

Participación Simultánea de las interacciones de Puente de Hidrógeno, Polares y Dispersivas en la Formación de Agregados de Asfaltenos.

Sócrates Acevedo*

Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Resumen.-

En este artículo se propone la hipótesis según la cual, la agregación de asfaltenos ocurre mediante la operación conjunta de los tres enlaces fundamentales que la hacen posible: enlace de hidrógeno (EDH), enlaces dipolo-dipolo (EDD) y enlaces dispersivos o de vdW. De acuerdo con cálculos semiempíricos realizados con PM6, la formación de EDH, entre dos o más moléculas modelo, conteniendo un grupo ácido (fenol) y un grupo básico (amina aromática), da lugar a un dipolo cuya magnitud propicia enlaces dipolo-dipolo (EDD) con tendencia a la formación de agregados cerrados de bajo momento dipolar. Entonces, tales interacciones se complementarían con interacciones o enlaces de van der Waals (EVDW). La fuerza dirigente de tal agregación sería el traslado de moléculas de baja solubilidad desde la disolución al agregado. Tal operación origina que los agregados se formen con una liberación de energía mucho mayor que la térmica y mucho mayor que las energías de disolución y las usuales debidas a EDH y EDD. Por ello, en disolventes como tolueno, cuando la concentración de asfaltenos es superior a la crítica, no es posible su disociación en disolución. En disolventes de mayor polaridad, tales como THF, orto-diclorobenceno, nitrobenzono y piridina.

Palabras clave: Asfaltenos, agregación, interacciones moleculares.

Simultaneous operation of hydrogen bonding, dipolar and dispersive forces in the formation of asphaltene aggregates.

Abstract.-

Here we proposed the hypothesis whereby asphaltene aggregation is the result of the concurrent operation of hydrogen bonding (HB), dipole-dipole interactions (DDB) and dispersive or van der Waals fundamental forces. According to quantum mechanics semi-empirical calculations (PM6), HB formation between two or more model molecules containing acidic (phenol type) hydrogen and basic, amine type groups, generates a strong dipole, promoting aggregation after coupling. Because of relative high molecular mass, dispersion forces enter the picture with very significant contribution which eventually leads to aggregates with very high association constants (K_A). The driving force of this aggregation is the translation of low soluble molecules from the solution to the aggregate. Such translation occurs with a large evolution of energy much higher than both thermal and dissolution energy and higher than those expected for HB and DDB. This account for aggregate formation at very low concentration in toluene and for prevalence of aggregates in dilute solution of more polar solvents such as THF, ODB and pyridine.

Keywords: Asphaltenes, aggregation, molecular interactions.

Recibido: 13 de junio de 2012

Aceptado: 17 de septiembre de 2012

*Autor para correspondencia

Correo-e: socrates.acevedo@ciens.ucv.ve

(Sócrates Acevedo)

1. Introducción.

De acuerdo con reportes recientes, la masa molar media de los asfaltenos es cercana a unos 600 Da ($Dalton = 1 \text{ g mol}^{-1}$) [1, 2]. Puesto que los valores de su masa molecular media en

número o M_n , determinados en una amplia gama de disolventes [3, 6], son mucho mayores, puede concluirse que se agregan en todos los disolventes examinados, a la fecha. Tal agregación ocurre tanto en disolventes de baja polaridad como tolueno [3] y en otros de mayor polaridad (o-diclorobenceno) [3] y con capacidad para la ruptura de EDH como piridina [4], tetrahidrofurano (THF) [5], nitrobenzono [6] y cloroformo [3], entre otros [7]. En otras palabras, las interacciones que prevalecen en tales agregados conducen a una energía de formación (EF) lo suficientemente alta para impedir su completa disociación en disolución.

La hipótesis que manejamos en este artículo, expuesta en el resumen y justificada más adelante es la siguiente: *mediante EDH, EDD y EVDW o de dispersión, las moléculas que constituyen a los asfaltenos, se agregan entre sí, formando estructuras cerradas, llamadas aquí agregados supermoleculares o ASM. La energía de formación (EF) de tales estructuras es lo suficientemente grande y negativa para evitar su completa disociación la cual será posible solo a diluciones extremas.*

De tal manera que el propósito de este trabajo es proponer un mecanismo de agregación que contemple las propiedades de mayor interés de los agregados de asfaltenos.

2. Métodos.

Materiales. Los asfaltenos se obtuvieron del crudo mediante adición de n-heptano usando métodos conocidos [6]. El asfalteno fue fraccionado usando el método del *para*-nitrofenol, conocido en la literatura como *para*-nitrophenol o PNP [8]. Este consiste en la adición de asfaltenos a una disolución saturada de PNP en cumeno o tolueno; ello, luego de un tiempo a la temperatura requerida, da lugar a la precipitación de un complejo, llamado A1-PNP, donde A1 es una fracción de baja solubilidad. En disolución queda una mezcla constituida por la fracción de mayor solubilidad (A2), por una fracción soluble en heptano, llamada TC y por el exceso de PNF. Luego de un tratamiento con una disolución

acuosa alcalina, empleada para remover el PNF, se obtienen las tres fracciones mencionadas, libres de PNF.

3. Cálculos semiempíricos

Los cálculos moleculares, tales como geometrías moleculares, EF y momentos dipolares (MD) se obtuvieron usando el método PM6. Se trata de un método de mecánica cuántica que está entre los mejores en la clase de método semiempíricos. A menos que se diga otra cosa, las geometrías, EF y MD, se optimizaron mediante PM6.

4. Micro cromatografía de exclusión de tamaño, combinada con ICP masas (μ -SEC HRLC MS ICP)

En esta técnica, la muestra disuelta en un disolvente adecuado (tetrahidrofurano; THF en nuestro caso), se introduce en una microcolumna de cromatografía líquida de alta resolución, la cual realiza cromatografía de exclusión (μ -SEC HRLC); la muestra que emerge de la columna es dirigida a un espectrómetro de masas y finalmente analizada mediante ICP (Inductively Couple Plasma). El registro es similar a otros obtenidos con técnicas convencionales de SEC; en adición, el registro es específico hacia el elemento que se quiere analizar (azufre, vanadio y níquel en nuestro caso) y puede diferenciar isótopos. Los detalles de la presente aplicación están reportados en la literatura [9].

5. Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra una gráfica que compara los MD experimentales con aquellos obtenidos experimentalmente para los treinta compuestos de la Tabla 1. La línea de correlación mostrada arroja un valor de $r^2 = 0,96$, lo cual puede considerarse suficiente para el propósito de este artículo donde lo importante, más que la precisión es la tendencias observadas en los MD calculados.

Comenzamos la justificación de la hipótesis, refiriéndonos a las Figuras 1 y 3; la Figura 2

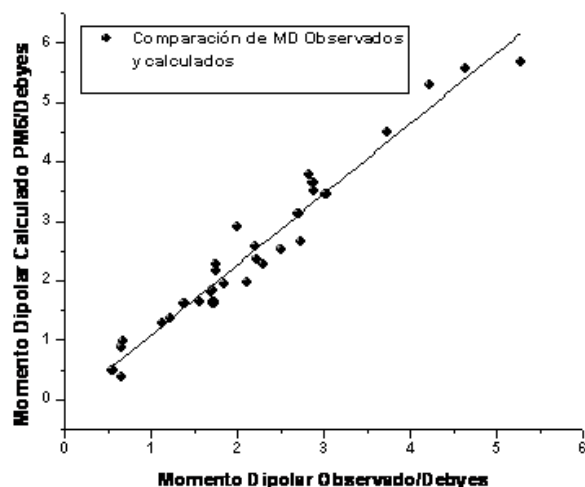


Figura 1: Comparación entre los momentos dipolares observados y los calculados usando PM6. Los valores experimentales fueron tomados del Handbook of Chemistry and Physics, CRS, 77th Edition.

corresponde a un modelo molecular que contiene un átomo de nitrógeno aromático y un fenol como grupos funcionales, escogidos por su capacidad para formar EDH y por que la presencia de tales grupos funcionales en los asfaltenos es consistente con datos experimentales. En lo sucesivo nos referiremos a esta molécula como MAB, o modelo ácido-base.

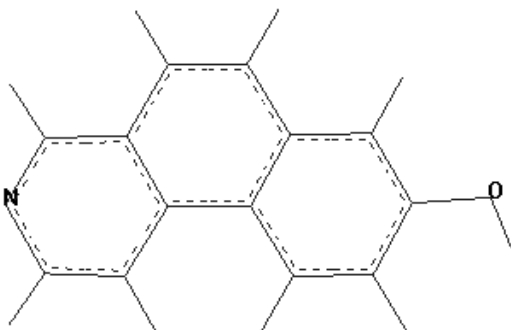


Figura 2: 2-aza-7-hidroxo fenantreno o MAB: Modelo ácido-base utilizado para representar dos grupos funcionales con capacidad para formar EDH. El momento dipolar (MD) de esta molécula, calculado usando el método semiempírico PM6, fue de 2.5 D

Usando PM6 se obtuvieron los momentos dipolares y energías de formación de MAB y de los agregados mostrados en la Tabla 2.

Para el cálculo de las EF de los agregados de

Tabla 1: Comparación de Momentos Dipolares Experimentales y Calculados Usando el Método PM6.

Compuesto	MD/Debyes	
	Experimental	Calculado
Fenol	1.22	1.359
Anilina	1.13	1.296
2-metil piridina	1.85	1.944
4-metil piridina	2.7	3.124
Piridina	2.215	2.353
Furano	0.66	0.378
2-metil furano	0.65	0.875
THF	1.75	2.286
2-metil tiofeno	0.674	0.971
Tiofeno	0.55	0.496
Pirrol	1.74	2.17
o-cloro nitro benceno	4.64	5.566
m-cloro nitrobenceno	3.73	4.508
p-cloro nitrobenceno	2.83	3.788
o-dicloro benceno	2.5	2.52
m-dicloro benceno	1.72	1.629
Cloro benceno	1.69	1.801
p-cloro fenol	2.11	1.968
Nitrobenceno	4.22	5.284
Ciclohexanona	2.87	3.639
PNF	5.27	5.69
o-cloro tolueno	1.56	1.649
p-cloro tolueno	2.21	2.565
bencil Alcohol	1.71	1.838
bencilico		
Anisol	1.38	1.621
Acetofenona	3.02	3.458
Quinolina	2.29	2.269
Isoquinolina	2.73	2.647
Etilbenzoato	2	2.895
Acetona	2.88	3.521

Resultados Experimentales.

MAB se empleó la ecuación (1), donde n es el número de moléculas en el agregado, ΔH_n es la entalpía de formación por mol de MAB y ΔH_{AB} es

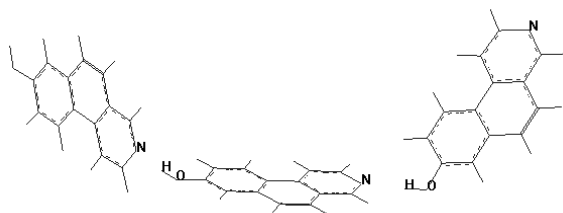


Figura 3: Trío de MAB enlazadas mediante EDH; la geometría se estimó usando PM6. Las líneas punteadas corresponden a los EDH. El EDH se ha representado indicando los átomos que lo forman.

Tabla 2: Entalpías de Formación (EF)^a y Momentos Dipolares de MAB^a y de sus Agregados Calculados Usando PM6.

Modelos	EF/Kcal mol ⁻¹	MD/Debyes
Molécula MAB		2.5
Par MAB	-5.3	6.3
Trio MAB	-12.4	11.2
Cuarteto	-19.0	11.1
Sexteto MAB	-10.7	1.1
(PNF) ₂ MAB	-7.3	10.4

^a. Entalpía desprendida en la formación del agregado.

la entalpía de formación por mol de MAB.

$$EF = (\Delta H_n - n\Delta H_{AB}) . \quad (1)$$

La EF del complejo (PNF)₂MAB (ver Tabla 1) se obtuvo de la ecuación (2)

$$EF = \Delta H_{(PNF)_2AB} - \Delta H_{AB} - 2\Delta H_{PNF} . \quad (2)$$

En la ecuación (2), $\Delta H_{(PNF)_2MAB}$ y ΔH_{PNF} , son respectivamente, las entalpías de formación del complejo y del PNF.

Los valores altos y negativos de EF anticipados por el método PM6 predicen una considerable estabilidad de los agregados; además, a medida que aumenta n , el MD crece de manera significativa, lo cual propicia la agregación, como en el caso de la agregación de los tríos de la Figura 3, conducente a la formación del sexteto de la Figura 4. Este es un caso muy claro de la acción combinada del EDH y del MD.

El campo eléctrico, generado por dos dipolos, puede actuar a distancias considerables (digamos,

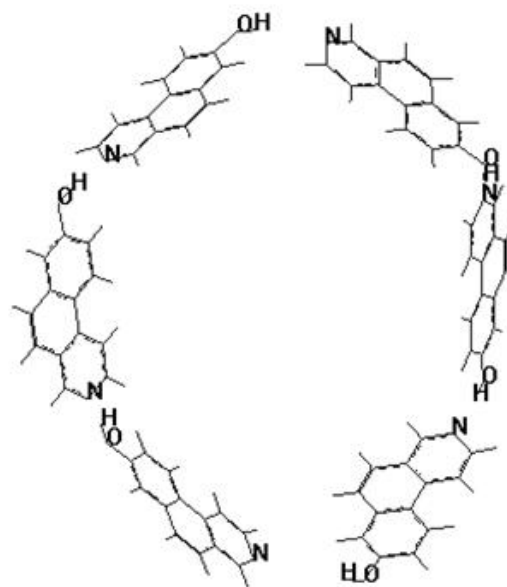


Figura 4: Sexteto de MAB formado mediante el acoplamiento de los tríos de la Figura 3; su formación es promovida por la reducción del momento dipolar desde 11.2 D para el trío, hasta 1.1 D para el sexteto. El EDH se ha representado indicando los átomos que lo forman.

1 o más nanómetros), dependiendo de la magnitud de los dipolos, del medio donde se encuentren y de la temperatura [10]. Tal campo atraería a los agregados, y una vez a distancias comparables a las de vdW, se propiciarían la formación de nuevos EDH y de interacciones de dispersión.

La fuerza dirigente o la noción que impulsa la formación de tales agregados sería el alto MD de los agregados abiertos que al combinarse entre sí pueden dar lugar a MD pequeños, como se indica en la Tabla 2. El proceso es equivalente al transporte de moléculas desde la disolución al agregado cerrado promovido por la baja solubilidad de MAB, lo que a su vez sería consecuencia de su alto MD.

Ello sugiere que en las disoluciones de asfaltos la agregación es promovida por moléculas tipo A1, las cuales tendrían la capacidad de formar ASM a la manera simulada en la Figura 4.

La formación de una estructura como la indicada en la Figura 4, debe ir acompañada de otras moléculas que ocupen su interior, como se muestra en la Figura 5.

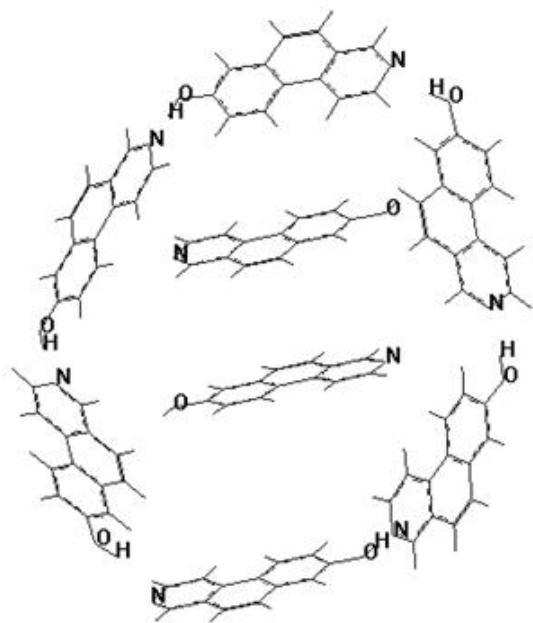


Figura 5: Modelo que simula la formación de un ASM; los enlaces N-H-O representan EDH; la periferia del ASM es ocupada por el sexteto de la Figura 4; dos moléculas ocupan la parte medular y se enlazan entre sí y a la periferia mediante fuerzas dipolares y de dispersión. El modelo es cualitativo (ver el texto).

En modelos como este (Figura 5), operarían las tres fuerzas relevantes (EDH, dipolo-dipolo y vdW) y esa concurrencia elevaría considerablemente su estabilidad. El ASM mostrado en la Figura 5 es solo cualitativo. Programas como PM6, no son capaces de calcular interacciones tipo vdW y por ello la EF de tales agregados no fue estimada en este trabajo.

6. Consistencia con Datos Experimentales

La propuesta de los ASM es consistente con una extensa gama de datos experimentales; además de las mediciones de M_n ya citadas, la existencia de concentraciones críticas de agregación, observadas en tolueno, es solo posible si a esa concentración, un número significativo de moléculas se separan simultáneamente de la disolución para formar el agregado, pues solo entonces, la propiedad que se mide puede cambiar bruscamente. Ello se ha observado en medidas de difusión de materia [11], difusión de calor [12, 14], y ultrasonido [13]. Aunque tal concentración crítica de agregación se

conoce desde hace años [14], las razones de su formación son nebulosas y hasta donde sabemos, el efecto combinado de EDH seguido por la formación de EDD, se propone aquí por primera vez.

La presencia en los asfaltenos de otros compuestos, conocidos como compuestos atrapados es consustancial con los ASM. Tales compuestos, distintos a los asfaltenos, y presentes en sus agregados, llamados compuestos atrapados, y representados en la literatura como TC, ha sido comprobada en años recientes gracias a la metodología conocida como método del *para*-nitrofenol [6, 8]. Tales TC han sido separados en cantidades suficientes para su análisis, lo cual ha permitido su caracterización. Por, ejemplo, su estudio mediante espectroscopía de masas con ionización promovida por desorción láser (LDIMS), permitió el registro y caracterización de *n*-parafinas y el registro de un material muy similar a las resinas [8]. Su caracterización mediante análisis elemental indica una composición atómica entre resinas y asfaltenos y su solubilidad en heptano ha sido demostrada [15]. Esa caracterización no deja dudas en cuanto a que tales TC no son asfaltenos.

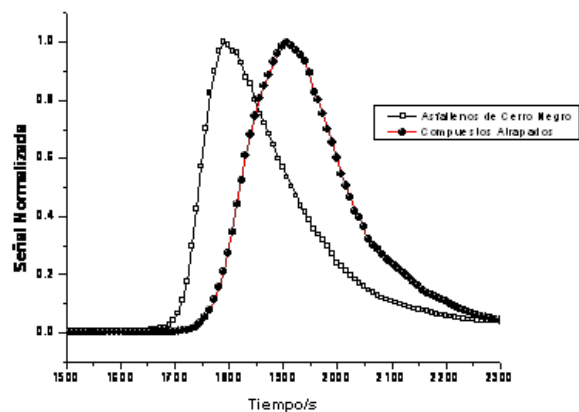


Figura 6: Comparación de perfiles μ SEC ICP normalizados, medidos para asfaltenos de Cerro Negro y sus TC usando un detector de azufre; en THF a condiciones ambientales. El perfil de los asfaltenos corresponde al de agregados.

La Figura 6 es un registro comparativo de μ SEC ICP de asfaltenos de Cerro Negro y de sus compuestos atrapados. Según un reporte, las mediciones de M_n , realizadas en THF, arrojaron

valores entre 4000 y 7000 Da [5] y puesto que la masa molar promedio de los asfaltenos, libres de agregación, es cercana a 600 Da, no cabe duda de que el perfil de la Figura 2, distinguida como asfaltenos, corresponde a sus agregados. Debido probablemente a que los TC no se agregan, su tiempo de retención es mayor.

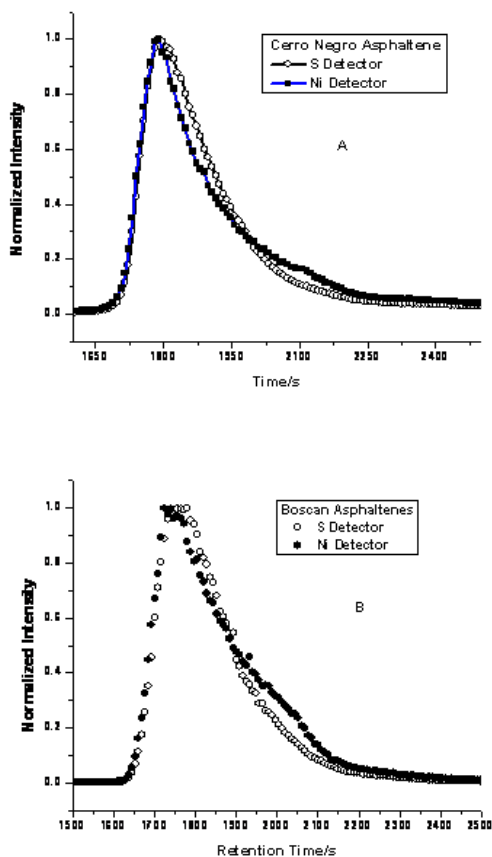


Figura 7: Comparación de perfiles μ SEC ICP normalizados, medidos con detectores de azufre y níquel, en THF a condiciones ambientales. **A:** Cerro Negro y **B:** Boscan. El extenso solapamiento de los perfiles sugieren que la MP de níquel no posee un perfil propio, sino el correspondiente a los asfaltenos. Ello sugiere que las MP estarían atrapadas en ASM.

En principio, cualquier tipo de molécula, desde asfaltenos hasta parafinas, puede ocupar el interior de un ASM. En tal sentido, mencionamos el caso de las porfirinas metálicas tanto de vanadio, en forma de vanadilo (VO), como las de Ni(II), las cuales se conoce que en su mayoría están asociadas a los asfaltenos. Además, su separación

de los asfaltenos ha probado ser muy difícil, y la razón de ello ha sido controversial. Por ejemplo, algunos autores han propuesto que las PM (porfirinas metálicas) estarían unidas a los asfaltenos mediante enlaces covalentes. Para contribuir a esclarecer este asunto, nuestro grupo llevó a cabo la investigación que se describe a continuación.

La estrategia de la investigación en este caso fue comparar los perfiles de cromatografía medidos con un detector de azufre con aquellos medidos con detectores de vanadio y níquel. Puesto que el azufre estaría presente en cualquier molécula de asfalteno, este funcionaría como un detector universal; por el contrario, debido al carácter específico de las PM, se espera que su registro no coincida con el de los asfaltenos.

La Figura 7 muestra que el perfil registrado con el detector de níquel se solapa con el de azufre en casi toda su extensión y el solapamiento es total antes de llegar al máximo. En otras palabras, la MP de níquel no tiene un perfil propio sino aquel correspondiente a los agregados de asfalteno. Resultados similares se obtuvieron para el caso de vanadio (Figura 8), donde el extenso solapamiento ocurre hasta un tiempo donde los perfiles se diferencian. Por supuesto, tal comportamiento es consistente con la captura de MP por parte de los asfaltenos. Un modelo cualitativo, representando esa captura, se presenta en la Figura 10, donde una etioporfirina de níquel (Figura 9) ha quedado atrapada en un ASM formado por asfaltenos. La liberación de la MP requeriría de la ruptura de varios enlaces, tanto de EDH, como polares y de dispersión. En otras palabras, tal liberación equivale a la disociación del agregado de asfalteno.

De acuerdo con estudios reportados, los asfaltenos están formados por las fracciones A1 y A2 [6, 8]. Mientras A2 posee una solubilidad cercana o igual a la de los asfaltenos, la característica más sobresaliente de A1 es que su solubilidad en tolueno es tan baja (cerca de 0.09 g L^{-1} ; condiciones ambientales), que puede considerarse insoluble. La caracterización de A1 y A2, realizada con técnicas convencionales (análisis elemental, RMN, etc.), no ha sido de mucha ayuda para esclarecer esa diferencia de solubilidad. La propuesta de los ASM puede ser usada para proponer una respuesta

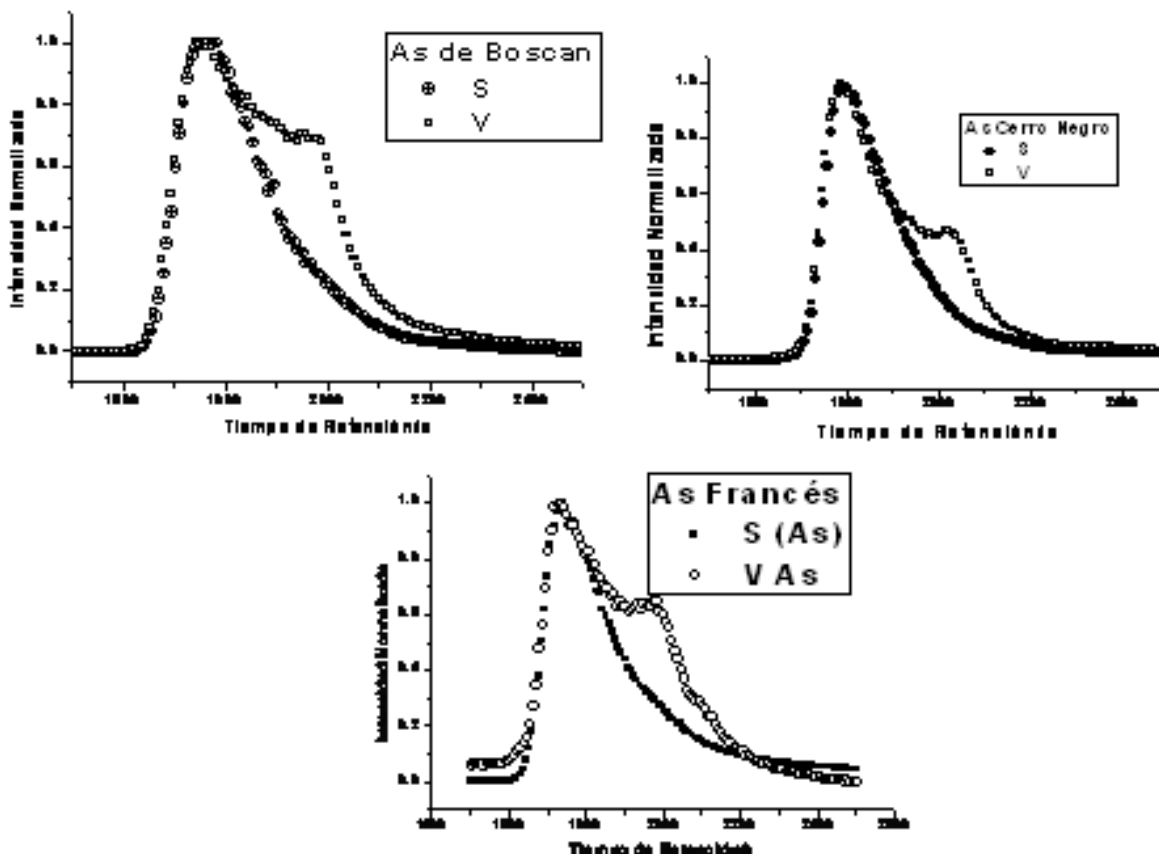


Figura 8: Comparación de perfiles normalizados de μ SEC ICP para azufre y vanadio, medidos en THF a condiciones ambientales, registrados para tres asfaltenos: Cerro Negro (arriba a la derecha), Boscan (arriba a la izquierda) y Francés (abajo). Como en el caso de níquel, el perfil de vanadio se solapa con el de azufre por lapso de tiempo y luego una parte minoritaria, menor del 30 % se separa del perfil correspondiente al azufre.

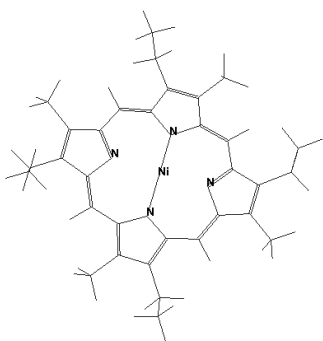


Figura 9: Etioporfirina de Níquel.

a este asunto. Una mirada a tales ASM (Figuras 4, 5 y 10) revela que las posiciones que ocupan y la disponibilidad de los grupos ácidos y básicos en ellos, son determinantes en su viabilidad. El

carácter direccional del EDH, que requiere que los tres átomos que lo forman (N, H, O) estén sobre o cercanos a la misma recta impone restricciones para su formación. Ello se ilustra con las dos estructuras de la Figura 11.

A los presentes efectos podemos asociar A1 a estructuras tipo A y A2 a estructuras tipo B. La coordinación del PNF, con agregados ácido-base, del tipo A1, daría lugar a estructuras con MD suficientemente altos para inducir su precipitación. Tal es el caso de la estructura de la Figura 12, donde el modelo asfalteno-PNF arroja un MD cercano a 14 Debyes.

Los parámetros de solubilidad de A1 y A2, reportados para fracciones del asfalteno de Hamaca, arrojaron diferencias significativas en la componente de dispersión (o de van der Waals)

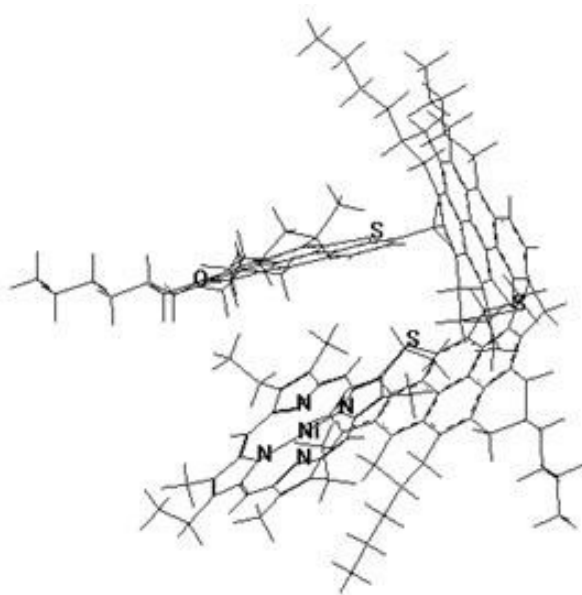


Figura 10: ASM formado por un modelo de asfalteno que atrapa una porfirina de níquel. La Figura 9 muestra la estructura de la etioporfirina de níquel usada en este modelo.

y en la componente de puente de hidrógeno [16]. La componente polar fue similar en ambos casos. Esos datos son coherentes con las diferencias estructurales relativas a la Figura 11 pues el acoplamiento dipolar (promovido por EDH), favorece los EDVW. Además, los contenidos de heteroátomos en ambas casos son iguales.

Algunos valores experimentales de MD, en el intervalo de 4 a 7 D, fueron reportados por Firoozabadi y Goual [17]. Los principales grupos funcionales que presumiblemente estarían formando parte de los asfaltenos, tales como aminas, fenoles, cetonas, éteres y sulfuros poseen MD relativamente bajos (véase la Tabla 1). Luego, los MD reportados son consistentes con los correspondientes a complejos con EDH y con la formación de los ASM mencionados arriba.

7. Conclusiones

La formación de enlaces de hidrógeno (EDH) y la consecuente promoción de enlaces dipolo-dipolo (EDD) y enlaces van der Waals (EVDW), para formar nanoagregados o agregados supermoleculares de asfaltenos (ASA) es la propuesta fundamental de este trabajo. Tales agregados

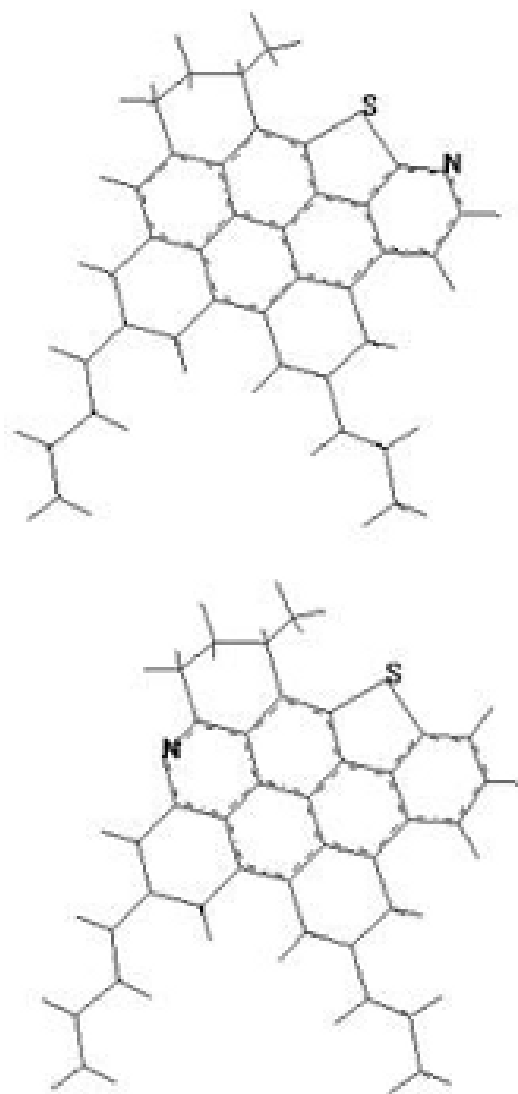


Figura 11: Dos estructuras usadas como modelos moleculares de asfaltenos. En el modelo superior **de la izquierda**, el nitrógeno ocupa una posición que le permite formar EDH; en el otro, tal formación esta impedida por los grupos CH_2 vecinos.

formarían estructuras cerradas promovidas por la baja solubilidad de sus componentes.

Se propone que la diferencia de solubilidad entre moléculas tipo A1 y tipo A2 es debida a que en la primera, los grupos ácidos y básicos relevantes, ocupan posiciones en la molécula que le permiten involucrarse en la formación de EDH. En las moléculas tipo A2, tales grupos estarían bloqueados o su capacidad de enlace estaría disminuida por repulsiones de carácter estérico.

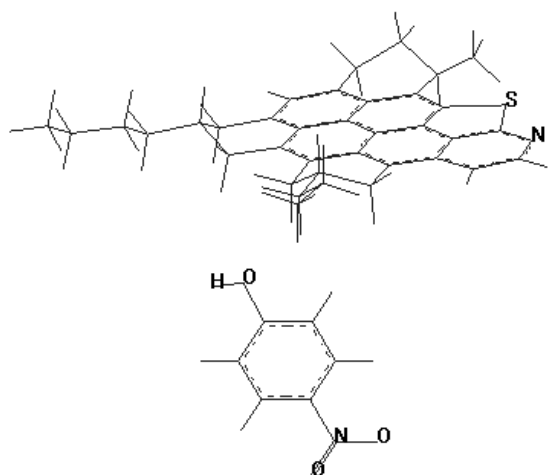


Figura 12: Modelo de asfaltenos tipo A1, coordinado con una molécula de PNF. El enlace N-H-O representa el EDH en este complejo donde la distancia H-N es cercana a 1.88 Å y el MD cercano a 14 Debyes.

Agradecimientos

El autor agradece el soporte financiero del CDCH UCV, proyecto PG 03-7779-2009-1 y del FONACIT, proyecto PG 2005000430.

Referencias

- [1] Pomerantz A. E., Hammond M. R., Morrow A. L., Mullins O. C., Zare R. N., (2008) "Two-Step Laser Mass Spectrometry of Asphaltenes". *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 7216–7217.
- [2] Martínez-Haya B., Hortal A. R., Hurtado P. M., Lobato M. D., Pedrosa J. M. (2007) *J. Mass Spectrometry Handbook*, 42, 701.
- [3] Acevedo S., Guzmán K., Ocanto O. (2010) "Determination of the Number Average Molecular Mass of Asphaltenes (Mn) Using Their Soluble A2 Fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) Technique". *Energy & Fuels*, 24, 1809–1812.
- [4] Acevedo S., Layrisse I., Méndez B., Rivas H., Rojas A. (1985) "Asphaltenes and Resins From the Orinoco Basin". *Fuel*, 4, 1741-1747.
- [5] Acevedo S., Escobar G., Gutierrez L. B., D'Aquino J. A. (1992), "Synthesis and isolation of octylated asphaltene standards for calibration of g.p.c. columns and determination of asphaltene molecular weights". *Fuel*, 71, 1077- 1079.
- [6] 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, 624-628.
- [7] Speight, J. G. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3 Th Edition. Marcel Dekker. Capítulo 10, 436.
- [8] Acevedo S., Cordero J., Carrier, H., Bouyssiere, B., Lobinski, R. (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 Fractions in This Trapping". *Energy & Fuels*, 23, 842–848.
- [9] Caumette G., Lienemann C. P., Merdrignac I., Paucot H., Bouyssiere B., Lobinski R. (2009), "Sensitivity improvement in ICP MS analysis of fuels and light petroleum matrices using a microflow nebulizer and heated spray chamber sample introduction". *Talanta*, 80, 1039-1043.
- [10] Israelaschvili, J. N. (2011), *Intermolecular and Surface Forces*. Tercera Edición, Academic Press, Capítulo 3, 81.
- [11] Durand E., Clemancey M., Lancelin J. M., Verstraete J., Espinat D., Quoineaud A. A. (2010), "Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation". *Energy & Fuels*, 24, 1051–1062.
- [12] Jaimes B., Pulgar D., Ranaudo M. A., Chirinos J., Caetano M. (2010), "A dual-beam photothermal reflection based system for thermal diffusivity measurement of optically dense liquids". *Review of Scientific Instruments*, 81, 024902(1-4).
- [13] Andreatta G., Bostrom N., Mullins O. C. (2005), "High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants". *Langmuir*, 21, 2728-2736.
- [14] Acevedo S., Ranaudo M.A., Pereira J.C., Castillo J., Fernández A., Pérez P., Caetano M. (1999), "Thermo-optical studies of asphaltene solutions: Evidence for solvent-solute aggregate formation" *Fuel*, 78, 997-1003.
- [15] Alexandra Castro. Universidad Central de Venezuela Tesis Doctoral. Marzo 2011.
- [16] Acevedo S., Castro A. M., 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 & Fuels*, 24, 5921-5933.
- [17] Goual L., Firoozabadi A. "Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids," *AIChE Journal*, (2002), 48, 2646- 2663.