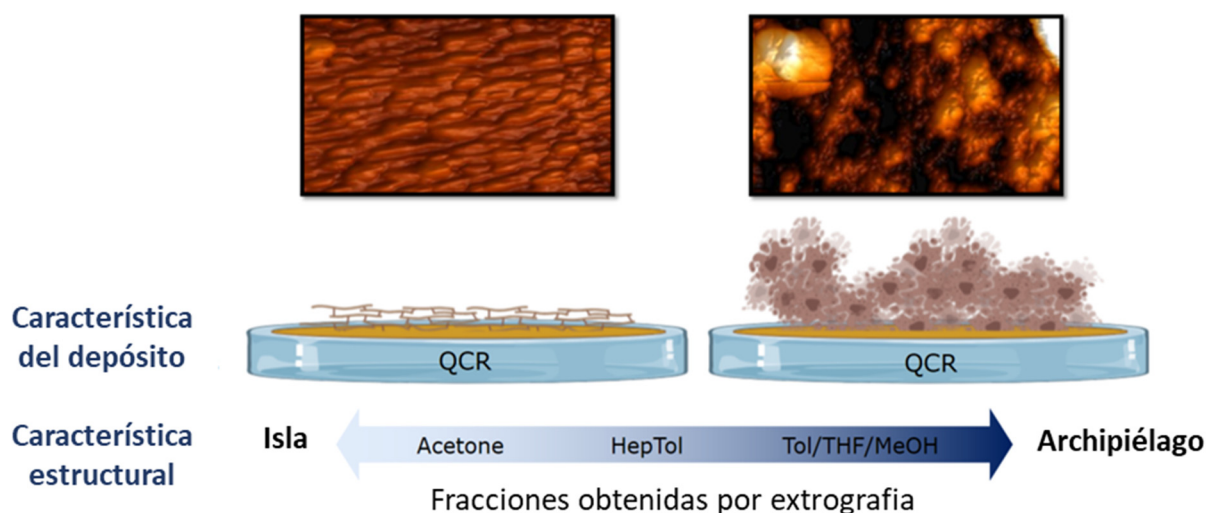


Figura III.24 - Conclusión grafica Capítulo III-B: Relación entre la característica estructural de las subfracciones por extrografía y su característica a depositarse luego de la desestabilización.

4. Referencias

- Acevedo, S., Castillo, J., Vargas, V., Castro, A., Delgado, O., Cortés, F. B., Franco, C. A., & Bouyssiere, B. (2018). Suppression of Phase Separation as a Hypothesis to Account for Nuclei or Nanoaggregate Formation by Asphaltenes in Toluene. *Energy and Fuels*, 32(6), 6669–6677. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00949>
- Acevedo, S., Castro, A., Vásquez, E., Marcano, F., & Ranaudo, M. A. (2010). Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2. *Energy and Fuels*, 24(11), 5921–5933. <https://doi.org/10.1021/ef1005786>
- Carmen García, M. del, Henríquez, M., & Orta, J. (2003). Asphaltene Deposition Prediction and Control in a Venezuelan North Monagas Oil Field. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 489–496. <https://doi.org/10.2523/80262-ms>
- Castro, P., Resa, P., & Elvira, L. (2012). Apparent negative mass in QCM sensors due to punctual rigid loading. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 42(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/42/1/012046>
- Gutiérrez, L. B., Ranaudo, M. a., Méndez, B., & Acevedo, S. (2001). Fractionation of Asphaltene by Complex Formation with p -Nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids. *Energy & Fuels*, 15(3), 624–628. <https://doi.org/10.1021/ef000180y>
- Hammond, C. B., Wang, D., & Wu, L. (2020). Precipitant effects on aggregates structure of asphaltene and their implications for groundwater remediation. *Water (Switzerland)*, 12(8). <https://doi.org/10.3390/W12082116>
- Hoepfner, M. P., Vilas Boñas Fávero, C., Haji-Akbari, N., & Fogler, H. S. (2013). The fractal

- aggregation of asphaltenes. *Langmuir*, 29(28), 8799–8808.
<https://doi.org/10.1021/la401406k>
- Huang, K., & Szlufarska, I. (2012). Friction and slip at the solid/liquid interface in vibrational systems. *Langmuir*, 28(50), 17302–17312. <https://doi.org/10.1021/la303381z>
- Marcano, F., Flores, R., Chirinos, J. J., & Ranaudo, M. A. (2011). Distribution of Ni and v in A1 and A2 asphaltene fractions in stable and unstable Venezuelan crude oils. *Energy and Fuels*, 25(5), 2137–2141. <https://doi.org/10.1021/ef200189m>
- Pereira, J. C., Delgado-Linares, J., Briones, A., Guevara, M., Scorzza, C., & Salager, J. L. (2011). The effect of solvent nature and dispersant performance on asphaltene precipitation from diluted solutions of instable crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 29(23), 2432–2440. <https://doi.org/10.1080/10916461003735061>
- Pomorska, A., Shchukin, D., Hammond, R., Cooper, M. A., Grundmeier, G., & Johannsmann, D. (2010). Positive frequency shifts observed upon adsorbing micron-sized solid objects to a quartz crystal microbalance from the liquid phase. *Analytical Chemistry*, 82(6), 2237–2242. <https://doi.org/10.1021/ac902012e>
- Putman, J. C., Gutiérrez Sama, S., Barrère-Mangote, C., Rodgers, R. P., Lobinski, R., Marshall, A. G., Bouyssiere, B., & Giusti, P. (2018). Analysis of Petroleum Products by Gel Permeation Chromatography Coupled Online with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Offline with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 32(12), 12198–12204.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02788>
- Putman, J. C., Moulian, R., Smith, D. F., Weisbrod, C. R., Chacón-Patiño, M. L., Corilo, Y. E., Blakney, G. T., Rumancik, L. E., Barrere-Mangote, C., Rodgers, R. P., Giusti, P., Marshall, A. G., & Bouyssiere, B. (2020). Probing Aggregation Tendencies in Asphaltenes

by Gel Permeation Chromatography. Part 2: Online Detection by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 34(9), 10915–10925. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02158>

Saloma, M. (2004). *Large Apparent Interfacial Slippage at Polyelectrolyte - Perfluorocarbon Interfaces on a Quartz Crystal Resonator*. 4, 7794–7801. <https://doi.org/10.1021/la049107g>

Subramanian, S., Simon, S., Gao, B., & Sjöblom, J. (2016). Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate: Part 1: Characterization of sub-fractions and QCM-measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 495, 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.02.011>

Yang, Y., Chaisoontornyotin, W., & Hoepfner, M. P. (2018). Structure of Asphaltenes during Precipitation Investigated by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir*, 34(35), 10371–10380. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01873>

CAPÍTULO IV

*Interacción entre asfaltenos
y sus subfracciones con
nanopartículas de SiO₂
biogénicas*

CHAPITRE IV

*Interaction entre
asphaltènes ou leurs
sous-fractions et des
nanoparticules de
SiO₂ biogènes*



CAPITULO IV - Interacción entre asfaltenos y su subfracciones con nanopartículas de SiO₂ biogénicas: Efecto en la estabilidad y formación de depósitos.

En este cuarto capítulo se continuará con el estudio de estabilidad de soluciones de asfaltenos y sus subfracciones, enfocado ahora en las interacciones con nanopartículas de SiO₂ biogénicas, en dos solventes diferentes. Primero se analizarán las interacciones *asfaltenos: nanopartículas* en tolueno, en donde, a partir de la combinación de las técnicas QCR y GPC-ICP MS, se mostrará que la remoción efectiva de los agregados de mayor tamaño por parte de las nanopartículas permite mejorar la estabilidad de las soluciones.

Por último, se presentan los resultados de la interacción *asfaltenos/subfracciones: nanopartículas* en cloroformo, los cuales sugieren que las nanopartículas interaccionan preferentemente con la subfracción A2, quedando la subfracción A1 en solución y, por lo tanto, gobernando el comportamiento de estabilidad de las soluciones remanentes, estudiado por QCR.

CHAPITRE IV - Interaction entre asphaltènes ou leurs sous-fractions et des nanoparticules de SiO₂ biogènes : effet sur la stabilité et la formation de dépôts.

Dans ce quatrième chapitre, nous poursuivrons l'étude de la stabilité des solutions d'asphaltènes et de leurs sous-fractions, en nous concentrant maintenant sur les interactions avec des nanoparticules biogènes de SiO₂ dans deux solvants différents. Tout d'abord, les interactions asphaltènes / nanoparticules dans des solutions de toluène seront analysées. A partir de la combinaison des techniques QCR et GPC-ICP MS, il sera montré que l'élimination efficace des plus gros agrégats par les nanoparticules permet d'améliorer la stabilité des solutions.

Ensuite, travaux relatifs à la caractérisation des interactions asphaltènes/sous-fractions / nanoparticules dans le chloroforme sont présentés. Les résultats obtenus suggèrent que les nanoparticules interagissent préférentiellement avec la sous-fraction A2, laissant la sous-fraction A1 en solution et, par conséquent, régissant le comportement de stabilité des solutions restantes, étudiées par QCR.

Contenido

1. Introducción	136
2. Estudio de adsorción de asfaltenos en tolueno	137
Metodología experimental	137
Muestra de asfaltenos:	137
Nanopartículas biogénicas de SiO ₂ :.....	137
Adsorción de asfaltenos	138
Medida de la concentración por UV-Vis:	139
Titulación con n-heptano	139
Análisis por GPC-ICP MS	139
Resultados	141
Nanopartículas biogénicas de SiO ₂	141
Titulación con n-heptano	141
Análisis por GPC-ICP HR-MS	147
Conclusión	155
3. Estudio de adsorción de asfaltenos y sus subfracciones en cloroformo	156
Metodología experimental	156
Muestra de asfaltenos y subfracciones, y nanopartículas de SiO ₂ :.....	156
Adsorción de asfaltenos y sus subfracciones	156
Titulación con n-heptano	157
Resultados	159

Titulación con n-heptano	159
Conclusión	164
Futuros trabajos.....	165
4. Referencias.....	166

1. Introducción

En el capítulo anterior, se utilizaron dos métodos de fraccionamiento para la disminución de la polidispersidad de los asfaltenos, permitiendo hacer estudios de desestabilización de las subfracciones por separado, que permitieron establecer relaciones entre las características estructurales de ellas con las de inestabilidad y tendencia a formar depósitos sobre la superficie del sensor.

El tratamiento de soluciones de asfaltenos con nanopartículas para la reducción de la polidispersidad es considerado como un método efectivo para la inhibición de la agregación de los asfaltenos, ya que estas presentan una gran área superficial que les confiere una alta capacidad de adsorción. Sin embargo, ni el mecanismo ni los factores que gobiernan estas interacciones han podido ser establecidos con claridad.

En este capítulo se presenta el estudio de estabilidad de soluciones remanentes de asfaltenos en tolueno y cloroformo, y de sus subfracciones A1 y A2 en cloroformo, luego de la interacción con nanopartículas biogénicas de SiO₂, con el fin de relacionar el rol de cada una ellas en la interacción asfaltenos: nanopartículas.

2. Estudio de adsorción de asfaltenos en tolueno

Este estudio se realizó en colaboración entre el *Laboratoire des Fluides Complexes et leur Réservoirs (LFCR)* (UPPA - Pau, Francia), el *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)* (UPPA-Pau, Francia), y el Laboratorio de Espectroscopia Laser (LEL) (UCV – Caracas, Venezuela). La obtención de los asfaltenos y el análisis por GPC-ICP MS fueron realizados por el grupo de investigadores pertenecientes al IPREM. La obtención de las nanopartículas fue realizada en el LEL.

Este trabajo ha sido sometido a revisión en *Energy and Fuels*.

Metodología experimental

Muestra de asfaltenos:

Se utilizó la misma muestra de asfaltenos provenientes del crudo Cero Negro, estudiada en el capítulo anterior. La descripción de la obtención y las características pueden revisarse en el capítulo III.

Nanopartículas biogénicas de SiO₂:

Las nanopartículas de SiO₂ biogénicas (Nps) fueron obtenidas a partir de cascaras de arroz, utilizando la metodología reportada por Castillo y col, 2020. Las cascaras de arroz, prelavadas con agua, fueron lixiviadas en una solución de ácido clorhídrico 15 %m/m durante 24 h y luego fueron lavadas con agua hasta obtener pH neutro. Posteriormente fueron secadas en un horno a 120 °C durante 3 h, y la materia orgánica fue removida utilizando aumentos secuenciales de temperatura: 350 °C (3 h), 550 °C (2 h) y 700 °C (3 h). Finalmente, el sólido obtenido se introdujo en un molino de bolas durante 12 h para la obtención de las nanopartículas, como se muestra en la Figura IV.1.



Figura IV.1 – Proceso de generación de las nanopartículas de SiO₂ biogénicas.

Adsorción de asfaltenos

Los asfaltenos se disolvieron en tolueno dando una solución madre de 600 ppm, la cual fue almacenada en oscuridad y a temperatura ambiente (25 °C) durante 24 h. Después de este tiempo, se tomaron alícuotas de 25 mL de esta solución (que contenían 15 mg de asfaltenos) y se vertieron en 8 viales, los cuales contenían diferentes cantidades de Nps (de 0 a 1050 mg), referidos desde A hasta H, como se expresa en la Tabla IV.2. La mezcla se colocó en ultrasonido durante 5 minutos antes de almacenarla nuevamente en oscuridad y a temperatura ambiente durante 72 horas.

Medida de la concentración por UV-Vis:

Luego de las 72 h de reposo, las nanopartículas se separaron del líquido mediante centrifugación a 6000 rpm durante 15 minutos a temperatura constante (25 °C). La concentración de las soluciones de remanentes se obtuvo midiendo los espectros de absorbancia con un espectrofotómetro UV Mettler- Toledo (UV7) utilizando una celda de cuarzo de 1 cm y escaneando la longitud de onda desde 190 a 1100 nm.

Titulación con n-heptano

Las soluciones remanentes (sin Nps) se desestabilizaron empleando n-heptano como agente floculante. El proceso de agregación y deposición fue monitoreado usando un sensor QCR en el mismo sistema mostrado en el capítulo II. La temperatura del sistema se mantuvo constante en 30°C y la titulación se realizó hasta alcanzar una composición de 80% m/m_{C7} .

Análisis por GPC-ICP MS

De las soluciones remanentes de la adsorción, se tomaron alícuotas de 1,5 mL en un vial abierto y el tolueno se evaporó hasta la sequedad, bajo una corriente de nitrógeno. La muestra seca se disolvió en 1,5 mL de tetrahidrofurano (THF) y se analizaron usando un GPC-ICP HR MS bajo las condiciones y el procedimiento reportado por Castillo et al. 2020.

La metodología completa de la adsorción de los asfaltenos en las nanopartículas de SiO₂ biogénicas en tolueno y, la caracterización y desestabilización de las soluciones remanentes se resume en la Figura IV. 2.

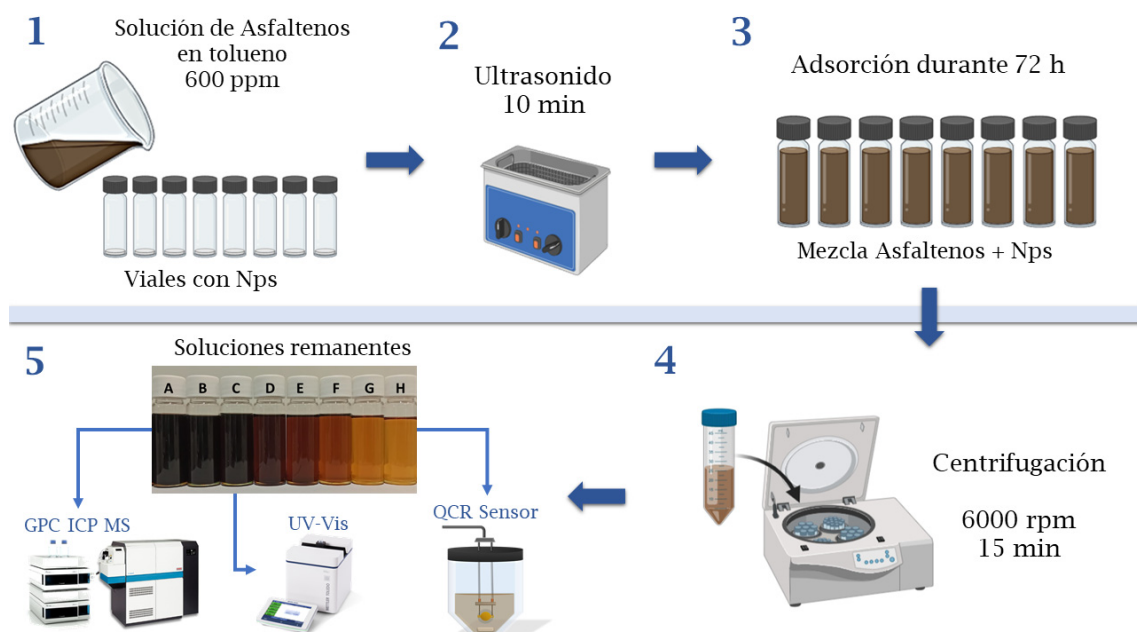


Figura IV. 2– Esquema simplificado de la metodología empleada para el estudio de las interacciones entre asfaltenos y nanopartículas en tolueno. 1) Preparación de las muestras. 2) Proceso de adsorción. 3) Remoción de las nanopartículas. 4) Caracterización por UV-Vis, GPC-ICP MS, y desestabilización de las soluciones remanentes (sobrenadantes) con *n*-heptano seguido por QCR.

Resultados

Nanopartículas biogénicas de SiO₂

Las características de las nanopartículas obtenidas se presentan en la Tabla IV.1. El radio hidrodinámico fue obtenido mediante dispersión dinámica de luz (**DLS**) en el laboratorio de espectroscopia laser (UCV) (Castillo y col 2020) y el área superficial específica mediante el método **BET**.

Tabla IV.1– Características de las nanopartículas de SiO₂ biogénicas.

Radio Hidrodinámico (nm)	Área superficial (m ² /g)
40	233,933

Titulación con n-heptano

Los resultados obtenidos de la desestabilización con n-heptano de las soluciones remanentes de la adsorción se muestran en la Figura IV.3. Figura IV.3 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre los remanentes de las muestras. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición., en donde se observa una evolución diferente de la señal para las distintas muestras. Para las muestras con menor cantidad de Nps (B-E) la evolución de la señal es similar a la de la muestra sin tratamiento (A) pero con magnitud menor, lo cual es esperado debido a la disminución de la cantidad de asfaltenos producto de la interacción con las Nps. Por su parte, las muestras con mayor cantidad de Nps (F-H) presentan un comportamiento cada vez más diferente respecto a la solución A, con cambios en la señal de Δf menores a -50Hz, que al compararlos con los obtenidos en la solución A (-1900 Hz), indican la poca tendencia de estas soluciones a desestabilizarse. Esto se confirma en la gráfica de Δm vs composición (Figura IV.3.b), ya que la estimación de la formación de depósitos para las

soluciones G y H es constante e igual a cero, indicando las especies más inestables ya no se encuentran en estas soluciones remanentes.

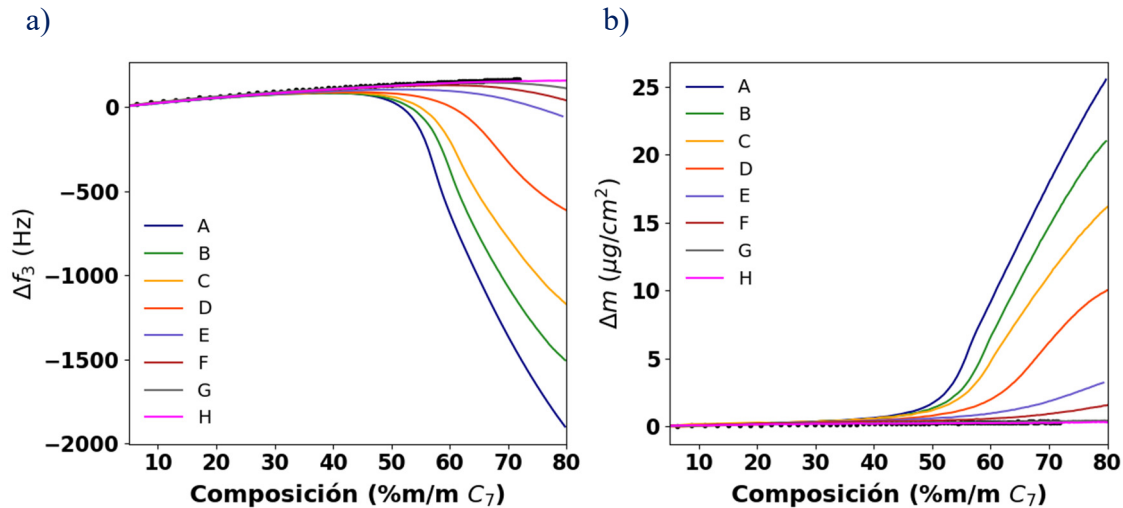


Figura IV.3 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre los remanentes de las muestras. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

Los valores del punto de floculación y de la masa teórica depositada para todas las muestras se resumen en la Tabla IV.2, en donde se observa que el inicio de la desestabilización de los asfaltenos puros (muestra A) ocurrió a 15 % m/m C₇, mientras que para las muestras tratadas con Nps (muestras B-H) la estabilidad de la solución aumentó proporcionalmente con el incremento de la relación másica nanopartículas/asfaltenos (RMNA). Este aumento de estabilidad al aumentar la cantidad de nanopartículas, también ha sido observado por otros investigadores, al utilizar nanopartículas de diversos óxidos metálicos, así como de nanopartículas funcionalizadas (Riazi et al., 2020; Shojaati et al., 2017). También es evidente que las muestras F-H no forman suficiente depósito (menos de 0,5 μg.cm⁻²) en comparación con las muestras A-E (3-25 μg.cm²).

Tabla IV.2 – Cantidad de nanopartículas en las soluciones preparadas y características de la desestabilización (punto de floculación y masa teórica estimada) de las soluciones remanentes.

Muestra	Preparación		Soluciones remanentes		
	Masa de Nps (mg ± 1 mg)	NAMR [§]	Concentración* (ppm)	Punto de Floculación (%m/m _{C7})	Masa depositada (Δm) (μg.cm ⁻²)
A	0	0	604	15	25,6
B	30	2	508	16	21,0
C	75	5	361	17	16,0
D	150	10	220	18	9,3
E	225	15	146	20	3,3
F	300	20	96	22	0,4
G	450	30	51	49	0,0
H	1050	70	33	66	0,0

*Obtenida previo a la titulación vía UV-Vis. § Relación Másica Nanopartículas/Asfaltenos

Si bien la concentración de la solución disminuye (de 600 ppm a 30 ppm), en el capítulo II se presentó evidencia que la desestabilización de soluciones de asfaltenos, en el rango de concentraciones estudiadas (600 – 60 ppm), es detectada con el sensor y que el valor del punto de floculación es independiente de la concentración. Sin embargo, para corroborar que es posible detectarlo a concentraciones aún más bajas, se realizó una titulación de una muestra de asfaltenos, sin tratar con nanopartículas, de 30ppm de concentración. La comparación de estos resultados con los obtenidos para las muestras F, G y H, se muestra en la Figura IV.4.

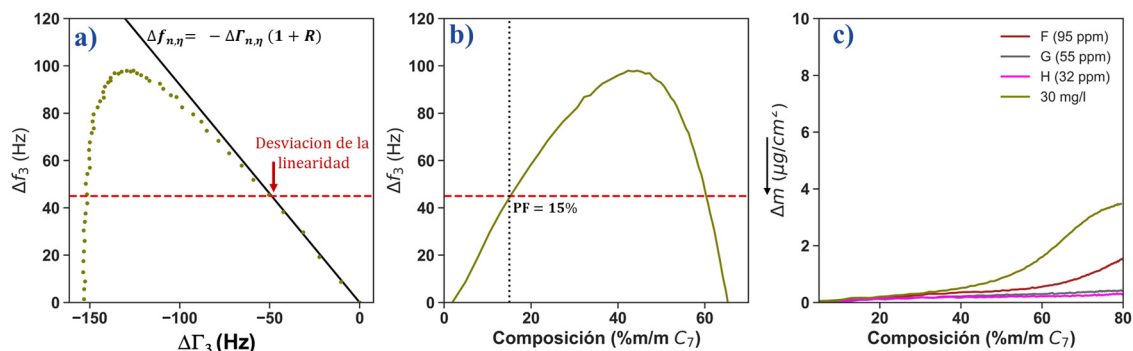


Figura IV.4 – Titulación de la muestra de asfaltenos de 30ppm. a) Relación $\Delta f - \Delta \Gamma$ para la obtención del valor de Δf correspondiente a la pérdida de linealidad. b) Δf_3 vs composición para la determinación del punto de floculación (PF). c) Comparación de la cantidad de depósito formado por la muestra de asfaltenos de 30ppm y las muestras F, G y H.

Esta comparación permite confirmar que la dilución de los asfaltenos no influye en la composición a la cual ocurre la floculación (PF), y por ende, los cambios observados en las soluciones tratadas con nanopartículas, deben estar relacionados con una disminución en la cantidad de las especies más inestables. La muestra diluida, además presenta una tendencia a depositarse mayor que la observada para las muestras tratadas con las nanopartículas.

En la Figura IV.5.a, se muestra el cambio del producto $\sqrt{\rho\eta_r}$ en función de la composición, que permite observar el momento en el cual ocurre la separación de fase macroscópica: Precipitación de los macroagregados. Puede observarse que ocurre un retardo en el momento de la precipitación en función de la cantidad de nanopartículas, tal como fue observado para el punto de floculación. Esta precipitación ocurre de manera importante para las muestras A-D. Sin embargo, las muestras E-H, no muestran un aumento considerable en el producto $\sqrt{\rho\eta_r}$, indicando la poca cantidad de precipitados que estas forman. Puede apreciarse también como la muestra de 30ppm, tiene un aumento más importante en este valor respecto a estas últimas (muestras E-H).

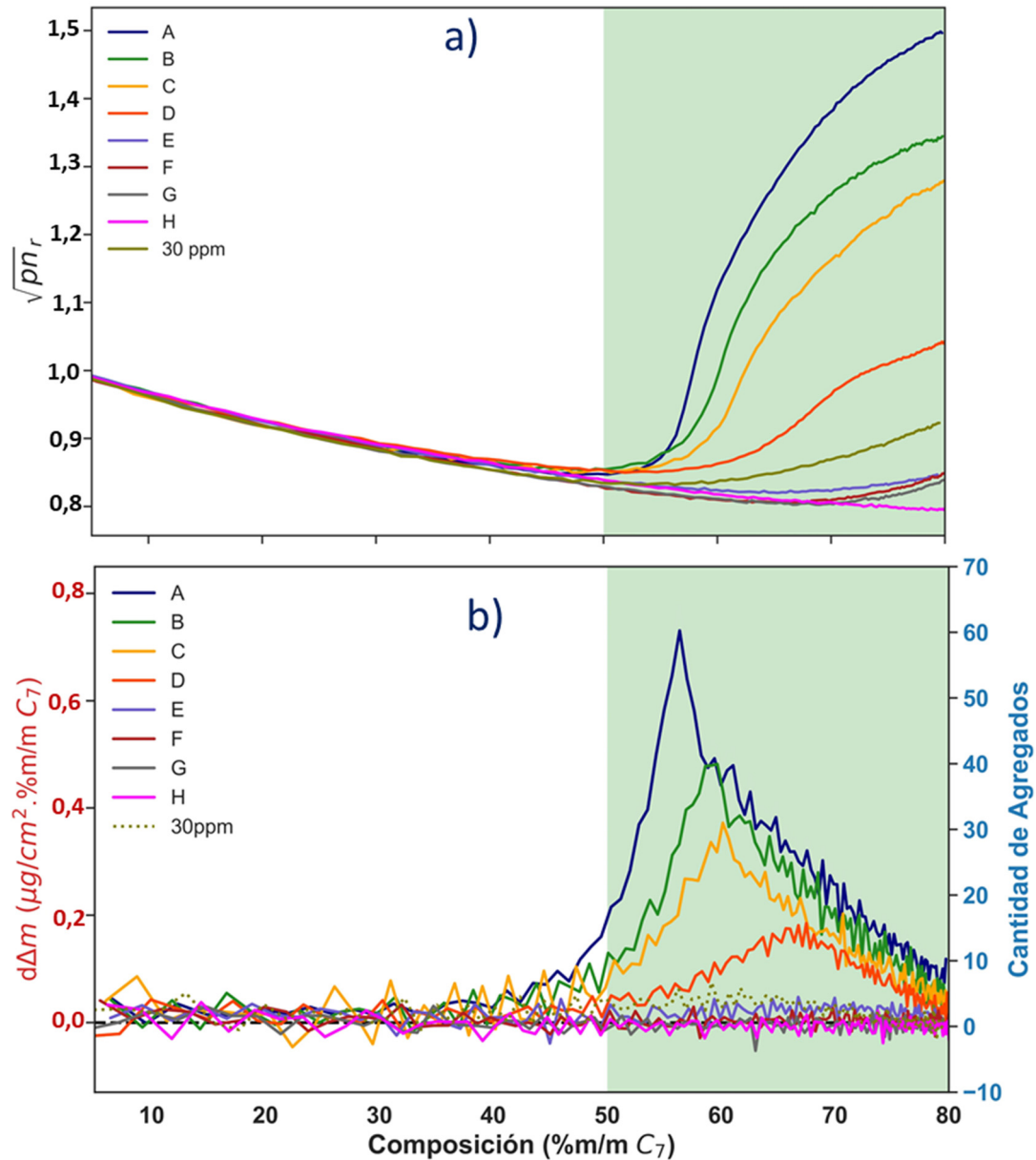


Figura IV.5- Evolución del valor de $\sqrt{\rho\eta_r}$ (a) y estimación de cantidad de agregados depositados en el sensor a partir del valor de $d\Delta m$ (b) en función de la composición.

La derivada del cambio en la masa teórica depositada ($d\Delta m$) en función de la composición del sistema, mostrada en la Figura IV.5-b, describe la tasa de crecimiento de los agregados de asfaltenos depositados en el QCR. Con un simple cálculo es posible estimar la cantidad de masa de asfaltenos depositados en la superficie: suponiendo una molécula típica de asfaltenos con un peso molecular de $700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, un nanoagregado compuesto por 7 moléculas y un tamaño de 3 nm (Acevedo et al., 2018), una

aproximación del número de agregados depositados en un área correspondiente al tamaño del nanoagregado (área de 9 nm²), se puede estimar la masa depositada durante cada paso de la titulación, los valores se muestran por el eje azul en la Figura IV.5-b. Al principio de la titulación, a partir de una composición de 15 %m/m de n-heptano y hasta 40 % m/m, se deposita un número constante de nanoagregados de aproximadamente 0,7 a. u. en esta área de 9 nm². Después de esta composición, el número de agregados aumenta significativamente para las soluciones con más del 10% de HMW (muestras A-D), mientras que para el resto, cuya cantidad de HMW es menor a 10%, la cantidad de agregados depositados se mantiene constante. Esto se debe a que no hay formación de grandes agregados en la solución, por lo que la masa adsorbida muestra un crecimiento lineal con la composición.

Al principio de la titulación, sólo se adsorben pocos nanoagregados porque los cambios del sistema se producen en el líquido. Cuando comienza la formación de agregados, la precipitación conduce a un crecimiento significativo de la masa adsorbida. Una observación importante de los resultados obtenidos es que, una vez que los grandes agregados se extraen de la solución, no hay formación de nuevos agregados grandes.

Fue recientemente reportado por *Castillo y col.*, para la adsorción de asfaltenos en nanopartículas de SiO₂, obtenidas mediante la síntesis Stöber a partir de Tetraetilortosilicato (TEOS), que los agregados de mayor tamaño (determinados por GPC-ICP MS) interaccionan preferencialmente con las nanopartículas de SiO₂ (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, Gascon, et al., 2020), por esto se realizaron análisis por GPC-ICP MS de las soluciones remanentes de la adsorción, y así poder relacionar la diferencia en estabilidad observada por QCR con las distribuciones de tamaño de los agregados.

Análisis por GPC-ICP HR-MS

En la Figura IV.6 se presentan los perfiles cromatográficos obtenidos por GPC-ICP MS de los compuestos que contienen Vanadio (Figura IV.6.a) y Azufre (Figura IV.6.b) en los remanentes de las soluciones después de la adsorción de asfaltenos sobre las Nps. Puede apreciarse una disminución más importante en la intensidad de la señal de tiempos cortos (menores a 1400 s) que a tiempos mayores (1750 s), lo que sugiere que existe una adsorción preferencial de los agregados de mayor tamaño respecto a los de menor tamaño.

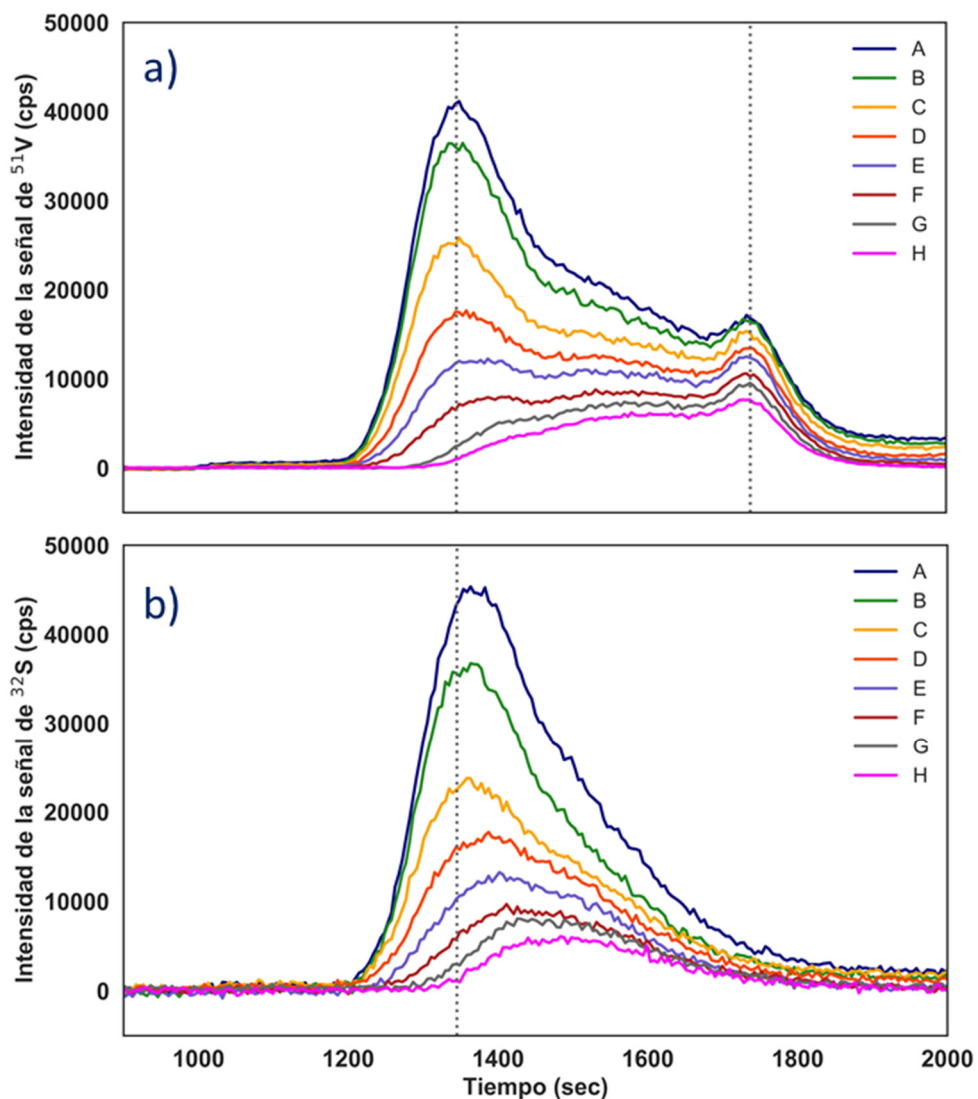


Figura IV.6– Perfil cromatográfico de GPC-ICP MS con detección de vanadio (a) y azufre (b) de los remanentes de la adsorción de asfaltenos sobre las Nps. Las líneas discontinuas verticales se muestran a modo de guía para la comparación de las señales.

La distinción entre las distribuciones de tamaño de los agregados en los perfiles cromatográficos de GPC-ICP MS, ha sido realizada hasta el momento mediante un seccionamiento del perfil cromatográfico (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, Gascon, et al., 2020; González et al., 2020; Putman, Moulian, Barrère-Mangote, et al., 2020), como se muestra en la Figura IV.7, a través de las rectas discontinuas ubicadas en los mínimos del cromatograma. Este seccionamiento en 3 distribuciones de tamaño, alto peso molecular (HMW), mediano peso molecular (MMW) y bajo peso molecular (LMW), permite tener un valor aproximado de las áreas de cada distribución de tamaños, para el análisis y la comparación entre muestras.

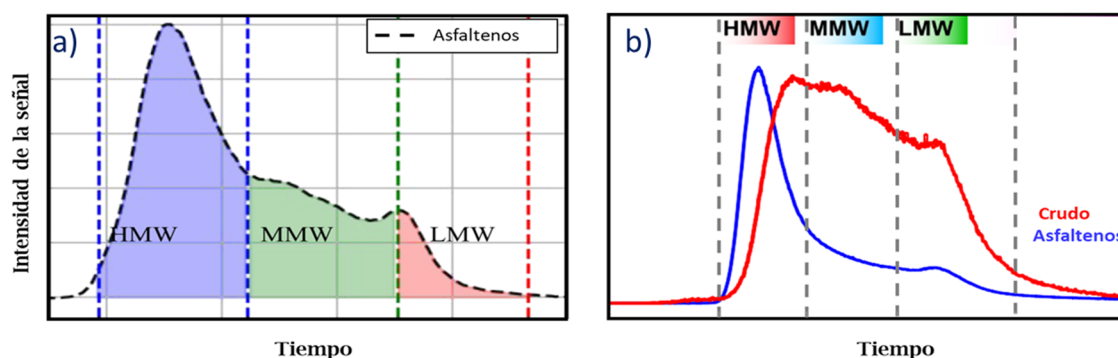


Figura IV.7 – Distinción de las distintas distribuciones de tamaño en los perfiles cromatográfico de GPC-ICP MS. Tomadas y adaptadas de a) Castillo et al. 2020 y b) Putman et al. 2020

Sin embargo, debido a que los tiempos de elución de los agregados estan basados en un mecanismo de caminata aleatoria para su migración a través de la columna, esta elución debe seguir una forma gaussiana y, por ende, las distribuciones de tamaño deberán estar superpuestas hasta cierto intervalo. Por esta razón, para el análisis del efecto de las nanopartículas, se realizó un ajuste de la curva con diferentes gaussianas que permite una mejor correlación. Este se muestra en la Figura IV.8, en donde es evidente la buena correspondencia entre la señal y el ajuste obtenido mediante las 7 gaussianas propuestas (G1-G7) tanto para la señal de Vanadio (a) como para la de Azufre (b). Es importante

resaltar, que las gaussianas han sido ubicadas en los mismos tiempos de elución para ambas señales.

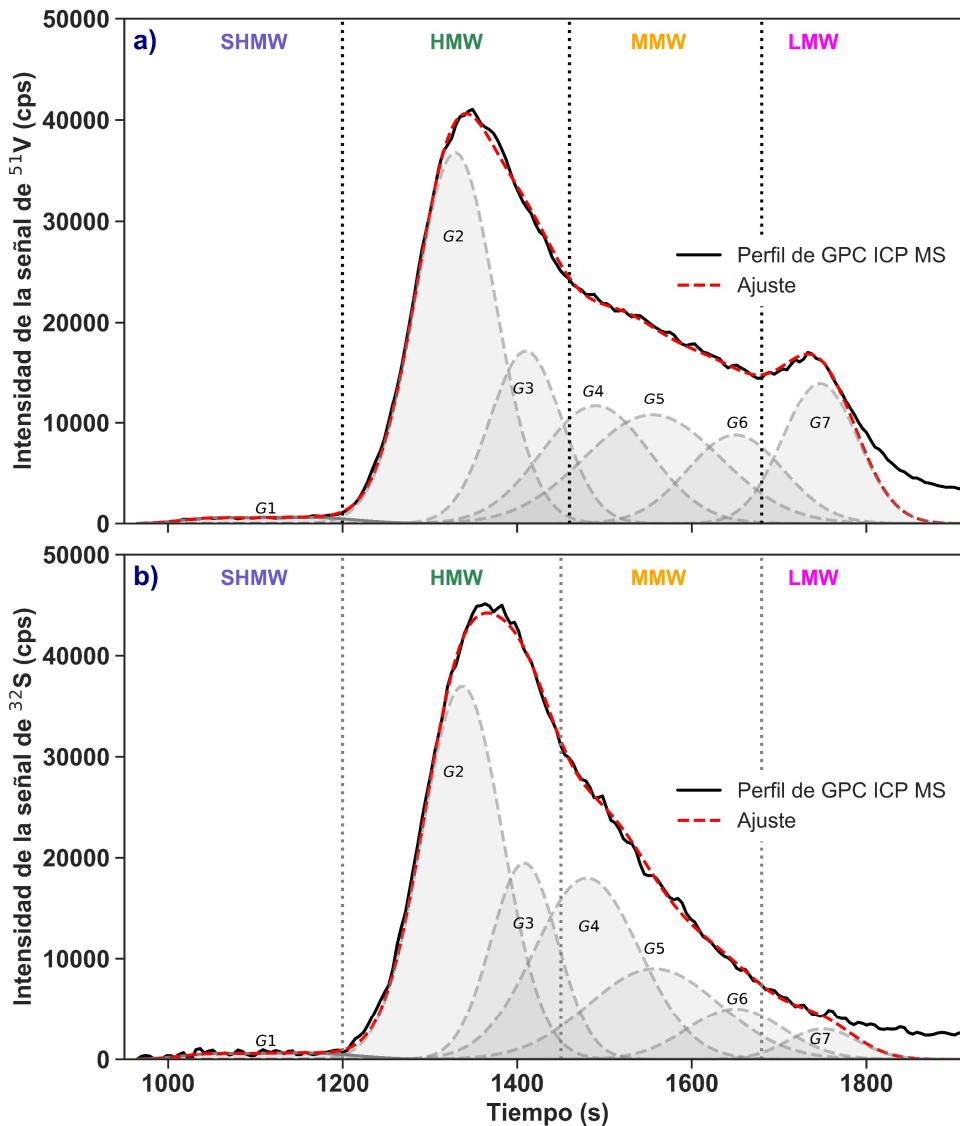


Figura IV.8 – Ajuste por gaussianas del perfil cromatográfico de GPC-ICP MS de la muestra A. a) Señal de Vanadio. b) Señal de azufre.

La muestra A presenta, adicional a las tres distribuciones de tamaño previamente mencionadas, una cuarta distribución entre 1000-1200 s, la cual se muestra a mayor escala en la Figura IV.10. Esta distribución de tamaños, denominada SHMW (*Super High Molecular Weight*) ha sido también reportada por Gonzalez y col, para muestras de asfaltenos y subfracciones A1 y A2 (González et al., 2020).

La asignación de las gaussianas en las diferentes distribuciones de tamaño se realizó en función a la ubicación del máximo de la gaussiana entre los límites (líneas discontinuas negras) establecidos en los mínimos observados en el perfil cromatográfico, acorde con la asignación utilizada con anterioridad. En este sentido, las distribuciones de tamaño de los agregados quedan compuestas por las diferentes gaussianas, de la siguiente manera: SHMW = G1, HMW = G2 y G3, MMW = G4, G5 y G6; y LMW = G7.

En la Figura IV. 9 se muestran perfiles cromatográficos obtenidos para vanadio (a) y azufre (b) de las muestras A y H, con la asignación en las distribuciones de tamaño de las gaussianas (los perfiles cromatográficos de todas las muestras (A-H) se presentan en el Anexo 3). En donde, las gaussianas G2 y G3 se denominaron HMW₁ y HMW₂ respectivamente; y las gaussianas G4, G5 y G6 se denotaron como MMW₁, MMW₂ y MMW₃ respectivamente. Se aprecia la desaparición completa de los agregados de SHMW y de la familia de HMW₁ en la muestra H, lo que implica que estos agregados interaccionan preferencialmente con las nanopartículas.

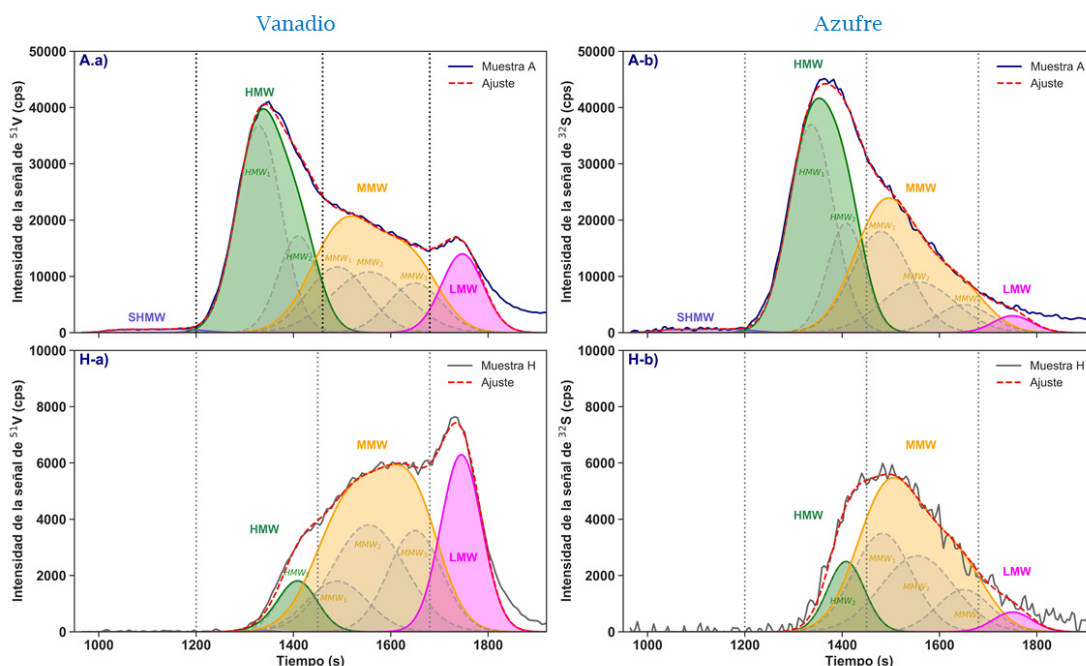


Figura IV. 9 – Asignación en las cuatro distribuciones de tamaño del perfil cromatográfico obtenido para la muestra A (panel superior) y la muestra H (panel inferior) para la detección de vanadio(a) y azufre (b).

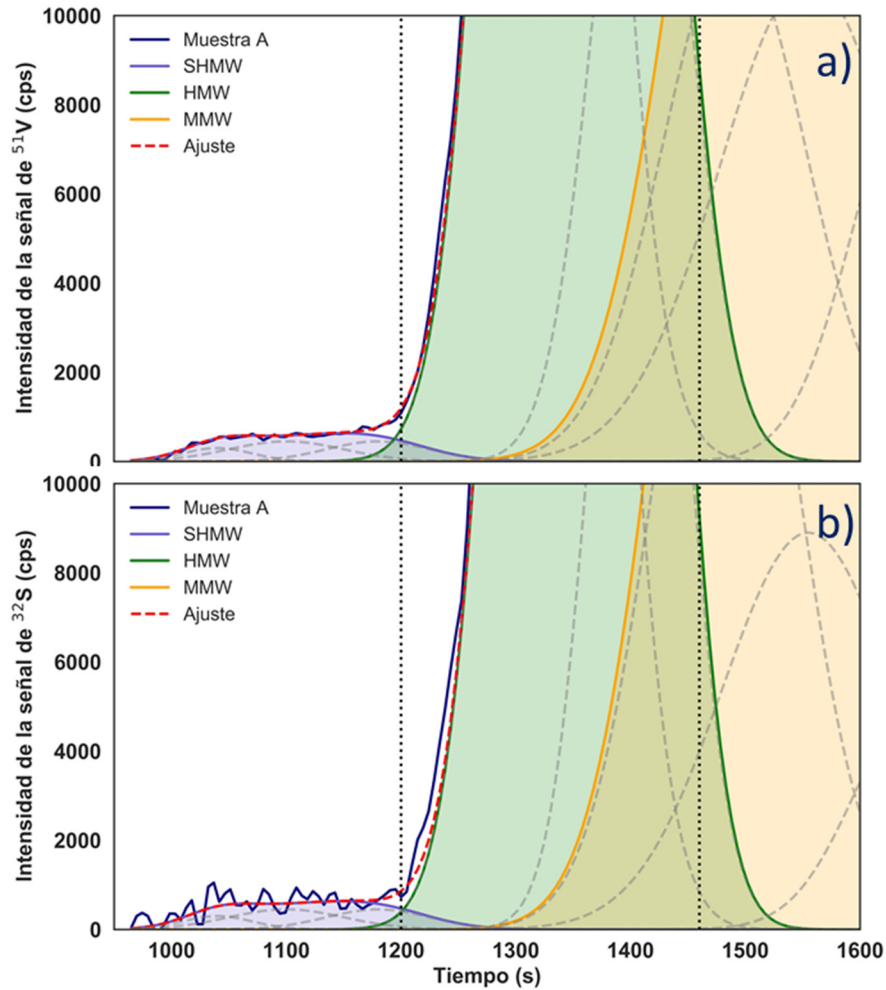


Figura IV.10 – Magnificación del perfil cromatográfico obtenido para la muestra A, entre 950-1600 segundos para la detección de a) vanadio y b) azufre.

A partir de este tratamiento, se procedió a calcular el área bajo la curva de cada una de las distribuciones de tamaño en las distintas muestras, y se determinó el porcentaje que representan respecto al área inicial (Muestra A), como se presenta en la Figura IV. 11. Inicialmente, la cantidad de agregados de HMW es mayor a la de MMW (Muestras A y B), sin embargo, al aumentar la cantidad de nanopartículas se observa como el área de HMW decrece por debajo del área de MMW, e inclusive que el de LMW, para el cromatograma de los compuestos que contienen Vanadio. Esto corrobora que la adsorción de los asfaltenos en las nanopartículas no ocurre de manera homogénea, sino que existe una interacción favorable entre los agregados de mayor tamaño, SHMW y HMW, y las

nanopartículas. Esta interacción es aun mas importante con la familia HMW₁, que a pesar de ser la de mayor proporción (33-37% vs 14-16%) en la muestra A, termina siendo completamente removida por las nanopartículas en las muestras G y H.

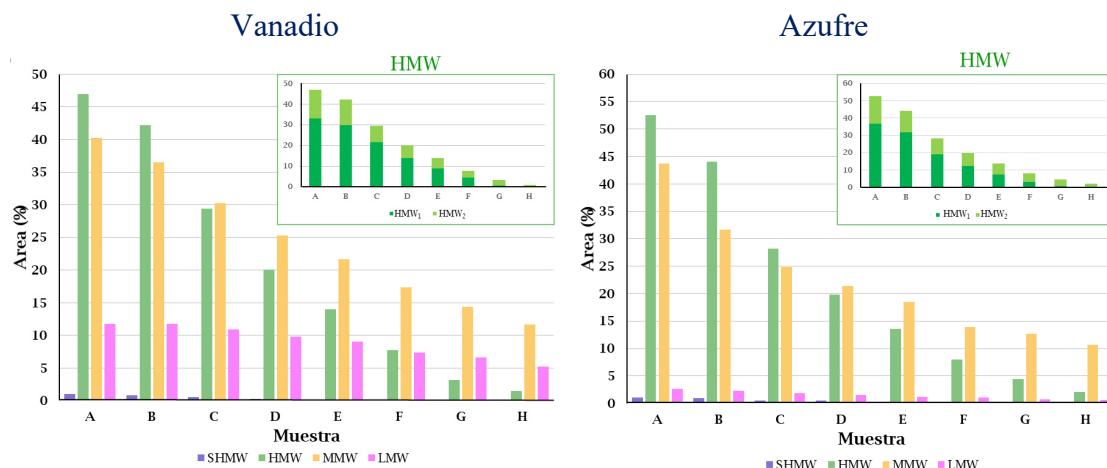


Figura IV. 11- Disminución de las áreas de las distribuciones de tamaño obtenidas por el ajuste con gaussianas del perfil cromatográfico de GPC-ICP MS. El gráfico verde en el panel superior derecho representa la variación de las dos familias de HMW (HMW₁ y HMW₂).

Otro aspecto interesante de estos resultados es la similitud que existe entre el perfil cromatográfico de los compuestos que contienen vanadio de las muestras G y H, con el de la fracción de acetona, obtenida por extrografía (Capitulo III). En la Figura IV. 12 se muestra una comparación entre el perfil cromatográficos de las muestras A y G, y los perfiles de los asfaltenos KWT y sus subfracciones. Se aprecia claramente como la fracción acetona y la muestra G no solo tienen un tiempo de elución igual (señalado ⇕), sino que además presentan 3 máximos en su perfil (marcados como 1, 2 y 3) también en los mismos tiempos de elución. Por su parte, la sustracción del perfil cromatográfico de la muestra G al de la muestra A (línea discontinua roja) representa el perfil de los compuestos removidos por las nanopartículas.

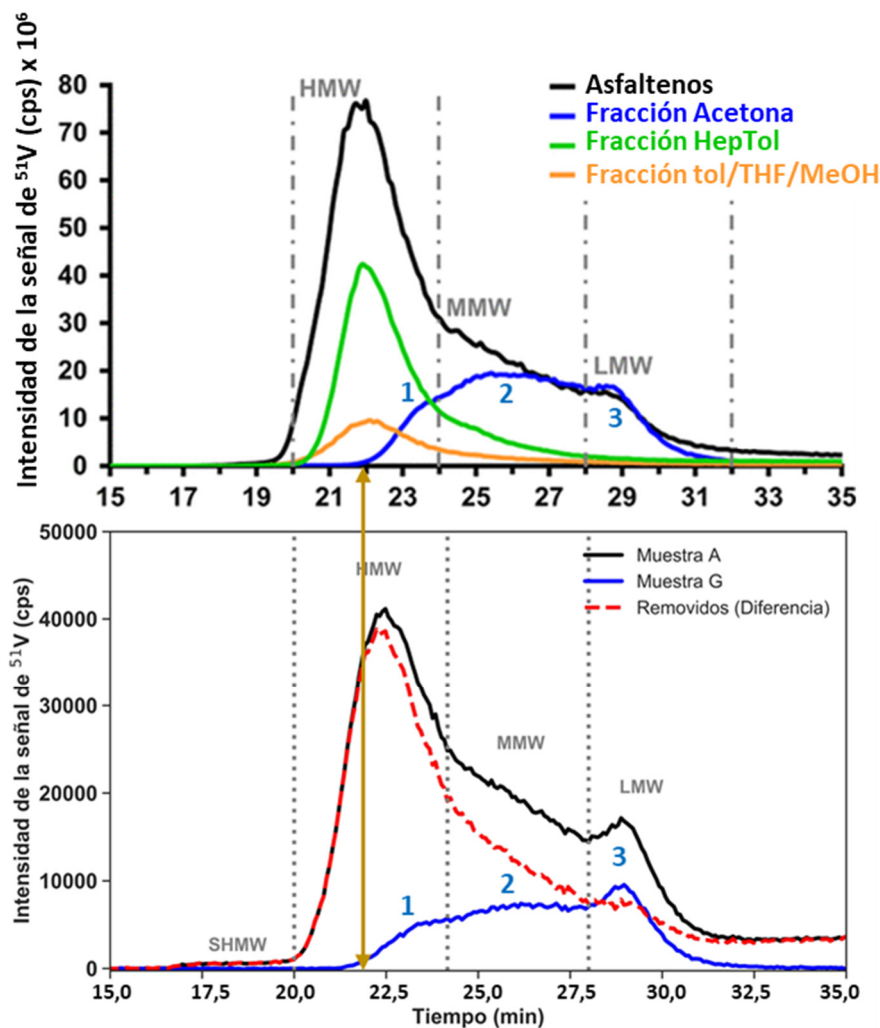


Figura IV. 12 – Comparación entre los perfiles cromatográficos de las muestras obtenidas por extrografía (panel superior) y de las soluciones remanentes de la adsorción en nanopartículas (panel inferior).

La fracción de acetona mostró una tendencia muy baja a formar depósitos en la superficie del cuarzo, y el análisis FT-ICR MS demostró que presenta una mayor aromaticidad y una estructura con mayor carácter tipo “isla” que las otras fracciones (Hep/Tol y Tol/THF/MeOH). As su vez, *Putman et al*, demostraron que las especies más abundantes en los agregados más grandes son compuestos más alifáticos, lo que sugiere que las fuerzas de London conducen a la auto asociación de los asphaltenos (*Putman, Moulian, Barrère-Mangote, et al., 2020; Putman, Moulian, Smith, et al., 2020*). Por lo tanto, los resultados aquí obtenidos sugieren que las nanopartículas interactúan con los

compuestos más alifáticos tipo archipiélago, presentes en las distribuciones de tamaño de los agregados más grandes (SHMW y HMW), dejando en solución los más pequeños y más aromáticos (MMW y LMW).

Estos resultados obtenidos por GPC-ICP MS permiten confirmar que existe una adsorción preferencial de agregados de mayor tamaño por este tipo de nanopartículas, recientemente reportado recientemente por Castillo y col, para muestras de asfaltenos provenientes de crudo Hamaca, haciendo uso de espectroscopia UV-Vis y fluorescencia (Castillo, Vargas, Gonzalez, Ruiz, & Bouyssiere, 2020). Esta adsorción preferencial se traduce entonces en una mejora en la estabilidad de las soluciones tratadas con nanopartículas de SiO₂ Biogénicas, determinado a partir de la titulación con n-heptano y el estudio por QCR.

Conclusión

El estudio de la interacción entre asfaltenos y nanopartículas de SiO₂ biogénicas en tolueno, utilizando el sensor de QCR y GPC-ICP MS, confirman que las nanopartículas adsorben eficazmente los agregados más grandes (distribuciones SHMW y HMW) sin que se formen otros nuevos. La disminución de la cantidad en estas distribuciones de tamaño en las soluciones remanentes se traduce en una mejora de la estabilidad (aumento del punto de floculación) y una disminución de la masa depositada detectada por el sensor QCR. Por lo tanto, estas distribuciones de tamaño tienen un rol importante en las características de estabilidad y deposición de los asfaltenos.

Esta conclusión se resume en la siguiente figura:

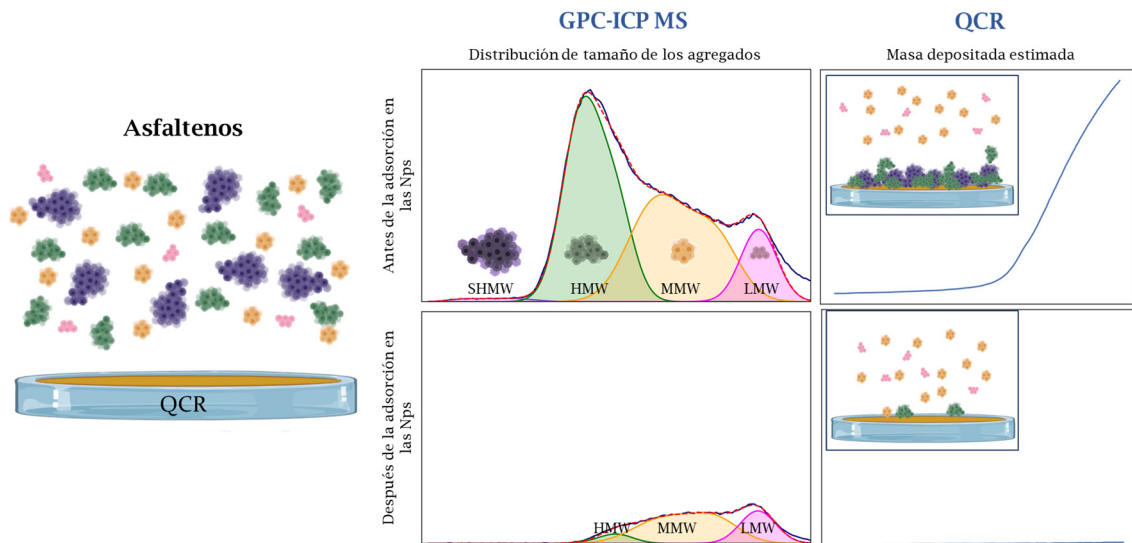


Figura IV.13 - Conclusión grafica Capítulo IV-a: Remoción de las distribuciones de tamaño (obtenidas por GPC) de SHMW y HMW por parte de las nanopartículas y su efecto en cantidad de materia depositada sobre la superficie del sensor QCR.

3. Estudio de adsorción de asfaltenos y sus subfracciones en cloroformo

Este estudio se realizó en colaboración entre el *Laboratoire des Fluides Complexes et leur Réservoirs (LFCR)* (UPPA - Pau, Francia), el *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)* (UPPA-Pau, Francia), el *Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos (LFQH)* (UCV – Caracas, Venezuela), y el Laboratorio de Espectroscopia Laser (**LEL**) (UCV – Caracas, Venezuela). La obtención de los asfaltenos y sus subfracciones fue realizada por el grupo de investigadores pertenecientes al LFQH y al IPREM. La obtención de las nanopartículas fue realizada en el LEL.

Metodología experimental

Muestra de asfaltenos y subfracciones, y nanopartículas de SiO₂:

Se utilizó la misma muestra de asfaltenos Cerro Negro y sus subfracciones A1 y A2 obtenidas por formación de complejos con PNP. De igual manera, se utilizaron las mismas nanopartículas biogénicas obtenidas a partir de cáscaras de arroz de la sección anterior. De esta manera, se podrán comparar los resultados obtenidos en cloroformo con los obtenidos en tolueno.

Adsorción de asfaltenos y sus subfracciones

Los sólidos (asfaltenos, subfracción A1 y A2) se disolvieron en cloroformo dando una solución madre de 600 ppm, la cual fue almacenada en oscuridad y a temperatura ambiente (25°C) durante 24 h. Después de este tiempo, se tomaron alícuotas de 25 mL de esta solución (que contenían 15mg de muestra) y se vertieron en 6 viales que contenían diferentes cantidades de Nps (de 0 a 750 mg) como se expresa en la Tabla IV.3. La mezcla se colocó en ultrasonido durante 5 minutos

antes de almacenarla nuevamente en oscuridad y a temperatura ambiente durante 72 horas.

Tabla IV.3 – Cantidad de nanopartículas en las muestras y relación másica entre las nanopartículas y las muestras de asfaltenos-subfracciones (RMNM_{A-S})

Muestra	Masa de Nps (mg ± 1 mg)	RMNM _{A-S}
A'	0	0
B'	75	5
C'	150	10
D'	300	20
E'	450	30
F'	750	50

Titulación con n-heptano

Las nanopartículas se separaron del líquido mediante centrifugación a 6000 rpm durante 15 minutos a temperatura constante (25°C). Las soluciones remanentes se desestabilizaron empleando n-heptano como agente floculante. El proceso de agregación y deposición fue monitoreado usando un sensor QCR en el mismo sistema mostrado en el capítulo II. La temperatura del sistema se mantuvo constante en 30°C y la titulación se realizó hasta 70%*m/mc*₇.

La metodología completa de la adsorción de los asfaltenos en las nanopartículas de SiO₂ biogénicas en tolueno y, la caracterización y desestabilización de las soluciones remanentes se resume en la Figura IV. 14.

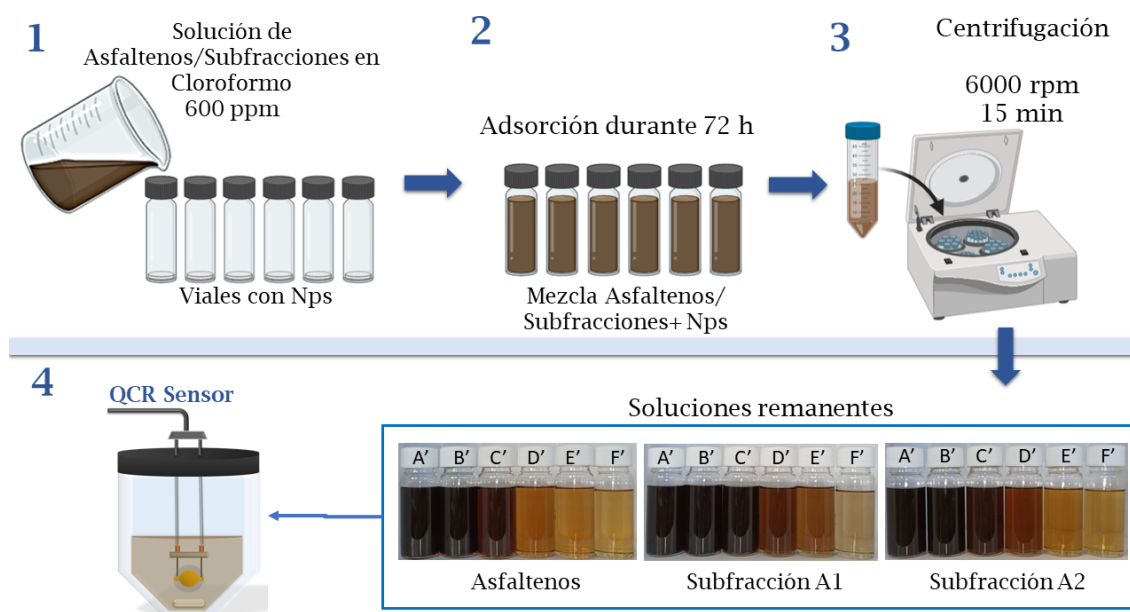


Figura IV. 14 - Esquema simplificado de la metodología empleada para el estudio de las interacciones entre asfaltenos/subfracciones y nanopartículas en cloroformo. 1) Preparación de las muestras. 2) Proceso de adsorción. 3) Remoción de las nanopartículas. 4) Desestabilización de las soluciones remanentes (sobrenadantes) con *n*-heptano seguido por QCR.

Resultados

Titulación con n-heptano

Los resultados obtenidos de la desestabilización con n-heptano de las soluciones remanentes de los asfaltenos, se muestran en la Figura IV.15. Se observa que la evolución de la señal de Δf (Figura IV.15.a) no tiene una tendencia clara, como en el caso de la adsorción en tolueno a diferencia de los resultados obtenidos en tolueno (Figura IV.3), es decir, para las muestras con menor cantidad de nanopartículas (B'-D'), la desestabilización de la solución remanente ocurre antes que la de los asfaltenos sin tratamiento (Muestra A'). Por su parte, las muestras E' y F', con una mayor cantidad de nanopartículas (RMNA = 30 y 50 respectivamente), la desestabilización ocurre luego de la muestra A'.

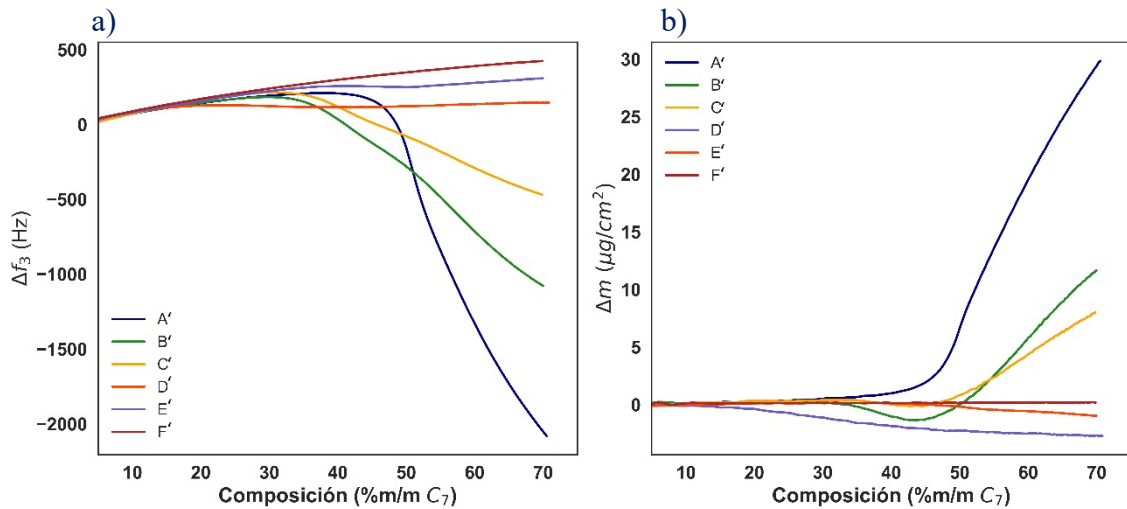


Figura IV.15 - Comparación de la estabilidad y la tendencia a formar depósitos entre los remanentes de la adsorción de asfaltenos Cerro Negro en Cloroformo. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

En cuanto a la cantidad de materia adsorbida, puede verse que la cantidad de depósito no solamente disminuye (hasta ser cero en la muestra F'), sino que, además

ocurre un deslizamiento sobre la superficie del cuarzo (como el observado para la subfracción A1 en el capítulo anterior) evidenciado por los valores negativos de Δm .

Es evidente entonces, que el proceso de adsorción ocurre de manera diferente en tolueno y el cloroformo, y que la fracción de asfaltenos en la solución remanente, es más inestable y forma depósitos con características de adhesión distintas a la de los asfaltenos originales o a la de los asfaltenos en tolueno.

En la Figura IV.16 se muestra la comparación entre los puntos de floculación obtenidos para las muestras de las subfracciones A1 y A2; y la de los asfaltenos (las curvas de Δf y Δm para todas las muestras, se presenta en el Anexo 4). Se observa que la estabilidad de las soluciones remanentes para A2, sigue la misma tendencia que los asfaltenos: disminución para las muestras con menos nanopartículas (B'-D') y luego un aumento para las muestras E' y F'. Por su parte, el punto de floculación de las muestras de la subfracción A1 se mantiene constante y solo aumenta para la muestra F'.

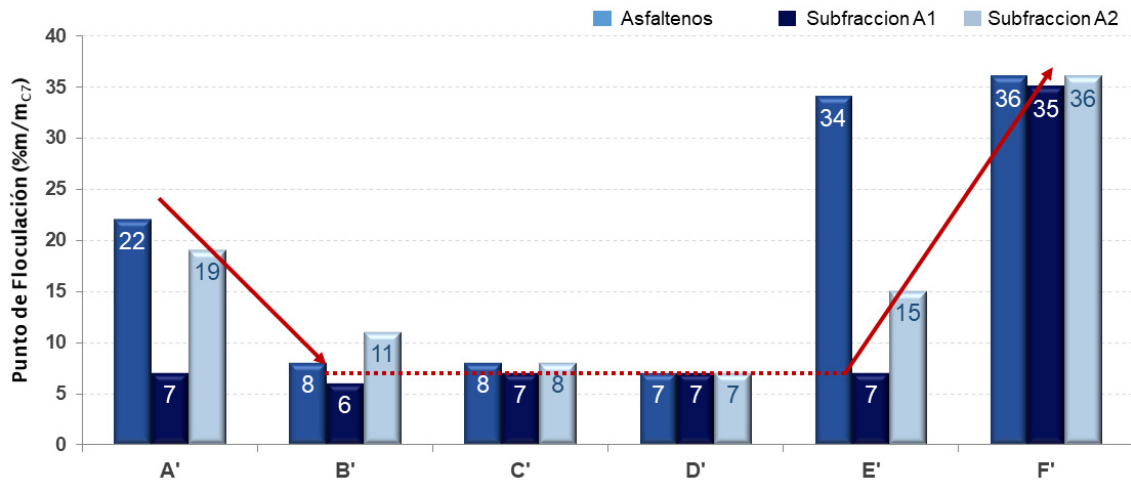


Figura IV.16– Comparación de los puntos de floculación de las soluciones remanentes de la adsorción de las muestras de asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, sobre las nanopartículas de SiO₂ en cloroformo.

Esta variación en el punto de floculación de las muestras se puede interpretar a partir de la hipótesis de supresión de separación de fases en tolueno propuesta por Acevedo en 2017. Allí, se propone que la subfracción A1, insoluble en tolueno, comienza a precipitar a concentraciones muy bajas (90 ppm), formando un núcleo en el cual prevalecen moléculas tipo A1, pero que contiene también, moléculas tipo A2 intercaladas, que permiten la estabilización del núcleo. Durante este proceso, moléculas del solvente pueden penetrar a la periferia del agregado, deteniendo el crecimiento y permitiendo la dispersión de este agregado (Acevedo, 2017; Acevedo et al., 2018).

En cloroformo, la penetración del solvente permite una estabilidad aun mayor de estos agregados A1:A2, ya que la subfracción A1 es soluble en él. Por esto, el punto de floculación de los asfaltenos en cloroformo es mayor al observado en tolueno (22 %m/mc₇ > 15%_{m/mc₇}). Los resultados de la adsorción con las nanopartículas sugieren que estas interactúan de manera preferencial con la subfracción A2, retirándola de la solución y así,

al efectuar la desestabilización con n-heptano, se observa una disminución de la estabilidad hasta un valor similar al de la subfracción A1 (7-8 %m/mC₇).

La interacción preferencial de la subfracción A2 con las nanopartículas, podría explicarse a partir de su característica estructural más flexible y con mayor cantidad de ramificaciones y cadenas alifáticas (Acevedo et al., 2004, 2018; Castillo, Villegas, Vallverdu, Bouyssiere, & Baraille, 2020). Recordemos que en el estudio de las subfracciones obtenidas por extrografía (capítulo III), aquellas con una mayor característica estructural tipo “archipiélago” y, por ende, estructuras más flexibles, generaron mayor cantidad de depósitos sobre el sensor.

Otro hecho que soporta la hipótesis de la interacción preferencial entre la subfracción A2 y las nanopartículas, es el comportamiento observado del depósito sobre la superficie del sensor. En el capítulo anterior, se presentaron las evidencias de que la subfracción A1 tiende a formar muy poca cantidad de depósitos que, además tienden a adherirse muy poco al sensor, deslizándose y de esta manera causando una estimación de valores negativos de Δm . Esto mismo, es observado en las soluciones B'-E', en donde al retirar preferencialmente a la subfracción A2, el depósito tiene más características propias de la subfracción A1.

En tolueno, es posible que este fenómeno no haya sido observado debido a que la interacción A1:A2 es muy fuerte (por la poca solubilidad de la subfracción A1), lo que hace que no pueda haber una interacción preferencial entre las nanopartículas y las subfracciones, sino, con los agregados de mayor tamaño (GPC-ICP MS).

Por su parte, el aumento de estabilidad observado para las muestras E' y F', siendo los valores del punto de floculación de estas últimas, iguales para los asfaltenos y ambas subfracciones (35-36 %m/mC₇), sugiere que a partir de un valor de $RMNM_{A-S} = 50$, la

adsorción de ambas subfracciones es completa, y que los compuestos restantes se desestabilizan a este valor de composición.

Conclusión

La interacción entre asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2, con nanopartículas de SiO₂ biogénicas en cloroformo, estudiada utilizando el sensor de QCR, sugiere que la subfracción A2 interacciona preferencialmente con las nanopartículas. La remoción de esta fracción se traduce en una disminución de la estabilidad de la solución remanente, así como, una reducción importante en la cantidad de material adsorbido sobre la superficie del sensor, que, a su vez, presenta poca adherencia. Hechos que soportan la hipótesis de la prevalencia de la subfracción A1 en la solución remanente, debido a la remoción preferencial de la subfracción A2 por parte de las nanopartículas.

Esta conclusión se resume en la siguiente figura:

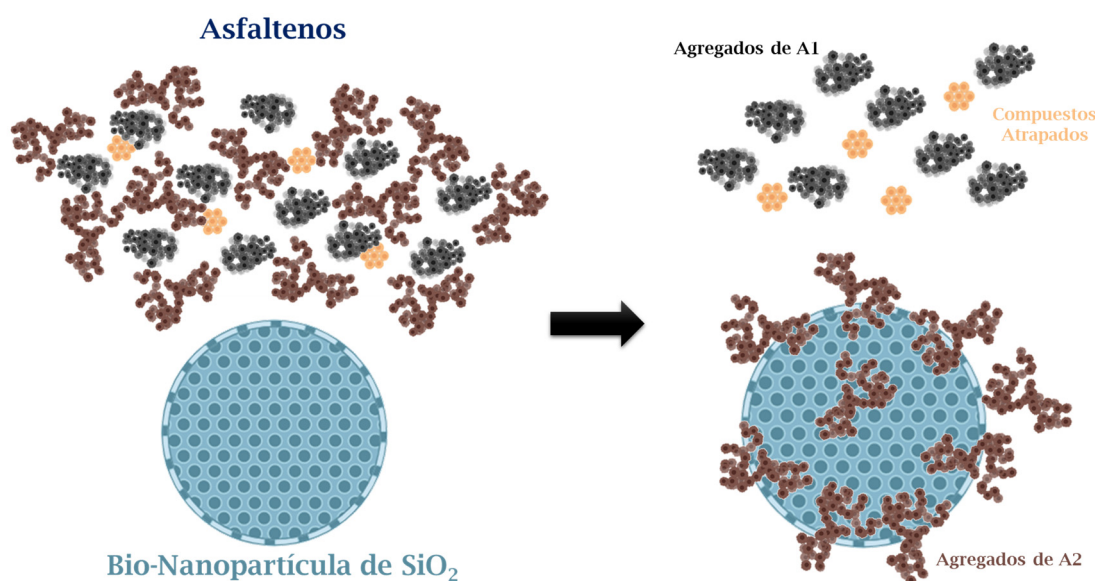


Figura IV.17- Conclusión grafica Capítulo IV-b: Adsorción preferencial de los agregados de la subfracción A2 sobre las nanopartículas de SiO₂ biogénicas, en cloroformo.

Futuros trabajos

Los resultados aquí presentaron, sugieren la adsorción preferencial de la subfracción A2 respecto a la subfracción A1, sobre las nanopartículas en cloroformo. Sin embargo, es importante realizar análisis estructurales por FT-ICR MS y un análisis de agregados en solución por GPC-ICP MS de estos remanentes y del material adsorbido por las nanopartículas, para confirmar esta hipótesis.

4. Referencias

- Acevedo, S. (2017). Phase Separation of Asphaltene Dissolved in Toluene Leads to Nuclei Formation Promoted by the Very Low Solubility of Fraction A1 . Soluble Fraction A2 Hinders Nuclei Flocculation. *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal*, 1(3), 1–5.
- Acevedo, S., Castillo, J., Vargas, V., Castro, A., Delgado, O., Cortés, F. B., Franco, C. A., & Bouyssiere, B. (2018). Suppression of Phase Separation as a Hypothesis to Account for Nuclei or Nanoaggregate Formation by Asphaltenes in Toluene. *Energy and Fuels*, 32(6), 6669–6677. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00949>
- Acevedo, S., Escobar, O., Echevarria, L., Gutiérrez, L. B., & Méndez, B. (2004). Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility. *Energy and Fuels*, 18(2), 305–311. <https://doi.org/10.1021/ef030065y>
- Castillo, J., Vargas, V., Gonzalez, G., Ruiz, W., & Bouyssiere, B. (2020). Evidence of selective asphaltene subfraction adsorption on SiO₂ nanoparticles studied by UV-vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 0(0), 1–7. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1845956>
- Castillo, J., Vargas, V., Gonzalez, G., Ruiz, W., Gascon, G., & Bouyssiere, B. (2020). Development of a methodology by GPC-ICP HR MS for the study of the adsorption of asphaltene aggregates on SiO nanoparticles. *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00714>
- Castillo, J., Villegas, O., Vallverdu, G. S., Bouyssiere, B., & Baraille, I. (2020). *Molecular Cartography of A1 and A2 Asphaltene Subfractions from Classical*

- Molecular Dynamics Simulations*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02744>
- González, G., Acevedo, S., Castillo, J., Villegas, O., Ranaudo, M. A., Guzmán, K., Orea, M., & Bouyssiere, B. (2020). Study of Very High Molecular Weight Cluster Presence in THF Solution of Asphaltenes and Subfractions A1 and A2, by Gel Permeation Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02743>
- Putman, J. C., Mouliau, R., Barrère-Mangote, C., Rodgers, R. P., Bouyssiere, B., Giusti, P., & Marshall, A. G. (2020). Probing Aggregation Tendencies in Asphaltenes by Gel Permeation Chromatography. Part 1: Online Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Offline Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01522>
- Putman, J. C., Mouliau, R., Smith, D. F., Weisbrod, C. R., Chacón-Patiño, M. L., Corilo, Y. E., Blakney, G. T., Rumancik, L. E., Barrere-Mangote, C., Rodgers, R. P., Giusti, P., Marshall, A. G., & Bouyssiere, B. (2020). Probing Aggregation Tendencies in Asphaltenes by Gel Permeation Chromatography. Part 2: Online Detection by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, *34*(9), 10915–10925. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02158>
- Riazi, M., Cortés, F. B., Bagherpour, S., Riazi, M., & Mousavi, S. H. (2020). Investigating the performance of carboxylate-alumoxane nanoparticles as a novel chemically functionalized inhibitor on asphaltene precipitation. *ACS Omega*, *5*(26), 16149–16164. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01732>
- Shojaati, F., Riazi, M., Mousavi, S. H., & Derikvand, Z. (2017). Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene

precipitation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 531(June), 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.087>

CONCLUSIONES

Este trabajo se centró en el estudio de la desestabilización de asfaltenos y sus subfracciones. El seguimiento de los procesos de floculación, agregación, precipitación y formación de depósitos se realizó a partir del análisis en los cambios de los parámetros de oscilación del sensor QCR, y utilizando técnicas analíticas como el AFM, FT-ICR MS y GPC-ICP MS, para entender el rol de las distintas subfracciones en las características de estabilidad, formación de depósitos y adsorción sobre bio-nanopartículas de SiO₂. A continuación, se resumen las principales conclusiones obtenidas.

Utilización del QCR para el estudio de la desestabilización de asfaltenos

Los resultados obtenidos permiten establecer la diferenciación de los procesos de floculación-agregación-precipitación de los asfaltenos, a partir del análisis de los parámetros de oscilación del sensor de cuarzo (Δf y $\Delta \Gamma$) y utilizando un modelo teórico simple para su interpretación. Estimando así, la floculación a partir de desviaciones en la linealidad de la relación $\Delta f_n / \Delta \Gamma_n$ y la precipitación, a partir del aumento en el valor del producto viscosidad-densidad ($\sqrt{\rho \eta_f}$) de la solución.

De igual manera, se demostró que es posible relacionar valores negativos de la cantidad de materia teórica depositada (Δm) sobre la superficie del sensor con cambios en la estructura fractal de los agregados. Estos cambios de estructuras se producen durante el proceso de precipitación.

Se demostró también, que los valores de Δm estimados son consistentes con los resultados obtenidos a partir de las medidas de AFM. Los valores obtenidos a partir de este modelo teórico

simple pueden ser usados de manera cualitativa, para comparar la tendencia de sistemas complejos.

Rol de las subfracciones en la estabilidad de los asfaltenos

Se comprobó que las distintas subfracciones de asfaltenos, obtenidas por dos métodos distintos (Extrografía y Formación de complejos con PNF), tienen roles diferentes en la estabilidad y tendencia a depositarse de los asfaltenos. Siendo las fracciones con estructuras más rígidas o tipo “Isla” (Fracción Acetona y Subfracción A1) las que presentan menor tendencia a depositarse mientras que las fracciones con estructuras más flexibles o tipo “Archipiélago” las que presentan una mayor tendencia a formar depósitos.

En cuanto a la estabilidad, las fracciones obtenidas por ambos métodos presentan características diferentes. Las fracciones obtenidas por extrografía presentan valores de punto de floculación más bajos o altos que los asfaltenos de partida, permitiendo así atribuir la estabilidad de los asfaltenos en función de su composición relativa a la fracción menos estable (Tol/THF/MeOH). Por su parte, ambas subfracciones obtenidas por formación de complejos con PNF resultan ser menos estables que los asfaltenos, por lo que la estabilidad de los asfaltenos de partida depende de las interacciones entre las subfracciones en la estructura original.

Interacciones entre asfaltenos y las Bio-nanopartículas de SiO₂

La adsorción de asfaltenos sobre bio-nanopartículas de SiO₂ en cloroformo, sugiere que existe una interacción preferencial de la subfracción A2 respecto a la subfracción A1, por lo que la solución remanente es menos estable y forma menos cantidad de depósito. Sin embargo, esta selectividad, no puede ser vista en tolueno, debido a la poca solubilidad de la subfracción

A1 en él, por lo que, en el proceso de adsorción, la subfracción A2 lleva consigo a la subfracción A1. Esto se traduce en un aumento de la estabilidad en las soluciones remanentes.

Los resultados obtenidos soportan la hipótesis de supresión de separación de fases propuesta por Acevedo y col (2018), en donde, la subfracción A1, siendo la menos estable, comienza a precipitar formando un núcleo que contiene también elementos de la subfracción A2 intercaladas de tal manera, que permiten su estabilización. La solubilidad de ambas subfracciones en el solvente, determinará la fuerza de las interacciones A1-A2 y, por lo tanto, tendrá influencia en la “selectividad” de la adsorción con las nanopartículas.

CONCLUSIONS

Ce travail a été centré sur l'étude de la déstabilisation des asphaltènes et de leurs sous-fractions. Le suivi des processus de floculation, d'agrégation, de précipitation, déposition et d'adsorption sur les bio-nanoparticules de SiO₂ a été réalisés à partir de l'analyse des changements des paramètres fréquentielles d'un résonateur de cristal à quartz, couplé à de l'imagerie AFM et des analyses (FT-ICR MS, GPC-ICP-MS) afin d'identifier et comprendre le rôle des différentes sous-fractions dans ces processus. Les principales conclusions sont résumées ci-dessous.

Utilisation du QCR pour étudier la déstabilisation des asphaltènes

Nous avons établi qu'il est possible de différencier les processus de floculation-agrégation-précipitation des asphaltènes, en se basant sur l'analyse des paramètres fréquentielles (Δf y $\Delta \Gamma$) d'un quartz et en utilisant un modèle théorique simple pour leur interprétation. De cette manière, la floculation est estimée à partir des écarts à la linéarité du rapport $\Delta f_n / \Delta \Gamma_n$ et, la précipitation est estimée pour sa part à partir de l'augmentation de la valeur du produit viscosité-densité ($\sqrt{\rho\eta_r}$) de la solution.

Nous avons démontré qu'il est également possible de relier des valeurs négatives de la quantité de matière théorique déposée (Δm) à la surface du QCR à des changements de la structure fractale des agrégats. Ces changement d'structure est établi au cours du processus de précipitation.

Nous avons aussi déterminé que les valeurs de Δm estimées sont cohérentes avec les résultats mesurés obtenus par AFM. Les valeurs calculées à partir d'un modèle simple peuvent

donc être utilisées de manière qualitative, pour comparer le comportement de systèmes complexes.

Rôle des sous-fractions dans la stabilité des asphaltènes

Il a été constaté que les différentes sous-fractions d'asphaltènes, obtenues par deux méthodes distinctes (extrographie et formation de complexes avec le PNP), ont des rôles différents dans la stabilité et la formation de dépôt. Les fractions à structures plus rigides ou de type "Island" (fraction acétone et sous-fraction A1) présentent une tendance plus faible à la formation de dépôts, tandis que les fractions à structures plus flexibles ou de type "Archipelago" présentent une tendance plus élevée à former des dépôts.

En ce qui concerne la stabilité, les fractions obtenues par les deux méthodes ont des caractéristiques différentes. Les fractions obtenues par extrographie présentent des valeurs de seuil de floculation plus ou moins élevées que celles mesurées pour les asphaltènes de départ, ce qui permet corréler la stabilité des asphaltènes à celle de la fraction la moins stable (Tol/THF/MeOH). En revanche, les deux sous-fractions obtenues par formation de complexe avec le PNP sont moins stables que les asphaltènes, de sorte que la stabilité des asphaltènes initiaux dépend également des interactions entre les sous-fractions dans la structure originale.

Interactions entre les asphaltènes et les bio-nanoparticules de SiO₂

L'adsorption des asphaltènes sur les bio-nanoparticules de SiO₂ dans le chloroforme suggère qu'il y a une interaction préférentielle de la sous-fraction A2 par rapport à la sous-fraction A1, de sorte que la solution restante est moins stable mais forme aussi moins de dépôt. Cependant, cette sélectivité ne peut être observée dans le toluène, en raison de la faible solubilité de la sous-fraction A1 dans celui-ci, de sorte que dans le processus d'adsorption, la sous-fraction A2 entraîne avec elle la sous-fraction A1. Il en résulte une plus grande stabilité des solutions restantes.

Les résultats obtenus soutiennent l'hypothèse de la suppression de la séparation de phases proposée par Acevedo et al. (2018). La sous-fraction A1, étant la moins stable, commence à précipiter en formant un noyau qui contient également des éléments de la sous-fractions A2, éléments intercalés de sorte à assurer une certaine stabilité de l'édifice moléculaire. La solubilité des deux sous-fractions dans le solvant déterminera la force des interactions entre eux et, par conséquent, influencera la sélectivité de l'adsorption sur les nanoparticules.

Anexos

Annexes



Contenido

Anexo 1 – Reproducibilidad de la titulación con n-heptano.	177
Anexo 2 - Resultados del análisis por AFM para las muestras de Hamaca, Furrrial y Cerro Negro	179
Anexo 3 – Descomposición de los cromatogramas utilizando el ajuste por gaussianas, de los remanentes de las soluciones A-H.	182
Anexo 4 – Desestabilización de los remanentes de la adsorción de las subfracciones A1 y A2 sobre las nanopartículas de SiO ₂ en cloroformo.	184
Anexo 5 – Artículo publicado.	185

Anexo 1 – Reproducibilidad de la titulación con n-heptano.

La reproducibilidad de los resultados obtenidos con el sensor de QCR para la desestabilización de soluciones de asfaltenos, fue evaluada mediante la repetición de la titulación luego de la reutilización del sensor en distintas experiencias.

En la Figura A. 1 se presenta como ejemplo, los resultados obtenidos para las réplicas de una muestra de asfaltenos Cerro Negro en cloroformo a 500ppm de concentración, luego de utilizar el sensor 3 y 10 veces respecto primer experimento. La superposición de la señal es completa en toda la duración del experimento aun luego de reutilizar el sensor 10 veces.

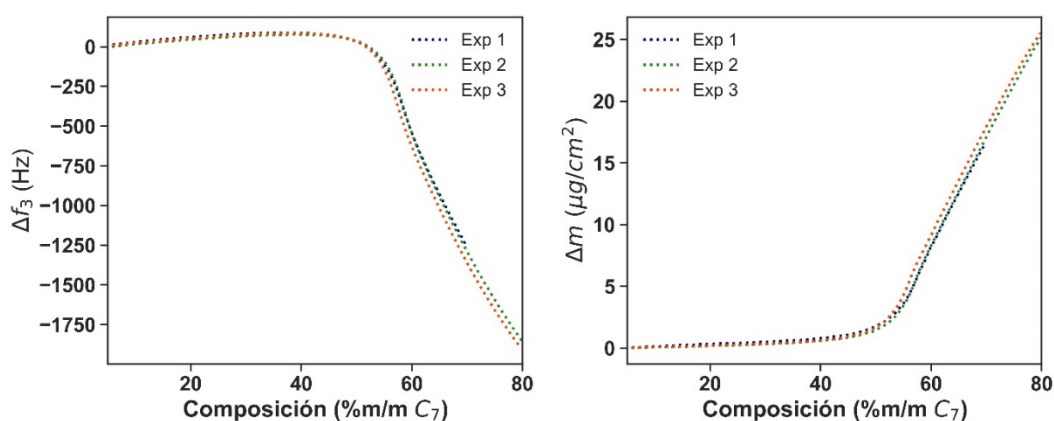


Figura A. 1 – Réplicas de las medidas de QCR para una muestra de asfaltenos cerro Negro. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

En la Figura A. 2 se presenta como ejemplo, los resultados obtenidos para las réplicas de una muestra de la subfracción A1 Cerro Negro en cloroformo a 500ppm de concentración, luego de utilizar el sensor 3 y 10 veces respecto primer experimento. La superposición de la señal es bastante consistente en toda la duración del experimento aun luego de reutilizar el sensor 10 veces.

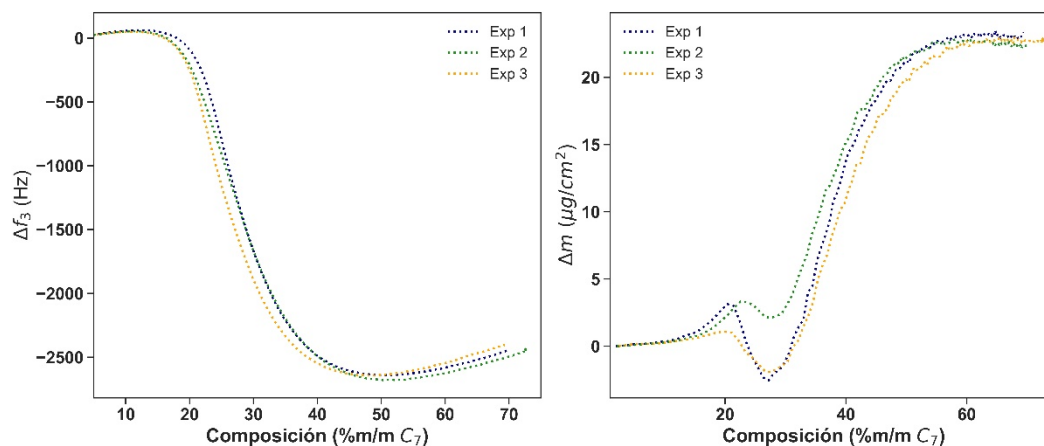


Figura A. 2 - Replicas de las medidas de QCR para una muestra de Al cerro Negro. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

En la Tabla A. 1 se muestran los resultados obtenidos para el punto de floculación (PF) y la masa teórica depositada sobre el sensor (Δm) y los valores de desviación estándar relativos (DSR) para las replicas de distintas muestras con características y concentraciones diferentes.

Tabla A. 1- Reproducibilidad de los parámetros determinados con el sensor de QCR de distintas muestras de asfaltenos, fracciones y crudos.

Muestra	Replica	PF (%m/mC ₇)	DSR (%)	Δm ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	DSR (%)
Asfaltenos CN (500ppm)	1	22	3	16.4	3
	2	22		16.5	
	3	21		17.3	
Subfracción A1 CN (500ppm)	1	5	17	23.1	2
	2	6		22.4	
	3	7		22.8	
Fracción HepTol BASH (100ppm)	1	41	1	8.5	2
	2	40		8.7	
	3	40		8.4	
Crudo Lagotreco 100%	1	27	2	40.5	3
	2	28		41.2	
	3	28		38.9	

El error de la determinación del punto de floculación cuando la muestra es muy inestable ($\text{PF} < 10\% \text{m/mC}_7$) es mayor debido a que la inyección de heptano se realiza a flujo constante (0,25g/min) por lo que, existen pocos datos adquiridos a bajas composiciones haciendo que la incertidumbre en la medida aumente.

Anexo 2 - Resultados del análisis por AFM para las muestras de Hamaca, Furrial y Cerro Negro

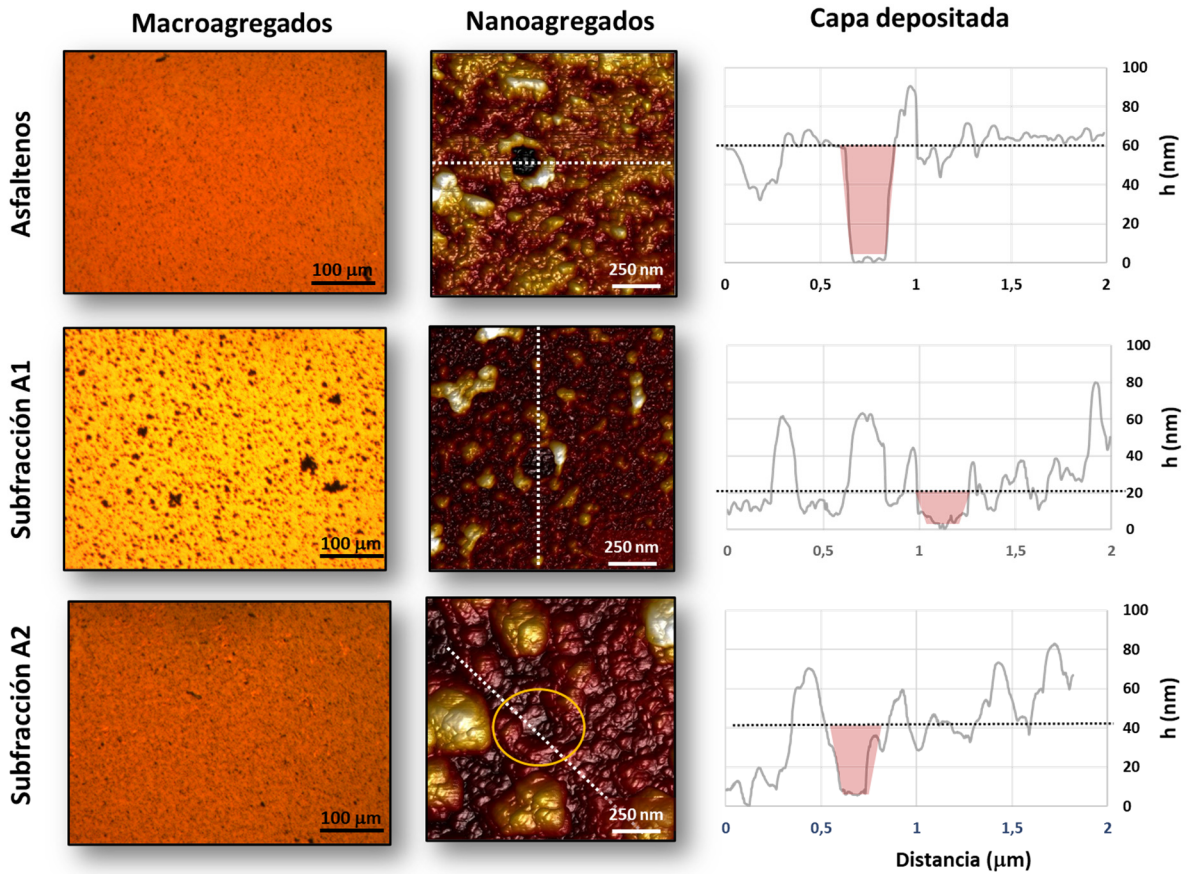


Figura A. 3 - Resultados del análisis por AFM para las muestras de Hamaca. Primera columna: Imágenes ópticas. Segunda columna: Micrografías de $2 \times 2 \mu\text{m}$ obtenidas por AFM luego del proceso de barrido. Tercera columna: Perfil del recorrido para la determinación de la altura de la capa del depósito.

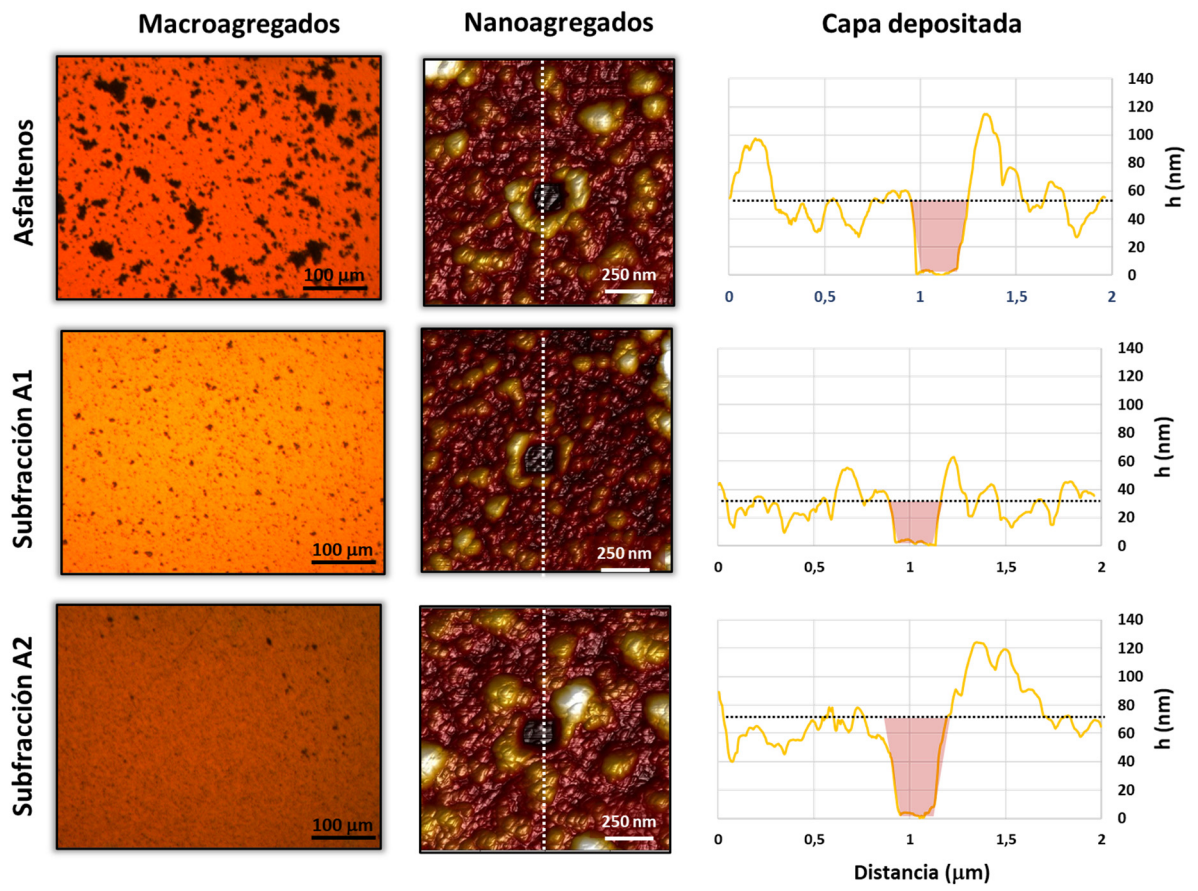


Figura A. 4- Resultados del análisis por AFM para las muestras de Furrial. Primera columna: Imágenes ópticas. Segunda columna: Micrografías de $2 \times 2 \mu\text{m}$ obtenidas por AFM luego del proceso de barrido. Tercera columna: Perfil del recorrido para la determinación de la altura de la capa del depósito.

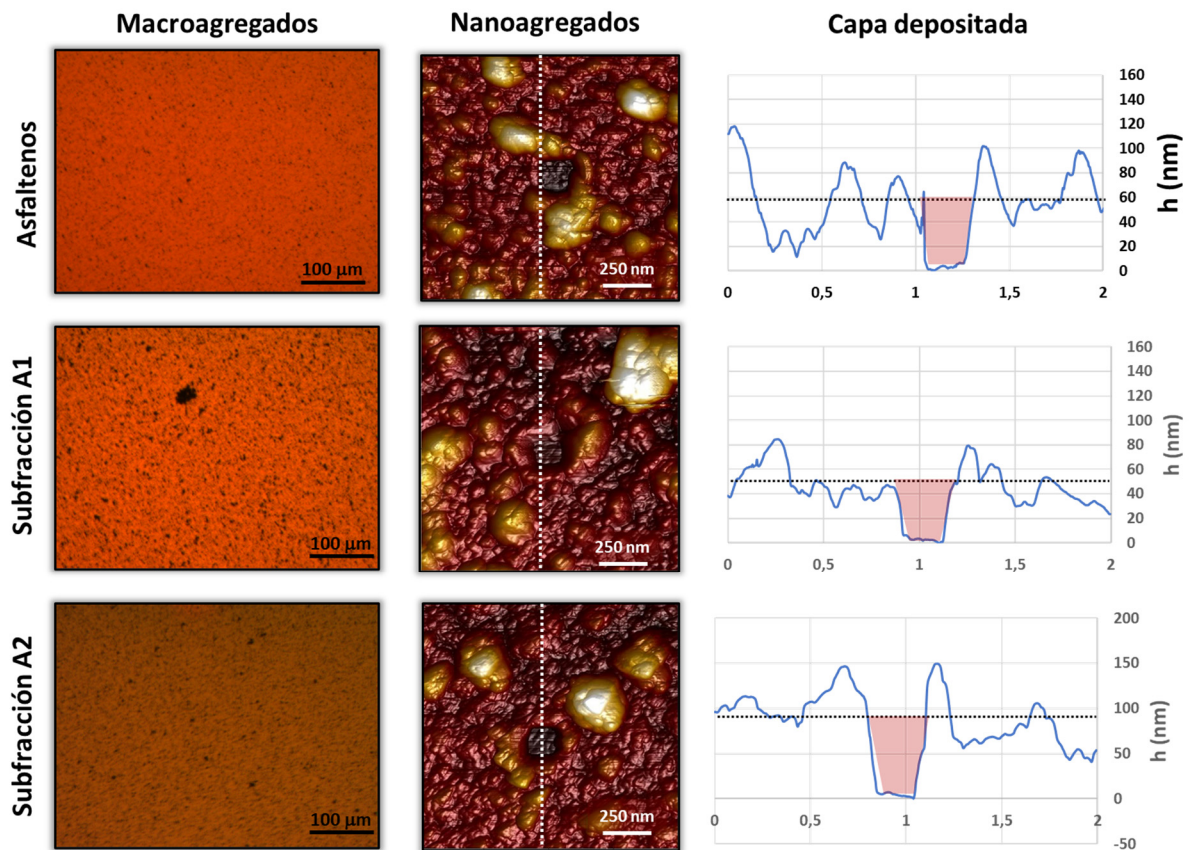


Figura A. 5- Resultados del análisis por AFM para las muestras de Cerro Negro. Primera columna: Imágenes ópticas. Segunda columna: Micrografías de $2 \times 2 \mu\text{m}$ obtenidas por AFM luego del proceso de barrido. Tercera columna: Perfil del recorrido para la determinación de la altura de la capa del depósito.

Anexo 3– Descomposición de los cromatogramas utilizando el ajuste por gaussianas, de los remanentes de las soluciones A-H.

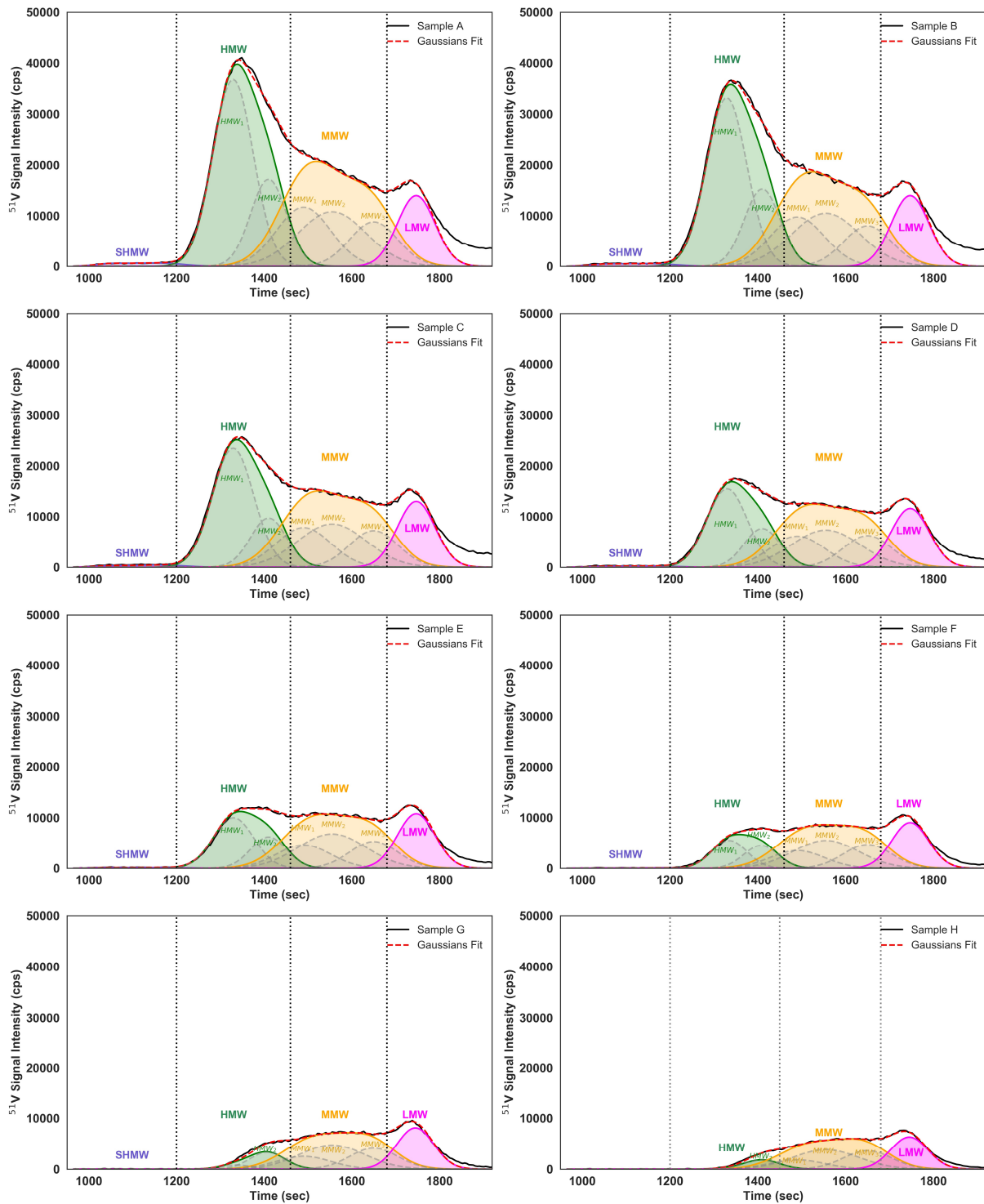


Figura A. 6- Ajuste por gaussianas del perfil cromatográfico de GPC-ICP MS de la señal de Vanadio para los remanentes.

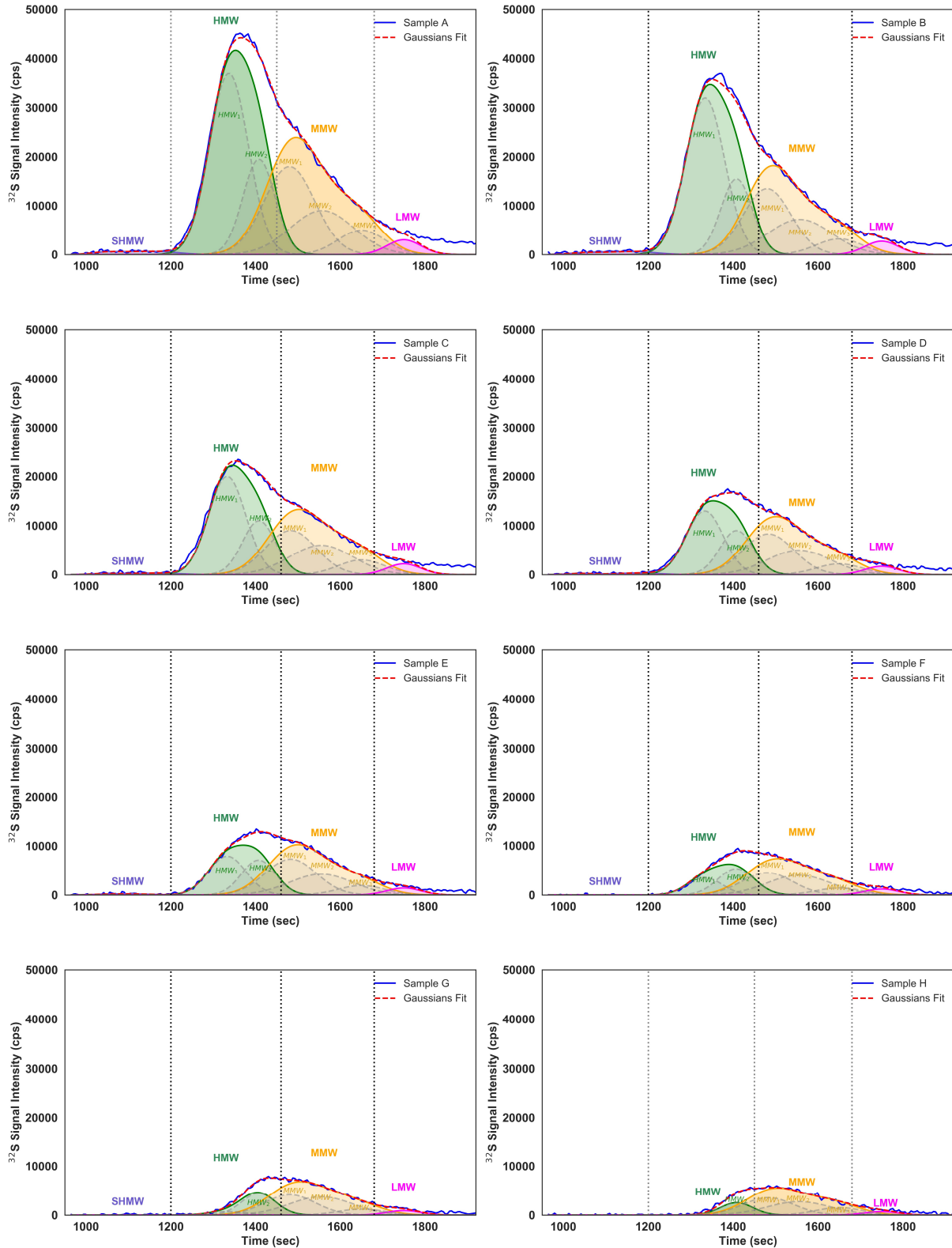


Figura A. 7- Ajuste por gaussianas del perfil cromatográfico de GPC-ICP MS de la señal de Azufre para los remanentes.

Anexo 4– Desestabilización de los remanentes de la adsorción de las subfracciones A1 y A2 sobre las nanopartículas de SiO₂ en cloroformo.

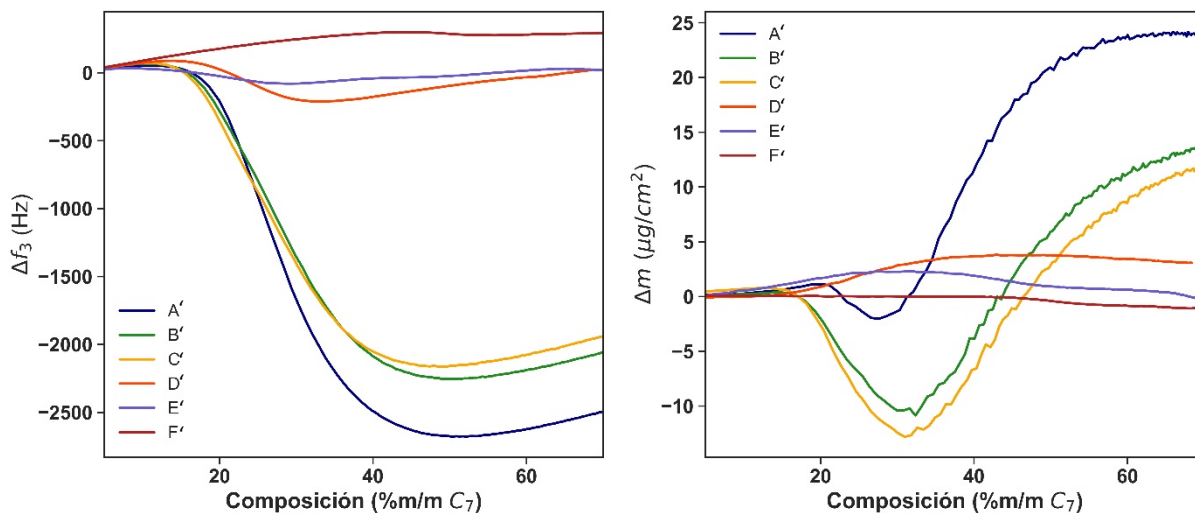


Figura A. 8 – Desestabilización de los remanentes de la subfracción A1. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

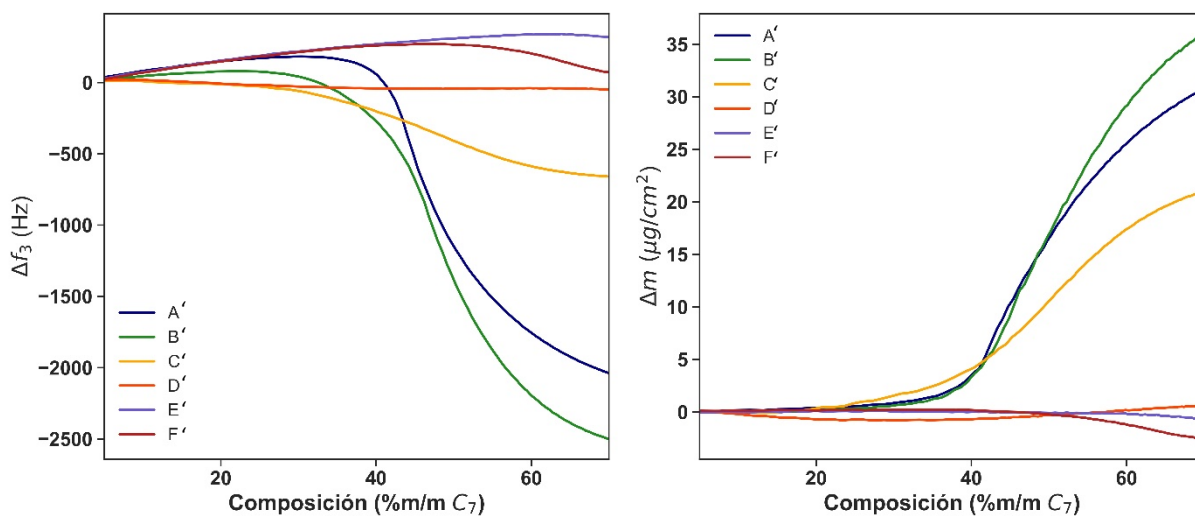


Figura A. 9 - Desestabilización de los remanentes de la subfracción A2. a) Δf en función de la composición. b) Δm en función de la composición.

Anexo 5– Artículo publicado.

energy&fuels

pubs.acs.org/EF

Article

Understanding Asphaltene Fraction Behavior through Combined Quartz Crystal Resonator Sensor, FT-ICR MS, GPC ICP HR-MS, and AFM Characterization. Part I: Extrography Fractionations

Nelson Acevedo, Remi Moulian, Martha L. Chacón-Patiño, Aurora Mejía, Sadia Radji, Jean-Luc Daridon, Caroline Barrère-Mangote, Pierre Giusti, Ryan P. Rodgers, Vincent Piscitelli, Jimmy Castillo, Hervé Carrier, and Brice Bouyssiere*

 Cite This: *Energy Fuels* 2020, 34, 13903–13915

 Read Online

ACCESS |

 Metrics & More

 Article Recommendations

 Supporting Information

ABSTRACT: Multiscale characterization of asphaltenes and their extrography fractions titrated with *n*-heptane was performed. Chemical characterization via FT-ICR MS and GPC ICP HR-MS, stability monitoring via QCR, and AFM images of deposits indicate that “island”-enriched samples tend to form fewer, well-organized deposit aggregates, whereas samples with abundant “archipelago”-like molecules produce larger aggregates and less well-organized deposits. The combination of QCR and AFM leads to the conclusion that “island”-enriched samples lead to smaller deposits compared to “archipelago”-like molecules.

■ INTRODUCTION

General View of Asphaltene Chemistry. For more than five decades, the definition of asphaltenes has remained unaltered and constrained to the solubility of nanoaggregates in toluene and their insolubility in aliphatic solvents, such as pentane or heptane.¹ Asphaltenes are ultracomplex mixtures that include a polydispersed collection of nanoaggregates, with a high diversity of size, shape, and chemical properties such as solubility.^{2–4} Historically, asphaltene structure has been described as a single aromatic core with alkyl side chains, known as the island or continental structural model, which was introduced by Yen⁵ in 1961 and then more precisely by Dickie and Yen⁶ in 1967. The second and less accepted proposed structure is known as the archipelago model, which includes several (more than one) aromatic cores (multicore) linked by covalent bonds, and was proposed by Strausz et al.^{7,8} in 1992. The original Dickie and Yen⁶ model and the modified Yen model proposed by Mullins^{9,10} have ruled the understanding of asphaltenes for many decades and have perpetuated the idea that asphaltene aggregation is exclusively driven by aromatic stacking or π – π interactions between the aromatic cores of single-core molecules.¹¹ Heteroatom-based intermolecular forces, such as hydrogen bonding, are not considered to be of main importance to asphaltene properties, according to the Yen–Mullins theory.^{11,12}

Conversely, the supramolecular assembly model for asphaltene aggregation, first proposed by Agrawala et al.¹³ and later refined by Gray et al.,¹⁴ suggests a more complex structure for asphaltene nanoaggregates, with the presence of different structural motifs (single-core and multicore), diverse intermolecular forces (e.g., π – π , hydrogen bonding, acid–base conjugation), and the occlusion of alkane-soluble compounds (or maltenes) inside asphaltene nanoaggregates.¹⁵ This theory is more consistent with several asphaltene properties, including

behavior in mild pyrolysis, gas-phase fragmentation (tandem mass spectrometry), adsorption on polar surfaces, occlusion of maltenes, and adsorption at the oil/water interface. Regardless of the inherent difficulties in understanding mild pyrolysis data, any asphaltene model should be suitable to the production of 1–5-ring alkyl-aromatics upon thermal stress.

These nanoaggregates undergo macro-aggregation and precipitation. Their solubility behavior is strongly linked to high heteroatom content and the presence of possible hydrogen bonding.^{16,17} The presence of Archipelago/Island-type asphaltene monomers can also influence precipitation.^{18,19} Modelization of asphaltene precipitation needs to divide the petroleum samples into different components/families such as saturates, aromatics, resins, and subdivision of asphaltenes into different families.²⁰

Asphaltene Fractionation Strategies. Recently, separation methods such as extrography coupled to molecular-level characterization by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) have allowed the detection of both island and archipelago structural motifs in asphaltene samples when applied to asphaltene investigation.^{21–23} Extrography involves the adsorption of petroleum samples on a polar adsorbent, such as silica gel, alumina, or cellulose. The subsequent fractionation is achieved by Soxhlet extraction with specific solvents. Chacón-Patiño et al.²¹ used acetone followed by an elutropic gradient composed of heptane, toluene, and tetrahydrofuran/methanol. The initial extraction with acetone,

Received: August 12, 2020

Revised: October 7, 2020

Published: October 21, 2020



in which the predominant intermolecular forces consist of dipolar interactions, facilitates the selective separation of highly aromatic/condensed structures. The subsequent extraction with mixtures of heptane/toluene allows the isolation of alkyl-aromatic compounds. Finally, the use of tetrahydrofuran/methanol produces asphaltene compounds with abundant polarizable functionalities that interact strongly, via hydrogen bonding, with the active silanol groups on the SiO₂ surface.

Molecular-Level Characterization by FT-ICR MS.

Recent reports from FT-ICR MS and gas-phase fragmentation via infrared multiphoton dissociation (IRMPD) indicate that the acetone extrography fraction has a high concentration of single-core or island structural motifs.^{21,24} Moreover, the acetone fraction exhibits a high ionization efficiency in atmospheric pressure photoionization (APPI).²⁵ Conversely, the toluene/tetrahydrofuran/methanol fractions are more difficult to ionize, presumably because of their stronger aggregation tendency, and reveal abundant multicore or archipelago motifs. The authors concluded that single- and multicore motifs coexist in petroleum asphaltenes and the dominance of a particular structure depends on the sample.^{21,26} For instance, Wyoming deposit asphaltenes, known to be consistent with the modified Yen model because they produce high amounts of coke in thermal cracking, revealed abundant single-core motifs. In contrast, Athabasca bitumen asphaltenes, known to produce a high yield of distillable products in the thermal cracking, were shown to be enriched in multicore species. Therefore, the extrography methodology confirmed that asphaltenes are composed of different structural motifs. Importantly, because of the lesser aromaticity of multicore-type compounds, π - π interactions are not the dominant force that drives nanoaggregation, consistent with recently published theoretical calculations.^{27,28}

Among all of the available analytical techniques, high-field FT-ICR MS offers the most comprehensive molecular analyses because it can reveal tens of thousands of elemental compositions present in petroleum-derived samples.^{29,30} The high mass accuracy and resolution exclusively offered by FT-ICR MS allows the assignment of a unique elemental formula to each detected peak. Commonly, the assigned formulas are sorted by heteroatom content (e.g., all of the compounds with C, H, and one S atom belong to the class S₁), carbon number, and double bond equivalent (DBE = number of rings plus double bonds to carbon), and the information is represented by contoured plots of DBE versus carbon number with the relative abundance shown by a color scale. Although FT-ICR MS only reveals molecular formulas, when coupled to gas-phase fragmentation such as IRMPD and collision-induced dissociation, it can supply useful structural information. However, all MS-based techniques are limited because of selective ionization, ion suppression, and matrix effects.^{31–36} Currently, there is not a “universal” ion source that allows for ionization of complex mixtures without any discrimination toward specific compound classes and structures. Therefore, prior sample fractionation is critical to achieving more complete molecular characterization of complex samples such as asphaltenes.^{37–39}

Gel Permeation Chromatography Hyphenated with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Gel permeation chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been recently used to understand metal (V and Ni) and heteroatom (S) content as a function of nanoaggregate size distribution in

asphaltene samples.^{40–43} The results reveal that asphaltenes exist as a trimodal distribution of nanoaggregates. GPC chromatograms for geologically diverse samples suggest that asphaltenes can be separated into high molecular weight (HMW), medium molecular weight (MMW), and low molecular weight (LMW) aggregates and nonaggregated species (called “tailing” fraction).^{58,43,44} Fraction collection and their reinjection into the GPC system yields a chromatogram in which the compounds are mostly eluted at the same retention time as in the initial sample, which demonstrates the stability of the collected nanoaggregate and the reproducibility of the technique.³⁸ Thus, GPC/ICP-MS allows comparison of nanoaggregates because it reveals differences in hydrodynamic volume as a function of metal/heteroatom content.

Atomic Force Microscopy for Asphaltene Characterization. At the nanoscale level, atomic force microscopy (AFM) is an interesting technique that offers access to three-dimensional information. For asphaltene characterization, AFM has been applied from single asphaltene molecule imaging (Schuler et al.)^{45,46} to observation of asphaltene aggregates in different media/support.^{47–50} Therefore, AFM is a technique of choice for observation and comparison of the type and form of macroaggregates deposited on metal surfaces or sensors.

Quartz Crystal Resonator for Trace Asphaltene Flocculation. Due to the simplicity and versatility of this technique, quartz crystal resonator sensors (QCR or QCM) are increasingly used to understand asphaltene destabilization, aggregation, and deposition. In recent years, many studies have been published on this aspect.^{51–56} The QCR sensor consists of a quartz disc with electrodes deposited on both faces and oscillated by applying an AC current between them. The oscillation is achieved due to the piezoelectric properties of the quartz. The resonance frequency at which the oscillation occurs depends on the characteristics of the crystal and can vary due to changes on its surface (mass adsorption, roughness) and in the surrounding media (viscosity, temperature, pressure, etc.).^{57–60} A simplified model can be used to correlate changes in the frequency (eq 1) and dissipation (eq 2) with the properties of the system, such as mass adsorbed on the quartz surface and viscosity, when the QCR is immersed in a liquid:⁵⁴

$$\Delta f_n = -n(2C_m \Delta m) - \sqrt{n} \frac{C_m}{\sqrt{\pi f_0}} \sqrt{\rho \eta} \quad (1)$$

$$\Delta \Gamma_n = \sqrt{n} \frac{C_m}{\sqrt{\pi f_0}} \sqrt{\rho \eta} (1 + R) \quad (2)$$

where C_m is a constant that depends on the crystal characteristics, Δm is the theoretical mass deposited on the quartz surface, $\rho \eta$ is the density-viscosity product of the medium, f_0 is the fundamental resonance frequency of the crystal, and R is an empirical correction term that accounts for viscous friction on rough surfaces.

This work focuses on the study of asphaltene extrography fractions by QCR, AFM, GPC, and FT-ICR MS to establish correlations between molecular composition, nanoaggregate size and shape, and asphaltene precipitation trends.

EXPERIMENTAL SECTION

Asphaltene Fractionation by Extrography. Asphaltene samples were adsorbed on silica gel with a mass loading of 1%. The

mixture was dried under nitrogen, the temperature in the Soxhlet reservoir was below 50 °C, and it was protected from light. The dried material was extracted in a Soxhlet apparatus using three different solvents: acetone (100%), Hep/Tol (1:1), and Tol/THF/MeOH (10:10:1). Fractions were dried under nitrogen and stored in the dark for subsequent analyses. Gravimetric mass yields for the fractions and vanadium content are included in Table 1.

Table 1. Extrography Fractionation: Gravimetric Yields for Asp-1 and Asp-2 with V and S Content

sample	extract	extracted mass (% of the initial asphaltene)	V content in ppm	S content in ppm
Asp-1	Asphaltene	-	338	34 140
	Acetone	15	909	68 700
	Hep-Tol	46	275	29 110
	Tol-THF-MeOH	25	275	30 037
	Mass Balance (%)	86.0 ± 2.5	98	92
Asp-2	Asphaltene	-	588	43 300
	Acetone	19	1397	66 779
	Hep-Tol	29	340	29 450
	Tol-THF-MeOH	48	468	43 220
	Mass Balance (%)	96.1 ± 3.7	97	100

Materials. High-performance liquid chromatography (HPLC) grade heptane (Hep or C₇), toluene (Tol), tetrahydrofuran (THF), methanol (MeOH), and acetone from J.T. Baker (Phillipsburg, NJ) were used as received. Silica gel (100–200 mesh, type 60 Å, Fisher Scientific) was used in extrography. High-purity glass microfiber thimbles were used in Soxhlet extraction.

Samples. Two asphaltene samples were obtained by the standard method ASTM D6560-12 for precipitation of C₇ insolubles applied to Middle East atmospheric residues. Table 2 includes elemental analysis and weight content for both atmospheric residues.

GPC-ICP HR MS. After dilution in THF by a factor of 100, all samples were analyzed by the GPC-HR-MS method, as published elsewhere.^{42–44,61} In short, the liquid chromatographic system was set up with three Styragel gel permeation chromatographic columns in series (HR 4, HR2, HR 0.5 (7.8 × 300 mm) from Waters (Saint Quentin en Yvelines, France) and combined with a high-resolution ICP mass spectrometer (Thermo, City) with a custom-built interface. The isocratic THF (with 250 ppm of butylated hydroxytoluene (BHT) as a stabilizer) flow rate was 1 mL/min, and the injection volume was 40 μL. Three isotopes were followed: ⁵¹V, ⁶⁰Ni, and ³²S.

FT-ICR MS. Asphaltene samples were diluted in toluene to a final concentration of 50 μg/mL. The solutions were directly infused at 50 μL/min into an atmospheric-pressure photoionization (APPI) Ion Max source (Thermo Scientific) operated with a vaporizer temperature of 350 °C. Gas-phase neutrals were ionized with 10.2 eV photons, and positive ions were transferred to the mass spectrometer through a heated metal capillary operated at ~350 °C. Ions were analyzed with a dynamically harmonized FT-ICR cell.⁶² For each sample, 200 time-domain transients were summed and Fourier transformed. Data collection and mass spectra calibration were

assisted by Predator custom software. PetroOrg software facilitated molecular formula assignment and data visualization.

Quartz Crystal Resonator (QCR). Stock solutions (1000 ppm) were prepared by dissolving the dried asphaltenes and fractions in toluene and placing them in a temperature-controlled oven at 30 °C for 72 h. A dilution with toluene was performed, resulting in 200 ppm solutions. Amounts of 17.5 g were used in titration with *n*-heptane. The experimental setup of the titration is shown in Figure 1. The quartz sensor (4) was placed inside the custom double-wall vessel (3), and the isothermal bath was set at 25 °C. Transmission of electrical signals and monitoring of the QCR sensor response were conducted through a network analyzer (Agilent E5071C) (2) connected by coaxial cables to a computer (1) with an internally automated LabVIEW program. The sensor was allowed to stabilize (frequency changes of <0.5 Hz), and the frequencies in air (background) were recorded. The sample solution was placed in the cell, and the system was held for approximately 30 min to reach a stable signal. The titration was performed with *n*-heptane (8) supplied at a constant speed of 0.25 g/min, and the mixture in the vessel was stirred at a constant rate using a magnetic stirrer and a stir bar (6) rotating below the quartz. The titration was stopped once a concentration of 80 wt % of *n*-heptane was reached. Gold coupons (5) immersed in the same container in the immediate vicinity of the resonator were used in the AFM images.

Estimation of the destabilization onset was obtained using a simple approach based on the model used. When a titration is performed in a system without any mass load on the quartz, the first term in eq 1 becomes 0, and all frequency shifts are due to liquid loading, and thus the following equality can be obtained:

$$\Delta f_{n,m} = \frac{-\Delta\Gamma_{n,m}}{(1+R)} \quad (3)$$

A plot of Δf as a function of $\Delta\Gamma$ (Figure 2, left) presents a linear behavior with a slope equal to $-1/(1+R)$. Deviations from this linearity must be linked with mass loading effects and thus can be used to detect asphaltene destabilization.

The amount of deposit on the sensor surface was estimated by analyzing the behavior of Δf for the different overtones (third, fifth, seventh, and ninth) and plotting the linear relation of $\Delta f/n$ vs $1/\sqrt{n}$.

$$\frac{\Delta f_n}{n} = -2C_m\Delta m - \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{C_m}{\sqrt{\rho\eta_0}} \sqrt{\rho\eta_0} \quad (4)$$

AFM Images of Coupons after Deposition. After titration, the gold coupons were rinsed in *n*-heptane and dried in air. Atomic force microscopy (AFM) images of the surface were collected with a Multi-Mode VIII (BRUKER) instrument using Nanoscope ver. 8.1S software. To image these samples, the peak force quantitative nanomechanical mapping (QNM) mode was selected. Silicon nitride cantilevers with a calibrated spring constant of 0.36 N.m⁻¹ and a typical tip radius of approximately 10 nm were used.

RESULTS

Molecular Characterization by FT-ICR MS. Figures 3 and 4 (upper panel) present the isoabundance contoured plots of DBE versus carbon number for HC-, N-, and O-containing compounds (upper row); all species with at least one S atom (S-containing, middle row); and vanadyl porphyrins or class N₄O₁V₁ (lower row). The lower panels of Figures 3 and 4 present the gravimetric yields for extrography separation. The

Table 2. Elemental Composition and Asphaltene Content for Middle East Atmospheric Residues^a

sample	N (%)	Ni (ppm)	V (ppm)	Fe (ppm)	S (%)	Na (ppm)	Asphaltene (wt %)	CCR (%)
AR-1	0.32	23	60	12	4.16	4.1	4.9	11.5
AR-2	0.47	60	82	13	4.33	5.8	8.0	13.6

^aCCR Corresponds to Conradson Carbon Residue.

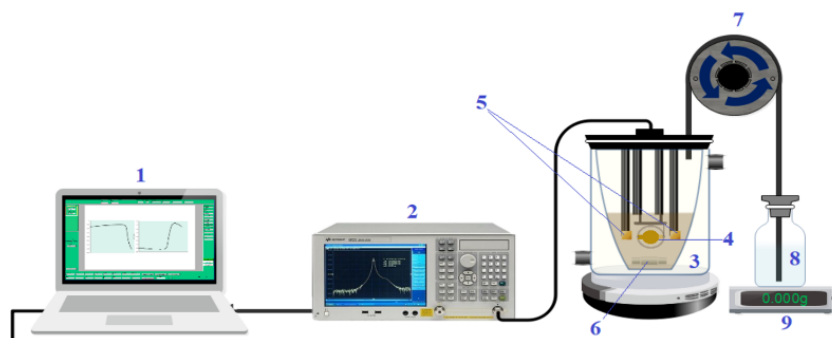


Figure 1. Experimental Setup. (1) Computer, (2) Network analyzer, (3) Double-walled glass vessel, (4) QCR sensor, (5) Gold coupons, (6) Magnetic stir bar, (7) Peristaltic pump, (8) *n*-Heptane, and (9) Balance.

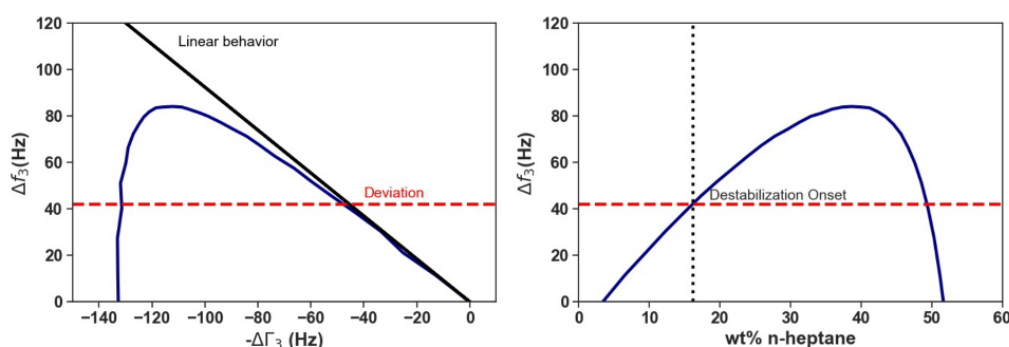


Figure 2. Destabilization onset determination. Left panel - Frequency shift (Δf) as a function of dissipation shift ($\Delta \Gamma$). Right panel - Frequency shift (Δf) as a function of *n*-heptane composition.

major difference is that Asp-2 contains a higher concentration of the most polarizable extrography fraction, Tol/THF/MeOH (~48 wt %). According to Table 1, Tol/THF/MeOH and Hep-Tol from Asp-2 have lowest concentrations of vanadium compared to the acetone fraction that reveal vanadyl porphyrins ($N_4O_1V_1$ class). The lower panels of Figures 3 and 4 also present the ionization efficiency, or monomer ion yield (MIY), as determined by APPI FT-ICR MS. MIY is inversely proportional to the accumulation period required to hit a target signal magnitude optimal for data collection in FT-ICR MS. Samples that ionize efficiently in APPI, such as PAHs and aromatic fractions from light crude oils, require a short accumulation period in an external ion trap before transferring to the ICR cell (~5–50 ms). Conversely, difficult-to-ionize samples, such as asphaltenes, polar petroleum fractions, and vacuum residues, require a longer accumulation, up to ~5000 ms. Thus, poor ion production translates into a longer accumulation period and thus lower MIY. The results indicate that the acetone fractions from both asphaltene samples ionize ~25–90-fold more efficiently than the Tol/THF/MeOH fractions. Thus, analysis of whole asphaltene samples (without prior fractionation) preferentially reveals the acetone species. From Figures 3 and 4, it is clear that the acetone fractions closely resemble the compositional range of the whole samples (upper panels). However, the Hep/Tol and Tol/THF/MeOH fractions, with a lower monomer ion yield, present a completely different compositional range. The results highlight that the most strongly adsorbed compounds on the silica gel (Tol/THF/MeOH) have lower DBE values than the acetone

and Hep/Tol fractions. The major difference is shown again by the Tol/THF/MeOH species, which for the S-containing compounds of the sample Asp-2 extend to carbon numbers beyond 40, suggesting a higher content of carbon atoms in the alkyl side chains.

All samples (and fractions) contain vanadium, but porphyrins were detected only in the whole samples and the acetone fractions. For instance, the Tol/THF/MeOH Asp-2 fraction, with similar concentration of vanadium than whole asphaltene, displayed no porphyrin mass spectral peaks compared to whole asphaltene which reveal some. Previous reports demonstrate that the Tol/THF/MeOH fractions from several asphaltene samples have a stronger precipitation tendency when titrated with heptane.²² We hypothesize that the stronger aggregation tendency of the Tol/THF/MeOH fractions is responsible for the lack of MS detection of vanadyl porphyrins. It is likely that porphyrin species are locked into asphaltene nanoaggregates and thus are not detected in the mass range to which the ICR cell is tuned ("monomeric"/nonaggregated ions, $m/z \sim 100$ – 1200 g/mol).

Gas-phase fragmentation studies conducted for the extrography fractions indicate that the acetone and Hep/Tol fractions for both samples contain abundant single-core motifs (or island), whereas the Tol/THF/MeOH fractions reveal a significant amount of multicore (or archipelago) compounds. The results are summarized in Figures S1–3 of the Supporting Information.⁶³

The compositional range of S-containing compounds reveals abundant low-DBE species with higher content of CH_2 groups

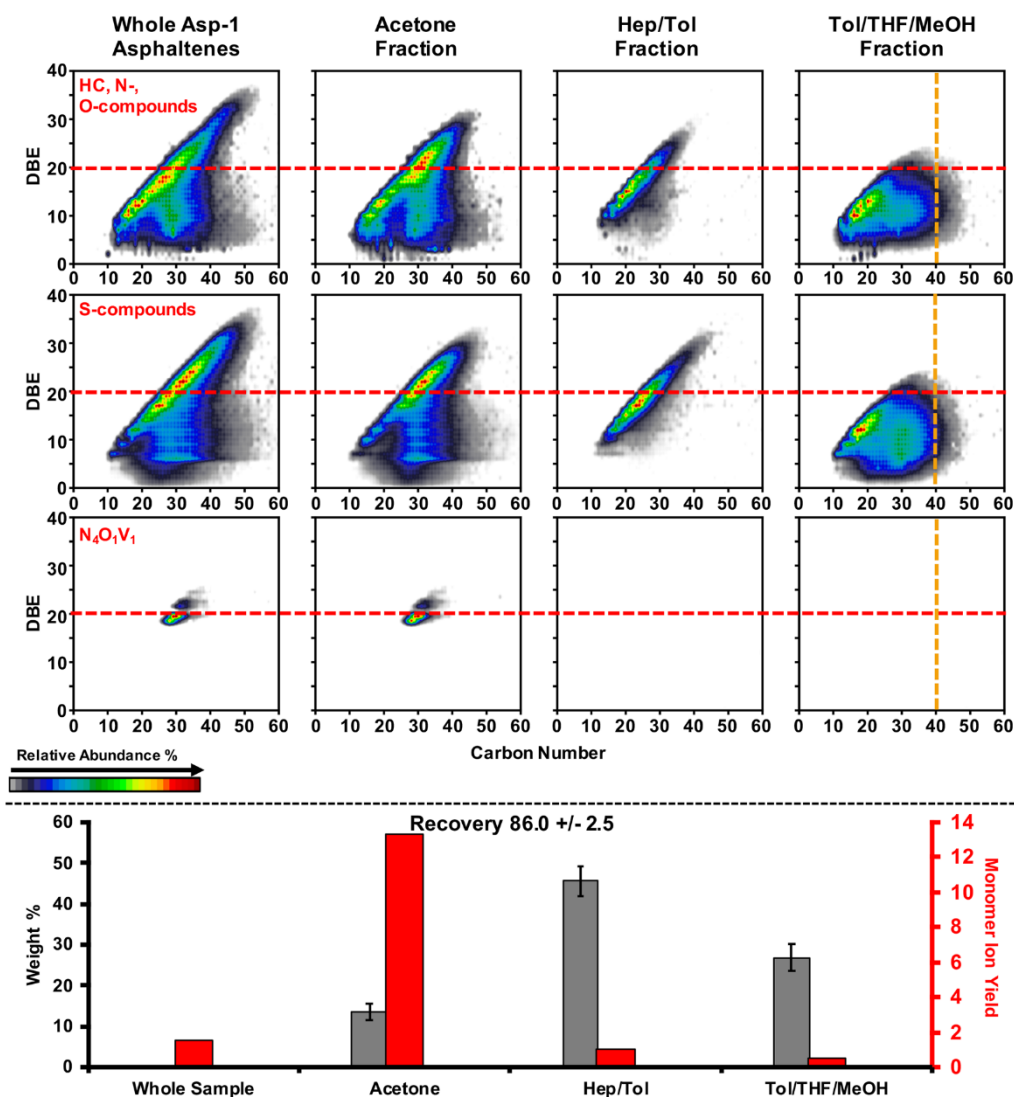


Figure 3. Upper panel: Combined isoabundance contoured plots of DBE vs carbon number for HC-, N-/O-containing compounds (upper row), S-containing species (middle row), and vanadyl porphyrins (lower row) for whole Asp-1 asphaltenes and extrography fractions. Lower panel: Gravimetric yields for extrography separation (gray bars) or monomer ion yield (red bars) or ionization efficiency as determined by APPI-MS.

(longer homologous series), in particular, for the most polar extrography fraction (Tol/THF/MeOH). Previous reports by Chacon-Patiño,²² Xu,^{49,64} Kilpatrick,^{65,66} and Stanford^{67,68} suggest the existence of asphaltene molecules with low aromaticity or low DBE but high heteroatom content. In particular, Xu et al. highlighted that “atypical” S-containing species with low aromaticity could be sulfoxides (R—S=O), which can participate in hydrogen bonding.⁶³ Therefore, heteroatom-based intermolecular forces, such as hydrogen bonding and acid/base interactions, likely dominate the aggregation/solubility behavior of atypical low-DBE compounds that are abundant in the Tol/THF/MeOH extrography fraction, which exhibits, as discussed below, the strongest deposition trends and the most irregular aggregate microstructure. This hypothesis seems to be consistent with the aggregation model proposed by Gray¹⁴ and Yarranton et al.¹³

GPC ICP HR MS Analysis of Both Samples and Extrography Subfractions. Figure 5 (sample Asp-1) and Figure 6 (sample Asp-2) show the S and V chromatograms of the whole asphaltene samples and their extrography fractions. The chromatograms of the extrography fractions clearly show that the acetone fraction has a completely different hydrodynamic volume than the two other fractions. The acetone fraction elutes primarily in the MMW and LMW region of the chromatogram. Conversely, the Hep/Tol and Tol/THF/MeOH fractions are both eluted in the HMW region. The results indicate that the reconstructed chromatogram based on the summed chromatograms of each fraction for both elements (S and V) is different than the one for the whole sample, suggesting that the extrography separation partially disrupts the nanoaggregation behavior of the original asphaltene solution, as previous softer fractionation, by liquid–liquid extraction, has

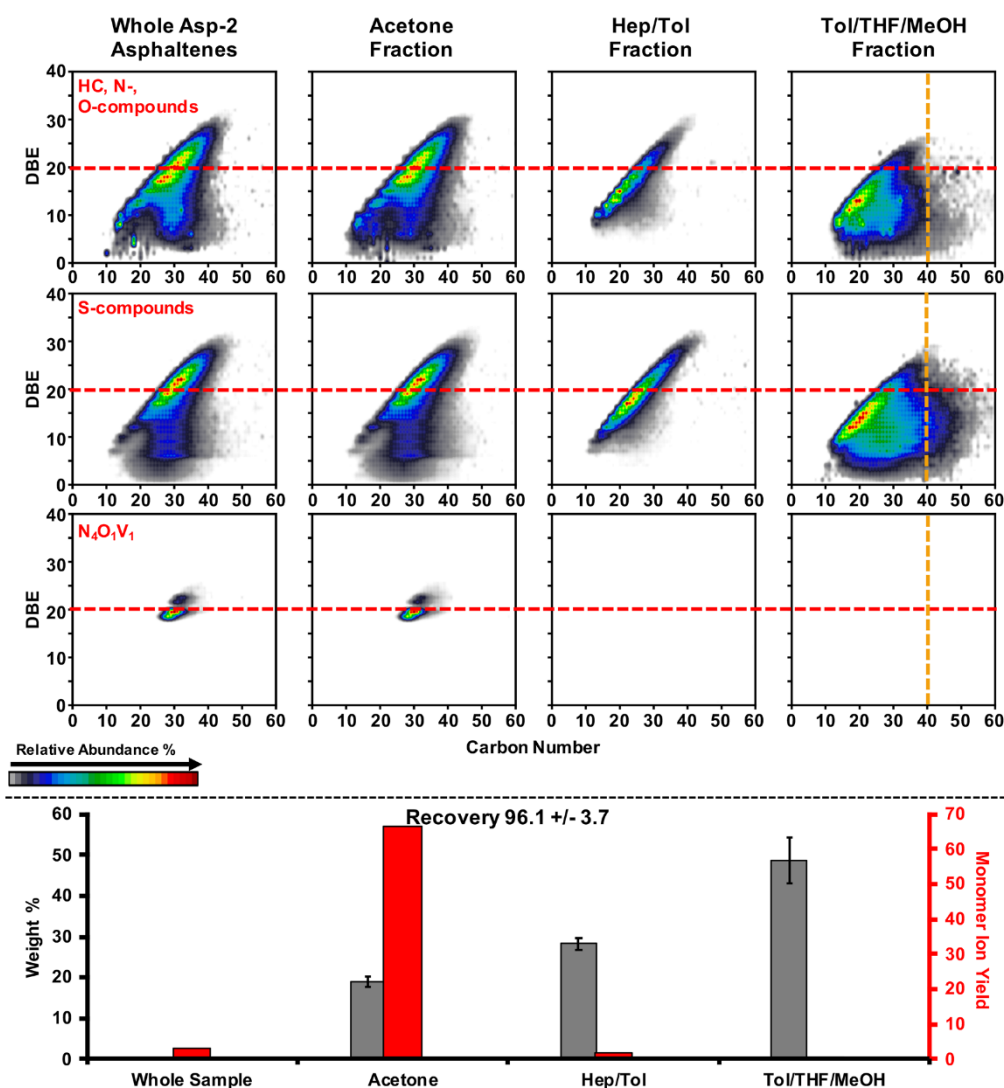


Figure 4. Upper panel: Combined isoabundance contoured plots of DBE vs carbon number for HC-, N-/O-containing compounds (upper row), S-containing species (middle row), and vanadyl porphyrins (lower row) for whole Asp-2 asphaltenes and extrography fractions. Lower panel: Gravimetric yields for extrography separation (gray bars) and monomer ion yield (red bars) or ionization efficiency as determined by APPI-MS.

shown that the reconstructed chromatogram was similar to the original asphaltene.⁶⁹

Figure 7 shows a comparison of the S and V chromatograms obtained for each sample and subfraction. Both whole asphaltene samples have a similar S chromatogram, but analyses of the extrography fractions suggest that there are more S-containing compounds in the Asp-2 Tol/THF/MeOH fraction than in the Asp-1 fraction. The behavior is the opposite for the Hep/Tol and acetone fractions. For the GPC profile, all members of the families of both samples have the same S chromatographic profile. The V chromatograms show behavior similar to that of S, except for the acetone fraction, where the MMW V nanoaggregate appears in Asp-1 and more LMW compounds appear in Asp-2.

Quartz Crystal Resonator (QCR) Sensor Analysis of Both Samples and Extrography Fractions. Destabilization

of whole asphaltenes and their extrography fractions in toluene was achieved using *n*-heptane as a destabilizing agent (titrant). The flocculation and deposition processes were followed using a QCR sensor. The frequency shift (Δf) signals shown in Figures 8 and 9a exhibit a smooth increase during the entire titration for a nonflocculating system (pure toluene) due to reduction of the viscosity–density product ($\eta\rho$) by the addition of *n*-heptane. This behavior is also observed for the whole asphaltene and fraction samples at a low weight% of *n*-heptane (wt %) in which the flocculation process has not yet begun. A progressive reduction of the signal is observed as the unstable compounds in solution are destabilized and flocculation begins, followed by an abrupt change in the slope (negative) due to the aggregation process. Ultimately, the changes in slope become less negative, indicating the end

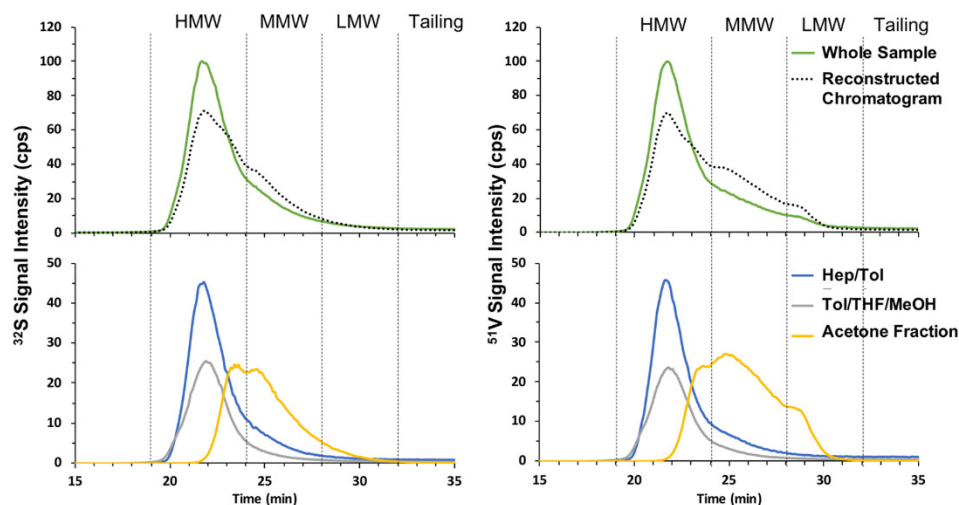


Figure 5. Sample Asp-1 and its extrography fractions—GPC ICP MS of ^{32}S and ^{51}V and reconstructed chromatogram.

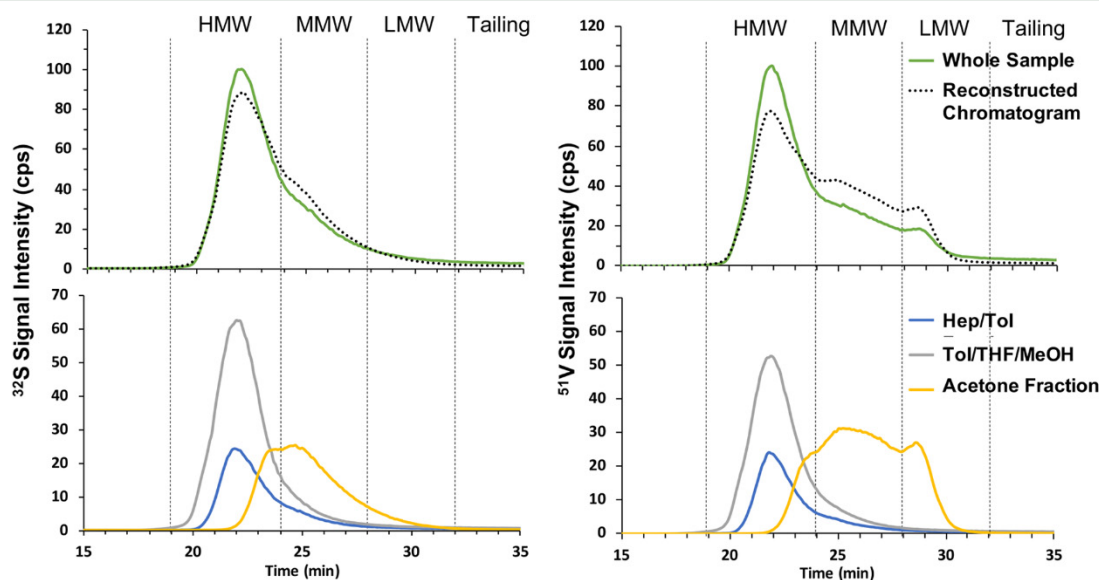


Figure 6. Sample Asp-2 and its extrography fractions—GPC ICP MS of ^{32}S and ^{51}V and reconstructed chromatogram.

of the aggregation process (clear for Tol/THF/MeOH fraction).

Once the destabilization begins, the aggregation process occurs more rapidly for the whole asphaltene, Tol/THF/MeOH and Hep/Tol fractions (from both samples), than it does for the acetone fraction. The Tol/THF/MeOH fraction is the one that destabilizes more rapidly, as expected and as previously discussed, and the Hep/Tol fraction is the one that destabilizes last. In Figures 8 and 9b, deposition onto quartz is shown as Δm . Both figures highlight that the acetone fraction tends to adsorb less on the quartz surface compared with the other fractions. Interestingly, the Asp-2 Tol/THF/MeOH fraction presents a maximum near 68 wt % of composition, and then a “decrease” of the deposit is observed. Rather than a desorption process, this diminution could be attributed to a slippage effect of the deposit on the quartz surface. This

slippage causes a positive frequency shift, which represents a “negative mass” loading, causing an underestimation of the Δm value.^{54,70–72}

Figure 10 shows the destabilization onset and mass deposit values for all samples, when the system reaches a mass composition of 80% heptane added. If we compare the behavior between samples with similar chemistries, (i.e., whole/whole; acetone/acetone, etc.) the phenomenon observed in the solution is contrary to the one observed in the quartz surface: the sample that requires greater volume for destabilization generates less deposit. This occurs for both asphaltene and their corresponding fractions. It is also clear that the difference in stability between both whole asphaltene samples can be related with the difference in content of both less stable (Tol/THF/MeOH) and most stable (HepTol) fractions. In other words, Asp-2 which destabilizes first

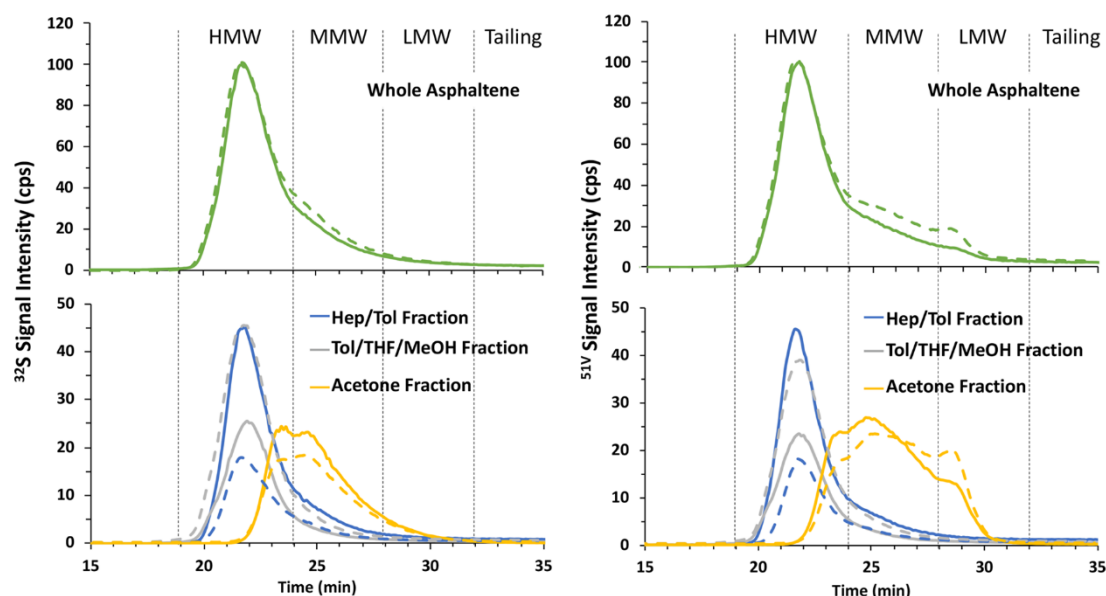


Figure 7. Sample Asp-1 (solid line) and Asp-2 (dotted line) and their extrography fraction—GPC ICP MS of ^{32}S and ^{51}V .

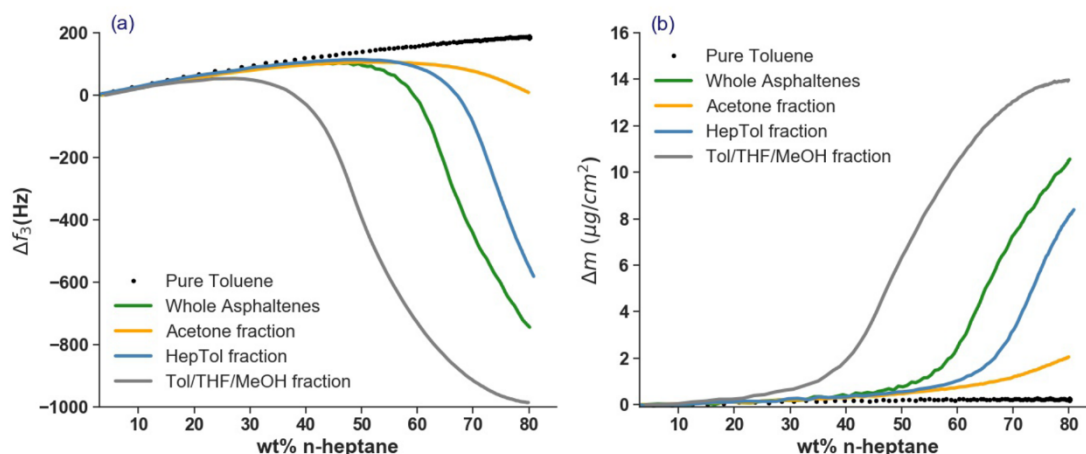


Figure 8. QCR titration curves for Asp-1 samples. (a) Frequency shifts (Δf) of the third harmonic and (b) deposited mass (Δm) on the quartz surface vs composition of *n*-heptane.

contains a higher amount of Tol/THF/MeOH (46 wt %) than Asp-1 (25 wt %) and a lesser amount of Hep/Tol (29 wt % vs 46 wt %).

AFM Images of QCR Coupon after Asphaltene Deposit. Representative height images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of the deposit formed on the coupon gold surface at the end of QCR titration experiments are presented in Figure 11. These images visualize the “macrostructural” differences between deposits formed for each fraction. The whole asphaltene, Tol/THF/MeOH, and Hep/Tol fractions of both samples displayed a layer of aggregates of irregular shapes, whereas both acetone fractions presented an organized structure of aggregates. The size of the aggregates varied in accordance with the amount of deposit estimated by the QCR experiments. The Asp-1 Tol/THF/MeOH fraction presented the largest aggregates ($\phi \sim 120 \text{ nm}$), and both acetone fractions presented the smallest

aggregates ($\phi \sim 50 \text{ nm}$). A difference was observed between the distribution of the aggregates for the Hep/Tol fraction; Hep/Tol fraction from Asp-1 is distributed in an irregular way, while the Asp-2 Hep/Tol fraction is distributed in a more homogeneous way.

DISCUSSION

Fractionation by Extrography. All of the analytical techniques used (AFM, FT ICR MS, GPC ICP MS) show that extrography fractionation allows asphaltene separation into fractions with similar behavior (e.g., both acetone fractions have similar composition, GPC elution); thus, they likely comprise nanoaggregates with similar size and chemistry. For QCR, although the destabilization onsets for the two whole asphaltene samples are different, after extrography, the flocculation behaviors of Asp-1/Asp-2 extrography fractions

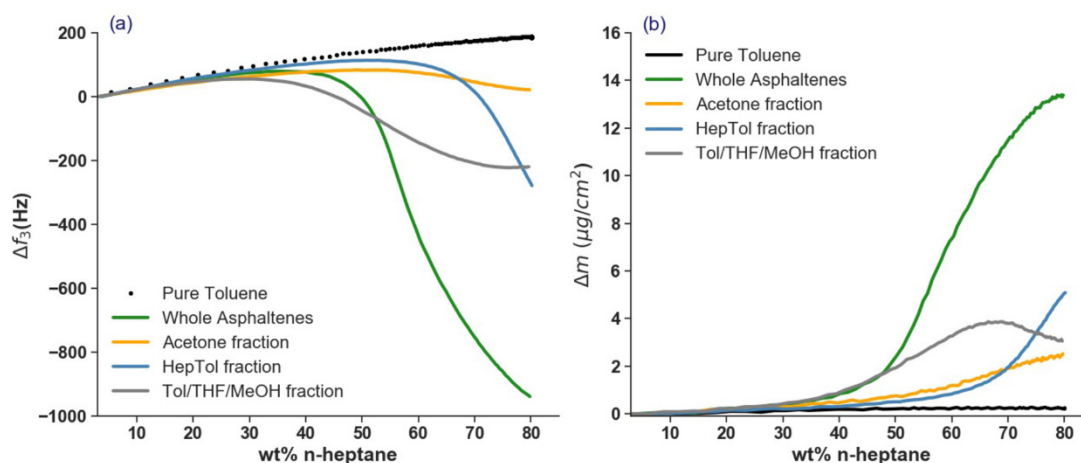


Figure 9. QCR titration curves for Asp-2 samples. (a) Frequency shifts (Δf) of the third harmonic and (b) deposited mass (Δm) on the quartz surface vs composition of *n*-heptane.

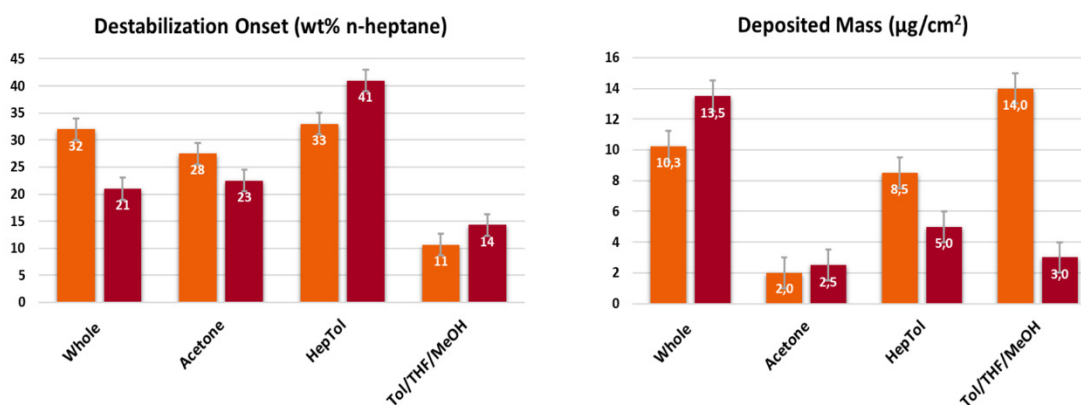


Figure 10. Destabilization onset (left) and deposited mass on the quartz surface at 80 wt % of *n*-heptane (right) comparison between Asp-1 (orange bars) and Asp-2 (red bars) whole asphaltenes and corresponding fractions.

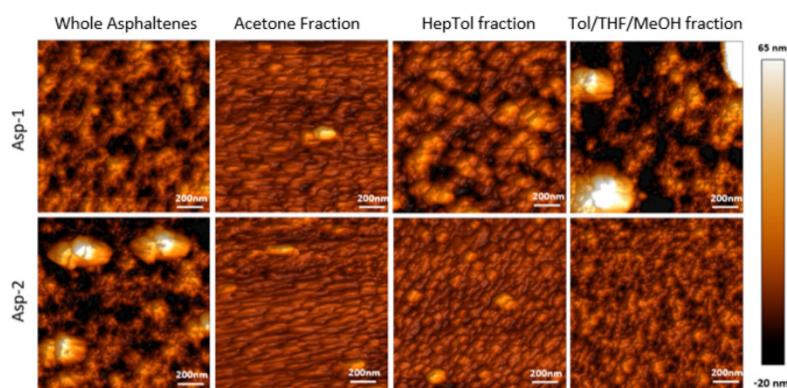


Figure 11. AFM micrographs ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of the deposit formed on the gold surface at 80 wt % of *n*-heptane.

are similar. For the deposited mass, the acetone fraction revealed the same trend for both samples, whereas Tol/THF/MeOH and HepTol fractions exhibited different deposited masses. Collectively, the results show that the acetone fraction from both samples, enriched with island-type structural motifs

(FT ICR MS characterization), feature the same behavior for nanoaggregation (GPC) and macroaggregation (QCR). The macroaggregation is spatially well-organized (AFM), and this well-organized molecular layer emphasizes that the main interaction between each molecule might be π stacking

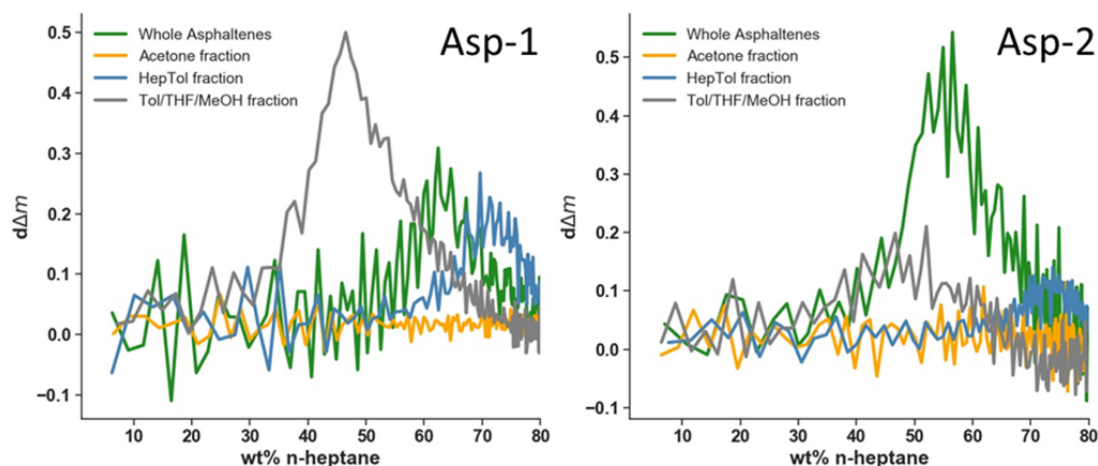


Figure 12. Derivation of the deposited mass ($d\Delta m$) on the quartz surface vs composition for Asp-1 (left) and Asp-2 (right) whole asphaltene and fractions.

between the aromatic cores. The size of these macroaggregates is the smallest (near 50 nm) of all fractions, consistent with the elution behavior of the acetone fractions in GPC. Conversely, the Hep/Tol and Tol/THF/MeOH fractions have larger nanoaggregates (GPC) and macroaggregates (AFM). As expected for the Hep/Tol fraction of Asp-2, the macroaggregates are less spatially organized, suggesting that aggregation is less driven by π - π interaction, and it is more consistent with a supramolecular network similar to the structures hypothesized by Gray et al.¹⁴

In Figure 12, the plot (derivation of the deposited mass ($d\Delta m$) on the quartz surface vs composition in heptane) discriminates clearly between the aggregate growing in size versus the aggregate growing in number in the solution. The acetone and Hep/Tol fractions, which contain abundant island molecules (FT-ICR MS characterization), tend to deposit less material than Tol/THF/MeOH (with more archipelago content) in both samples. In this fraction, heptane titration induces larger aggregates that progressively increase in size. The acetone fractions produce highly organized/regular macroaggregates with similar and smaller sizes than the other extrography fractions.

Thus, it appears that asphaltene precipitation is strongly linked to the chemical composition of the molecules contained in the sample/fractions.

Properties of the Fraction-Link to the Crude Oil. The GPC results show that during the extrography process, a portion of the HMW compounds move to MMW and LMW. Because most of the MMW and LMW molecules are contained in the acetone fraction, we can assume that a subset of “island”-type molecules are contained in the HMW nanoaggregates in the bulk samples and are found in the acetone fraction after extrography extraction. Thus, these results support the idea that asphaltene aggregation is highly heterogeneous and there may be cooperative effects between asphaltene fractions.¹⁴ The HMW portion of the GPC chromatogram is strongly linked to the deposited mass in the QCR sensor. For both asphaltene, the AFM images of the deposit of the bulk asphaltene are not as well structured as the image of the TOL/THF/MeOH fraction. It appears that macroaggregation (asphaltene destabilization) might be driven by the HMW nanoaggregate

and the presence of “archipelago”-type molecules in the samples.

Porphyryns in Fractions and Samples. Petroporphyrins that belong to the $N_4O_1V_1$ class were identified only in bulk samples and acetone fractions. As the GPC reconstructed chromatogram of V shows, a shift from HMW to MMW and LMW occurs during extrography; thus, we hypothesize that the $N_4O_1V_1$ porphyryns detected in the bulk sample are likely the ones identified in the acetone fraction. This result might indicate that porphyryns surround the nanoaggregate in the HMW portion of the chromatogram in bulk/whole samples. GPC ICP-MS analysis can detect a large amount of vanadium in the HMW region, but FT-ICR MS fails to detect any vanadyl porphyryns. This result might occur because of poor ionization efficiency for these HMW compounds and thus a notably low sensitivity for this trace compound.

CONCLUSION

A combination of chemical and physical characterization was applied to whole/unfractionated asphaltene samples and their extrography fractions to better understand the aggregation process. The results showed that the extrography extraction, which is linked to the polarity of the molecule/nanoaggregate adsorbed on silica, produces compound families with different behaviors in the aggregation process. The aggregation and deposition (QCR and AFM) of the samples during *n*-heptane titration are related to the structure (FT ICR MS) and size of the aggregates (GPC ICP HR-MS). The smallest and “island”-type fraction (acetone) is the one that forms lesser deposit amounts with more organized structures, whereas the larger and “archipelago”-type fraction (Tol/THF/MeOH) is the one that produces a greater deposit amount with a less organized macrostructure. This multiscale characterization technique can be useful in understanding asphaltene behavior during precipitation processes on production facilities and catalysts.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.0c02687>.

Infrared Multiphoton Dissociation of the Acetone, Hep/Tol, and Tol/THF/MeOH fractions of Asp-1 and Asp-2 (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Brice Bouyssiere – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, Hélioparc, 64053 Pau, France; International Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, Total Research & Technology, Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France; orcid.org/0000-0001-5878-6067; Phone: +33 (0) 559 407 752; Email: brice.bouyssiere@univ-pau.fr

Authors

Nelson Acevedo – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, TOTAL, LFCR, UMR 5150, 64012 Pau, France; Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 1050 Caracas, Venezuela

Remi Mouliau – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, Hélioparc, 64053 Pau, France; International Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, Total Research & Technology, Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France; TOTAL Raffinage Chimie, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

Martha L. Chacón-Patiño – International Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, Total Research & Technology, Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France; National High Magnetic Field Laboratory and Future Fuels Institute, Florida State University, Tallahassee, Florida 32310, United States; orcid.org/0000-0002-7273-5343

Aurora Mejia – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, TOTAL, LFCR, UMR 5150, 64012 Pau, France

Sadia Radji – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, Hélioparc, 64053 Pau, France

Jean-Luc Daridon – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, TOTAL, LFCR, UMR 5150, 64012 Pau, France; orcid.org/0000-0002-0522-0075

Caroline Barrère-Mangote – International Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, Total Research & Technology, Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France; TOTAL Raffinage Chimie, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

Pierre Giusti – International Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, Total Research & Technology, Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France; TOTAL Raffinage Chimie, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France; orcid.org/0000-0002-9569-3158

Ryan P. Rodgers – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, Hélioparc, 64053 Pau, France; International Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, Total Research & Technology, Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France; National High Magnetic Field Laboratory and Future Fuels Institute, Florida State University,

Tallahassee, Florida 32310, United States; orcid.org/0000-0003-1302-2850

Vincent Piscitelli – Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 1050 Caracas, Venezuela

Jimmy Castillo – Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 1050 Caracas, Venezuela

Hervé Carrier – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, TOTAL, LFCR, UMR 5150, 64012 Pau, France; International Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, Total Research & Technology, Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02687>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank TOTAL for supplying the oil samples. Work performed at the National High Magnetic Field Laboratory ICR User Facility was supported by the National Science Foundation Division of Chemistry through Cooperative Agreements DMR-1157490 and DMR-1644779 and the state of Florida. This work was also supported by Conseil Régional d'Aquitaine (20071303002PFM) and FEDER (31486/08011464). The financial support provided by the Franco-Venezuelan Project RMR (Réseau Marcel Roche) is gratefully acknowledged.

■ REFERENCES

- (1) Boussingault, J. B. Memoire sur la Composition des Bitumes. *Ann. Chim. Phys.* **1837**, LXIV, 141–151.
- (2) McKenna, A.; Rodgers, R. P.; Robbins, W. K.; Marshall, A. G. In Molecular characterization of asphaltenes and maltenes by FT-ICR mass spectrometry and implications to island and archipelago structural models; *ACS National Meeting Book of Abstracts*, Vol. 2011; American Chemical Society: Washington, DC, 2011.
- (3) McKenna, A. M.; Donald, L. J.; Fitzsimmons, J. E.; Juyal, P.; Spicer, V.; Standing, K. G.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy Petroleum Composition. 3. Asphaltene Aggregation. *Energy Fuels* **2013**, *27* (3), 1246–1256.
- (4) McKenna, A. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space. *Energy Fuels* **2013**, *27* (3), 1257–1267.
- (5) Yen, T. F.; Erdman, J. G.; Pollack, S. S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* **1961**, *33* (11), 1587–1594.
- (6) Dickie, J. P.; Yen, T. F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Anal. Chem.* **1967**, *39* (14), 1847–1852.
- (7) Mojelsky, T. W.; Lown, E. M.; Montgomery, D. S.; Ignasiak, T. M.; Frakman, Z.; Strausz, O. P. Structural Features of Alberta Oil Sand Bitumen and Heavy Oil Asphaltenes. *Energy Fuels* **1992**, *6* (1), 83–96.
- (8) Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Lown, E. M. The Molecular Structure of Asphaltene: An Unfolding Story. *Fuel* **1992**, *71* (12), 1355–1363.
- (9) Mullins, O. C. The Modified Yen Model. *Energy Fuels* **2010**, *24* (4), 2179–2207.
- (10) Mullins, O. C.; Sabbah, H.; Eyssautier, J.; Pomerantz, A. E.; Barré, L.; Andrews, A. B.; Ruiz-Morales, Y.; Mostowfi, F.; McFarlane, R.; Goual, L.; et al. Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. *Energy Fuels* **2012**, *26* (7), 3986–4003.
- (11) Eyssautier, J.; Levitz, P.; Espinat, D.; Jestin, J.; Gummel, J.; Grillo, I.; Barré, L. Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure

Inferred by Small Angle Neutron and X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (21), 6827–6837.

(12) Wang, W.; Taylor, C.; Hu, H.; Humphries, K. L.; Jaini, A.; Kitimet, M.; Scott, T.; Stewart, Z.; Ulep, K. J.; Houck, S.; et al. Nanoaggregates of Diverse Asphaltenes by Mass Spectrometry and Molecular Dynamics. *Energy Fuels* **2017**, *31* (9), 9140–9151.

(13) Agrawala, M.; Yarranton, H. W. An Asphaltene Association Model Analogous to Linear Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (21), 4664–4672.

(14) Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy Fuels* **2011**, *25* (7), 3125–3134.

(15) Derakhshesh, M.; Bergmann, A.; Gray, M. R. Occlusion of Polyaromatic Compounds in Asphaltene Precipitates Suggests Porous Nanoaggregates. *Energy Fuels* **2013**, *27* (4), 1748–1751.

(16) Spiecker, P. M.; Gawrys, K. L.; Kilpatrick, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *267* (1), 178–193.

(17) Gawrys, K. L.; Matthew Spiecker, P.; Kilpatrick, P. K. The Role of Asphaltene Solubility and Chemical Composition on Asphaltene Aggregation. *Pet. Sci. Technol.* **2003**, *21* (3–4), 461–489.

(18) Lin, Y.-J.; Cao, T.; Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P.; Yen, A.; Biswal, S. L. Microfluidic Study of the Deposition Dynamics of Asphaltene Subfractions Enriched with Island and Archipelago Motifs. *Energy Fuels* **2019**, *33* (3), 1882–1891.

(19) Giraldo-Dávila, D.; Chacón-Patiño, M. L.; McKenna, A. M.; Blanco-Tirado, C.; Combariza, M. Y. Correlations between Molecular Composition and Adsorption, Aggregation, and Emulsifying Behaviors of PetroPhase 2017 Asphaltenes and Their Thin-Layer Chromatography Fractions. *Energy Fuels* **2018**, *32* (3), 2769–2780.

(20) Alboudwarej, H.; Akbarzadeh, K.; Beck, J.; Svrcek, W. Y.; Yarranton, H. W. Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents. *AIChE J.* **2003**, *49* (11), 2948–2956.

(21) Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. *Energy Fuels* **2018**, *32* (9), 9106–9120.

(22) Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2018**, *32* (1), 314–328.

(23) Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. *Energy Fuels* **2017**, *31* (12), 13509–13518.

(24) Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory As Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. In *The Boduszynski Continuum: Contributions to the Understanding of the Molecular Composition of Petroleum*; American Chemical Society: 2018; pp 113–171.

(25) Rodgers, R. P.; Mapolelo, M. M.; Robbins, W. K.; Chacón-Patiño, M. L.; Putman, J. C.; Niles, S. F.; Rowland, S. M.; Marshall, A. G. Combating selective ionization in the high resolution mass spectral characterization of complex mixtures. *Faraday Discuss.* **2019**, *218* (0), 29–51.

(26) Chacón-Patiño, M. L.; Smith, D. F.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. *Energy Fuels* **2020**, *34* (3), 3013–3030.

(27) Santos Silva, H.; Alfara, A.; Vallverdu, G.; Begue, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I. Asphaltene Aggregation Studied by Molecular Dynamics Simulations: Role of the Molecular Architecture and Solvents on the Supramolecular or Colloidal Behavior. *Pet. Sci.* **2019**, *16* (3), 669–684.

(28) Santos Silva, H.; Alfara, A.; Vallverdu, G.; Begue, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I. Impact of H-Bonds and Porphyrins on Asphaltene Aggregation As Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Energy Fuels* **2018**, *32* (11), 11153–11164.

(29) Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: Chemistry of the Underworld. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105* (47), 18090–18095.

(30) Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (1), 53–59.

(31) Chacón-Patiño, M. L.; Blanco-Tirado, C.; Orrego-Ruiz, J. A.; Gómez-Escudero, A.; Combariza, M. Y. High Resolution Mass Spectrometric View of Asphaltene–SiO₂ Interactions. *Energy Fuels* **2015**, *29* (3), 1323–1331.

(32) Klein, G. C.; Angström, A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* **2006**, *20* (2), 668–672.

(33) Gaspar, A.; Zelleremann, E.; Lababidi, S.; Reece, J.; Schrader, W. Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2012**, *26* (6), 3481–3487.

(34) Palacio Lozano, D. C.; Orrego-Ruiz, J. A.; Barrow, M. P.; Cabanzo Hernandez, R.; Mejía-Ospino, E. Analysis of the molecular weight distribution of vacuum residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry. *Fuel* **2016**, *171*, 247–252.

(35) Putman, J. C.; Gutiérrez Sama, S.; Barrère-Mangote, C.; Rodgers, R. P.; Lobinski, R.; Marshall, A. G.; Bouyssiere, B.; Giusti, P. Analysis of Petroleum Products by Gel Permeation Chromatography Coupled Online with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Offline with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2018**, *32* (12), 12198–12204.

(36) Putman, J. C.; Moulian, R.; Smith, D. F.; Weisbrod, C. R.; Chacón-Patiño, M. L.; Corilo, Y. E.; Blakney, G. T.; Rumancik, L. E.; Barrère-Mangote, C.; Rodgers, R. P.; et al. Probing Aggregation Tendencies in Asphaltenes by Gel Permeation Chromatography. Part 2: Online Detection by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2020**, *34* (9), 10915–10925.

(37) Gutierrez Sama, S.; Farenc, M.; Barrère-Mangote, C.; Lobinski, R.; Afonso, C.; Bouyssiere, B.; Giusti, P. Molecular Fingerprints and Speciation of Crude Oils and Heavy Fractions Revealed by Molecular and Elemental Mass Spectrometry: Keystone between Petroleomics, Metallopetroleomics, and Petrointeractomics. *Energy Fuels* **2018**, *32* (4), 4593–4605.

(38) Putman, J. C.; Sama, S. G.; Barrère-Mangote, C.; Rodgers, R. P.; Lobinski, R.; Marshall, A. G.; Bouyssiere, B.; Giusti, P. Analysis of Petroleum Products by Gel Permeation Chromatography Coupled Online with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Offline with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2018**, *32* (12), 12198–12204.

(39) Putman, J. C.; Moulian, R.; Barrère-Mangote, C.; Rodgers, R. P.; Bouyssiere, B.; Giusti, P.; Marshall, A. G. Probing Aggregation Tendencies in Asphaltenes by Gel Permeation Chromatography. Part 1: Online Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Offline Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2020**, *34* (7), 8308–8315.

(40) Acevedo, S.; Guzmán, K.; Labrador, H.; Carrier, H.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography with High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study. *Energy Fuels* **2012**, *26* (8), 4968–4977.

(41) Gascon, G.; Negrin, J.; Garcia-Montoto, V.; Acevedo, S.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Simplification of Heavy Matrices by Liquid-Liquid Extraction: Part I - How to Separate LMW, MMW, and

HMW Compounds in Maltene Fractions of V, Ni, and S Compounds. *Energy Fuels* **2019**, *33* (3), 1922–1927.

(42) Gascon, G.; Vargas, V.; Feo, L.; Castellano, O.; Castillo, J.; Giusti, P.; Acavedo, S.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Size Distributions of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Crude Oils, Residues, and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2017**, *31* (8), 7783–7788.

(43) Gutierrez Sama, S.; Desprez, A.; Krier, G.; Lienemann, C.-P.; Barbier, J.; Lobinski, R.; Barrere-Mangote, C.; Giusti, P.; Bouyssiere, B. Study of the Aggregation of Metal Complexes with Asphaltenes Using Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2016**, *30* (9), 6907–6912.

(44) Caumette, G.; Lienemann, C. P.; Merdrignac, I.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Fractionation and Speciation of Nickel and Vanadium in Crude Oils by Size Exclusion Chromatography-ICP MS and Normal Phase HPLC-ICP MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25* (7), 1123–1129.

(45) Schuler, B.; Meyer, G.; Peña, D.; Mullins, O. C.; Gross, L. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (31), 9870–9876.

(46) Schuler, B.; Fatayer, S.; Meyer, G.; Rogel, E.; Moir, M.; Zhang, Y.; Harper, M. R.; Pomerantz, A. E.; Bake, K. D.; Witt, M.; et al. Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy. *Energy Fuels* **2017**, *31* (7), 6856–6861.

(47) Gonzalez, V.; Taylor, S. E. Asphaltene adsorption on quartz sand in the presence of pre-adsorbed water. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *480*, 137–145.

(48) Raj, G.; Lesimple, A.; Whelan, J.; Naumov, P. Direct Observation of Asphaltene Nanoparticles on Model Mineral Substrates. *Langmuir* **2017**, *33* (25), 6248–6257.

(49) Qiao, P.; Harbottle, D.; Li, Z.; Tang, Y.; Xu, Z. Interactions of Asphaltene Subfractions in Organic Media of Varying Aromaticity. *Energy Fuels* **2018**, *32* (10), 10478–10485.

(50) Balestrin, L. B. d. S.; Cardoso, M. B.; Loh, W. Using Atomic Force Microscopy To Detect Asphaltene Colloidal Particles in Crude Oils. *Energy Fuels* **2017**, *31* (4), 3738–3746.

(51) Tavakkoli, M.; Panuganti, S. R.; Vargas, F. M.; Taghikhani, V.; Pishvaie, M. R.; Chapman, W. G. Asphaltene Deposition in Different Depositing Environments: Part I. Model Oil. *Energy Fuels* **2014**, *28* (3), 1617–1628.

(52) Campen, S.; Di Mare, L.; Smith, B.; Wong, J. S. S. Determining the Kinetics of Asphaltene Adsorption from Toluene: A New Reaction-Diffusion Model. *Energy Fuels* **2017**, *31* (9), 9101–9116.

(53) Campen, S. M.; Moorhouse, S. J.; Wong, J. S. S. Effect of Aging on the Removal of Asphaltene Deposits with Aromatic Solvent. *Langmuir* **2019**, *35* (37), 11995–12008.

(54) Daridon, J. L.; Carrier, H. Measurement of Phase Changes in Live Crude Oil Using an Acoustic Wave Sensor: Asphaltene Instability Envelope. *Energy Fuels* **2017**, *31* (9), 9255–9267.

(55) Daridon, J. L.; Cassiède, M.; Nasri, D.; Pauly, J.; Carrier, H. Probing Asphaltene Flocculation by a Quartz Crystal Resonator. *Energy Fuels* **2013**, *27* (8), 4639–4647.

(56) Rudrake, A.; Karan, K.; Horton, J. H. A Combined QCM and XPS Investigation of Asphaltene Adsorption on Metal Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332* (1), 22–31.

(57) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung Dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Eur. Phys. J. A* **1959**, *155* (2), 206–222.

(58) Keiji Kanazawa, K.; Gordon, J. G. The Oscillation Frequency of a Quartz Resonator in Contact with Liquid. *Anal. Chim. Acta* **1985**, *175* (C), 99–105.

(59) Johannsmann, D. *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research*; Springer: Cham, 2015.

(60) Ferreira, G. N. M.; da-Silva, A. C.; Tomé, B. Acoustic Wave Biosensors: Physical Models and Biological Applications of Quartz Crystal Microbalance. *Trends Biotechnol.* **2009**, *27* (12), 689–697.

(61) Desprez, A.; Bouyssiere, B.; Arnaudguilhem, C.; Krier, G.; Vernex-Lozet, L.; Giusti, P. Study of the Size Distribution of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Four Crude Oils and Their Distillation Cuts by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2014**, *28* (6), 3730–3737.

(62) Niles, S. F.; Chacón-Patiño, M. L.; Smith, D. F.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Comprehensive Compositional and Structural Comparison of Coal and Petroleum Asphaltenes Based on Extrography Fractionation Coupled with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance MS and MS/MS Analysis. *Energy Fuels* **2020**, *34* (2), 1492–1505.

(63) Ren, L.; Wu, J.; Qian, Q.; Liu, X.; Meng, X.; Zhang, Y.; Shi, Q. Separation and Characterization of Sulfoxides in Crude Oils. *Energy Fuels* **2019**, *33* (2), 796–804.

(64) Qiao, P.; Harbottle, D.; Tchoukov, P.; Masliyah, J.; Sjoblom, J.; Liu, Q.; Xu, Z. Fractionation of Asphaltenes in Understanding Their Role in Petroleum Emulsion Stability and Fouling. *Energy Fuels* **2017**, *31* (4), 3330–3337.

(65) Kilpatrick, P. K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. *Energy Fuels* **2012**, *26* (7), 4017–4026.

(66) Spiecker, P. M.; Kilpatrick, P. K. Interfacial Rheology of Petroleum Asphaltenes at the Oil-Water Interface. *Langmuir* **2004**, *20* (10), 4022–4032.

(67) Stanford, L. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Czarnecki, J.; Wu, X. A. Compositional characterization of bitumen/water emulsion films by negative- and positive-ion electrospray ionization and field desorption/ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* **2007**, *21* (2), 963–972.

(68) Stanford, L. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Czarnecki, J.; Wu, X. A.; Taylor, S. Detailed elemental compositions of emulsion interfacial material versus parent oil for nine geographically distinct light, medium, and heavy crude oils, detected by negative- and positive-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* **2007**, *21* (2), 973–981.

(69) Gascon, G.; Negrin, J.; Montoto, V. G.; Acevedo, S.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. Simplification of Heavy Matrices by Liquid-Solid Extraction: Part II-How to Separate the LMW, MMW, and HMW Compounds in Asphaltene Fractions for V, Ni, and S Compounds. *Energy Fuels* **2019**, *33* (9), 8110–8117.

(70) Huang, K.; Szlufarska, I. Friction and Slip at the Solid/Liquid Interface in Vibrational Systems. *Langmuir* **2012**, *28* (50), 17302–17312.

(71) McHale, G.; Newton, M. I. Surface roughness and interfacial slip boundary condition for quartz crystal microbalances. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95* (1), 373–380.

(72) Johannsmann, D. Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (31), 4516–4534.

ECOLE DOCTORALE :
Sciences Exactes et Leur Applications

LABORATOIRE :
LFCR

CONTACT
acevedo_nelson@hotmail.com