

# Distribución del tamaño de agregados de asfaltenos mediante análisis de imágenes y su influencia en la eficiencia de productos dispersantes

Tomás, Marín-Velásquez<sup>1\*</sup>; Dany, Arriojas-Tocuyo<sup>2</sup>

## Resumen

La precipitación de asfaltenos en el petróleo es un fenómeno bastante estudiado, sin embargo, se sabe poco del efecto que causa el tamaño de estos agregados sobre la eficiencia de los productos dispersantes. La investigación se basó en determinar la distribución de tamaño de los agregados de asfaltenos mediante el análisis de imágenes y la influencia del diámetro promedio en la eficiencia de productos dispersantes. Se utilizaron 10 crudos del norte de Monagas, Venezuela. La formación de agregados en cada muestra se determinó aplicando n-heptano, microscopía óptica y el punto de dispersión con tres productos dispersantes, para luego calcular el índice de inestabilidad. Se tomaron microfotografías de los agregados y el diámetro promedio fue calculado por el método del círculo equivalente. La distribución granulométrica y la correlación entre el diámetro promedio y la eficiencia de los productos dispersantes se obtuvo con el paquete estadístico Statgraphics Centurion XVI. El tamaño de agregados no se distribuye de forma normal y la relación entre el índice de inestabilidad y el diámetro promedio fue muy fuerte, inversa y significativa para cada uno de los productos, con un nivel de confianza del 95%.

**Palabras clave:** Precipitación, dispersante de asfaltenos, agregados.

## Size distribution of asphaltene aggregates by image analysis and its influence on the efficiency of dispersant products

## Abstract

The precipitation of asphaltenes in oil is a well studied phenomenon, however, little is known about the effect of the size of these aggregates on the efficiency of dispersant products. The research was based on determining the size distribution of asphaltene aggregates by image analysis and the influence of the average diameter on the efficiency of dispersant products. The formation of aggregates in each sample was determined by applying n-heptane and optical microscopy, as well as the point of dispersion with three dispersant products, and then calculating the index of instability. Microphotographs were taken of the aggregates and the average diameter was calculated by the equivalent circle method. The particle size distribution and the correlation between the average diameter and the efficiency of the dispersant products were obtained with the statistical package Statgraphics Centurion XVI. Aggregate size is not distributed normally and the relationship between the instability index and average diameter was very strong, inverse, and significant for each of the products, with a 95% confidence level.

**Keywords:** Precipitation, asphaltene dispersant, aggregates.

**Recibido:** 31 de julio de 2019  
**Aceptado:** 29 de octubre de 2019

<sup>1</sup> I Magíster en Gestión y Auditorías Ambientales. Departamento de Ingeniería de Petróleo. Universidad de Oriente, Maturín, Venezuela. tmarin@protonmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3334-5895>

<sup>2</sup> MBA en Gerencia de la Industria de los Hidrocarburos. Área de Investigación, Innova Scientific SAC, Lima, Perú. arriojasd@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8192-9641>

\* Autor de correspondencia: tmarin@protonmail.com

## I. INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla altamente compleja de componentes orgánicos, que van desde pequeñas moléculas en estado gaseoso hasta moléculas líquidas más grandes (Honse et al. 2012). Dentro de la composición del petróleo se encuentran los asfaltenos, los cuales son sólidos friables de color marrón oscuro a negro que no tienen un punto de fusión definido y que al calentarse generan un residuo carbonoso durante las operaciones de refinación (Speight, 2004; Akbarzadeh et al., 2007).

La teoría más aceptada del estado de los asfaltenos en el petróleo crudo, es que éstos se encuentran en suspensión coloidal, dispersos en la fase continua de petróleo, y están rodeados por resinas en forma micelar (Delgado, 2006). La adición de solventes ionizantes en este sistema coloidal inestable (como n-pentano, n-heptano, etc.) o alguna alteración físico-química en el crudo en campo (como las que se ocurren durante la producción), provoca cambios en la concentración de las moléculas de la resina, ya que algunas resinas salen de la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el crudo y provocando el debilitamiento de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción recíproca entre los asfaltenos y sus agregados (Navarro et al., 2004; Ariza et al., 2012).

La formación de agregados de asfaltenos y su posterior deposición, es un problema consecuente en la industria petrolera mundial, ya que produce taponamiento de oleoductos. Según Panuganti (2013), con el asfalteno depositado en los oleoductos, el área efectiva de la sección transversal se reduce, lo que influye en las características de flujo del petróleo crudo y amenaza su transporte seguro. Por lo tanto, la tasa de deposición de asfaltenos debe ser adecuadamente conocida para diseñar y operar con seguridad las tuberías como lo menciona Mullins (2011), “es esencial comprender los asfaltenos porque tienen un impacto significativo en muchas propiedades físicas y químicas de los petróleos crudos, y sistemas relacionados” (p. 394).

Por su complejidad, los agregados de asfaltenos no tienen una forma definida ni un tamaño estándar, por lo que se puede deducir que la

distribución de sus tamaños en un determinado crudo puede tener alguna influencia no sólo en la precipitación, sino también en la eficiencia de los productos químicos que se utilizan para la prevención o minimización del proceso de floculación, agregación y precipitación. Svalova, Parker, Povey y Abbott (2017) concluyeron que la heterogeneidad de los agregados de asfaltenos se debe a la variación en el tamaño molecular, lo que genera diferentes acoplamientos entre las estructuras de los asfaltenos, obteniéndose agregados de diferentes tamaños y formas. El estudio microfotográfico del comportamiento de los agregados de asfaltenos ante la aplicación de n-heptano, fue estudiada por Durán et al. (2018) donde concluyeron que cerca del umbral de precipitación, las estructuras predominantes son agregados lineales y planos. Sin embargo a mayores porcentajes de h-heptano (75% en peso), los agregados se volvieron más tridimensionales.

La distribución de tamaño de partículas de agregados de asfaltenos ha sido poco estudiada, pero se han desarrollado algunas investigaciones, como la de Segovia (2009) en la que buscó la obtención de las distribuciones granulométricas en el umbral de precipitación de asfaltenos de un crudo y la influencia del uso de aditivos dispersantes. En la citada investigación, el tamaño de las partículas no se correlacionó con la eficiencia de los aditivos, pero se propuso una metodología para estudiar el efecto de los diferentes aditivos sobre la estabilidad de los asfaltenos, determinando la concentración crítica para cada uno de ellos, siempre que el crudo no presente altas heterogeneidades. Mansur, Melo y Lucas (2012) evaluaron la variación en el tamaño de agregados de asfaltenos en función de la concentración de asfaltenos, la calidad termodinámica del medio disolvente, la adición de dispersantes de asfaltenos, temperatura de la dispersión y tiempo de exposición de los asfaltenos al tolueno. También Kraiwattanawong et al. (2009) estudiaron el efecto de los dispersantes de asfaltenos en la distribución y el crecimiento del tamaño de los agregados, observando que las partículas grandes de asfaltenos son agregados que consisten en partículas de asfaltenos de tamaño muy pequeño (submicrométrico). Otros investigadores que trabajaron en la determinación

de tamaño de agregados de asfaltenos, fueron Rajagopal y Silva (2004), quienes midieron el tamaño de agregados de asfaltenos en mezclas de tolueno y tolueno – n-heptano, utilizando dispersión de luz, para un petróleo brasileño. En la investigación los autores concluyen que el tamaño promedio de las partículas se mantuvo constante con el tiempo y aumenta con el aumento de la cantidad de n-heptano.

El análisis de imagen, para la estimación de tamaño de partículas irregulares, ha sido utilizada en investigaciones como la de Schroeder et al. (2019) quienes estudiaron los factores mediante análisis de forma, según la American Society for Testing and Materials (ASTM) en partículas de polietileno; Agimelen et al. (2015), estudiaron la distribución granulométrica y la relación de aspecto de partículas no esféricas mediante análisis de imagen, utilizando partículas de forma alargada. Igualmente, Bagheri, Bonadonna, Manzella y Vonlanthen (2015) realizaron un estudio sobre la caracterización del tamaño y la forma de las partículas irregulares en el que dentro de las técnicas aplicadas estuvo el análisis de imagen, usando muestras de partículas de clastos volcánicos. Así mismo, Khanam, Syuhada y Rashedi (2016) también utilizaron análisis de imagen para medir el tamaño de partículas en aguas residuales, aplicando microscopía y cálculo de tamaño de sólidos irregulares. También Kumara, Hayano y Ogiwara (2012) utilizaron la técnica de análisis de imagen para la evaluación de la distribución del tamaño de partícula de la grava.

Los objetivos de la investigación fueron, determinar los modelos de distribución de tamaño de agregados de asfaltenos obtenidos en el umbral de floculación aplicando n-heptano, y la relación entre el diámetro promedio de los mismos y la eficiencia de productos dispersantes comerciales, utilizando análisis de imagen, con la finalidad de contribuir a un mejor entendimiento de los parámetros que influyen en un fenómeno complejo, como la precipitación de asfaltenos y de esa manera mejorar la forma de mitigar los problemas ocasionados por éste, entre los que se puede mencionar, taponamiento de tuberías de producción y equipos de procesamiento.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron 10 muestras de petróleo crudo provenientes de diferentes campos productores del Estado Monagas, Venezuela, las cuales fueron proporcionadas por personal técnico de la gerencia de producción de la empresa petróleos de Venezuela (Pdvsa) Las muestras se obtuvieron de estaciones de flujo, luego de la separación de gas y la deshidratación, por lo que se clasifican como petróleo muerto y deshidratado. **Caracterización de las muestras de petróleo crudo.**

A cada muestra de petróleo se le determinó la densidad (API), la viscosidad y el umbral de floculación. Para la obtención de la densidad API, se utilizó el método del hidrómetro, según lo establecido en la norma ASTM D 287 (2012) y se emplearon hidrómetros API según especificaciones de la norma ASTM E100 (2005). La viscosidad se obtuvo a través del procedimiento de la norma ASTM D2196 (2015), donde la viscosidad de las muestras estudiadas se determina, mediante el instrumento Brookfield, en el que se lee el valor de la viscosidad directamente. Se utilizó un viscosímetro Brookfield: modelo LVDVE, serie 8506002, 115V, frecuencia 50/60 Hz, potencia 20W. El umbral de floculación (UF) se determinó aplicando volúmenes sucesivos de n-heptano, mediante una bureta graduada de 25 ml marca Kimax con apreciación de 0.1 ml y un microscopio óptico marca Optima, modelo XSZ-207, con objetivo 10X y ocular 10X, siguiendo el procedimiento descrito por Marín, Marcano y Febres (2016).

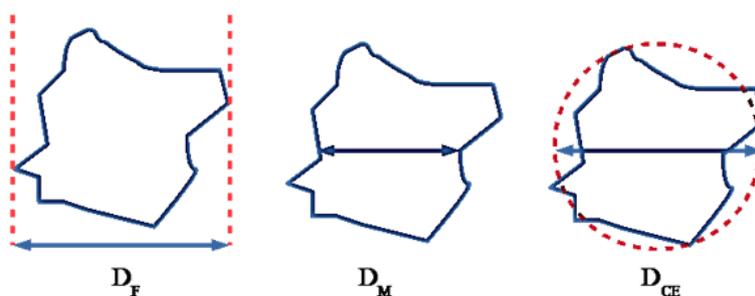
### **Determinación de la distribución de tamaño de agregados de asfaltenos**

Al alcanzar el umbral de floculación de los asfaltenos, se tomaron microfotografías digitales de los agregados de asfaltenos para cada muestra de petróleo crudo (tres por cada muestra), con una cámara digital marca Nikon modelo Coolpix S9100 de 18 mega píxeles de resolución. Se procesaron las imágenes obtenidas mediante el programa Microsoft Power Poin 2013, con el que se estimó el diámetro de cada una de las partículas. Inicialmente, se llevó a cabo una revisión de literatura, sobre las metodologías aplicables para estimar el diámetro de las partículas irregulares mediante imágenes, para elegir la que mejor se

adaptó a la forma de los agregados de asfaltenos (Perry & Green, 1999).

Los diámetros de los sólidos irregulares procesados a través de imágenes pueden estimarse mediante dos métodos: el diámetro de Feret, que es la proyección perpendicular, en una dirección fija, de las tangentes a los extremos más distantes de la partícula (Shanthi, Porpatham & Pappa, 2014); el diámetro de Martin, que es una línea, paralela a una dirección fija, que divide el perfil de las partículas

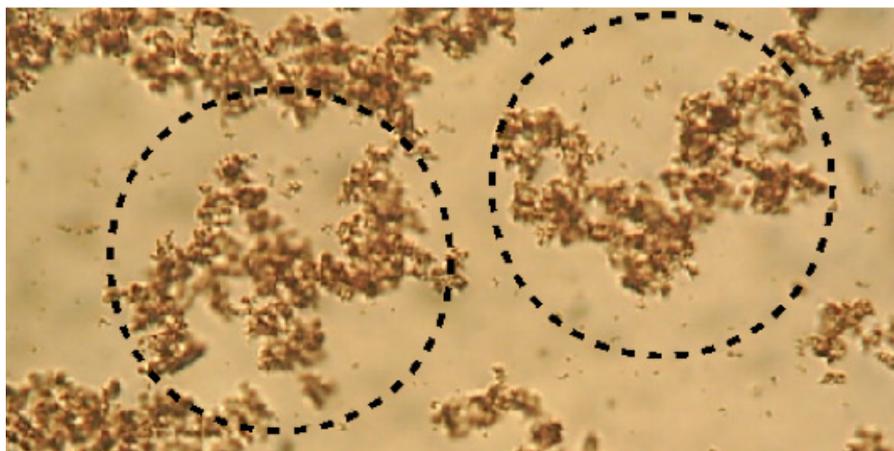
en dos áreas iguales. Dado que la magnitud de estos diámetros estadísticos varía con la orientación de las partículas, sólo tienen importancia cuando se realiza un número suficiente de mediciones (Perry & Green, 1999). Como alternativa a los métodos anteriores, las áreas proyectadas de las partículas pueden compararse con las áreas de los círculos (método del círculo equivalente). La figura 1 muestra una representación gráfica de cada uno de los métodos usados para aproximar el diámetro de sólidos irregulares.



**Figura 1.** Representación de las medidas de diámetro equivalente de partículas irregulares.  $D_F$  representa el diámetro de Feret,  $D_M$  es el diámetro de Martin y  $D_{CE}$  representa el diámetro del círculo equivalente. Fuente: elaboración propia tomando como referencia a Perry y Green (1999)

En el caso particular de los agregados de asfaltenos, se aplicó la metodología del círculo equivalente, debido a que la mayoría de los agregados podían ser aproximados por este

método, como se muestra en la figura 2, donde se muestra una imagen de agregados de asfaltenos con un aumento de 1000X y en ella se puede observar su aproximación a una proyección circular.



**Figura 2.** Aproximación del tamaño de los agregados de asfaltenos al diámetro del círculo equivalente. Fuente: elaboración propia.

El propósito del análisis es asignar un tamaño a cada partícula, que en general es un diámetro equivalente. Luego el valor de cada partícula fue almacenado en una hoja de cálculo de Microsoft Excel 2013 y como las mediciones se hicieron en centímetros, la unidad fue transformada a micrómetros o micrones, usando la ecuación 1:

$$D(\mu m) = \frac{D(cm)}{118} \times 1000 \quad (1)$$

Donde,  $D(\mu m)$  es el diámetro equivalente en micrómetros y  $D(cm)$  es el diámetro equivalente en centímetros.

Se tuvo en cuenta el aumento del microscopio que era de 100X y de la cámara de 18X, ya que la imagen fue procesada en su tamaño original, a partir de la suma de los dos, se obtiene el término que divide en la ecuación de 118X. Puesto que un cm equivale a 10000  $\mu m$ , éste representa el término que se multiplica en la ecuación.

El análisis de imágenes para determinar el diámetro de las partículas también fue utilizado por Shanthi et al. (2014), quienes consideraron una combinación de círculo equivalente y diámetro de Feret para reducir el error de estimación. Kumara et al. (2012) también concluyeron que la técnica de análisis de imágenes puede utilizarse para obtener una estimación del tamaño de las partículas con sólo utilizar una cámara y un ordenador, lo que demuestra el uso de esta técnica.

Una vez obtenidos los diámetros equivalentes de cada agregado para cada una de las muestras de petróleo crudo, se utilizó el *software* estadístico Statgraphics Centurion XVI en su modo de análisis de distribución, con lo que se estableció el tipo de distribución estadística ajustada a las características de distribución de frecuencia de los agregados, así como el valor del diámetro promedio para cada muestra.

#### **Determinación del punto de dispersión (PD) aplicando productos dispersantes**

Se utilizaron tres muestras de productos dispersantes comerciales de asfaltenos, que se identificaron como A, B y C. Para determinar PD de cada producto, se utilizó el procedimiento descrito por López y Vásquez (2012). Se procedió a obtener

el Umbral de Floculación de asfaltenos (UF) de cada muestra de Petróleo Crudo en mL de n-heptano, y luego se aplicaron cantidades sucesivas de 5 microlitros ( $\mu l$ ) del producto dispersante a las muestras con asfaltenos agregados, medidas con una microjeringa marca SGE de capacidad 10  $\mu l$  y 0.2  $\mu l$  de apreciación, observando en el microscopio para cada aplicación hasta obtener la dispersión de los agregados. Cada PD de las muestras de producto dispersante se determinó por triplicado. Luego se calculó el índice de inestabilidad del asfaltenos (INE) aplicando cada dispersante, como la relación entre la DP y el UF de acuerdo con la ecuación 2.

$$INE = \frac{PD(\mu l)}{UF(ml \ C7)} \quad (2)$$

El índice de inestabilidad indica la cantidad de producto necesario en  $\mu L$  para dispersar los agregados de asfaltenos por cada ml de n-heptano utilizado para obtener agregación de las partículas. Los valores de INE más bajos representan una mayor estabilización de los asfaltenos.

Se procedió a determinar la correlación entre los valores de INE para cada muestra, con el diámetro promedio de los agregados, con la finalidad de estudiar si las dos variables tienen relación estadística significativa, tomando como referencia un valor de significancia de 0.05. Se utilizó el *software* estadístico Statgraphics Centurion XVI.I. Así mismo, se estableció el modelo de regresión ajustado a cada muestra de producto dispersante.

### **III. RESULTADOS**

#### **Caracterización de las muestras de petróleo crudo**

La Tabla 1 muestra las características obtenidas para las 10 muestras de petróleo crudo utilizadas en la investigación, seis de ellas clasificadas como medianas y cuatro como pesadas según lo establecido en la tabla de clasificación API (León, 2013).

**Tabla 1.** Características de las muestras de petróleo crudo.

Muestra	API	$\mu$ (cP)	UF (mL de n-heptano)	Clasificación
1	24.7	51.9	7.0	Mediano
2	28.3	22.2	6.5	Mediano
3	25.3	32.2	5.5	Mediano
4	23.3	55.0	5.5	Mediano
5	25.0	47.6	5.5	Mediano
6	13.4	12729.0	15.0	Pesado
7	16.2	2247.0	13.0	Pesado
8	11.9	76851.0	15.0	Pesado
9	10.9	83847.0	16.0	Pesado
10	25.9	31.3	7.0	Mediano

**Fuente.** Elaboración propia a partir de datos de ensayos de laboratorio.

La viscosidad es una propiedad que según los resultados obtenidos mantiene una aparente relación de proporcionalidad inversa con el API. La relación entre la viscosidad y el tipo de crudo también evidencia una aparente relación, siendo las muestras medianas las de menor viscosidad en comparación con las pesadas, aunque se tiene crudos con grados API de entre 23 - 25 con mayores viscosidades, ya que depende de la composición de los diferentes compuestos de hidrocarburos, es decir de sus pesos moleculares - fracciones más pesadas. En cuanto al UF, se observa que no existe una tendencia definida entre esta característica y la API y viscosidad. Se observa el mismo UF para

las muestras 3, 4 y 5 a pesar de sus diferencias en API y viscosidad; asimismo, las muestras 1 y 10 presentaron el mismo UF. Esto se debe a que el umbral de floculación y, por tanto, la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo, es un parámetro que no depende de propiedades como las estudiadas, sino de la interacción entre los asfaltenos y los demás componentes del petróleo (Delgado, 2006).

#### **Análisis de las imágenes obtenidas de los agregados de asfaltenos**

La Tabla 2 muestra los valores obtenidos de los diámetros promedios de los agregados de asfaltenos para cada muestra de petróleo crudo, a partir de la técnica del círculo equivalente.

**Tabla 2.** Datos obtenidos del procesamiento de imágenes de los agregados de asfaltenos.

Muestra	Nº de partículas	Dprom ( $\mu$ m)	Distribución
1	24.7	51.9	7.0
2	28.3	22.2	6.5
3	25.3	32.2	5.5
4	23.3	55.0	5.5
5	25.0	47.6	5.5
6	13.4	12729.0	15.0
7	16.2	2247.0	13.0
8	11.9	76851.0	15.0
9	10.9	83847.0	16.0
10	25.9	31.3	7.0

**Fuente.** Elaboración propia.

Se observa que para cada muestra se obtuvieron diferentes cantidades de partículas de agregados, lo que indica que cada petróleo crudo, al llegar al umbral de floculación de asfaltenos, presenta cantidades de partículas agregadas que dependen de su propia naturaleza, por ejemplo la muestra 10 mostró la mayor cantidad de partículas (172) mientras que la muestra cinco, la menor cantidad (32), aun cuando pertenezcan a la misma clasificación de aceite y sus APIs sólo difieren en 0.9 grados. El diámetro promedio de las partículas también varió sin una tendencia definida con respecto a las propiedades obtenidas para las muestras, por lo que se observa que las muestras pesadas (6, 7, 8 y 9) tienen los diámetros

más grandes, con un rango entre 75.7 y 106.7; esto sugiere que para los petróleos crudos estudiados, las muestras pesadas, forman agregados de asfaltenos con tamaños de partículas más grandes en comparación con los crudos medios.

### Distribución del tamaño de agregados

Se observa en la figura 3, que los diámetros equivalentes de la muestra 1, se concentran en un rango entre 9.5 y 22.1  $\mu\text{m}$  con un 77.2% de las partículas distribuidas en un rango máximo de 9.5 a 11.1  $\mu\text{m}$  y de 12.6 a 17.4  $\mu\text{m}$ . La frecuencia más alta corresponde al rango de diámetros entre 15.8 y 17.4  $\mu\text{m}$  con un 21.1% y un punto medio de 16.6  $\mu\text{m}$ , el cual es superior a la media de la distribución, que fue de 14.9  $\mu\text{m}$ .

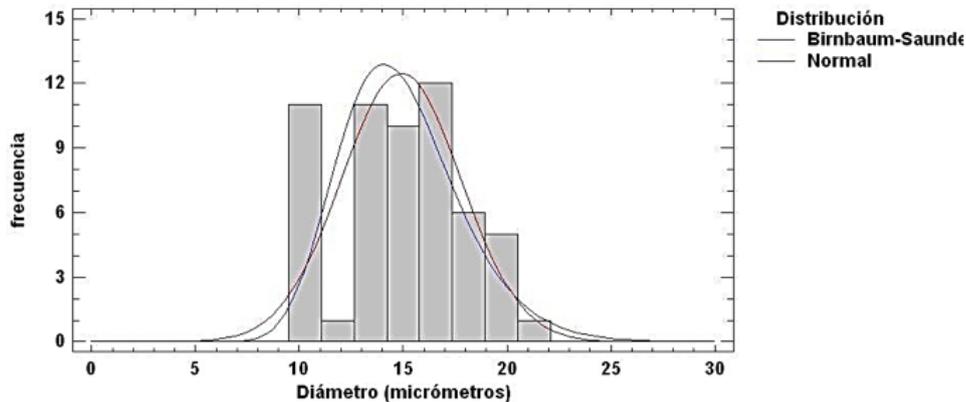


Figura 3. Distribución de tamaño de agregados para la muestra 1. Fuente: software Statgraphics Centurion XVI.I.

En la figura 3, se muestra la comparación entre una distribución de Birnbaum-Saunders y la Normal, los valores P de la tabla ANOVA correspondiente (0.21 para Birnbaum-Saunders y 0.35 para Normal) por la prueba de Kolmogorov-Smirnov indican que las partículas se ajustan a ambas distribuciones y que se representa un mejor comportamiento de los datos al modelarlos con una distribución Normal, porque se ajusta en un 34.8%, valor mayor en comparación con la distribución Birnbaum-Saunders que se ajusta en un 21.4%. A pesar de lo anterior, al considerar que el resto de las muestras no se ajustaron mejor a la Normal, se decidió tomar la distribución Birnbaum-Saunders para esta muestra (tabla 2).

El resto de las muestras se sometieron al mismo análisis y los resultados se muestran en la tabla 2. De forma general, se obtuvo que el comportamiento de los tamaños de partícula promedio de agregados, no se ajusta a la distribución Normal. La distribución Gaussiana Inversa fue la que se ajustó al mayor número de muestras (4 en total), seguida por la distribución Birnbaum-Saunders con 3 ajustes, continuando con la distribución Valor Extremo Mayor con 2 ajustes y la distribución Gamma con un ajuste. Hay que tener en cuenta que estas distribuciones fueron las que mejor se ajustaron según parámetros de comparación la Verosimilitud Log y un Valor-P superior a 0.05, es decir, con un nivel de confianza del 95%.

**Análisis correlación entre el Dprom y el INE**

En la Tabla 3 se muestra el INE calculado para cada producto aplicado a cada una de las muestras de petróleo crudo, destacando el producto C, que tiene el menor INE y por tanto las mayores

eficiencias, teniendo en cuenta que se necesitaba cantidad de producto en  $\mu\text{l}$  para dispersar los agregados formados por cada ml de heptano aplicado, destacando el valor obtenido para la muestra 8 que fue de  $2.7 \mu\text{l} / \text{ml}$ , que fue el valor más bajo de todos.

**Tabla 3.** Índices de Inestabilidad de asfaltenos obtenidos para cada producto dispersante.

Muestra	Dprom ( $\mu\text{m}$ )	A	B	C
1	14.9	14.3	32.9	9.3
2	26.0	38.5	23.8	12.3
3	24.9	25.5	36.4	4.5
4	14.6	50.9	16.4	6.4
5	13.8	17.3	40.0	16.4
6	83.4	6.7	4.3	4.3
7	106.7	11.9	11.5	4.2
8	94.0	7.7	15.7	2.7
9	75.7	15.3	6.6	6.3
10	69.6	19.3	15.0	2.9

Fuente. Elaboración propia.

Tomando en cuenta que los datos obtenidos no se ajustan a una distribución normal, se procedió

a realizar un análisis de correlación no lineal, mostrándose los resultados en la tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados del análisis de correlación entre el Dprom y el INE

Dispersante	Modelo matemático	R	Correlación	Valor-P	Significancia
A	Logaritmo-Y cuadrado-X	-0.7040	Muy fuerte	0.0231	Significante
B	Logaritmo X	-0.7826	Muy fuerte	0.0074	Significante
C	Multiplicativo	-0.7447	Muy fuerte	0.0135	Significante

Fuente. Elaboración propia.

Se observa en la tabla 4 que no hubo ajuste de los datos a un único modelo matemático, destacando que para cada dispersante se estableció un modelo diferente. Los INE de los tres dispersantes mostraron correlaciones negativas, siendo entonces la relación entre las variables de tipo inverso. Según Hopkins (2014), la correlación en todos los casos fue muy fuerte, por lo que se puede decir que si existe una asociación entre el tamaño promedio de los agregados de asfaltenos y las eficiencias de los productos utilizados basadas en el factor INE. Esto se complementa con el Valor-P de la tabla ANOVA, que en todos los casos

fue inferior a 0.05, lo que indica que existe una relación estadísticamente significativa entre las dos variables correlacionadas.

**IV. DISCUSIÓN**

Las viscosidades se muestran acordes con el tipo de crudo, observándose mayores valores de esta propiedad para los petróleos pesados, los cuales al presentar componentes hidrocarburos de mayor complejidad molecular (Alomair, Jumaa, Alkorieim & Hamed, 2016). Ilyin et al. (2016), mencionan que se ha demostrado que existe una correlación entre la viscosidad del petróleo crudo

y los niveles relativos de los grupos químicos más complejos. La viscosidad del petróleo aumenta junto con la porción de la resina de mayor peso molecular y los asfaltenos. La relación entre la estabilidad de los asfaltenos en relación al umbral de floculación y la composición del petróleo crudo ha sido motivo de varios estudios, en los que se ha concluido que por su complejidad, no es conveniente generalizar respecto a esta relación. Estudios como el de Prakoso et al. (2018) sugieren que el comportamiento de la fase de asfaltenos, es indicativo de su estabilidad dentro del petróleo y que esta va a depender de la composición, observando que el contenido organometálico del petróleo crudo desestabiliza los asfaltenos, mientras que un alto contenido fino aumenta la estabilidad de los mismos.

Según Mansur et al. (2012), el tamaño de partícula de los agregados de asfaltenos en tolueno a bajas concentraciones oscila entre 12 y 22 nm al medirse con un equipo detección láser. La adición de n-heptano induce el crecimiento de las partículas hasta su eventual precipitación a un tamaño > 1000 nm (1  $\mu\text{m}$ ), además, la presencia de aditivos dispersantes reduce el tamaño de los agregados asfálticos, inhibiendo la formación de partículas mayores de 1000 nm. La investigación citada muestra, entonces, resultados menores a los obtenidos en la presente investigación, sin embargo se debe tomar en cuenta que se utilizaron metodologías de medición diferentes y en el caso citado el petróleo crudo fue diluido en tolueno y no usado en forma pura, como en la presente investigación.

Por otro lado, Kraiwattanawong et al. (2009), midieron tamaños de agregados de asfaltenos para tres muestras de petróleo crudo de Alaska, con densidades entre 27 y 30 API, con valores comprendidos entre 1 y 30  $\mu\text{m}$  en una solución diluida, así mismo concluyeron que los agregados no se distribuyen de forma normal. En la presente investigación los tamaños promedio de agregados de asfaltenos se midieron entre 13.8 y 106.7  $\mu\text{m}$ , siendo los menores tamaños los de las muestras de menor densidad, lo que es coincidente con la investigación citada. Igualmente, se observa coincidencia en la forma en que se distribuyen las partículas, ya que en ambas investigaciones se

obtuvo que la distribución no sigue una tendencia hacia la normalidad.

Segovia (2009), también reportó valores de tamaño de agregados de asfaltenos en el umbral de floculación, para dos petróleos crudos de 20.8 y 38.6 API entre 2.2 y 5.5  $\mu\text{m}$ , valores menores a los obtenidos en la presente investigación para las muestras similares. Lo anterior indica que los agregados de asfaltenos presentan variedad de tamaños de partículas, debido a la complejidad de su estructura, la cual varía de un petróleo a otro, como lo expresa Akbarzadeh et al. (2007), los asfaltenos exhiben un amplio rango de pesos moleculares, lo que ha generado un debate entre los investigadores, sobre la estructura y el tamaño de los mismos. Ferworn, Svrcek y Mehrotra (1993), encontraron que para su muestra de seis petróleos crudos medianos y pesados del Alberta en Canadá, una gran mayoría de las partículas estaban lejos de tener forma redonda, con un tamaño medio de partícula que iba de 4.5 a 291  $\mu\text{m}$ , por lo que se observa que los valores obtenidos en esta investigación están dentro de ese rango. Estudios como el de Hasanvand, Behbahani, Feyzi y Mousavi (2017), también demostraron que el tamaño y la distribución de las partículas de asfaltenos en un crudo pesado de Teherán, dependen de la temperatura y la presión, por lo que puede haber variaciones importantes, así mismo, el tamaño y la distribución granulométrica de los asfaltenos influyen en el lugar donde se generan los depósitos en los pozos.

De lo anterior se puede concluir que los productos dispersantes de asfaltenos en esta investigación se aplicaron a sistemas con partículas relativamente grandes, con gran variación en cantidad y tamaño, tal como se obtuvo en el análisis de distribución, lo que podría tener una influencia significativa en la forma en que actuaron como dispersantes, influyendo igualmente en los coeficientes de correlación obtenidos. Autores como Hasanvand, Feyzi, Behbahani y Mousavi (2016) concluyeron que la distribución de tamaño de agregados de asfaltenos para un petróleo crudo de Irán, mostraba un ajuste a un modelo binormal, lo que contrasta con lo obtenido en la presente investigación. Otro factor que puede influir sobre el tamaño y la distribución de los agregados de

asfaltenos, es la temperatura a la cual se realicen los ensayos, lo que fue estudiado por Kananpanah, Bayat y Mousavian (2017), quienes concluyeron que el aumento de la temperatura por encima de una temperatura óptima causa la reducción del tamaño de los agregados de asfaltenos, lo que indica que el mecanismo de los agregados de asfaltenos es parcialmente reversible.

La distribución de los agregados de asfaltenos, medidos en el umbral de floculación, no siempre es constante, ya que depende de las características del petróleo, de los asfaltenos y de cómo estos reaccionen con el agente floculante, en este caso el n-heptano; asimismo, hay que tener en cuenta que no existe, al menos para las muestras estudiadas y en las condiciones de la investigación, un comportamiento normal en la distribución de los tamaños de agregados de asfaltenos. García-Jacomino et al. (2015) mostraron una distribución granulométrica del compuesto químico pirlusita medida por la metodología del círculo equivalente ajustado al Valor Extremo Mayor, similar a la obtenida en esta investigación.

La relación aparente, entre el diámetro medio de los agregados de asfaltenos y la eficiencia de los productos dispersantes, con respecto al parámetro del Índice de Inestabilidad, está fuertemente influenciada por los tamaños de las partículas de los agregados, pero esta relación no es lineal, sino que se ajusta a modelos de regresión no lineal y con tendencia inversa, es decir, con relaciones inversamente proporcionales. La presencia de dispersantes de asfaltenos causa disminución en el tamaño de los agregados, como lo expresaron Mansur et al. (2012), por lo que mientras mayor sea el tamaño, mayor cantidad de agente dispersante es necesaria para lograr un tamaño acorde que genere la dispersión, que en el caso de la investigación citada se estimó en menos de 0.022  $\mu\text{m}$ . Igualmente, Kraiwattanawong et al. (2009) obtuvieron que a mayor tamaño de partículas, menor es la eficiencia de los agentes dispersantes, ya que obtuvieron que la dispersión, en su caso de estudio particular, se logra con tamaños de partículas entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ . El tamaño y número de partículas, también se relacionaron con la eficiencia de productos dispersantes de asfaltenos en la investigación de Segovia (2009), además

concluye que existe una concentración de aditivo donde empieza a actuar sobre la precipitación de asfaltenos obteniendo un número de partículas mayor pero de menor tamaño. Todos los resultados de las investigaciones citadas son consistentes con lo obtenido en la presente investigación, donde se demuestra que la eficiencia de los dispersantes de asfaltenos no depende solamente de su composición y la del petróleo (García & Moreno, 2005; López & Vásquez, 2012; Mendoza & Aguilarte, 2014), sino que también es función de la cantidad y tamaño de los agregados que se forman durante la floculación.

## V. CONCLUSIONES

Los diámetros promedio de los agregados de asfaltenos calculados para las muestras estudiadas, variaron entre 13.8 y 106.7  $\mu\text{m}$ , sin una tendencia definida con respecto a las propiedades densidad y viscosidad, observando que las muestras de petróleo pesado, cuando se mezclan con n-heptano, producen agregados de asfaltenos de mayor diámetro que los producidos en aceites medios.

Para todas las muestras de petróleo estudiadas, el comportamiento del tamaño de agregados no se ajustó a una distribución normal, siendo los modelos más comunes, las distribuciones Gaussiana Inversa y Birnbaum-Saunders.

Al correlacionar los diámetros promedios de los agregados de asfaltenos con la eficiencia de dispersión de los productos utilizados, se obtiene, en todos los casos, correlaciones negativas muy fuertes y significativas con un nivel de confianza de 95%.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se recomienda continuar investigando sobre la influencia de otros factores que pueden afectar el tamaño y la distribución del tamaño de los agregados, como la composición del petróleo, en función al análisis SARA y la temperatura, ya que estos también pueden influir en conjunto en la eficiencia de los productos dispersantes.

## VI. REFERENCIAS

Agimelen, O.S., Hamilton, P., Haley, I., Nordon, A., Vasile, M., Sefcik, J., & Mulholland, A.J. (2015). Estimation of particle size distribution and aspect ratio of non-spherical particles from chord length distribution. *Chemical Engineering Science*, 123,

- 629-640. doi: 10.1016/j.ces.2014.11.014.
- Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A. et al. (2007). *Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial*. USA: Oilfield Review.
- Alomair, O., Jumaa, M., Alkorie, A., & Hamed, M. (2016). Heavy oil viscosity and density prediction at normal and elevated temperatures. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 6, 253-263. doi: 10.1007/s13202-015-0184-8.
- Ariza, E., Gutiérrez, J.F., Bolaño, A.A., & Santafé, E.R. (2012). Análisis de la simulación de precipitación de asfaltenos en el crudo del campo colorado. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 10(1), 55-62.
- ASTM D287. (2012). *Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- ASTM D2196. (2015). *Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- ASTM E100. (2005). *Standard Specification for ASTM Hydrometers*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- Bagheri, G.H., Bonadonna, C., Manzella, I., & Vonlanthen, P. (2015). On the characterization of size and shape of irregular particles. *Powder Technology*, 270, 141-153. doi: 10.1016/j.powtec.2014.10.01.
- Barberii, E.E. (1998). *El pozo ilustrado*. Caracas: FONCIED.
- Delgado, J. (2006). *Asfaltenos, composición, agregación, precipitación*. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.
- Durán, J., Casas, Y., Xiang, L., Zhang, L., Zeng, H., & Yarranton, H.W. (2018). The Nature of Asphaltene Aggregates. *Energy & Fuels*, 33(5), 3694-3710. doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03057.
- Ferworn, K.A., Svrcek, W.Y., & Mehrotra, A.K. (1993). Measurement of Asphaltene Particle Size Distributions in Crude Oils Diluted with n-Heptane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 955-959.
- García, C., & Moreno, S. (2005). *Diseño de un equipo para la medición de la precipitación de asfaltenos y la evaluación de productos químicos inhibidores / dispersantes en condiciones de operación* (tesis de pregrado). Universidad de Oriente, Venezuela.
- García-Jacomino, J.L., Valdés-Arencia, R., Ruiz-Mena, L., Quintana-Puchol, R., Cruz-Crespo, A., & Alvarez-Luna, M. (2015). Uso del procesamiento de imágenes digitales para medir los parámetros morfométricos de partículas. *Boletín Científico Técnico INIMET*, 1, 14-27.
- Hasanvand, M.Z., Behbahani, R.M., Feyzi, F., & Mousavi, S.A. (2016). The effect of asphaltene particle size and distribution on the temporal advancement of the asphaltene deposition profile in the well column. *The European Physical Journal Plus*, 131(5), 1-12. doi: 10.1140/epjp/i2016-16150-3.
- Hasanvand, M.Z., Behbahani, R.M., Feyzi, F., & Mousavi, S.A. (2017). Asphaltene particles size and size distribution change at high pressure high temperature conditions: experimental study on a heavy oil sample. *High Temperatures-High Pressures*, 46, 85-99.
- Honse, S.O., Ferreira, S.R., Mansur, C.R.E., & Lucas, E.F. (2012). Separation and characterization of asphaltenic subfractions. *Química Nova*, 35(10), 1991-1994.
- Hopkins, W. (2014). *A New View of Statistics*. Recuperado de <https://complementarytraining.net/free-will-hopkins-a-new-view-of-statistics-pdf-printout/>
- Ilyin, S., Arinina, M., Polyakova, M., Bondarenko, G., Konstantinov, I., Kulichikhin, V., & Malkin, A. (2016). Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147,

- 211-217. doi: 10.1016/j.petrol.2016.06.020.
- Kananpanah, S., Bayat, M., & Mousavian, M.A. (2017). The evolution of heavy crude oil's asphaltene particle size distribution by elevating temperature. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 14(3), 232-246. doi: 10.1504/ijogct.2017.082046.
- Khanam, T., Syuhada Wan Ata, W.N., & Rashedi, A. (2016). Particle Size Measurement in Waste Water Influent and Effluent Using Particle Size Analyzer and Quantitative Image Analysis Technique. *Advanced Materials Research*, 1133, 571-575. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1133.571.
- Kraiwatanawong, K., Fogler, H.S., Gharfeh, S.G., Singh, P., Thomason, W.H., & Chavadej, S. (2009). Effect of Asphaltene Dispersants on Aggregate Size Distribution and Growth. *Energy & Fuels*, 23(3), 1575-1582. doi: 10.1021/ef800706c.
- Kumara, G., Hayano, K., & Ogiwara, K. (2012). Image Analysis Techniques on Evaluation of Particle Size Distribution of Gravel. *International Journal of GEOMATE*, 3(1), 290-297.
- León, J.A. (2013). *Guía práctica laboratorio de fluidos gravedad API*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander
- López, F., & Vásquez, C. (2012). *Evaluación de la eficacia de un aceite a base de cáscaras de cítricos (Genus citrus) como dispersante del asfaltenos* (tesis de pregrado). Universidad de Oriente, Venezuela.
- Mansur, C.R.E., De Melo, A.R., & Lucas, E.F. (2012). Determination of Asphaltene Particle Size: Influence of Flocculant, Additive, and Temperature. *Energy & Fuels*, 26(8), 4988-4994. doi: 10.1021/ef300365x.
- Marín, T., Marcano, S., & Febres, M. (2016). Evaluación del aceite de *Jatropha curcas* como aditivo dispersante de asfaltenos en un crudo del campo el Furrial, Venezuela. *Ingeniería* 20(2), 99-107.
- Mendoza, I.I., & Aguilarte, M.F. (2014). *Comparación de la dispersión de asfaltenos aplicando productos químicos a base de resina de pino (Pinus caribaea) en diésel y productos comerciales Lipesa (460 Y 562)* (tesis de pregrado). Universidad de Oriente, Venezuela.
- Mullins, O.C. (2011). The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4, 393-418.
- Navarro, L., Álvarez, M., Grosso, J.L., & Navarro, U. (2004). Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2(5), 53-67.
- Panuganti, S.N. (2013). *Asphaltene Behavior in Crude Oil Systems* (Doctoral dissertation). Rice University, USA.
- Perry, R., & Green, D. (1999). *Chemical Engineers Handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Prakoso, A., Punase, A., Rogel, E., Ovalles, C., Hascakir, B. (2018). Effect of Asphaltene Characteristics on Its Solubility and Overall Stability. *Energy & Fuels*, 32, 6482-6487. doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00324.
- Rajagopal, K., & Silva, S.M.C. (2004). An experimental study of asphaltene particle sizes in n-heptane-toluene mixtures by light scattering. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21(4), 601-609.
- Schroeder, S., Braun, S., Mueller, U., Sonntag, R., Jaeger, S., & Kretzer, J.P. (2019). Particle analysis of shape factors according to American Society for Testing and Materials. *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 1-9. doi: 10.1002/jbm.b.34382.
- Segovia, M. (2009). *Obtención de las distribuciones de tamaño de partículas en el umbral de precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo. Influencia del uso de aditivos* (tesis de pregrado). Universidad Rey Juan Carlos, España.
- Shanthi, C., Porpatham, R.K., & Pappa, N. (2014). Image Analysis for Particle Size Distribution. *International Journal of Engineering and Technology (IJET)*, 6(3), 1340-1345.

Speight, J.G. (2004). Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 467-477.

Svalova, A., Parke, N., Povey, M.J.W., & Abbott, G.D. (2017). Determination of Asphaltene Critical Nanoaggregate Concentration Region Using Ultrasound Velocity Measurements. *Scientific Reports*, 7(1), 16125. doi: 10.1038/s41598-017-16294-5.