

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL N,N,N'-TRIMETIL- N'-OCTADECIL- 1,2-DIAMINOETANO (TODE) COMO DISPERSANTE DE LA FRACCIÓN DE ASFALTENO

Labrador-Sánchez, Henry^{1,2}.; Alvarado, Zully³.; Dorta, Rosa³. y Aniello Rizzo⁴.

Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburo y Derivados (PHD), Dpto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACyT), Universidad de Carabobo, 2) Laboratorio de Ultraestructura, Centro de Investigaciones Médica y Biotecnológica, Universidad de Carabobo. 3) Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo. 4) UNEXPO-Vicerrectorado Barquisimeto, Grupo de Físicoquímica de Hidrocarburo. Departamento de Ingeniería Química, Venezuela. Código Postal: 2001; email: hjlabrad@uc.edu.ve

RESUMEN. Se realizó la síntesis del compuesto N,N,N'-trimetil-N'-octadecil-1,2-diaminoetano (TODE), con el fin de evaluar su efecto dispersante sobre los asfaltenos Ayacucho. Se sintetizó el TODE y se elucidó la estructura del compuesto usando las técnicas de: espectroscópicas de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear de protones (RMN ¹H) y cromatografía de gas acoplado a un espectrómetro de masas (CG-MS). Se evaluó la actividad dispersante del compuesto orgánico sintetizado sobre el asfalteno empleando las técnicas de: método de la gota extendida y espectroscopia de UV-Visible. Obteniéndose con ambas técnicas, que la presencia del TODE en la mezcla asfalteno-tolueno-heptano estabilizó el asfalteno en disolución; confirmando así que el dispersante obtenido está actuando como agente de la fracción de mayor masa molecular promedio presente en el petróleo. Por último, se comparó el efecto dispersante del TODE con el de una resina natural extraída del crudo Ayacucho y otra sintética la Nonil fenol etoxilato (NFE), en el caso del umbral floculación el TODE tuvo una efectividad muy cerca de la resina natural y en el caso del Uv-Vis el TODE fue mejor dispersante que el NFE.

Palabras Claves: Asfaltenos; dispersante; floculación

SYNTHESIS AND EVALUATION OF N, N, N'-TRIMETHYL-N'-OCTADECYL 1,2-DIAMINOETHANE (TODE) AS DISPERSANT OF ASPHALTENE FRACTION

ABSTRACT. The synthesis of the compound N, N, N'-trimethyl-N'- octadecyl-1,2-diaminethane compound (TODE) was realized, with the purpose to evaluate their dispersing effect on the Ayacucho asphaltene. The TODE was synthesized; the structure of the compound was elucidated using the techniques of spectroscopic Fourier Transform Infrared (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (1HNMR) and gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS). The dispersing activity of the compound synthesized on the asphaltene was evaluated using the techniques of the extended drop and the UV-Visible spectroscopy, obtaining with both techniques, that the presence of the TODE in the mixture asphaltene-toluene-heptane stabilized the asphaltenes in solution; confirming that the obtained is acting like dispersing agent of the asphaltene.

Keywords: asphaltenes, dispersant, flocculation

Este manuscrito fue recibido en Barquisimeto en el 2013 y aprobado para su publicación Febrero del 2014. **Henry Labrador-Sánchez.** Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburo y Derivados (PHD) y Dpto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACyT), Universidad de Carabobo, Laboratorio de Ultraestructura, Centro de Investigaciones Médica y Biotecnológica, Universidad de Carabobo. **Alvarado, Zully.; Dorta, Rosa.** Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo. **Aniello Rizzo'** UNEXPO-Vicerrectorado Barquisimeto, Grupo de Físicoquímica de Hidrocarburo. Departamento de Ingeniería Química, Venezuela. Código Postal: 2001; email: hjlabrad@uc.edu.ve

INTRODUCCIÓN

Diversos Problemas se han encontrados en las diferentes etapas de la producción petrolera relacionadas con la precipitación y adsorción de macromoléculas (asfaltenos y resinas). Este fenómeno aparece comúnmente cuando ocurren cambios en las condiciones de operación (temperatura, presión y composición) resultando la precipitación, la floculación y la adsorción de los asfaltenos y las resinas en las rocas de reservorios, en los yacimientos y en los equipos de extracción[1-3]. En la literatura existen dos teorías diferentes para describir el estado del asfalteno en el petróleo. La teoría termodinámica^{4,5} donde indican que el asfalteno está disuelto en el crudo y que su precipitación de asfaltenos es totalmente reversible y la teoría coloidal^{6,7}, que asume que los asfaltenos están dispersos como partícula sólida en el crudo y que su precipitación es irreversible. En un sistema coloidal los asfaltenos y las resinas componen la fase dispersa y los maltenos la fase continua⁸. La precipitación de los asfaltenos depende de la estabilidad coloidal de este sistema complejo⁹. Unas de las posibles causas de la inestabilidad coloidal es la separación de las resinas induciendo la floculación de los asfaltenos[10,11]. Las resinas dan la transición entre los compuestos de más polaridad (asfaltenos) y lo de menor polaridad en el petróleo, haciendo posible su dispersión y por ende su estabilidad, las resinas actúan como dispersante de los asfaltenos.

Los asfaltenos forman parte del petróleo y es definido operacionalmente como “la fracción que es soluble en benceno o tolueno e insoluble en n-heptano”[12,13]. Esta fracción está formada por anillos aromáticos condensados y cadenas alifáticas, presenta grupos ácidos y metales en su estructura^{14,15}, variando en su tamaño y en su capacidad de agregación.

Se han buscado posibles soluciones a los problemas de precipitación y depósito de los asfaltenos, realizando diferentes estudios como: a) el desarrollo de modelos teóricos[16,17], b) el estudio coloidal de los asfaltenos en su comportamiento interfacial en sistemas modelos[18,19] y c) la estimación de aditivos químicos para la inhibición de la precipitación de asfaltenos [20,21].

Con respecto a la estimación de aditivos químicos en la inhibición de la precipitación, diversos procesos se han usados para remover o prevenir formación de depósito en la producción, en el transporte y en las operaciones de la refinería, de los cuales se pueden mencionar: remoción mecánica, uso de técnicas de ultrasonidos, dilución con disolventes, remoción con fluidos calientes o la adición de inhibidores y dispersantes [18]. El tratamiento con disolvente es una excelente alternativa, sin embargo los disolventes más utilizados son: xileno, benceno y

disolventes clorados, ellos son inflamables, cancerígenos, peligrosos para manipular y dañinos para el ambiente. En adición, la utilización de esta técnica produce la paralización en la producción, ocasionando pérdidas económicas a la industria petrolera.

El uso de sustancias como agente anfifílico los cuales estabilicen y solubilicen los asfaltenos en el petróleo, como medida preventiva o remedial, hace que se ahorren gastos y su aplicación es más fácil[22], productos como agente dispersante son usados para evitar la precipitación de los asfaltenos. El coloide de Pfeiffer⁶ fue el primer intento para explicar el comportamiento coloidal del asfalteno en el petróleo, este modelo es usado para justificar el efecto de un agente dispersante sobre la estabilización del asfalteno. En diversas investigaciones se ha asumido que los asfaltenos se mantienen dispersos en el petróleo debido a la interacción entre los grupos polares tensoactivo (resinas) y la superficie cargada del asfaltenos. La parte alquílica de la resina por efecto estérico actúa evitando la interacción entre los agregados de asfaltenos.

El análisis por titulación del cambio de la composición del petróleo por la adición de una parafina de baja masa molecular (n-heptano), es una técnica muy usada para identificar la efectividad de un aditivo sobre el asfalteno y en este caso, va a depender de la alta capacidad del aditivo de mantener el asfalteno en la disolución [14,23]. Los aditivos comerciales son mezclas difíciles de caracterizar y una vez producidos sin criterios científicos, son en general efectivos solamente con el petróleo en el cual se realizó la prueba[24].

Son pocos los estudios que se han presentados como alternativa en el desarrollo e identificación de nuevas sustancias, debido a lo complejo de la naturaleza del petróleo, sin embargo es necesario estimar esas sustancias para tener una caracterización adecuada. Mayormente, el estudio se ha dirigido a los anfifílicos de tipos etoxilados para los procesos de estabilización de asfaltenos [18, 25, 26, 27, 28]. y la importancia de las interacciones ácido-base en los procesos de disolución de los asfaltenos en disolventes alifáticos.[18,29,30]

Este trabajo de investigación tiene como finalidad la síntesis de una diamina alquilada (para ser usada) como posible dispersante del asfalteno. Una de las ventajas que presenta este compuesto es que dentro de su estructura no están presentes anillos aromáticos siendo así más amigable con el ambiente, debido a su fácil degradación por parte de los microorganismos.

METODOLOGÍA

Síntesis del N,N,N'-trimetil-N'-octadecil 1,2 diaminoetano (TODE)

Se disolvió el N,N,N'-trimetil-1,2-diaminoetano y el bromooctadecano en etanol absoluto, se calentó y se reflujo por 20 minutos; al terminar este tiempo, se dejó de reflujo y de calentar y se le agregó una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) 5 M hasta alcanzar un pH de 10. Se continuo con el reflujo por 6 horas, luego, la disolución obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente y se le agregó una mezcla 1-butanol, benceno y agua en una relación (1:1:5), dejándola reposar hasta la formación de 2 fases. Las fases fueron separadas y se descartó la acuosa, la orgánica se lavó con agua y se le adicionó sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄), se filtró y finalmente se realizó una destilación al vacío para eliminar los disolventes presentes, obteniéndose un compuesto de color marrón claro, el cual fue guardado en un envase de vidrio ámbar, debidamente cerrado y bajo atmósfera de nitrógeno (N₂), hasta su posterior estudio.

Caracterización del compuesto sintetizado

El compuesto orgánico sintetizado se caracterizó por las técnicas: FTIR, RMN ¹H y CG-MS.

Obtención del asfalteno

El asfalteno fue obtenido del crudo Ayacucho el cual es proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), presenta 10° API y con un 10 % m/v de contenido de asfalteno. Para precipitar el asfalteno, el crudo fue previamente calentado a una temperatura aproximada de 50°C para disminuir su viscosidad, se le agregó n-heptano en una relación (1:30) volúmenes crudo:n-heptano, se dejó de calentar y la mezcla se agitó mecánicamente por seis (6) horas, una vez transcurrido este tiempo, se dejó en reposo por un día. Se filtró por gravedad; el sólido obtenido (asfaltenos-resinas) se colocó en un Soxhlet para ser lavado con n-heptano, hasta transparencia del disolvente siguiendo la metodología planteada por Acevedo[31]. Luego el sólido lavado se colocó en reflujo con n-heptano por nueve (9) horas, una vez transcurrido este tiempo la disolución se dejó en reposo hasta temperatura ambiente, se filtró obteniéndose los asfaltenos, se procedió a secarlo en un schlenk al vacío en un baño de aceite a una temperatura aproximadamente de 120 °C por seis (6) horas. Por último, el asfalteno obtenido fue pesado y guardado bajo atmósfera de nitrógeno.

Obtención de las resinas

La disolución obtenida de los lavados de los asfaltenos en el Soxhlet, se rotaevaporó para eliminar el n-heptano quedando en el balón del rotaevaporador una disolución viscosa de color negro denominada resina. Luego a esta resina, se le realizó una cromatografía líquido-sólido (columna) con sílice gel para la purificación de las mismas, siguiendo la metodología planteada por Labrador et al.[32].

Evaluación de la actividad dispersante.

La evaluación de la actividad dispersante tanto del sintetizado (TODE) como el de otros agentes dispersantes: nonifenol etoxilado 19(NFE-19) y resina Ayacucho para su comparación, se realizó con dos métodos el de UV-visible y el de la gota extendida.

Espectroscopia de UV-visible

Se prepararon treinta (30) tubos de ensayo en donde la concentración final de asfaltenos fuera de 50 mg/L variando la concentración del dispersante desde 0,00 a 1,00 % m/v y la relación tolueno/n-heptano desde 100 a 0 % de tolueno. Las disoluciones fueron homogenizadas en el ultrasonido, las mismas se agitaron por veinte cuatro (24) horas. Terminado el tiempo, fueron centrifugadas por treinta minutos a 3000 rpm. Por último se procedió a medir la absorbancia de las muestras en el equipo de UV-visible a una longitud de onda de 406 nm, conocida como la banda o señal de solet, característico de la presencia de petroporfirinas en el asfaltenos. Este procedimiento se realizó sucesivamente para cada una de las muestras.

Método de la gota extendida o de Oliensis³³

Se preparó una disolución de 3 g/L de asfalteno en tolueno en un balón aforado de 25 mL, la disolución preparada se colocó en el ultrasonido. Luego se tomaron 5 alícuotas de 5,00 mL cada una y se agregaron en fiolas, se tituló con n-heptano con agitación. A medida que se le fue añadiendo el n-heptano se tomaron muestras de la disolución con una pipeta Pasteur y se colocaban en forma de gotas en un papel de filtro, para determinar el punto donde los asfaltenos comiencen a precipitar conocido como umbral de floculación (UF), donde se forman dos anillos. Para determinar el UF con presencia del dispersante sintetizado, NFE y resina Ayacucho, se

procedió como se describió anteriormente pero, adicionando el dispersante variando su concentración entre 0 y 1 % m/v y manteniendo la concentración de asfalto en 3 g/L.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis del ligando N,N,N'-trimetil-N'-octadecil-1,2-diaminoetano (TODE)

El compuesto orgánico fue sintetizado por la reacción de sustitución nucleofílica alifática del tipo N_2S , obteniendo un compuesto sólido de color marrón claro, con un rendimiento promedio de $(89,0 \pm 0,5) \% m/m$. En la Figura 1 se muestra la reacción y el mecanismo de reacción para la obtención del producto.

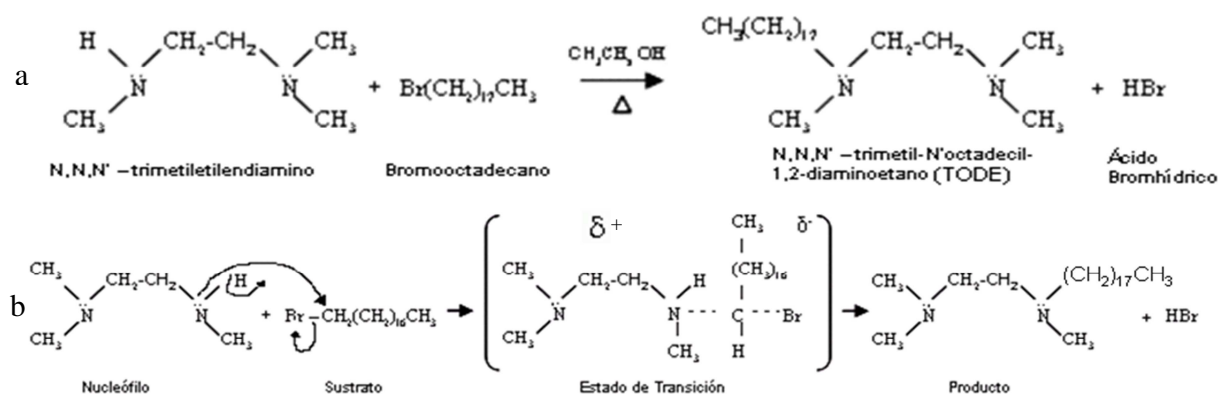


Figura 1.- Reacción entre el Sustrato y el nucleófilo. a) Reacción involucrada en el proceso de síntesis y b) mecanismo de reacción.

Elucidación del compuesto orgánico obtenido

La elucidación del TODE, se realizó empleando las técnicas espectroscópicas de: FTIR y RMN ^1H . Siendo las asignaciones al FTIR las siguientes, presentó dos bandas entre 3000 y 2800 cm^{-1} atribuida al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, entre 1500 y 1380 cm^{-1} se observa dos señales correspondientes a las flexiones asimétrica y simétrica de los grupos CH_3 y CH_2 , bandas débiles entre 1300 y 1000 cm^{-1} que representan la vibración de tensión de los enlaces C-N y por último se evidencia una señal en 750 cm^{-1} atribuida al balanceo de los grupos $(\text{CH}_2)_n$ de la cadena alquílica, en el espectro de FTIR se descarta la presencia de los compuestos de partida, porque no se observan las señales entre 3500 y 3300 cm^{-1} correspondiente al estiramiento N-H (N,N,N'-trimetil-1,2-diaminoetano), ni la de estiramiento de C-Br

(bromooctadecano) que esta en 600 cm^{-1} , tampoco se observa producto de eliminación lo cual produciría alquenos dando una señal en 1600 cm^{-1} producto del estiramiento del C=C.

En la Figura 2 se muestra el espectro de RMN ^1H , donde se observa las siguientes señales: un triplete entre 0.73 y 0.77 ppm que representa los protones del grupo CH_3 de la cadena lineal, un singlete en 1.13 ppm debido a los protones de la cadena alquílica $-(\text{CH}_2)_n-$ y las señales que están entre 2.10 y 2.36 ppm corresponden a todos los protones de los CH_3 y CH_2 unidos al nitrógeno, en el espectro se observa traza de disolvente que aun tiene la muestra, también se descarta producto de eliminación porque se observarían señales entre 4 y 5 ppm característico de protones unidos a C_{sp}^2 de alquenos.

En la Figura 3 se muestra el fragmentograma del TODE, en donde se observan dos señales intensas, estas corresponden a los picos m/e 58 ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^+$) que representa el ión molecular y m/e 296 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NCH}_3\text{CH}_2^+$), la suma de estos dos fragmentos nos da la masa molecular del compuesto sintetizado (TODE), el cual es de 354. El pico de 44 m/z representa el clivaje del enlace C-N y ordenándose forman el $\text{HNCH}_3\text{CH}_2^+$ y por resonancia de los electrones desapareados del nitrógeno la carga positiva se estabiliza, el de m/z 72 corresponde a un ordenamiento de un clivaje dando el carbocatión $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}^+-\text{CH}_3$ y por resonancia de los electrones desapareado del nitrógeno se estabiliza la carga positiva, esta información nos confirma la obtención del compuesto, la m/e de la masa molecular no se observa en el fragmentograma, posiblemente se deba a la alta agresividad de la técnica y en esas condiciones la molécula no es estable. En nuestro caso los iones moleculares más estables corresponden a los que se muestran en la Figura 3, por lo cual la masa molecular es deducida a partir de estos fragmentos y nos indica la obtención del dispersante, no se observa la presencia de bromo (Br), el cual daría dos picos de Intensidades muy parecidas debido a sus isotopos de porcentaje de abundancia muy similares

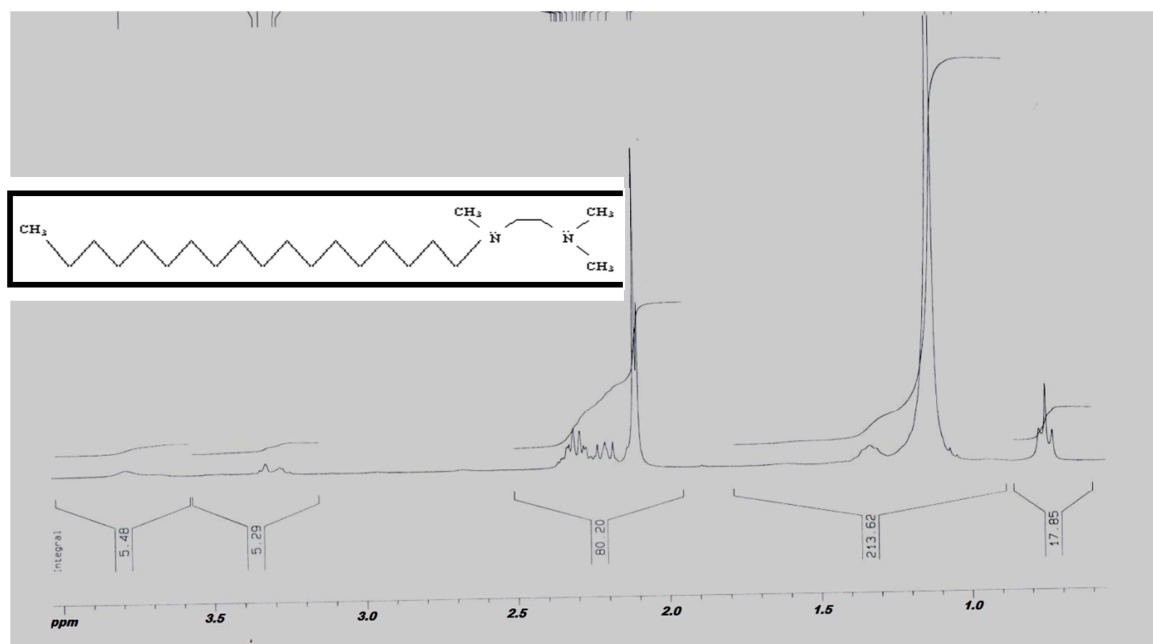


Figura 2.- Espectro RMN del RMN ¹H del TODE

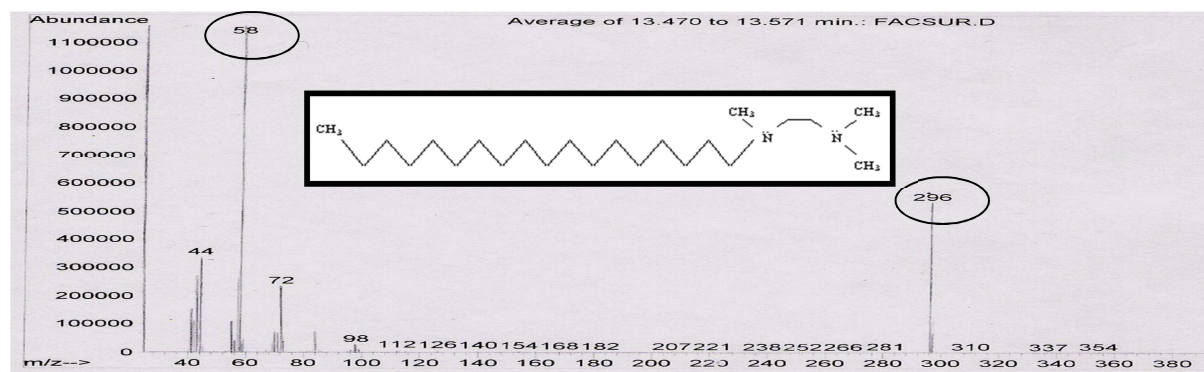


Figura 3.- Fragmentograma del compuesto orgánico THPD.

Evaluación de la actividad del N,N,N'-trimetil-N'-octadecil-1,2-diaminoetano como dispersante del asfalteno.

Los resultados de la gota extendidas o método de Olliens son mostrados en la Figura 4, indicando que la presencia del dispersante TODE en la disolución asfalteno-tolueno aumenta la tolerancia al agente precipitante, debido a que se necesitó mayor volumen de n-heptano para producir la precipitación de los asfaltenos con el aumento del % m/v del TODE, estos valores obtenidos nos confirman que el dispersante sintetizado está estabilizando los asfaltenos en disolución. Se comparó su efectividad con respecto a la resina Ayacucho y el NFE-19, encontrándose que en el TODE su efectividad es parecida a la de la resina. Haciéndose una

modificación del método de Heithaus³⁴, donde se puede calcular el RF (relación de floculación) y determinar el p_a (petización de los asfaltenos), se determinó que los valores de p_a son: sin dispersante 0,53 y con 1 % m/v de dispersante 0.61, 0.62 y 0.55 respectivamente de TODE, resina Ayacucho y NFE, encontrándose que tanto el TODE y la resina Ayacucho presentaron los valores más alto de p_a estabilizando los asfaltenos, un aumento del valor de p_a indica que aumentó su efectividad en la estabilización de los asfaltenos en la disolución n-heptano:tolueno. Esto nos confirma que el compuesto obtenido está actuando como agente dispersante de los asfaltenos, es decir, tiene la capacidad de estabilizarlo en la disolución, en donde la parte polar interacciona con los asfaltenos y la parte alquílica actuaría como efecto estérico evitando que los agregado de asfaltenos se aproxime evitando su crecimiento y así inducir a la floculación.

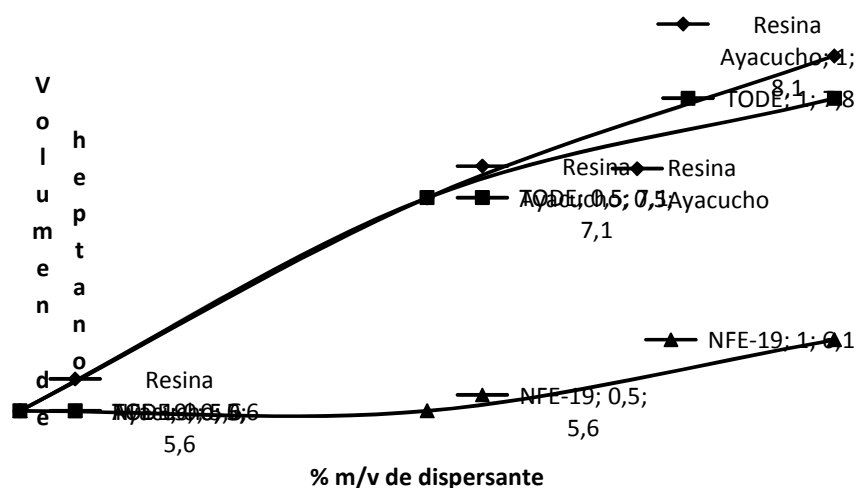


Figura 4.- Tolerancia de los asfaltenos al n-heptano en presencia de los dispersantes.

En la Figura 5 se muestra los resultados obtenido con la técnica de UV-VIS, se determinó que el asfalteno tiene una estabilidad hasta un 40 % de n-heptano y a partir de allí empieza hacerse inestable ocurriendo su precipitación, la función de los dispersantes utilizados es aumentar la estabilidad del asfaltenos en la disolución y a medida que se aumenta el porcentaje del dispersante aumenta su estabilidad en la disolución, encontrándose que el TODE fue el más efectivo, ya que tuvo la capacidad de mantener el asfalteno hasta un 60 % de n-heptano y en una concentración de 100 % de n-heptano en donde los asfaltenos son totalmente insolubles, la

cantidad de asfalteno que se encontró en este disolvente fue de 11 mg/L, dándonos que un 22 % del asfaltenos fueron estabilizados en condiciones extremas cuando se utilizó 1 % m/v de TODE, y en caso del NFE estabilizó un 16 % del asfalteno

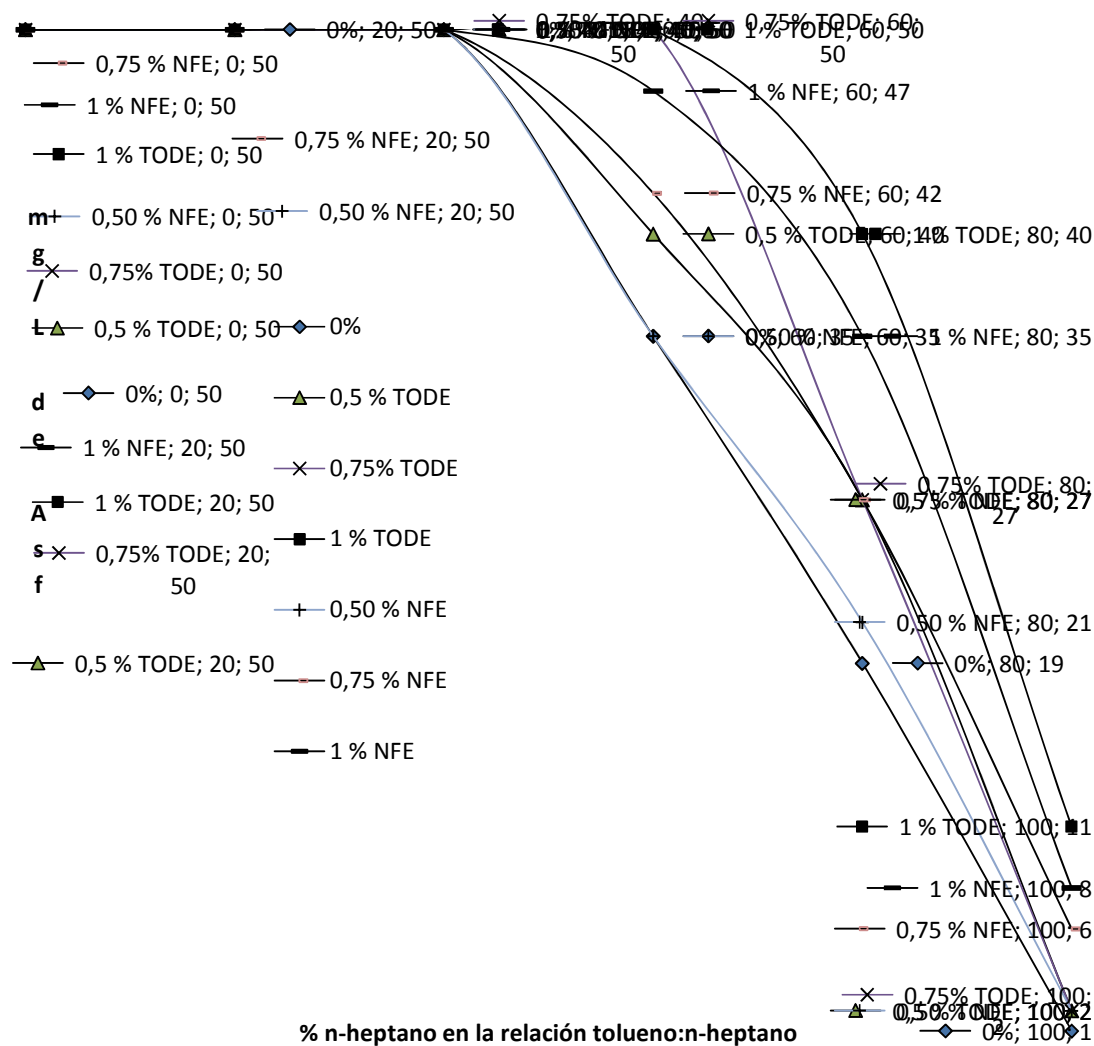


Figura 5.- Efecto del TODE y del NFE sobre la precipitación de asfaltenos en disoluciones de n-heptano y tolueno.

Estos resultados nos confirma la capacidad que tiene el compuesto orgánico sintetizado de actuar como dispersante de los asfaltenos y su mejor capacidad con respecto al NFE.

Las razones por las cuales se le puede atribuir mejor carácter dispersante al TODE que al NFE son: primero, que el carácter anfífilo del TODE resultó ser favorable bajo las condiciones de trabajo en el laboratorio y posiblemente se deba a la parte polar que tiene la presencia de dos grupo amino haciéndolo que interactuó mejor con el agregado; y segundo, el NFE empleado, tiene un promedio de diecinueve (19) grupos etoxilatos, lo cual puede disminuir su efecto dispersante, debido a que a medida que aumenta el número de grupos etoxilatos disminuye su actividad dispersante, hecho demostrado por González y Middea³⁵ en investigaciones anteriores.

Además de atribuirle mejor carácter dispersante al TODE que al NFE, también se le atribuye menor efecto contaminante, debido a que la estructura no posee anillo aromático y se hace más fácil su degradación por parte de las bacterias. Adicionalmente, productos a base de fenol y sus derivados actúan desnaturalizando las proteínas y alterando las membranas celulares, comportándose así como productos antibacterianos³⁶. Asimismo, el TODE posee una estructura lineal, también presenta dos átomos de nitrógeno orgánico, aportándoles a las bacterias tanto el carbono, hidrógeno como el nitrógeno necesario para su crecimiento y multiplicación, pues el carbono es necesario para sintetizar amino ácidos, purinas, pirimidinas y otras sustancias fundamentales para todas las células, ya que éstas moléculas se utilizan en la síntesis de diversos componentes celulares importantes.

Al comparar el efecto dispersante de las resinas naturales con el del compuesto sintetizado, sólo se pudo realizar a través del método de la gota extendida (método de Oliens), debido a que las resinas naturales absorben a longitudes de onda similares a la de los asfaltenos, por consiguiente la técnica de UV-visible no se pudo usar en este caso.

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis del N,N,N'-trimetil-N'-octadecil-1,2-diaminoetano (TODE), con buen rendimiento y presentando una relación m/z de 354. El TODE fue capaz de dispersar y estabilizar los asfaltenos Ayacucho en n-heptano y tuvo mejor dispersión de los asfaltenos que el NFE-19. Las resinas naturales de Ayacucho presentaron una mejor dispersión de los asfaltenos a concentración de 1% m/v.

AGRADECIMIENTOS

Al CDCH-UC, por su apoyo financiero, proyecto 0349-2005.

REFERENCIAS

- [1.] F. López-Linares, L. Carbognani, M. F. González, C. Sosa-Stull, M. Figuetas, P. Pereira-Almao. “Quinolin-65 and Violanthrone-79 as Model Molecule for the Kinetic of the C7 Athabasca Asphaltene on Macroporous Solid Surface”. **Energy & Fuels**, 20, 2748-2750 (2006).
- [2.] T. Pernyeszi, A. Patzko, O. Berkesi, I. Dekany. “Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks”. **Colloid. Surface. A.**, 137, 373-384 (1998).
- [3.] J. Yan, H. Plancher, N. Morrow. “Wetability changes induced adsorption of asphaltene”. **SPE Production & Facilities.**, 12, 259-266 (1997).
- [4.] A. Hirschberg, L. Dejong, B. Schipper, J. Meijer. “Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation”. **SPE Journal.**, 24, 283-293 (1984).
- [5.] H. Rassamdana, M. Farhani, B. Dabir, M. Mozaffarian, M. Sahimi. “Asphalt flocculation and deposition. V. Phase behavior in miscible and immiscible injections”. **Energy & Fuels.**, 13, 176-187 (1999).
- [6.] J. Pfeifer, R. Saal. “Asphaltic bitumen as colloid system”. **J. Phys. Chem.**, 44, 139-148 (1940).
- [7.] D. Storm, R. Barresi, E. Sheu. “Rheological study of Ratawi vacuum residue in the 298-673 K temperature range”. **Energy & Fuels.**, 9, 168-176 (1995).
- [8.] M. Galoppini, M. Tambini. “Asphaltene deposition monitoring and removal treatments: An experience in ultra deep wells” paper SPE 27622 presented at the 1994 Eur. Prod. Operations Conf., Aberdeen, Mar. 15-17.
- [9.] H. Laux, I. Rahimian, T. Butz. “Thermodynamics and mechanism of stabilization and precipitation of petroleum colloids”. **Fuel Process. Technol.**, 53, 69-79 (1997).
- [10.] J. Koots, J. Speight. “Relation of petroleum resins to asphaltene”. **Fuel.**, 54, 179 (1975).
- [11.] O. Leon, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, S. Acevedo, L. Carbognani, J. Espidel. “Adsorption of native resins on asphaltene particles: A correlation between adsorption and activity”. **Langmuir.**, 18, 5106-5112 (2002).

- [12.]Acevedo S. Contreras E. Dambakli G. Espidel J. León, O. Rogel, E. “The influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene”. *Energy & Fuels.*, 15,1028-1032 (2001).
- [13.]S. Acevedo, L. Gutierrez, G. Negrin, J. Pereira. “Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes: A Comparison Between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry”. *Energy & Fuels.*, 19, 1548-1560 (2005).
- [14.]V. León. “Nuevos enfoques sobre la visión molecular de un crudo pesado”. **Vis. Tecnol.**, 5, 131-137 (1998).
- [15.]T. Al-Sahhaf, M. Fahim, A. Elhilani. “Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, desasphalted oil and surfactants”. **Fluid Phase Equilib.**, 194-197, 1045-1057 (2002).
- [16.]D. Vasquez, G. Mansoori. “Identification and measurement of petroleum precipitates”. **J. Pet. Sci. Eng:** 23, 133-143 (2002).
- [17.]J. Pacheco-Sanchez, G. Mansoori. “Prediction of the phase behavior of asphaltene micelle/aromatic hydrocarbons systems”. **Pet. Sci. Technol.**, 16, 377-394 (1998).
- [18.]A. Ramos, L. Haraguchi, F. Notrispe, W. Loh, R. Mohamed. “Interfacial and colloidal behavior of asphaltene obtained from Brazilian crude oils”. **Pet. Sci. Eng.**, 32, 201-216 (2001).
- [19.]L. Carbognani. “Dissolution of solid deposits and asphaltene isolated from crude oil production facilities”. **Energy & Fuels.**, 15, 1013-1020 (2001).
- [20.]E. Rogel, O. León. “Study of adsorption of alkyl-benzene derived amphiphiles on an asphaltene surface using molecular dynamics simulations”. **Energy & Fuels.**, 15, 1077-1086 (2001)
- [21.]L. Rocha, M. Silva, A. da Silva. “Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles”. **Journal Petroleum Science and Engineering.**, 51, 26-31 (2006).
- [22.]W. Stephenson. “Producing asphaltenic crude oils: problems and solutions”. **Pet. Eng. Int.**, 24-31 (1990).
- [23.]O. León, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, J. Espidel, S. Acevedo. 2001, “The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation”. **Energy & Fuels.**, 15, 1028-1032 (2001).

- [24.]R. Boer, K. Leelooyer, M. Eigner, A. van Bergen. "Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors". **Soc. Pet. Eng.**, 10, 55-61 (1995).
- [25.]A. González, A. Middea. "Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles". **Colloids Surf.**, 52, 207-217 (1991).
- [26.]W. Loh, R. Mohamed, A. Ramos. "Aggregation of asphaltene obtained from a Brazilian crude oils in aromatic solvents". **Pet. Sci. Techol.**, 17, 147-163 (1999).
- [27.]R. Mohamed, W. Loh, A. Ramos, C. Delgado. V. Almedia. "Reversibility and inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils". **Pet. Sci. Techol.** 17, 877-896 (1999).
- [28.]H. Ibrahim, R. Idem. "Interrelations between asphaltene precipitation inhibitor effectiveness, asphaltenes characteristics, and precipitation behavior during n-heptane (Light Parafin Hydrocarbon)-induced asphaltene precipitation". **Energy & Fuels.**, 18, 1048-1083 (2004).
- [29.]C. Chang, H. Fogler. "Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles". **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry.**, 25185, 339-349 (1993).
- [30.]C. Chang, H. Fogler. "Stabilization of asphaltene in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. I: Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltenes stabilization". **Langmuir.**, 10, 1749-1757 (1994).
- [31.]S. Acevedo, B. Méndez, AB.; Rojas, I. Layrisse, H. Rivas. "Asphaltenes and resins from the Orinoco Basin". **Fuel.**, 64, 1741-1747 (1985).
- [32.]H. Labrador, L. López, F. Galárraga. "Estudio Geoquímico de Crudos de Campo Guafita, Estado Apure. Venezuela". **Interciencia.**, 20, 30-36 (1994).
- [33.]G. Oliensis. 1933. "A Qualitative Test for Determining the Degree of Heterogeneity of Asphalts," ASTM, Proc. of the 36th Ann. Meeting, Chicago, 26-20 Jun. Vol. 33, Part II, 715-728.
- [34.]J. Hiethaus. "Measurement and significance of asphaltene peptization". **J. Inst. Petrol.**, 48, 45-53 (1962).
- [35.]G. González. A. Middea. "Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles". **Colloids and Surfaces.**, 52, 207-217 (1991).

- [36.]P. Luden. “Energetics of sources of energy for biological nitrogen fixation”.
Current Topics in Bioenergetics., 16, 369 –390 (1991).