

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



Trabajo Especial de Grado

**EMPLEO DE LA TÉCNICA DE DISPERSIÓN DE LUZ PARA ESTUDIAR LAS
PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LOS AGREGADOS DE ASFALTENOS.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela por
la Br. Gabriela Desireé Tormet González para
optar por el título de Licenciada en Química.

Tutores: Dr. Héctor Gutiérrez.

Dra. María Ranaudo.

Caracas, Noviembre 2010

RESUMEN

Los asfaltenos son una parte del crudo que tiene especial importancia debido a los problemas que ocasionan en todos los procesos de extracción y refinación del petróleo. A partir de mediciones de la intensidad dispersada por agregados de asfaltenos de crudos Furrial y Carabobo se pueden obtener las propiedades estructurales que sirvan para caracterizar y por ende ayudar a predecir el mecanismo de precipitación de las partículas de asfaltenos durante todas las fases asociadas a la producción del petróleo. El presente trabajo está orientado al estudio de las propiedades estructurales de dichos crudos, en soluciones tolueno-n-heptano, a partir de medidas realizadas mediante la técnica de dispersión de luz. Las diferencias obtenidas con respecto a cada uno de los crudos sirven para comparar las características de crudos inestables, que tienden a precipitar, como Furrial, con crudos estables, como es el caso de Carabobo.

Se encontraron diferencias en las medidas de intensidad de luz realizadas para las distintas soluciones de cada asfalteno. En Carabobo se observa que la intensidad medida es independiente de la concentración de la solución. Caso contrario se observa en Furrial, donde al comparar las medidas de intensidad para varias soluciones de distinta concentración, se observan un decaimiento conforme disminuye la concentración. Para ambos tipos de asfaltenos se observa un decaimiento de la intensidad medida conforme aumenta el vector q , el cual está directamente relacionado con el ángulo de dispersión. La dimensión fractal fue estimada para ambos, dando para Carabobo $df > 2$ y para Furrial $df < 2$, lo que corresponde a mecanismos de agregación limitados por reacción RLCA y por difusión DLCA respectivamente. El mecanismo RLCA que rige la formación de los agregados de asfalteno Carabobo explica la estabilidad de éste crudo. Lo contrario aplica para asfaltenos Furrial, donde el mecanismo DLCA explica la inestabilidad de

éste crudo. Además de esto, la dimensión fractal en el caso de Carabobo sugiere una estructura densa y más ordenada que para los agregados de Furrial, cuya dimensión fractal indica agregados de superficie y menos compactos. En cuanto a los radios de giro calculados para los agregados formados en cada caso, se observa que para Carabobo se tienen estructuras de un tamaño menor que para el caso de Furrial. En ambos casos los agregados están alrededor de los 2000nm, pero en Furrial se observan tamaños mayores debidos posiblemente a que el mecanismo RLCA permite la incorporación de un mayor número de partículas al agregado y por lo tanto la extensión de éste aumenta con respecto a los agregados de Carabobo.

Si bien, el diagrama de Zimm fue realizado, no pudo estimarse del peso molecular de los agregados por problemas asociados al equipo. Sin embargo, de los datos obtenidos se infiere que para Furrial el peso molecular de los agregados es mayor que para los agregados de Carabobo, lo que sugiere que la estructura de los agregados inestables se encuentra formada por un mayor número de partículas.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser mi fortaleza en cada momento y por haberme dado la oportunidad de ser venezolana, ucevista y parte de la familia Tormet González.

A Venezuela, mi maravilloso país, gracias por brindarme una excelente educación universitaria y por darme tantas razones para sentirme orgullosa de ser parte de ti.

A la Universidad Central de Venezuela, mi Alma Máter, por formarme no sólo como una excelente profesional sino también por hacer de mí una persona de ética.

A Aura, Sinkler J. y Sinkler E, por todo el apoyo, por hacer de mí una persona de valores y por enseñarme que el secreto de todo éxito radica en actuar siempre con honestidad e ignorar a los mediocres.

A Dennis, por ser mi punto de apoyo en todo momento y por ayudarme a entender que en nuestras vidas el único límite es el cielo.

Al Prof. Héctor Gutiérrez, mi tutor, por todos los momentos compartidos y el apoyo recibido a lo largo de este trabajo y por enseñarme a buscar la perfección en todo lo que se hace.

A la Prof. María Antonieta Ranaudo, mi cotutora, por sus oportunas observaciones a lo largo de estos meses de trabajo.

A los profesores Jimmy, Vincent, Manuel, Yosmery y Mauro por los consejos, el gran apoyo y por los agradables momentos compartidos.

A mis amigos Jorge y René, a María Maza, Simón, Manuel, Wiler, Karina, Loriet, Max, Daniel, Gabriel, Jorge, Luis Z y a mis amigos del BYEE.

INTRODUCCIÓN

La Dispersión de Luz es una importante técnica espectroscópica usada para determinar el tamaño de partículas dispersas en un líquido; esta también se conoce como Espectroscopía de Correlación de Fotones. Esta técnica se utiliza actualmente para caracterizar proteínas, polímeros, carbohidratos, nanopartículas, emulsiones, etc. Con esta técnica se estudia el movimiento de moléculas, tal como difusión o flujo, u otros procesos dinámicos así como también las propiedades de equilibrio de soluciones.

Al hacer incidir un haz monocromático de luz, un láser, sobre una solución que contiene partículas en movimiento browniano, se produce un cambio en la dirección del haz incidente, esto a causa de la fluctuación de la constante dieléctrica en la solución lo que origina un cambio en el campo eléctrico del haz. La dispersión del haz incidente se da en todas las direcciones [1-3].

Un detector, por lo general un fotomultiplicador, es colocado a un ángulo θ respecto al haz incidente. El haz dispersado al ángulo θ de la solución llega al detector y éste convierte la radiación captada en una señal eléctrica. Esta señal eléctrica es llevada a un sistema de colección de datos (computador). Esta medida se realiza en tiempo real por lo que se obtiene un rango amplio de intensidades dependientes del tiempo [1-3].

El tiempo de decaimiento es el tiempo relacionado a dicha relajación; este tiempo está relacionado con el Coeficiente de Difusión D , de la solución, y a su vez al coeficiente de difusión está relacionado mediante la ecuación de Stoke-Einstein al tamaño de la partícula [1-3].

La técnica de Dispersión de Luz posee muchas ventajas, entre ellas las más importantes son: la poca duración del experimento; para la realización de las medidas no es necesaria una gran experiencia; no se requiere de gran cantidad de muestra y el método tiene bajos costos de desarrollo.

Además de medir el tamaño de las partículas, con esta técnica pueden obtenerse medidas absolutas de varios parámetros de interés, como el peso molecular y el radio de giro de moléculas complejas tal como los asfaltenos.

Los asfaltenos conforman una gran parte del petróleo, siendo un problema, en la extracción, refinación y transporte de éste, debido a que en ciertas condiciones de temperatura y presión, así como cambios en la composición del petróleo, la agregación se hace posible y el asfalteno precipita tapando tuberías y produciendo grandes daños a la maquinaria. Es por ello importante el estudio del tamaño de partículas, agregación y floculación de los asfaltenos.

En el siguiente trabajo se estudiarán las propiedades estructurales de los agregados de asfaltenos Furril y Carabobo mediante la técnica de Dispersión de Luz. También se realizará el diagrama de Zimm con las mediciones realizadas a varios ángulos y varias concentraciones de soluciones, con la finalidad de obtener información del peso molecular de dichos agregados.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Asfaltenos*

El crudo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes; la caracterización de éste a través de distintas técnicas es necesario para obtener la mayor información posible acerca de la composición y estructura real del petróleo

Los constituyentes del crudo se pueden agrupar en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos de producción y conversión.

Aunque se sabe que los asfaltenos conforman la fracción más pesada del crudo, la naturaleza física de esta estructura aun no es bien conocida y depende del tipo de crudo. La definición de asfaltenos más empleada los describe como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano) [4-6], esta última propiedad es usada para la extracción de asfaltenos del crudo [7-9].

2.1.1 *Composición y estructura*

Como ya se mencionó, la estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen, el método de recuperación del petróleo y la historia de extracción [10]. Los intentos en encontrar una correlación

entre el gran número de datos sobre la estructura de asfaltenos y sus propiedades coloidales no han sido muy exitosos.

Los asfaltenos son compuestos polidispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre 40-60 %, con una relación atómica H/C de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas [11].

Acevedo y colaboradores [12], determinaron que todos los asfaltenos estudiados poseían relaciones C/H y N/C similares sin importar el crudo de donde provienen, lo que sugiere que pueden tener una composición relativamente definida.

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos [4,13].

Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra mas como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos tiofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico, y éter.

La determinación de la estructura molecular de los asfaltenos se realiza mediante diversas técnicas analíticas, entre las más importantes se tiene: Difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, absorción óptica, espectroscopia molecular de fluorescencia, difracción de neutrones a pequeños ángulos, espectroscopia de masas, ultracentrifugación, microscopía de sonda de barrido, hidrogenación, oxidación, entre otras [4,14]; los resultados de muchas de estas técnicas convergen para asfaltenos que contienen de 4 a 10 anillos aromáticos [4].

Es complicado determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las partículas de asfaltenos, se aglomeran incluso en soluciones diluidas [15]; debido a esto, los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de asfaltenos aglomerados son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno. Sin embargo, estudios realizados empleando técnicas de depolarización fluorescente han demostrado que el peso molecular de una molécula de asfalteno se encuentra entre valores de 500 a 1000, y un diámetro que oscila entre 10 y 20 Å [4].

2.1.2 Precipitación

La precipitación de asfaltenos es un fenómeno que se encuentra presente en prácticamente todas las facetas asociadas a la producción, transporte y procesamiento de petróleo y, en algunos casos, puede convertirse en un problema de gran magnitud, debido a que puede ocasionar daños y taponamiento in situ, de pozos y equipos, y accesorios de superficie, bloqueo de líneas de transporte, y taponamiento de columnas de separación y desactivación de catalizadores.

Se presume que los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el crudo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una

fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma de agregados (ver figura 1.a). Los asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano [16]; el movimiento Browniano (nombrado en honor del botánico Robert Brown) no es más que el movimiento al azar de las partículas suspendidas en un líquido o gas o el modelo matemático utilizado para describir esos movimientos al azar, a menudo llamado teoría de partículas. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan el agregado, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalto con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite (Ver figura 1. b y 1.c). A este fenómeno se le conoce como agregación. Es decir, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan, pero sin la pérdida de la identidad cinética de las partículas asociadas, es decir que una energía superior a la asociación intermolecular, por ejemplo kT , puede revertir el proceso de agregación. A medida que sigue la alteración en el sistema con el tiempo, aumenta la asociación entre los agregados hasta alcanzar partículas de mayor tamaño, convirtiéndose en flóculos de asfaltenos, los cuales inevitablemente tienden a precipitar y separarse de la fase continua. [16] (Figura 1. d).

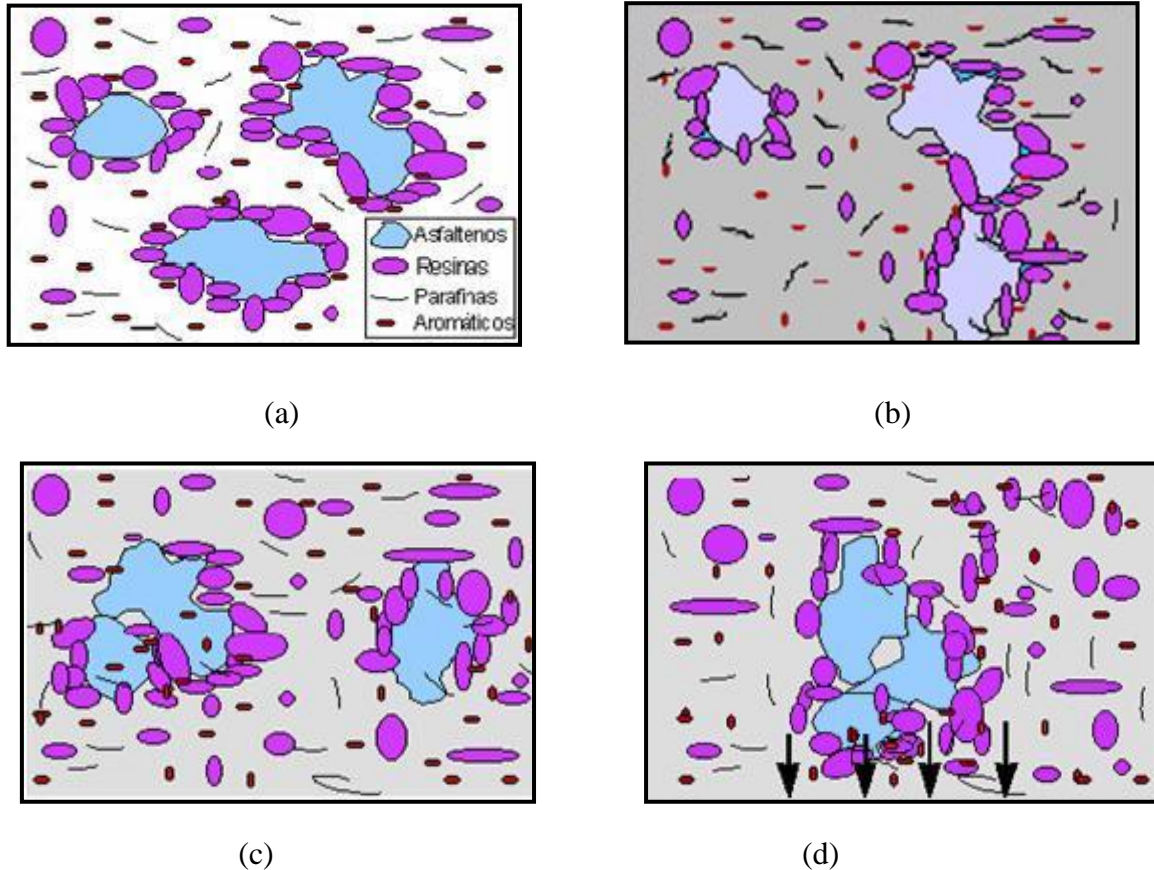


Figura 1: Fenómeno de Agregación de Asfaltenos.

(a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo.

2.1.3 Variables que afectan la agregación de asfaltenos.

Las variables que afectan la agregación de asfaltenos son la composición del crudo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, se traduce en la

agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en la matriz del crudo. La composición del crudo se refiere a las características y concentración de asfaltenos y resinas, a la naturaleza de los componentes del petróleo excluyendo a los asfaltenos, y al tipo y proporción de solvente suministrado al crudo. La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas de los agregados resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos.

Cuando la temperatura del crudo es más baja el poder de solubilización de los componentes del petróleo (sin considerar a los asfaltenos), también disminuye. Entonces algunos agregados resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos.

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. El efecto de energía libre de Gibbs es tal que algunos agregados de resina-asfalteno, que inicialmente se difunden en el espacio de manera independiente, debido a las altas densidades y presiones, se agregan formando grandes cúmulos al disminuir la presión y la densidad [16].

2.1.4 Agregación de asfaltenos en solventes orgánicos.

Las partículas de asfaltenos se encuentran en el crudo dispersas en forma de coloide estérico dependiendo de la polaridad del solvente en el cual se encuentren. Un coloide estérico se forma cuando una partícula (asfalteno) insoluble en el medio, es estabilizada en la solución por adsorción de polímeros (resinas) en su superficie.

La capa de resina puede, en un solvente adecuado, impedir que las partículas de asfaltenos se agreguen, contrarrestando las fuerzas de atracción de van der Waals. Una micela es una estructura geométrica que se forma cuando se agregan moléculas en solución (en este caso asfaltenos) debido a sus fuerzas de interacción física; la micelización es un fenómeno de autoasociación originalmente observado en materiales tensoactivos en solución acuosa, por lo que en los últimos años este concepto está en desuso cuando de asfaltenos se trata.

Datos de concentración de agregación obtenidos por muchos autores difieren ampliamente. Por ejemplo, el valor reportado en tolueno se encontró en el rango de 0,1 a 3,24g/L [20-23]. Esto puede ser explicado por la diversidad de las técnicas aplicadas y la variación de asfaltenos (origen, extracción, impurezas) estudiados. Andreatta [24], utilizando espectroscopia de ultrasonido de alta resolución, detectó que la concentración a la cual se comienzan a apreciar agregados de asfaltenos en solución se encuentra alrededor de 0,1g/L. los autores nombran a este umbral una "concentración de nanoagregación crítica".

Soluciones de asfalteno en mezclas de tolueno y n-Heptano son apropiadas para investigar la estabilidad y precipitación de asfaltenos y puede ser usado como un sistema modelo para estudiar el fenómeno de agregación en muestras de crudo. A un cierto valor de la relación n-Heptano/Tolueno, las soluciones se hacen inestables y las partículas de asfaltenos comienzan a agregarse. La cinética de agregación de partículas coloidales ha sido objeto de una gran cantidad de estudios experimentales durante la última década. El mecanismo de agregación, el proceso de formación de fractales de agregados, aun no es completamente comprendidos, especialmente para sistemas coloidales complejos como lo son las soluciones de asfalteno. Es evidente que se requiere un nuevo enfoque científico así como una teoría básica para clarificar las propiedades coloidales de los asfaltenos y los mecanismos de su agregación, su floculación y su precipitación.

Una tarea importante en tales estudios es medir el cambio de tamaño de los agregados. La dispersión de luz, es la técnica más prometedora para elaborar tal monitoreo [25]. Esta técnica mide directamente el coeficiente de difusión de partículas suspendidas en movimiento browniano en un medio viscoso y si la cinética es lo suficientemente lenta, nos permite monitorear el crecimiento de las partículas. Sin embargo, la aplicación de la dispersión de luz a crudos y soluciones de asfaltenos es también un reto significativo ya que dichos sistemas hacen difícil el paso de la luz a través de ellos.

2.2 Modelos de los procesos de agregación

Las partículas sólidas de asfaltenos tienen una estructura de naturaleza fractal. Un fractal es un objeto semi geométrico cuya estructura básica, fragmentada o irregular, se repite a diferentes escalas. Los fractales se pueden definir como sistemas desordenados, en los cuales el desorden puede ser descrito en términos de dimensiones no-enteras. El desorden de un sistema puede ser definido como la perturbación del orden ideal del mismo.

Es de esperar que todo sistema desordenado deba poseer propiedades fisicoquímicas que provengan del estado ordenado; para que esto sea cierto las desviaciones a partir del sistema ordenado deben ser pequeñas, pero si el sistema es fuertemente desordenado, no se puede obtener mucha información a partir del sistema ordenado. El concepto de fractales se enfoca en este tipo de sistemas fuertemente desordenados.

La geometría fractal puede ser utilizada para describir un rango importante de estructuras y fenómenos naturales [26]. El término fue propuesto por el matemático

Benoît Mandelbrot en 1975 y deriva del Latín *fractus*, que significa quebrado o fracturado. Muchas estructuras naturales son de tipo fractal [27]. El hecho de que este tipo de geometrías sean tan comunes en la naturaleza ha despertado cierto interés acerca de cómo son formadas. Una respuesta parcial a esta inquietud ha sido propuesta por una variedad de modelos computarizados de crecimiento, agregación y procesos de fragmentación.

Los modelos de este tipo son importantes dado que pueden ayudar a entender sistemas complejos. Sin embargo, estos modelos pueden llegar a ser tan complejos que sus resultados son difíciles de interpretar. Por esta razón muchas veces se debe contar exclusivamente con los modelos más simples para la formación de estructuras fractales. Modelos de este tipo son desarrollados generalmente para ayudar a obtener un mejor entendimiento de los sistemas reales en términos de la descripción física más simple posible. Aún los modelos más simples frecuentemente arrojan resultados sorprendidos que son difíciles de entender teóricamente. Estos modelos pueden ayudar a desarrollar un mejor entendimiento intuitivo de sistemas más complejos y en algunos casos una base para describir una variedad de procesos aparentemente no relacionados [28].

2.2.1 Dimensión fractal

La dimensión fractal d_f , se puede definir como una cantidad estadística que da un indicio de qué tanto aparenta llenar un espacio, una estructura de tipo fractal [29]. Cuando d_f coincide con la D_{top} , dimensión topológica del sistema, se dice que el sistema es Euclideo o no-fractal. Cuando d_f y D_{top} son distintos, el sistema es fractal. Los sistemas con dimensiones clásicas 1, 2, 3 están degenerados, esta degeneración es eliminada en los sistemas con dimensiones no enteras. Por lo tanto, en los fractales, se tienen propiedades que brindan mayor

información que los casos clásicos ($D= 1, 2, 3$). Estos modelos y teorías son empleados para explicar la agregación de partículas de asfaltos y a continuación se explicarán las más empleadas.

2.2.2 Agregación limitada por Difusión

Una variedad de modelos simples de crecimiento, agregación y precipitación han sido investigados por más de 25 años. Sin embargo, las investigaciones en esta área incrementaron notablemente desde la introducción en 1981 de la Agregación Limitada por Difusión (DLCA), modelo propuesto por Witten y Sander [30].

En el modelo de Witten y Sanders para el DLCA, las partículas son adicionadas una por una, para formar un racimo (“cluster”) o agregado de partículas en crecimiento. En este modelo las partículas son liberadas desde una distancia muy larga del agregado y siguen un camino aleatorio en una red cuadrículada. Si el proceso de agregación va a ocurrir, estas partículas forman un círculo envolviendo el agregado en una posición aleatoria del círculo cuyo radio es sólo ligeramente más largo que el del agregado. Esta partícula es después transferida a la red más cercana y sigue la trayectoria aleatoria en la red [28]. En resumen se puede decir que esta teoría, es aplicable a la agregación de cualquier sistema donde la difusión es el medio primario de transporte en el sistema y los pares de agregados se combinan irreversiblemente tan pronto entran en contacto unos con otros.

2.2.2.1 Agregación “Cluster-Cluster”

En este modelo la “semilla” inicial de crecimiento juega un rol especial en el proceso de crecimiento y la ubicación aproximada se puede obtener por inspección

visual. En una primera instancia de la agregación coloidal, el sistema consiste en un número elevado de partículas dispersas que se mueven en un fluido. Como dichas partículas se mantienen en movimiento, pueden entrar en contacto y asociarse unas con otras. El pequeño agregado formado, continúa moviéndose y colisiona con otro agregado o partícula para formar agregados más grandes. Mientras el proceso de agregación continúa, se van formando agregados de tamaños más y más grandes. El proceso principal que contribuye al crecimiento del tamaño de agregados es la adición de unos agregados con otros, más que la adición de agregados a partículas. Los modelos más simples para este tipo de agregación serán descritos a continuación.

2.2.2.2 Agregación balística

Un modelo exitoso para la agregación “cluster-cluster” fue desarrollada hace más de 20 años por Sutherland [31]. En este modelo se considera una lista de agregados. Al principio de la simulación, la lista contiene sólo partículas individuales. A medida que avanza la simulación las partículas son seleccionadas aleatoriamente de la lista y colocadas juntas y aparte con trayectorias lineales o balísticas y juntándolas en el punto de su primer contacto. El nuevo agregado formado de esta forma, es regresado a la lista. A medida que continúa la simulación, los agregados se convierten en otros más grandes y la lista se hace más pequeña. Al final (si la simulación es lo suficientemente larga), dos agregados son traídos juntos para formar un solo agregado que contiene a todas las partículas [28].

2.2.2.3 Agregación “cluster-cluster” limitada por difusión

En fluidos densos, las trayectorias seguidas por las partículas y/o agregados pueden ser mejor representados por caminos aleatorios con una dimensionalidad fractal cercana a 2 (movimiento browniano) que con una trayectoria balística con una dimensionalidad fractal cercana a 1. Las primeras simulaciones de agregación coloidal fueron probablemente llevadas a cabo utilizando una trayectoria balística en lugar de una trayectoria aleatoria, debido a las limitaciones computacionales. Las simulaciones para la agregación “cluster-cluster” limitada por difusión puede llevarse a cabo en el límite de concentración cero o a una concentración finita. En este modelo las partículas o agregados son seleccionados aleatoriamente (o con una probabilidad que depende del tamaño y que representa el efecto de un coeficiente de difusión que depende del tamaño) y son movidos de una unidad de red en una dirección aleatoria de la red seleccionada. Luego que la partícula o agregado ha sido movido, su perímetro es examinado para determinar si otro objeto (ya sea partícula o agregado) ha estado en contacto, y un nuevo agregado ha sido formado. Los agregados en este modelo se forman irreversiblemente y los agregados continúan en movimiento en la red como una unidad. Una de las principales ventajas de este modelo es que fácilmente se pueden hacer dependientes del tiempo [28].

2.2.3 Agregación limitada por reacción RLCA

En el modelo de agregación limitada por difusión se asume que los pares de agregado se combinan irreversiblemente tan pronto como entran en contacto unos con otros. Sin embargo, esta es una representación para procesos de agregación rápida, debido a que en muchos casos las colisiones entre agregados son requeridas antes de que estos se combinen. Esto es un resultado de la pequeña

barrera repulsiva en el potencial partícula-partícula, la cual debe superar cuando se encuentran a distancias muy cortas de separación. En muchos casos, 10^{10} o más intentos son requeridos para cruzar esta barrera, antes de que la agregación pueda ocurrir. En el modelo de agregación limitada por reacción se asume que todas las posibles uniones pueden ser exploradas antes de la adición irreversible de agregados con agregados. Este modelo es cercano al modelo de la agregación “cluster-cluster” limitada por difusión, pero utilizando una pequeña probabilidad que dos agregados se unan cada vez que entran en contacto. Sin embargo, modelos de este tipo, requieren mucho tiempo en la computadora y son difíciles de alcanzar en la práctica [28].

2.3 Dispersión de luz

Cuando los fotones colisionan con una molécula ellos pueden bien impartir energía a (o ganar energía de) los grados de libertad traslacionales, rotacionales vibracionales y electrónicos de las moléculas, así estos sufren cambios en la frecuencia. Una representación muy básica de la dispersión de luz, en el cual se representa el choque del haz con la partícula y el posterior cambio de ángulo en la trayectoria de esta, se puede apreciar en la figura 2.

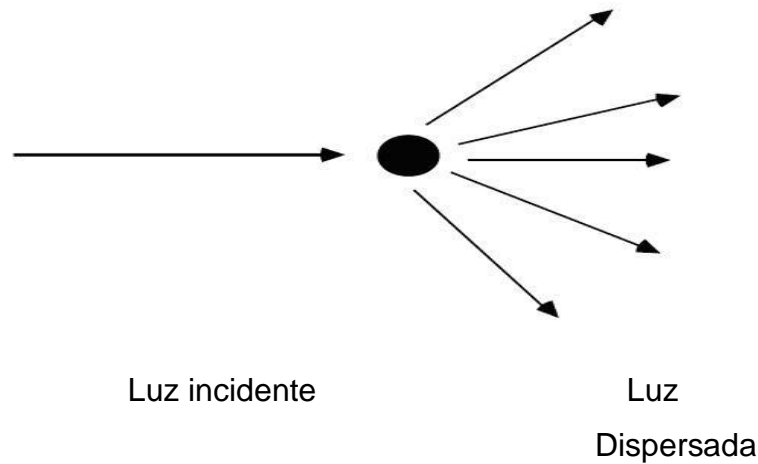


Figura 2: Dispersión de luz incidente al chocar con una partícula en solución

Cuando la luz incide sobre la materia, el campo eléctrico de la luz induce una polarización oscilante de los electrones en las moléculas. Las moléculas entonces sirven como fuente de luz secundaria y subsecuentemente radian luz. El cambio de frecuencia, la distribución angular, la polarización, y la intensidad de la luz dispersada están determinados por el tamaño, forma, e interacciones moleculares en el material dispersante. Así a partir de las características de la luz dispersada de un sistema dado podría ser posible, con ayuda de la electrodinámica y teoría de mecánica estadística en función del tiempo, obtener información sobre la estructura y la dinámica molecular del medio dispersante [1].

Desde los estudios experimentales de Tyndall sobre la dispersión de luz por aerosoles y el trabajo teórico inicial de Rayleigh [37,38], (investigador al que se le debe la teoría llamada “dispersión de Rayleigh”, la cual se define como la dispersión de luz u otra radiación electromagnética por partículas mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz) la dispersión de luz ha sido utilizada para estudiar una variedad de fenómenos físicos. En 1881 Rayleigh también presentó una teoría aproximada para partículas de cualquier forma y tamaño teniendo un índice de

refracción aproximadamente igual a la unidad [38]. En 1899 Rayleigh explicó el color azul del cielo y las puestas del sol rojas como efecto de la dispersión preferencial de luz azul por las moléculas en la atmósfera [39]. En publicaciones posteriores [40-43], Rayleigh deriva la fórmula completa para esferas de tamaño arbitrario.

Gans en 1925 también contribuyó con la teoría de grandes partículas de índice de refracción relativo aproximadamente igual a uno [32]. La teoría de tales partículas es a menudo referida como la “teoría de Rayleigh-Gans”.

En partículas grandes de índice de refracción relativo muy diferente una de otra, no existen solo relaciones espaciales entre los elementos dispersantes, existe también una fuerte dependencia de la amplitud del campo eléctrico sobre la posición en la partícula. Existen grandes problemas teóricos asociados al tratamiento de esas partículas. Mie y Debye [33,34], por separado resolvieron este problema, este tipo de dispersión es ahora llamada “dispersión de Mie”. Estudios de dependencia angular y polarización de la luz dispersada son ahora usados frecuentemente para estudiar el tamaño y la forma de partículas grandes.

2.3.1 Experimento de dispersión de luz

En un experimento de dispersión de luz un haz monocromático de luz láser incide sobre una muestra y es dispersado por esta hacia un detector colocado a un ángulo θ , con respecto al haz transmitido. La intersección entre el haz incidente y el haz dispersado define un volumen V , llamado *volumen de dispersión* o *volumen iluminado*. En la figura 3. se observa un esquema de un experimento de dispersión de luz.

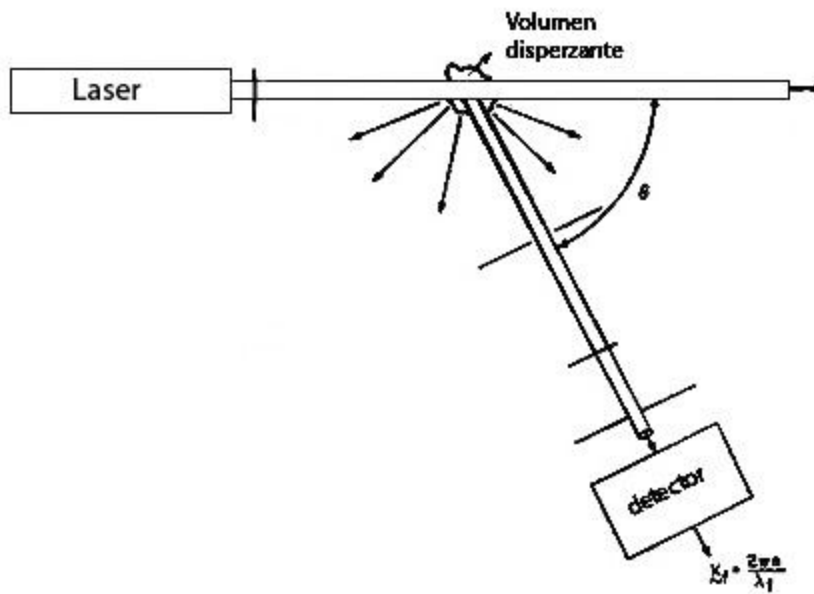


Figura 3: Esquema de un experimento de dispersión de luz típico

Cuando las moléculas en el volumen iluminado son sujetas a este campo eléctrico incidente sus cargas constituyentes experimentan una fuerza y son aceleradas. Cuando una partícula es acelerada irradia luz; el campo de luz irradiada hacia el detector a un tiempo dado, es la suma (superposición) de los campos eléctricos irradiados de todas las cargas en el volumen iluminado y consecuentemente depende de las posiciones exactas de las cargas.

Las moléculas en la región iluminada están en constante traslación, rotación y vibración en virtud de las interacciones térmicas. Debido a este movimiento las posiciones de las cargas están cambiando constantemente, entonces, el campo eléctrico total en el detector fluctuará en el tiempo. Implícitamente en estas fluctuaciones existe información estructural y dinámica importante sobre la posición y orientación de las moléculas. El movimiento molecular es errático (no presenta una periodicidad), entonces el campo eléctrico total en el detector variará aleatoriamente.

Una representación de este campo en el tiempo lucirá muy parecida a un patrón de ruido, por lo que es de esperarse que la teoría de ruido y fluctuaciones sea relevante en el estudio de la espectroscopia de dispersión de luz [1].

Los experimentos de dispersión han sido usados como una poderosa herramienta para investigaciones que tienen que ver con la caracterización de muestras. El principio básico de los experimentos de dispersión [46-48] es que un haz de radiación incide sobre una muestra y es dispersada por sus estructuras microscópicas. Información adicional acerca de las propiedades de la muestra pueden ser obtenidas analizando el haz dispersado con respecto a la polarización, energía, y longitud de onda, la información obtenida también depende de la naturaleza de la interacción entre el haz y la muestra. Generalmente las estructuras que pueden ser medidas con los experimentos de dispersión están en el mismo orden de magnitud que el vector de dispersión recíproco $q = 4 \pi / \lambda \sin (\theta/2)$. La energía E de la partícula está relacionada con la longitud de onda λ a través de la relación $E = \hbar k$, donde \hbar es la constante de Planck y $k = 2\pi / \lambda$. Esto significa que mientras más pequeña es la longitud de onda de la radiación o más grande la energía de las partículas, más pequeña serán las estructuras que pueden ser estudiadas con experimentos en dispersión.

La interacción de la luz con la materia depende de la estructura electrónica de los materiales determinada por sus propiedades de mecánica cuántica. En muchos casos los resultados obtenidos con la teoría de campo cuántico difiere solo un poco de la teoría electrodinámica clásica que es utilizada para la descripción del trasfondo teórico de la dispersión de luz láser. Cuando un campo electromagnético incide en forma de onda plana, la respuesta es:

$$E_i(r, t) = E_0 e^{i(k_i r - (it))} \quad (1)$$

La respuesta es una polarización en la distribución de cargas del sistema. La deformación de esta distribución de cargas debido al campo electromagnético, está descrito a través de la polarizabilidad $\alpha(\omega)$ del sistema, la cual en general es un tensor. En una imagen microscópica del mecanismo de polarización de un material no conductor están alineados con dipolos permanentes, que tratan de seguir el campo electromagnético. A altas frecuencias los electrones entran en resonancia [49]. Con la polarizabilidad $\alpha(\omega)$ la constante dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon''$ es determinada, en donde la parte real es el cuadrado del índice de refracción $n = \sqrt{\varepsilon'}$, y la parte imaginaria está descrita por la absorción de la luz a través de la muestra. El mecanismo de polarización puede ser visto como una causa de la fuerza que actúa en el par de cargas del campo electromagnético. Como se sabe de la electrodinámica clásica estas cargas aceleradas luego emiten radiación [50]. Si asumimos un medio completamente homogéneo sobre el cual incide una luz, la región iluminada puede ser dividida en subregiones que pueden ser comparadas con el cubo de la longitud de onda de la luz. Luego cada uno de los átomos en una pequeña subregión, siente el mismo campo incidente. Al final todo el campo eléctrico dispersado es una superposición de los de cada subregión. Además el hecho de que, el medio sea homogéneo, infinito en espacio, para cada subregión otra subregión puede ser encontrada para cancelar la relación y generar una interferencia destructiva. Solo el haz primario puede ser visto en un medio homogéneo y solo la dispersión ocurre en medio no homogéneos o en superficies. La razón por la cual la luz no es dispersada por un medio homogéneo, de acuerdo con Einstein es, un resultado de la fluctuación local de la constante dieléctrica ε ó del índice de refracción n en el medio [51]. Cuando las fluctuaciones locales toman lugar es debido a que en los líquidos, por ejemplo, los átomos y moléculas están en constante movimiento. De este modo ε ó n fluctuarán e no tendrá lugar y habrá una intensidad finita de luz dispersada. Si,

$$\varepsilon(r, t) = \varepsilon_0 I + \delta\varepsilon(r, t) \quad (2)$$

Es la constante dieléctrica local del medio, donde $\delta\varepsilon(r, t)$ describe las fluctuaciones de la constante dieléctrica y I es el segundo tensor unitario, el resultado del campo eléctrico dispersado es:

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi R \varepsilon_0} e^{ik_f R} \int_V d^3 r e^{i(q \cdot r - i\omega t)} \left[n_f \cdot [k_f \times (\delta\varepsilon(r, t) \cdot n_i)] \right] \quad (3)$$

La integral de la ecuación anterior es una integral de volumen, R es la distancia entre el volumen dispersado y el detector, $q = k_i - k_f$ es el vector dispersión, k_i y k_f son los vectores de la luz incidente y final respectivamente; n_i y n_f son los vectores unitarios que describen la polarización de la onda electromagnética. Para dispersión elástica o cuasielástica el cambio de longitud de onda de la luz es cero o es muy pequeño, entonces $k_i \approx k_f$. Trabajando en el producto cruzado de la ec.3, tenemos que la expresión simplificada para el campo eléctrico dispersado es:

$$E_s(R, t) = -\frac{k_f^2 E_0}{4\pi R \varepsilon_0} e^{ik_f R - i\omega t} \delta\varepsilon_{if}(q, t) \quad (4)$$

Donde,

$$\delta\varepsilon_{if}(q, t) = n_f \cdot \delta\varepsilon(q, t) \cdot n_i \quad (5)$$

Es la componente del tensor fluctuación del campo eléctrico en dirección de la polarización incidente y final de la luz.

La ecuación 4 describe la dispersión de la onda electromagnética a través de fluctuaciones locales de la constante dieléctrica o del índice de refracción del medio. Los sistemas coloidales, sin embargo, consisten frecuentemente en partículas dispersadas en un solvente, o más generalmente, en dos o más fases donde en las diferentes fases se forman estructuras cuyo tamaño está en el orden de los nanómetros o micrómetros. Ejemplos de esto son: las suspensiones de partículas sólidas, emulsiones, aerosoles o geles. Como las diferentes fases normalmente tienen diferentes índices de refracción, se hace evidente que en los sistemas coloidales la luz es dispersada por éstas estructuras. Asumiendo N partículas en el volumen dispersado y que la onda incidente es dispersada solo una vez antes de llegar al detector, el campo eléctrico dispersado está descrito por:

$$E_s(q) = \sum_{i=1}^N b_i(q) e^{iqr_i} \quad (6)$$

donde q es el vector de dispersión y $b_i(q)$ es la amplitud de la n -ésima partícula en la posición r_i . Para partículas esféricas $b_i(q)$ está dado por:

$$b_i(q) \sim a_i^3 \frac{j_1\left(\frac{qa_i}{2}\right)}{qa_i} \quad (7)$$

donde a_i es el diámetro de la partícula y $j_1(x)$ es la función esférica de Bessel de índice 1. La amplitud dispersada es proporcional al volumen de la partícula y por lo tanto las partículas más grandes dispersan más luz que las pequeñas. En un experimento de dispersión de luz, la intensidad $I_s(q)$ es medida a través del campo

eléctrico $E_s(q)$ con $I_s(q) = |E_s(q)|^2$. $I_s(q)$ es por lo tanto proporcional al cuadrado del volumen de la partícula o del diámetro de la partícula a la sexta potencia. Para casos monodispersos, donde todas las partículas son idénticas ($b_i(q) = b(q)$), se tiene:

$$I_s(q) = N a^6 \sigma(q) \quad (8)$$

En la ecuación anterior N denota el número de partículas con diámetro a y $\sigma(q)$ es la sección transversal total dispersada. La sección de cruce total dispersada $\sigma(q)$ o más estrictamente, el diferencial $d\sigma(q) / d\Omega$ es un importante parámetro, el cual determina la dependencia de la intensidad dispersada sobre el vector dispersión q , a un ángulo respectivo θ . Para un punto dispersado y su campo lejano de detección límite $d\sigma(q) / d\Omega$ puede ser expresado a través de:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) &= \frac{I_s(q)}{I_0} R^2 = b^2(q) \\ &= \frac{16 \pi^2 a^2}{\lambda^4} \quad (10) \end{aligned}$$

Es importante hacer notar que la sección transversal y por lo tanto la intensidad de la luz dispersada es proporcional a λ^{-4} y a a^2 . Esto significa que la luz con longitud de onda corta es dispersada más fuertemente que la luz con longitud de

onda larga. La polarizabilidad α , está directamente relacionada con la masa molar M de la partícula.

En los experimentos de luz dispersada frecuentemente se emplea una relación llamada cociente de Rayleigh, $\Delta R (q)$ es usada:

$$\begin{aligned} \Delta R (q) &= \frac{1}{V_s} \frac{d\sigma}{d\Omega} (q) \\ &= \frac{\Delta I_s (q)}{I_0} \frac{R^2}{V_s} \quad (11) \end{aligned}$$

Aquí $\Delta I_s (q)$ denota que la diferencia entre la intensidad dispersada por la suspensión y el solvente puro. Normalmente el volumen dispersado no se conoce exactamente. Para obtener la evaluación absoluta de la intensidad dispersada y para excluir los efectos no deseados de desalineación del instrumento en la medición, $\Delta I_s (q)$ es normalizada con la intensidad dispersada $I_{ref} (q)$ de una muestra de referencia donde el cociente de Rayleigh $\Delta R_{ref} (q)$ es conocido. Bajo esta condición $\Delta R (q)$ está dado por:

$$\Delta R (q) = \frac{\Delta I_s (q)}{I_{ref} (q)} R_{ref} (q) \left(\frac{n}{n_{ref}} \right)^2 \quad (12)$$

Para una suspensión de partículas monodispersas $\Delta R (q)$ puede ser escrita como:

$$\Delta R(q) = KcMP(q)S(q) \quad (13)$$

Con:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{NA \lambda^4}$$

n = índice de refracción del solvente.

c = concentración de partículas (masa/volumen)

dn/dc = incremento en el índice de refracción.

M = masa molar de la partícula.

$P(q)$ = factor de forma de la partícula.

$S(q)$ = factor de estructura estático.

2.3.2 Dispersión de luz estática: Factor de forma de la partícula y factor de estructura estática

En un experimento de dispersión de luz estática (SLS), la intensidad de la luz dispersada es medida como función del vector q de dispersión, el cual se puede obtener experimentalmente a partir de una variación del ángulo de dispersión Θ . $I_s(q)$ es proporcional a la región transversal dispersada $\sigma(q)$ la cual en principio es un producto del factor de la forma de la partícula $P(q)$, el cual esencialmente arroja información acerca del tamaño y la forma de las partículas, y el factor estático de estructura $S(q)$, el cual refleja las interacciones entre las partículas.

$$I_s(q) = N a^6 P(q)S(q) \quad (14)$$

Por lo tanto, de una determinación de $P(q)$, se obtiene el tamaño y la forma de las partículas. Esta generalmente se realiza con muestras muy diluidas para evitar la influencia del efecto de las interacciones a través de $S(q)$ en la dependencia angular de la intensidad dispersada. Bajo estas condiciones $S(q) = 1$ para todo q , $I_s(q)$ es directamente el factor de forma de la partícula. Además, el factor de estructura estático $S(q)$ da información del potencial $V(r)$ en la interacción entre partículas. $S(q)$ puede ser obtenido de la dependencia angular de la intensidad dispersada si $P(q)$ es conocida. También es posible obtener tanto el tamaño de la partícula, como el radio de giro R_g y el potencial de interacción $V(r)$ a partir de la intensidad dispersada en función del ángulo de dispersión.

La intensidad dispersada $I_s(q)$ por lo tanto, es producto de una simple propiedad de la partícula, el factor de forma de la partícula $P(q)$, y el factor de estructura estático $S(q)$, el cual describe la estructura local basada en la interacción entre partículas individuales.

La dispersión se da por las fluctuaciones locales en un medio homogéneo, una partícula puede ser dividida en varios volúmenes, que son pequeños comparados con la longitud de onda λ de la luz y consecuentemente se ve el campo eléctrico incidente sobre la muestra. La intensidad $I_s(q)$ de la partícula cuando se da la superposición de la luz dispersada de todos los elementos donde los efectos de la interferencia para las diferentes longitudes de los caminos ópticos de los elementos al detector tienen que ser tomado en cuenta. El factor de forma de la partícula resultante $P(q)$, que está dado por la intensidad dispersada $I_s(q)$ dividida por la intensidad dispersada sin los efectos de la interferencia en las direcciones $I_s(q=0)$, esto es $P(q) = I_s(q) / I_s(q=0)$, decrece a partir de la unidad hasta $q = 0$ y muestra una dependencia angular, que es característica del tamaño y también de la

forma de la partícula. Esto debe ser mencionado ya que las partículas con dimensiones pequeñas comparadas con la longitud de onda λ no muestran este extremo en el factor de forma de la partícula porque la diferencia en el campo eléctrico observado en todas subregiones de la partícula son elegibles, y por lo tanto también tienen efectos de interferencia.

Para una evaluación del tamaño de la partícula es necesario entonces, encontrar una relación entre las variables longitud de onda λ , radio de partícula r , radio índice de refracción $m = n_p / n_s$ y el factor de forma de la partícula $P(q)$. Si las partículas son pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz y/o hay un contraste pequeño entre las partículas y el solvente:

$$qr(m - 1) \ll 1 \quad (15)$$

$P(q)$ puede ser calculado usando la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) La teoría asume [52-55]. La teoría asume que cada uno de los elementos más pequeños, en los cuales está dividida la partícula, ve la luz incidente en la muestra. Esto implica que la fase de una onda que está atravesando la partícula es casi la misma que si la partícula no estuviera ahí. En la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye generalmente $P(q)$ puede ser calculada a partir:

$$P(q) = \left[\frac{1}{V} \int e^{iqr'} dV \right]^2 \quad (16)$$

Donde V es el volumen de la partícula. Para casos de esferas monodispersas la integral en la ecuación 16 puede ser calculada, quedando:

$$P(q) = \frac{9}{(qr)^6} [\text{sen}(qr) - qr \cos(qr)]^2 \quad (17)$$

En el límite de $qR_g \leq 1$ ecuación es dada a través de la “aproximación Guinier” [56]

$$P(q) = 1 - \left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + \dots \quad (18)$$

Con la ecuaciones (17) y (18) puede ser calculado el factor de forma $P(q)$ en el límite de ángulos dispersados bajos. Por lo tanto, de una extrapolación de la medida del cociente de Rayleigh $\Delta R(q)$ para $q = 0$ la masa molar M de la partícula ($\lim_{q \rightarrow 0} \Delta R(q) \sim M$) y del gradiente de la curva se puede obtener el radio de giro R_g de la partícula.

Para partículas grandes, en el rango de la longitud de onda de la luz, y/o para m grandes la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) rompe la distorsión del campo eléctrico incidente en la partícula, causada por la diferencia en el índice de refracción de la partícula y del solvente. Una completa solución para este problema, si las partículas son esferas, existe con la teoría de dispersión de Mie [44], donde la diferencia en el campo eléctrico interno y externo de la partícula es tomado en cuenta. Sin embargo, la dispersión Mie es mucho más difícil para calcular que la solución (RGD), que describe la dependencia de $P(q)$ en el tamaño de la partícula de forma adecuada, además también es sensible a la forma de la misma. Una comparación de los factores de forma de las partículas calculadas con las teorías de (RGD) y de Mie con los datos medidos experimentalmente con partículas esféricas de látex da un tamaño en el rango de la dispersión de Mie. La teoría de Mie describe correctamente los datos experimentales, mientras que la aproximación (RGD) falla al calcular la profundidad y la posición del mínimo en $P(q)$.

Sin embargo, si la condición $qr \ll 1$ se cumple, la aproximación de (RGD) da resultados adecuados. En un tercer caso de partículas muy grandes $qr \gg 1$, la difracción de Fraunhofer de la luz ocurre en vez de la dispersión. En las partículas grandes la onda electromagnética puede penetrar fuertemente y por ello el proceso puede ser aproximado por interacción de la onda con la sección transversal o apertura de la partícula. Consecuentemente no se informa acerca de la estructura interna y la forma total de la partícula por lo tanto puede ser obtenida por medio del patrón de Fraunhofer. Similar a un patrón de difracción de líneas es desplazado a ángulos bajos, con el incremento en el tamaño de la partícula, así la difracción de Fraunhofer es principalmente usada para calcular el tamaño de las partículas a ángulos pequeños.

Mientras $P(q)$ describe el tamaño y forma de la partícula, el factor de estructura estática $S(q)$ es un resultado de los efectos de interferencia de la luz dispersada por diferentes partículas. Cada partícula dispersa luz con una dependencia angular dada por $P(q)$. Pero si esta interacción de partículas es "regular", existe una diferencia de fase fija entre la luz dispersada por las diferentes partículas debido a las diferentes trayectorias. Una superposición de la luz dispersada por todas las partículas, toma en cuenta las diferencias relevantes del factor de estructura estática $S(q)$, una medida del orden en el sistema o la correlación espacial entre partículas. $S(q)$ está dada por:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum \langle e^{iq(r_i - r_j)} \rangle \quad (19)$$

Donde el corchete denota un conjunto promedio. Para correlacionar partículas, $S(q) \approx 1$ para todo q . la correlación entre partículas significa que ellas forman una estructura local similar a los enlaces en un cristal. Sin embargo, las

interacciones entre las partículas son menos fuertes que en un cristal. Una expresión para la estructura local es la función par de correlación $g(r)$ la cual está relacionada con el factor de estructura estático a través de:

$$S(q) = 1 + \rho \int d^3 r e^{iqr} [g(r) - 1] \quad (20)$$

Donde ρ denota la densidad de partículas. $g(r)$ describe directamente la probabilidad de encontrar una partícula j a una distancia r de la partícula i .

2.4 Determinación de la masa molecular de los agregados

Uno de los usos más empleados que se le da a la técnica de Dispersión de Luz, es la determinación de la masa molecular de muestras de polímeros. Se sabe que la dispersión por unidad de volumen es:

$$I_{f_q}(q) = KS(q) \quad (21)$$

Donde I_{f_q} es la función de autocorrelación y S es el factor estructural. K , viene dado por:

$$K = (B)(\alpha M)^2 c \quad (22)$$

Donde c es el número de macromoléculas por unidad de volumen, α_M es la polarizabilidad de la molécula y B es:

$$B = \frac{k_f^4 E_0^2 (n_i \cdot n_f)^2}{\varepsilon^2 R^2} \quad (23)$$

Asumiendo $\alpha_{M'}$ es la polarizabilidad por unidad de masa de la molécula, se tiene:

$$\alpha_{M'} = \frac{\alpha M N_0}{M} \quad (24)$$

Donde M es la masa molar de la molécula y N_0 el número de Avogadro. Además,

$$c' \equiv \frac{Mc}{N_0} \quad (25)$$

Siendo c' la densidad de masa de las moléculas. Sustituyendo en (21) se tiene:

$$I_f(q) = \frac{B \alpha M^2 c' M S(q)}{N_0} \quad (26)$$

La ecuación anterior puede ser rearmada, quedando:

$$\frac{Bc'\alpha M^2}{N_0 I_f(q)} = \frac{1}{M S(q)} \quad (27)$$

Todas las variables de la ecuación 27 pueden ser determinadas sin tener conocimientos previos de la masa molecular.

2.4.1 Corrección del cálculo de la masa molecular en el caso de concentraciones finitas y polidispersas

La teoría explicada en la parte anterior fue desarrollada para soluciones monodispersas infinitamente diluidas, si estas soluciones son más concentradas la interferencia entre las ondas dispersadas de cada molécula toman importancia. Consecuentemente, una dependencia lineal simple de $I_f(q)$ con c' no es válida y $S(q)$ ya no incluye solo una molécula. En general, la distribución de tamaño de las partículas en solución debe ser conocida para calcular el factor estructural [1].

Las mediciones deben hacerse a q y c' finitos, y luego realizar una doble extrapolación a cero de ambas variables. Esto es lo que se conoce como Diagrama de Zimm.

En el diagrama de Zimm se grafica $[B(\alpha_M)^2 c' / N_0 I_f(q)]$ en el eje de las ordenadas y q^2 más una constante de tiempo c' en el eje de las abscisas. Los valores del eje de las ordenadas se determinan experimentalmente a una concentración fija c' para una serie de q^2 evaluadas. Luego este procedimiento se repite, pero esta vez variando c' . Las líneas de constante c' son extrapoladas para formar una línea $q = 0$, y las líneas de constante q son extrapoladas para formar

una líneas $c = 0$. La intersección de ambas líneas con el eje de las ordenadas da el inverso de la masa molecular (M^{-1}) [1].

Una de las consideraciones que se debe tomar en cuenta es que estas aproximaciones son válidas solo para el caso de bajas concentraciones; a mayores concentraciones las correcciones son más complicadas.

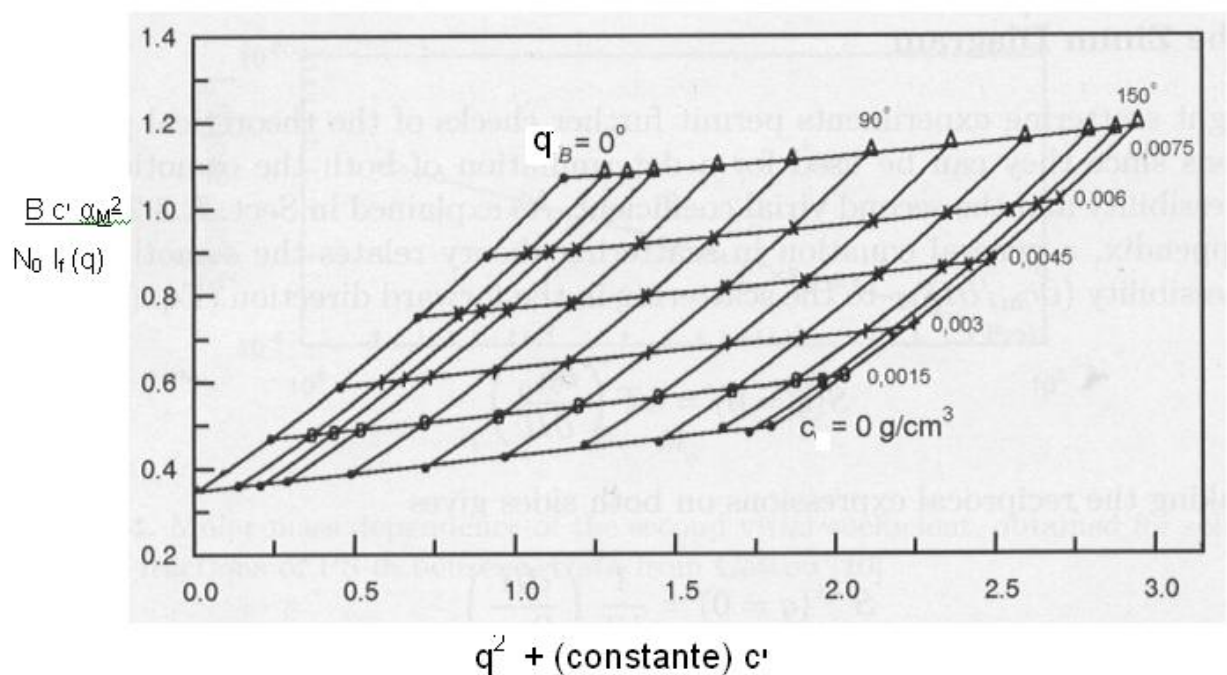


Figura 4: Diagrama de Zimm.

Se muestra la doble extrapolación de los datos obtenidos por medio de Dispersión de Luz a cero concentración y cero ángulo de dispersado. La intersección en el eje de las ordenadas da el inverso del peso molecular.

3. ANTECEDENTES

Las primeras aplicaciones de Dispersión de Luz, fueron realizadas en la década de los 70. En 1971 Nossal estudió una bacteria (*E.coli* k_{12}) tomando diferentes ángulos de dispersión y utilizando una aproximación Gausiana para el movimiento de la bacteria, calculó la velocidad y el tamaño de partículas [58]. Luego en 1972 Nossal y Chen, repiten el trabajo hecho por Nossal en 1971, pero esta vez utilizando CuCl_2 con el objetivo de provocar que la bacteria pierda su movilidad [59].

La estructura y dinámica de diversos sistemas como sólidos, cristales líquidos, gel, soluciones de macromoléculas biológicas, soluciones de virus, protoplasmas en algas, y dispersiones coloidales entre otros, son ahora estudiadas por técnicas de dispersión de luz láser [60].

Esta técnica es típicamente empleada en la medición de distribución de tamaño de partículas obteniéndose muy buenos resultados, tanto así, que es posible medir partículas de tamaño menores a 1nm. En el 2007, Kaszuba y colaboradores probaron dicha afirmación, midiendo Sucrosa a un ángulo de dispersión de 173° , obteniendo diámetros de 0,82nm y 0,62nm a partir de los datos y el volumen respectivamente, dichos resultados sugieren que se puede medir Sucrosa con una precisión de 0,1nm [61].

Brenner, Johannsson y Nicoli, en 2008 emplearon la dispersión de luz para caracterizar la proteína miosina presente en algunos peces. Para ello midieron el tamaño de los agregados de la proteína por medio de dispersión estática y dinámica [63] y obtuvieron que cada agregado de la proteína estaba formado por una cantidad de entre 8 y 10 moléculas. Además obtuvieron una dimensión fractal de 2,2.

Esta técnica es muy efectiva para medir distribuciones de tamaño de partículas. Sin embargo, cuando se trata de soluciones muy oscuras, como es el caso de los asfaltenos, los resultados no son tan satisfactorios, ya que la intensidad de luz dispersada que llega al detector es muy baja, lo que hace mucho más difícil el cálculo del tamaño de estas partículas, por esta razón son pocos los estudios realizados con esta técnica en asfaltenos hasta la presente fecha.

En 1993 Ferworn, Svrcek y Mehrotra [64] estudiaron la forma y el crecimiento de partículas de asfaltenos de soluciones de crudo pesado diluidas con Heptano, estudiaron 6 tipos de crudo diferentes, obteniendo que la precipitación de asfaltenos era un proceso instantáneo, además las partículas a las condiciones normales de temperatura y presión se mantenían inalteradas en cuanto a su tamaño y densidad de población. Para la mayoría de las partículas se notó que su forma estaba lejos de ser redonda, y el tamaño de partículas estaba entre 4,5 y 291 μm .

En el 2009, Gutiérrez y colaboradores diseñaron un equipo de dispersión de luz para el estudio de la agregación de asfaltenos. Con este equipo se realizaron las medidas del presente estudio [65].

A pesar de que la técnica de Dispersión de Luz ha sido usada pocas veces para estudiar asfaltenos, la caracterización de agregados se ha venido realizando a través de distintas técnicas; entre las que destacan las que se presentan a continuación debido a la importancia de dichos resultados en este estudio.

En 1998, Yudin, I. y colaboradores [66] estudiaron la cinética de agregación de asfaltenos en mezclas tolueno-heptano a partir de la espectroscopia de foto correlación (PCS) adaptada a la investigación de líquidos opacos, variando la concentración de asfaltenos en tolueno. Sus estudios les permitieron describir cuantitativamente curvas en las cuales el comportamiento universal fue encontrado.

A concentraciones de asfaltenos por debajo de la concentración crítica, la agregación limitada por difusión (DLCA) fue observada y por encima de esta concentración, la agregación limitada por reacción (RLCA) ocurría en una primera etapa del crecimiento de partículas, y luego el mecanismo de agregación iba hacia DLCA. Los resultados obtenidos prueban que la agregación de asfaltenos en soluciones de hidrocarburos es similar a la de los típicos coloides.

En 2003, Monte, Coelho y Middea realizaron investigaciones de pesos moleculares y agregación de asfaltenos usando medidas de tensión superficial. El peso molecular fue calculado a partir del promedio del radio de las moléculas de asfaltenos adsorbidas en la interface aire-solvente [67].

En 2004, Rajagopal y Silva emplearon la técnica de dispersión de luz para medir el tamaño de partículas de asfaltenos de crudos brasileiros en mezclas de n-heptano-tolueno y encontraron que el tamaño promedio de las partículas permanece constante en el tiempo e incrementa con un aumento de la cantidad de n-heptano[68].

También en 2004, Hung, Castillo y Reyes, estudiaron la cinética de asfaltenos en crudos de diferente estabilidad. Estas investigaciones se llevaron a cabo con crudos Boscan y Furrial y se empleó la técnica de microscopía confocal. Los resultados mostraron que el tamaño de los agregados se incrementa rápidamente para el caso de crudo Boscan y gradualmente para el Furrial (crudo inestable). La agregación de los asfaltenos Furrial se rige en una primera instancia por el incremento del número de partículas y no por el crecimiento de los agregados hasta alcanzar un límite en donde el proceso de agregación es gobernado por la difusión de las partículas coloidales. Es decir, dos comportamientos diferentes asociados con la estabilidad del crudo fueron encontrados, el tamaño de los agregados aumenta rápidamente en una primera instancia de la floculación para

crudos estables como el Boscan y gradualmente para el Furrial que es conocido como un crudo de baja estabilidad [69].

Ese mismo año, Rahmani, Dabros y Masliyah usaron una técnica de fotografía acoplada con análisis de imágenes para medir el tamaño y dimensión fractal de agregados de asfaltenos en mezclas tolueno-n-heptano. La dimensión fractal de los agregados se estimó entre 1,06 a 1,41. Esta relativamente baja dimensión fractal sugirió que se trataba de agregados de asfaltenos altamente porosos[70].

En 2008, Kraiwattanawong y colaboradores, estudiaron el crecimiento y la distribución en el tamaño de asfaltenos estables y encontraron que las partículas grandes de asfaltenos son agregados que están formados por partículas más pequeñas. Los resultados obtenidos pueden ser usados para elegir el mejor tratamiento químico para prevenir o reducir la precipitación o agregación de asfaltenos, ya que enfocaron su investigación en el efecto de algunos dispersantes y aditivos químicos que pueden disminuir o detener la floculación [71].

Maqbool, Arjames y Floger en 2009, investigaron la cinética de precipitación de asfaltenos usando n-alcanos. Estos estudios demostraron que el tiempo requerido para precipitar asfaltenos puede variar de unos pocos minutos a varios meses, dependiendo de la concentración del agente precipitante y con ello abren un nuevo paradigma para el estudio de la precipitación de asfaltenos [72].

4. OBJETIVOS

4.1 *Objetivo General*

Emplear la técnica de Dispersión de Luz para estudiar las propiedades estructurales de los agregados de asfaltenos (morfología e interacción entre los componentes del agregado).

4.2 *Objetivos Específicos*

- Investigar las condiciones fisico-químicas adecuadas para la obtención de una distribución de tamaño de agregados estables en el tiempo e independiente de la concentración inicial de asfaltenos.
- Medir el tamaño de agregados de los asfaltenos Furrial y Carabobo en soluciones de distinta concentración.
- Medir el tamaño de los agregados de los asfaltenos Furrial y Carabobo variando el ángulo q en el equipo de dispersión dinámica de luz.
- Obtener el factor de Estructura y factor de Forma de los agregados a partir de las medidas de dispersión de luz en función del ángulo.
- Realizar el Diagrama de Zimm para estimar la masa molecular de los agregados de asfaltenos Furrial y Carabobo.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Montaje Experimental

Para realizar las mediciones se empleó el equipo de Dispersión de Luz del Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Escuela de Química. Este equipo cuenta con los siguientes elementos:

- ✓ Cubeta de vidrio rectangular
- ✓ Espejos
- ✓ Láser He-Ne de 635nm
- ✓ Polarizadores
- ✓ Detector
- ✓ Tarjeta de adquisición
- ✓ Sistema de procesamiento de la señal (Computadora)

El equipo consta de un láser de He-Ne de 635 nm, dos espejos para lograr que el haz este completamente horizontal, de manera que incida de forma totalmente perpendicular a la pared de la celda y así evitar posibles interferencias dentro de la cámara de la celda debido a luz parasita. Una vez que el haz pasa por los dos espejos, entra a dos polarizadores para atenuar el haz del láser, el segundo polarizador también se encarga de hacer que la luz entre polarizada verticalmente a la solución, luego el haz entra a la cámara que contiene la celda y la luz hace contacto con la solución y se dispersa, el fotomultiplicador está colocado a un ángulo Θ respecto a la luz incidente. La corriente de salida llega a un amplificador, luego pasa por la interfaz de adquisición de datos y llega al computador.

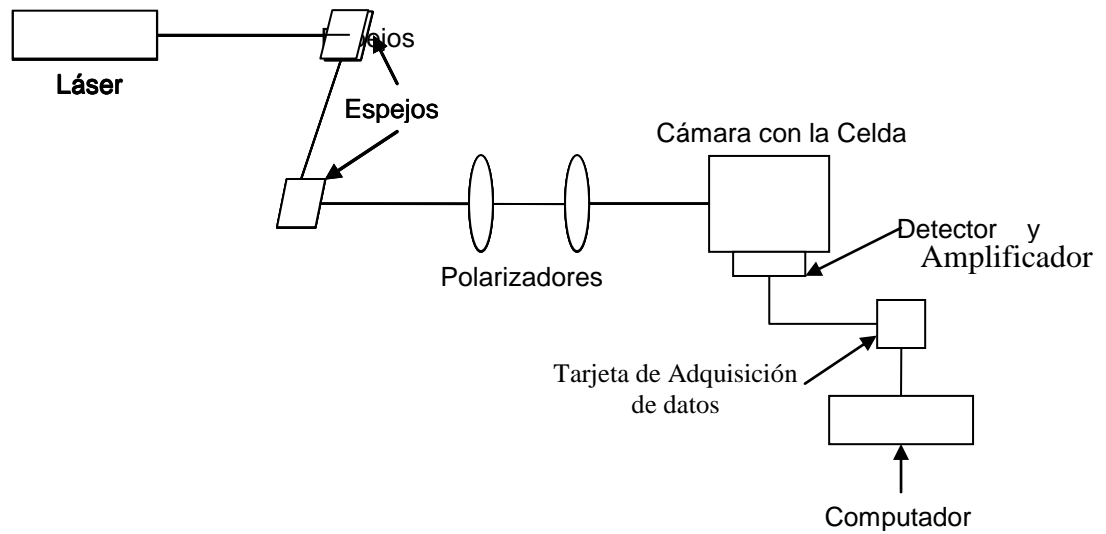


Figura 5: Esquema del montaje experimental empleado para medir con la técnica de dispersión dinámica de luz.

5.2 Mediciones preliminares con partículas de Látex

Se realizaron medidas preliminares con soluciones de látex, que contenían nano partículas de diámetro exactamente conocido. Se midieron soluciones de partículas de: 150nm, 300nm, 500nm y 900 nm de diámetro, a distintos ángulos entre 10° y 105° para ensayar el manejo del equipo.

5.3 Materiales

5.3.1 Reactivos

Los reactivos empleados para la preparación de las muestras se muestran en la tabla nº1:

Tabla nº 1. Algunas propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleado [73].

<i>Reactivo</i>	<i>Peso Molecular (g/mol)</i>	<i>Índice de refracción</i>
<i>Tolueno</i>	92,14	1.4967
<i>n-heptano</i>	100,21	1.3876

Es importante señalar que los reactivos empleados tenían grado analítico, pero debido a la sensibilidad del equipo los mismo debían someterse a un proceso de filtrado con miliporo antes de su empleo para preparar las muestras.

5.3.2 Asfaltenos

Los asfaltenos empleados fueron Furrrial y Carabobo; algunas características de cada uno se detalla en la tabla nº2.

Tabla nº 2. Algunas características de los crudos a estudiar [74]

Crudo	Procedencia	°AP I	Estabilidad Operacional	% Asfalteno
Furrial	Norte Edo. Monagas	21	Inestable	7.6
Carabobo	Faja Petrolífera del Orinoco	8	Estable	13.8

5.4 Preparación de las muestras

5.4.1 Muestras de asfaltenos

Se prepararon soluciones de 1000ppm de concentración de cada asfalteno. Para preparar éstas muestras se pesaron $(0,0250 \pm 0,0001)$ g de asfalteno y se traspasó este sólido a una balón aforado de 25mL. Luego se adicionó un volumen aproximado de 18 mL de tolueno al balón (equivalente al 75% del volmen total de la solución). Esta solución se llevó a ultrasonido por 5 minutos y posteriormente a agitación mecánica durante 24 horas con la finalidad de garantizar la completa homogeneización de la misma. Transcurrido este tiempo, se añadió la cantidad de

tolueno necesaria para completar los 25 mL. Este procedimiento experimental se presenta en forma de esquema en la figura 6.

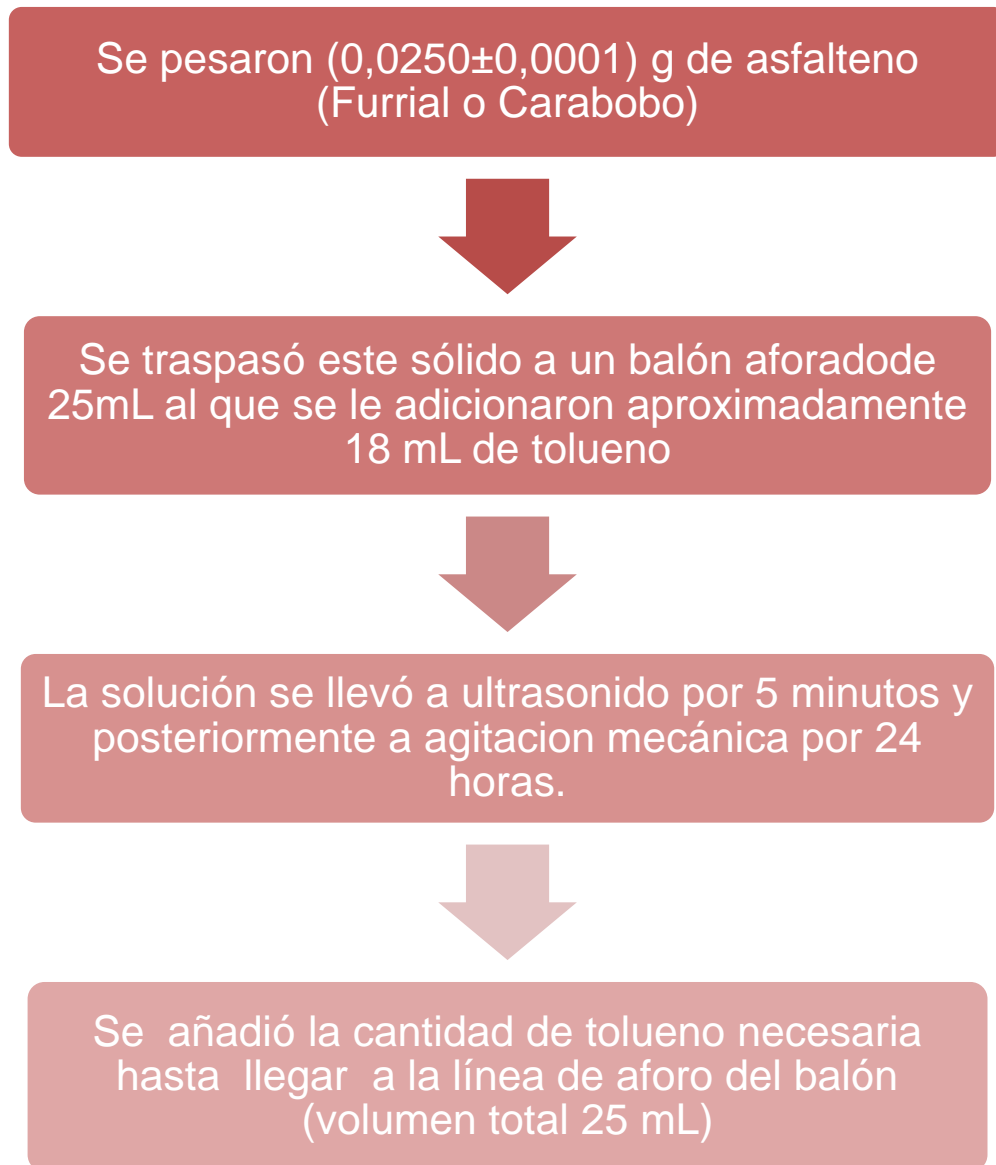


Figura 6: Procedimiento experimental que se siguió en la preparación de las soluciones de asfaltos Furrial y Carabobo.

5.4.2 Determinación del volumen de n-heptano

Como agente precipitante se empleó el alcano n-heptano. Después de la preparación de la solución de asfaltenos de 1000ppm, se añadió el n-heptano y se dejó reposando la solución 5 minutos antes de llevarlas al equipo de Dispersión de Luz y realizar las mediciones.

Con la finalidad de conocer el porcentaje que era necesario añadir a las soluciones de asfaltenos ya preparadas, se ensayaron mediciones de soluciones a distintas concentraciones de n-heptano (12%, 15%, 20%, 25% y 40%), para determinar la mejor relación señal/ruido. Luego de determinar este porcentaje como 60% de n-heptano, se procedió a realizar una medición de la cinética que seguía esta reacción durante 120 minutos, para determinar a qué tiempo se observaba la estabilidad de los agregados formados.

5.4.3 Preparación de las soluciones de tolueno-n-heptano

Una vez determinado el porcentaje de agente precipitante adecuado, se preparó la Solución 1 con los siguientes porcentajes: 40% de solución de asfalteno de concentración 1000ppm y 60% de n-heptano. Luego de medir esta solución se procedió a diluir la misma con una mezcla de solventes idéntica. Las diluciones realizadas fueron las siguientes: 25%, 50%, 65% y 75% de mezcla de solventes. En el esquema de la figura 7 se muestran la diluciones preparadas a partir de la solución 1 y se especifica la concentración de cada una de las soluciones empleadas.

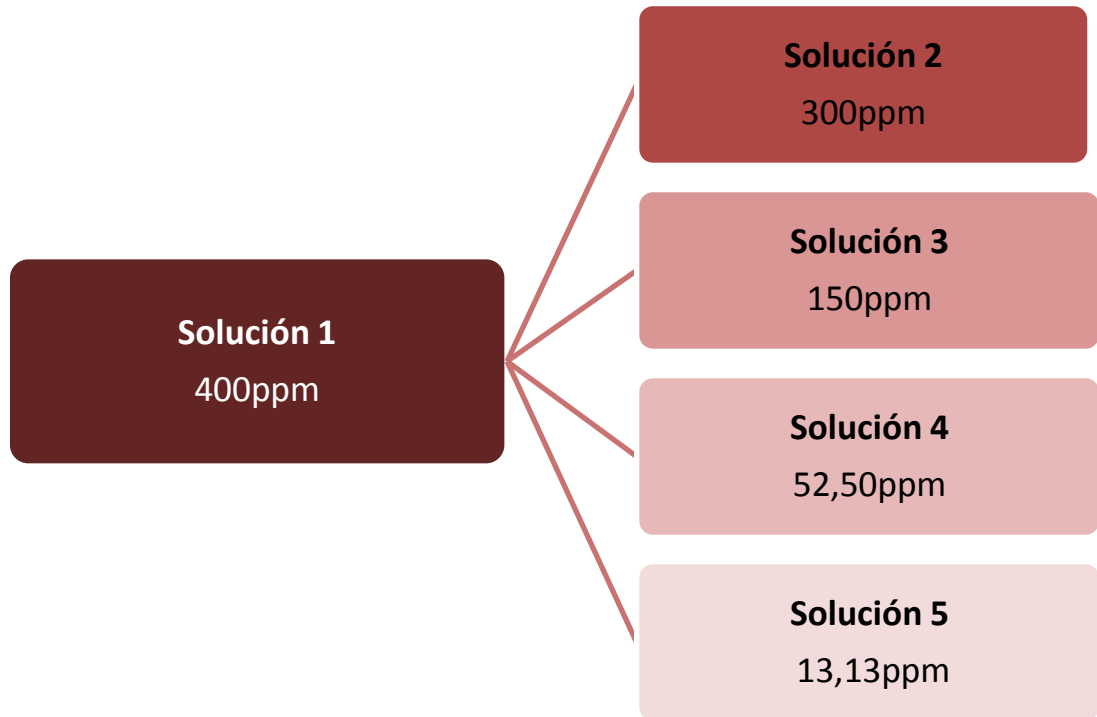


Figura 7: Esquema del procedimiento experimental que se siguió en la preparación de las soluciones de asfalto- n-heptano.

5.5 Mediciones de las soluciones de asfaltos Carabobo y Furrial

En el equipo de dispersión de luz se midió la intensidad de dispersión proveniente de cada una de las muestras (Carabobo y Furrial), en la solución 1 y cada una de sus diluciones, soluciones 2, 3, 4 y 5. Para ello se introdujo la muestra en una cubeta de vidrio rectangular, cuya capacidad volumétrica era de unos pocos mililitros. Las condiciones del equipo en las mediciones realizadas se dan en la tabla nº 3.

Tabla nº3: Condiciones del equipo en las mediciones realizadas.

Condiciones de Medición	
Frecuencia de muestreo	1
Nº de muestras	10
Acumulaciones	20
Tiempo total de cada medición	200 s

Las mediciones se realizaron a distintos ángulos, a partir de 15° y hasta 105°. El resumen de las condiciones experimentales se observa en la tabla nº 4.

Tabla nº4: Condiciones experimentales.

Condición	
% de n-heptano (agente precipitante)	60%
Tiempo de medición a partir del tiempo 0 (tiempo en el que se le añade el n-heptano a la solución)	90 minutos
Factores de dilución empleados	25%, 50%, 65%, 75%
Ángulos de medición	15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 75°, 80°, 85°, 90°, 95°, 100°, 105°.

5.6 Correcciones aplicadas a las medidas realizadas

5.6.1 Corrección de los ángulos

La cubeta empleada como contenedor de la muestra en el equipo era rectangular, tal como se muestra en la figura 8. En esta figura se muestra la disposición que tenía el detector con respecto a la cubeta. Aunque el detector del equipo permitía medir a ángulos entre 0° y 105° , las mediciones siempre se realizaban a ángulos mayores de 15° , ya que a ángulos menores la intensidad dispersada era tan alta que podía dañar el detector.

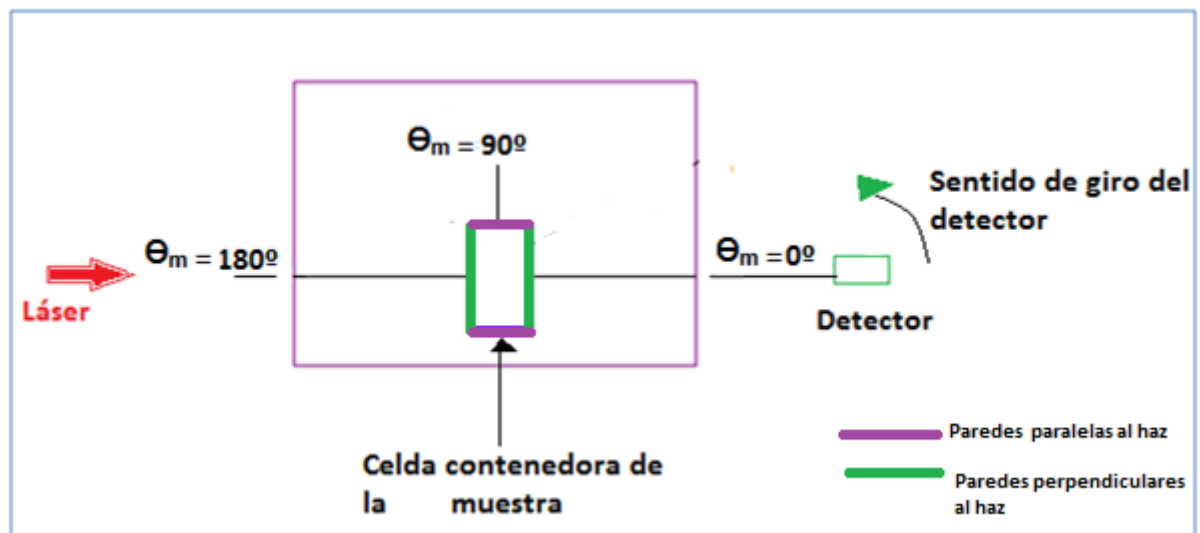


Figura 8: Diagrama de ubicación de la cubeta de medición con respecto a los ángulos de medición.

A pesar de que el ángulo al que se coloca el detector pudiera verse como el ángulo Θ que se encuentra en la expresión del vector q ($q = [(4\pi/\lambda) \text{sen} (\Theta/2)]$), esto no es correcto debido a que debe considerarse el efecto de la refracción de los

haces dispersados (fig. 9). De esta forma se hizo necesario calcular el ángulo Θ correcto a partir del ángulo Θ_m que es el ángulo al cual se ubica el detector.

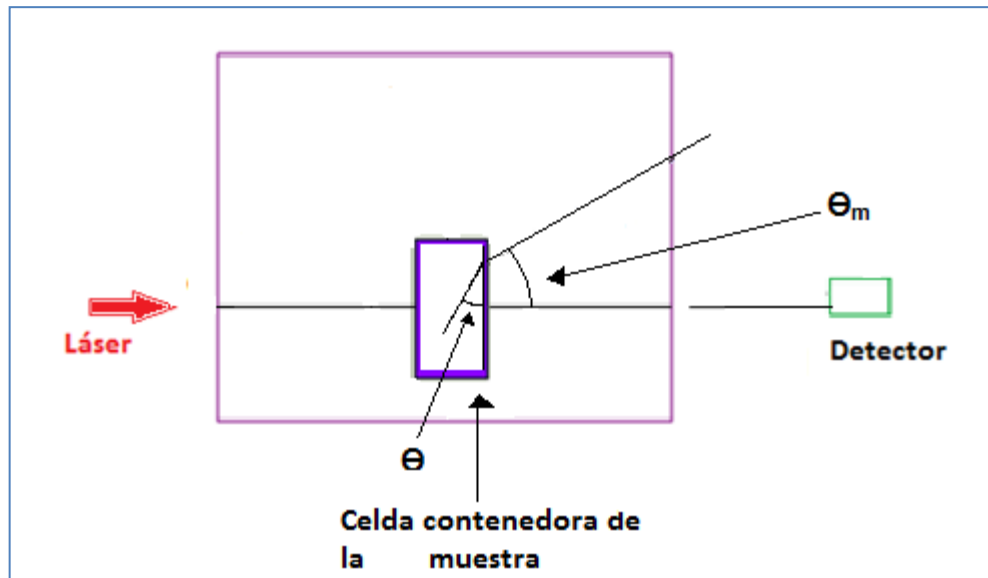


Figura 9: ángulos de refracción con respecto a los ángulos de la escala del detector.

Para calcular el ángulo Θ , se realizó la corrección de acuerdo a la Ley de la refracción:

$$n_1 \text{ sen} \theta_1 = n_2 \text{ sen} \theta_2 \quad (28)$$

Con la variante que para los ángulos de medición ubicados en las paredes de la cubeta perpendiculares al haz incidentes se corrigió con la expresión:

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{n_A}{n_{sol}} \cos \theta_m \right] \quad (29)$$

Donde Θ es el ángulo corregido, n_A es el índice de refracción del aire, n_{sol} es el índice de refracción de la solución y Θ_m es el ángulo de medición indicado en el goniómetro del detector.

Para los ángulos ubicados en la pared de la cubeta paralela al haz incidente la corrección utilizada fue:

$$\theta = \sin^{-1} \left[\frac{n_A}{n_{sol}} \sin \theta_m \right] \quad (30)$$

Donde Θ es el ángulo corregido, n_A es el índice de refracción del aire, n_{sol} es el índice de refracción de la solución y Θ_m es el ángulo de medición antes de la corrección.

5.6.2 Corrección de voltajes

Para comparar las mediciones realizadas y obtener las gráficas certeras es necesario que todas las mediciones se lleven a cabo al mismo voltaje del fotomultiplicador. Sin embargo, en las mediciones de la intensidad de las distintas soluciones de asfaltenos, se varió el voltaje del fotomultiplicador del equipo de dispersión de luz; motivado a que si se mantenía un voltaje de fotomultiplicador relativamente bajo, a ángulos pequeños (aproximadamente 20° a 40°) se observaba

una señal cuya relación señal/ruido era la adecuada; sin embargo, al medir esta misma solución, a este mismo voltaje de fotomultiplicador a ángulos mayores (45° o más), se observaba una señal bastante ruidosa y muy baja y era necesario incrementar el voltaje del fotomultiplicador para obtener una intensidad mayor.

En el caso contrario, si desde un principio se emplea un voltaje de fotomultiplicador alto, que permita obtener una señal adecuada a ángulos mayores, y se prueba con este mismo voltaje a ángulos menores, se puede dañar el equipo debido a que el voltaje proveniente de la muestra sería muy alto para el fotomultiplicador. Lo anterior motivó a usar distintos voltajes de fotomultiplicador de acuerdo al ángulo de medición y a su vez, llevó a realizar una gráfica de corrección de éstos voltajes.

Para realizar dicha corrección, se midieron para una serie de voltajes de fotomultiplicador (que abarquen todos los voltajes empleados) las intensidades correspondientes, y el valor se dividió entre 300 v. Luego de esto se grafica el log de la intensidad obtenida vs el log del voltaje del fotomultiplicador correspondiente. De la pendiente de la gráfica se obtiene el valor δ , que se usa para las correcciones, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$I_{\text{corregido}} = \left(\frac{300v}{V_{\text{foto}}} \right)^{\delta} I_{\text{medido}} \quad (31)$$

Donde V_{foto} es el voltaje del fotomultiplicador que se usa para llevar a cabo la medida de la intensidad (voltaje medido), 300v es el voltaje del fotomultiplicador que sirve para relacionar todos los voltajes de fotomultiplicador usados y δ es la

pendiente de la curva obtenida al graficar los voltajes medios obtenidos vs voltajes de foto.

5.6.3 Corrección de la absorción

Al pasar la radiación a través de la solución que está siendo medida, ciertas frecuencias se eliminan selectivamente por absorción de la energía electromagnética por parte de las moléculas o átomos de la solución. Es por esta razón que debió corregirse la intensidad dispersada tomando en cuenta este fenómeno

La intensidad corregida tomando en cuenta lo anterior fue:

$$I_s^{corr} = I_{corregida} e^{\alpha l} \quad (32)$$

Donde $I_{corregida}$ es la intensidad corregida con la ecuación 31, α es la absorbancia de la solución y l la longitud recorrida por cada haz dispersado dentro de la celda; este último parámetro depende del ángulo de medición.

Para calcular la absorbancia α se midieron la intensidad dispersada por las soluciones a 0° y se utilizó la expresión:

$$\alpha = \left(-\frac{1}{L}\right) \ln\left(\frac{I'}{I}\right) \quad (33)$$

En esta expresión I es la intensidad de la referencia medida a 0° y I' es la intensidad dispersada por las distintas soluciones a 0° . L corresponde al camino óptico de la celda, que en este caso es 0,5 cm. Luego de obtenido los valores de absorbancia α mediante la expresión 33, se graficaron éstos en función de la concentración y de esta forma se obtuvieron los valores de absorbancia a emplear para la ecuación 45.

5.7 Ajuste de los datos experimentales para modelar el factor de forma $P(q)$ y el factor de estructura $S(q)$

El factor de estructura $S(q)$ describe cómo las partículas están ordenadas en el agregado de x partículas primarias. Para el cálculo del factor de estructura $S(q)$ de partículas se han propuesto varias expresiones universales. En este estudio se realizó el ajuste con la expresión propuesta por Lin y colaboradores, mediante la cual se obtiene la dimensión fractal a partir de los datos obtenidos con una simulación con la técnica de Monte Carlo [74]. El tratamiento de datos puede ser aplicado tanto para agregados obtenidos por DLCA y RLCA; la ecuación empleada es:

$$S_i(q) = \left(1 + \sum_{s=1}^4 C_s (qR_{g,i})^{2s} \right)^{-df/8}$$

Para DLCA: $df \leq 2,0$,

$$C_1 = \frac{8}{3df} ; C_2 = 3,13; C_3 = -1,52; C_4 = 1,02$$

Para RLCA; $df > 2,0$

$$C_1 = \frac{8}{3df}; C_2 = 3,13; C_3 = -2,58; C_4 = 0,95$$

5.8 Diagrama de Zimm

Para realizar el diagrama de Zimm para asfaltenos Furrial y Carabobo se emplearon los datos de intensidades obtenidos en las mediciones realizadas en los 5 primeros ángulos de medición en las 5 soluciones de cada tipo de crudo.

En el eje y de la gráfica del diagrama de Zimm, se ubican los valores de $B (\alpha_M)^2 c / N_0 I_{if}$ donde α_M es la polarizabilidad de una partícula, N_0 es el número de Avogadro, c es la concentración de la solución, I_{if} es la intensidad dispersada y B es:

$$B = \frac{k_f^4 E_o^2}{\epsilon^2 R^2} (n_i \cdot n_f)^2$$

Donde k_f es el vector de onda de luz final, E_o es el campo eléctrico del haz incidente, ϵ es la constante dieléctrica del medio, n_i y n_f son los índices de refracción de la referencia y de la solución medida y R es la distancia entre el volumen dispersado y el detector. En este caso, $B (\alpha_M)^2 / N_0$ son supuestos como una constante y se varió c/l , la relación entre la concentración de la solución y la intensidad dispersada por las partículas en la misma solución.

Por otra parte, en el eje x se ubican los valores de $q^2 + kc$ donde k es una constante arbitraria. En la gráfica se insertan los valores por

concentración, es decir, para cada concentración hay una serie de datos de c/l vs $q^2 + kc$. En total se tienen 25 datos, debido a que 5 soluciones distintas fueron medidas a 5 ángulos distintos.

Para realizar la extrapolación a concentración y ángulo 0 se hacen 2 gráficas; una para cada extrapolación. La primera de estas gráficas a concentración 0, se hizo tomando los valores de c/l a un ángulo fijo en función de la concentración c de cada solución. Para cada serie de valores de c/l para un mismo ángulo se hizo la regresión lineal; los valores del punto de corte con el eje y corresponden a cada uno de los puntos de la recta a concentración 0.

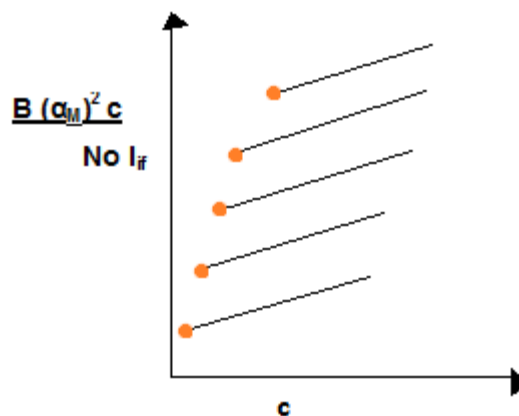


Figura 10: Gráfica realizada para hallar los puntos de la recta de concentración 0.

La gráfica a $q=0$ se realiza de forma similar, solo que se toman los valores de c/l a una concentración fija en función de q^2 . Para cada serie de valores de c/l para una misma concentración se hizo la regresión lineal; los valores del punto de corte con el eje y corresponden a cada uno de los puntos de la recta a $q=0$.

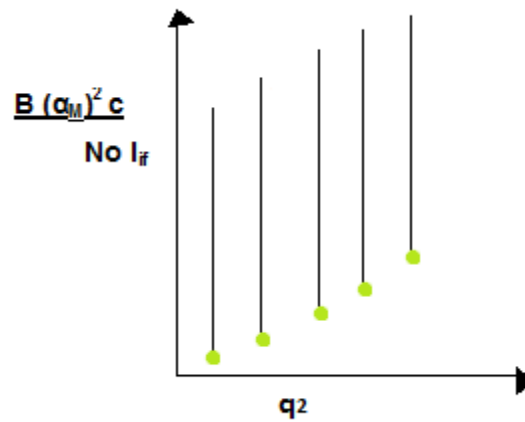


Figura 11: Gráfica realizada para hallar los puntos de la recta de ángulo 0.

Al graficar los 5 puntos de la curva de $c=0$ vs q^2+Kc y los 5 puntos de la curva $q=0$ vs q^2+Kc en el mismo gráfico de los puntos medidos, se puede hallar la intersección de estas rectas con el eje y, valor que corresponde a el inverso del peso molecular.

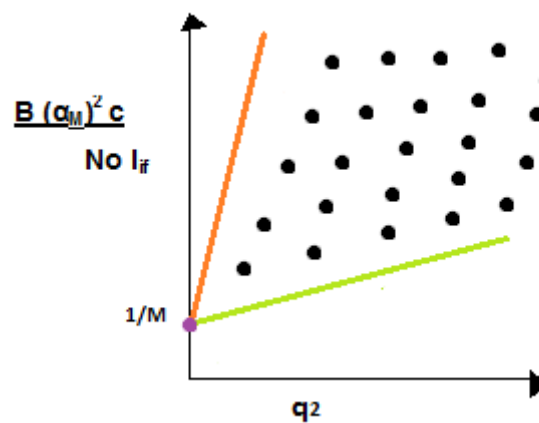


Figura 12: Ubicación de las gráficas a concentración y ángulo 0 en el diagrama de Zimm.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Medidas con látex y aspectos generales de las mediciones en el equipo de dispersión de luz

Las primeras mediciones llevadas a cabo en el equipo fueron las de las soluciones de látex a distintos ángulos. Las soluciones de esferas de látex se emplearon debido a que éstas partículas son uniformes y el tamaño está certificado por el fabricante. En las mediciones realizadas con látex se observaron curvas con el comportamiento esperado. La fig. 13 muestra una fotografía de la pantalla del equipo al realizar una medición con látex. En la parte inferior derecha se observa que el ajuste de los datos tiene una caída bastante pronunciada lo que significa una señal grande en magnitud y poco ruidosa. También se aprecia que los datos están dentro de la curva de ajuste (línea blanca), lo que da un ajuste adecuado.

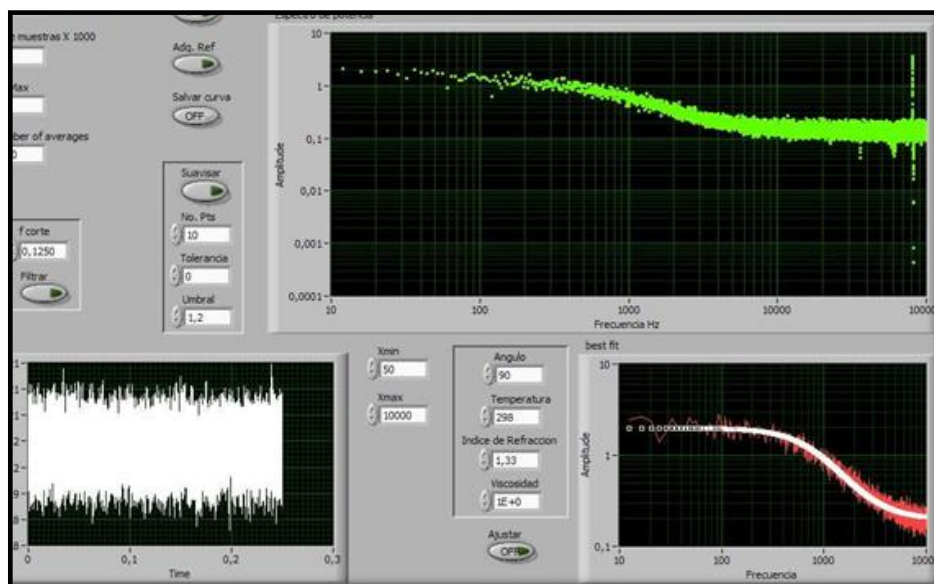


Figura 13: Medición de látex.

Otra característica observada al realizar las medidas con látex, es que la intensidad dispersada por las partículas disminuye conforme el ángulo de medición aumenta. Esto quiere decir que existe una dependencia entre q y la intensidad dispersada por la partícula. A ángulos más cercanos a la normal de la luz incidente, la luz dispersada por la muestra es más intensa.

El montaje mostrado en la figura 5, corresponde al del equipo utilizado. Éste equipo debió sufrir varias modificaciones a lo largo del trabajo experimental debido a que las mediciones de dispersión estática de luz, son muchos más sensibles a factores tales como el polvo, las bases metálicas empleadas y/o otros equipos funcionando en la misma mesa de trabajo. Para minimizar los factores que producían ruido en las mediciones, se colocó la cubeta de la forma como se aprecia en la figura 8, es decir, está dispuesta de forma tal que las paredes más largas queden perpendiculares al láser y no al contrario como podría esperarse. Lo que se buscó con esta disposición era disminuir el camino óptico y de esta forma disminuir el ruido en la señal.

6.1.3 Corrección de voltaje

Para realizar una relación entre las intensidades medidas y los del fotomultiplicador se empleó la ecuación (31), pero antes debió calcularse el valor de δ . Dicho valor corresponde a la pendiente de la gráfica 14. Para obtener δ , se midieron distintos valores de voltaje de fotomultiplicador y sus correspondientes voltajes de entrada. Luego de obtenido este δ se pudieron corregir todos los valores de voltajes obtenidos.

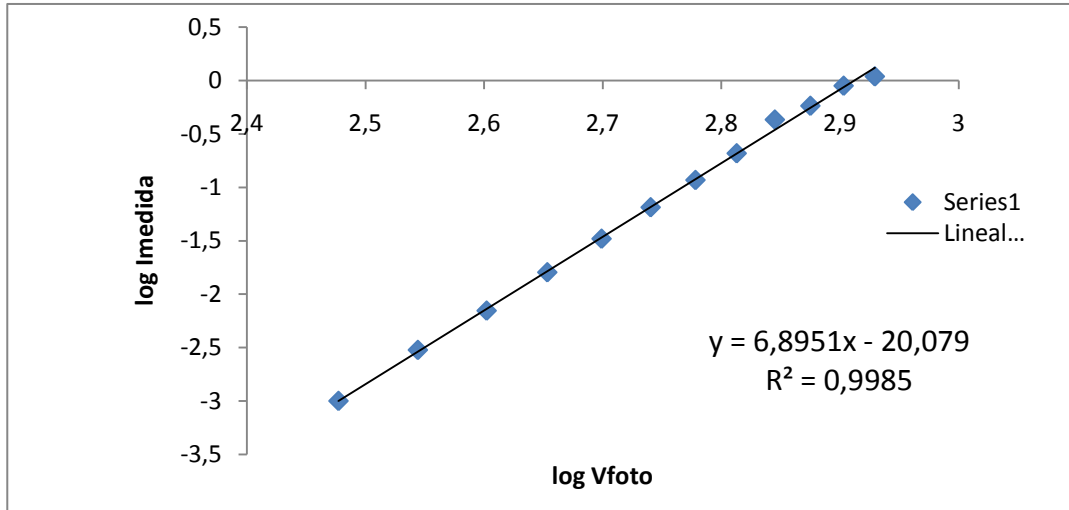


Figura 14: Curva de corrección de los voltajes

6.1.2 Corrección por absorción

Como se explicó en el procedimiento experimental para realizar esta gráfica se calcularon las absorbancias α a 3 concentraciones distintas y se graficó para obtener la expresión de la recta más adecuada que permitiera obtener el valor de absorbancia para cada concentración empleada y con ello corregir la intensidad dispersada por las partículas en cada solución.

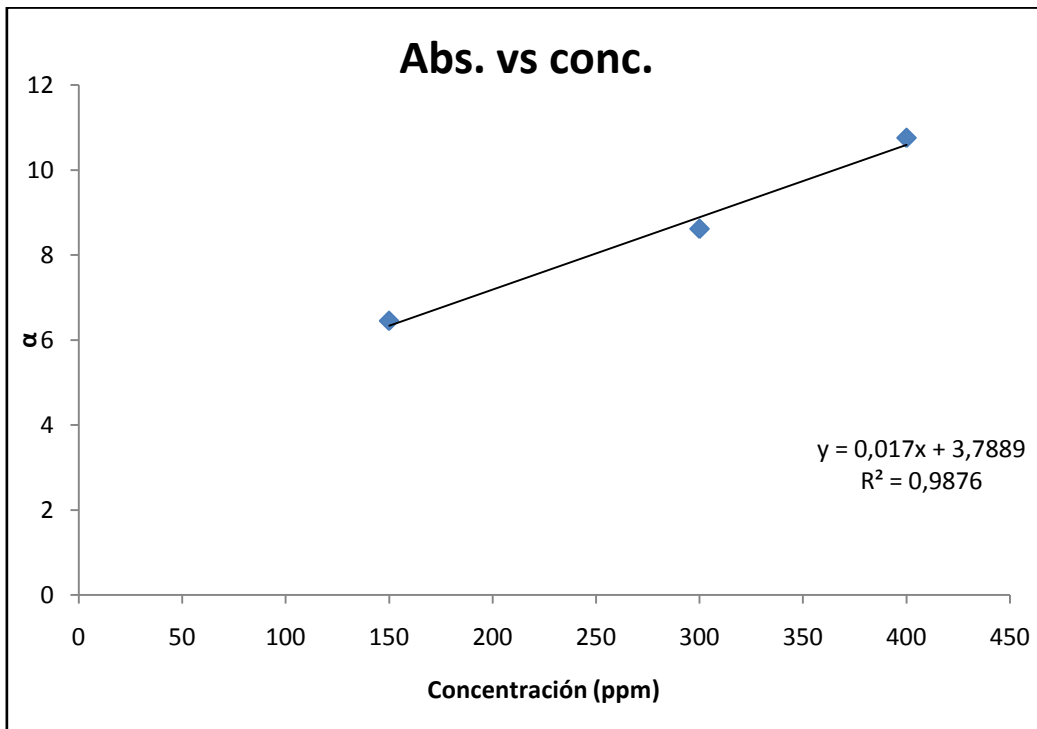


Figura 15: Gráfica α vs concentración.

6.2 Muestras de asfaltenos

Para realizar las soluciones, primero se tomó el asfalteno sólido y se preparó una solución con este sólido y tolueno. Luego de esto se añadió el n-heptano, que era el agente precipitante y cuya función fue la de inducir la formación de agregados de asfalteno en solución. El agente precipitante permite la formación de éstos agregados porque al ser un solvente ionizador, permite que las resinas presentes en el asfalteno migren y por lo tanto zonas de los asfaltenos quedan libres de resinas, si, dos zonas libres de resinas se encuentran se produce la formación de un agregado. Al chocar la luz del láser con éstos agregados se dispersa en haz original, y éste haz dispersado puede medirse mediante el equipo de dispersión de luz.

6.2.1 Condiciones de medición para muestras de asfaltenos

En este estudio se planteó comparar el comportamiento de dos asfaltenos, uno estable y el otro inestable; en este sentido, se escogieron el asfalteno Carabobo, como el estable y el asfalteno Furrial como el inestable, ambos proveniente del estado Monagas, Venezuela. El concepto de estabilidad en los asfaltenos se asocia principalmente a la facilidad con los cuales éstos precipitan.

Para la caracterización de partículas, obtención del factor de estructura $S(q)$, de las partículas presentes en una solución es necesario que la solución esté tan diluidas como sea posible. En la técnica de Dispersión Estática de Luz el factor de dilución de las muestras es importante debido a que mientras más concentradas esté una solución será mayor la interacción entre partículas. Esta interferencia puede contribuir con la dependencia angular de la intensidad dispersada, y por lo tanto el análisis del factor de estructura no sería exacto [75].

Las primeras medidas que se realizaron fueron de soluciones de concentraciones bajas: 100ppm, 120ppm, 150 ppm, 180ppm y 200ppm, preparadas a partir de una madre de 1000ppm de asfalteno. A estas soluciones, se añadían porcentajes de n-heptano bajos, aproximadamente entre 10% y 25%. Sin embargo, el equipo de Dispersión de Luz no contaba con la suficiente sensibilidad para medir a concentraciones tan bajas y no se pudieron obtener los valores exacto de la intensidad dispersada por las soluciones de entre 100ppm-200ppm; sino que por el contrario se obtuvieron medidas con mucho ruido y baja señal.

Otro requisito que debían cumplir las soluciones medidas para llevar a cabo este estudio, fue el de dar señales lo suficientemente grandes en todo el intervalo de ángulos de medición propuestos (15° a 105°). Este requisito tampoco pudo ser

cumplido con las soluciones de entre 100ppm y 200ppm, cuyas señales para ángulos mayores de 35° eran mucho más ruidosas que las medidas a ángulos bajos. En la figura 16 se puede apreciar una fotografía de la pantalla del sistema de adquisición de datos para el momento de la medición de una solución de 200ppm de asfalteno Carabobo, al que se había añadido un porcentaje de n-heptano de 12%, esta medición fue hecha a un ángulo de 40°. En esta figura se observa una intensidad dispersada de 0,010v y una autocorrelación que no sigue una caída exponencial y por lo tanto el ajuste realizado no daba el valor más adecuado.

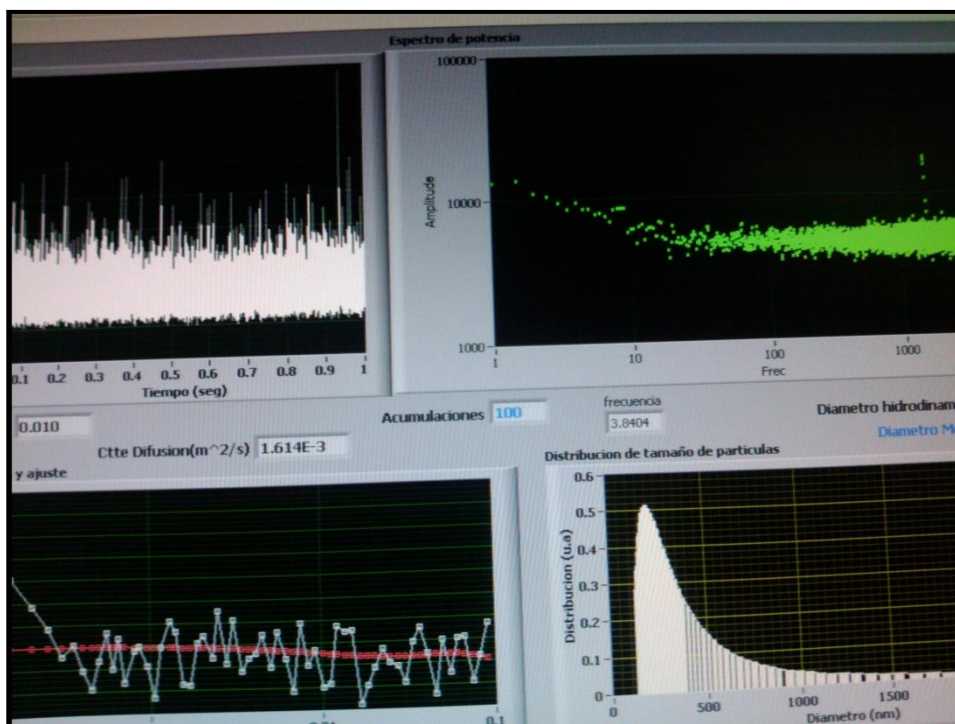


Figura 16: Imagen obtenida al medir una solución de 200ppm de asfalteno Carabobo con 12% de n-heptano. Ángulo de medición 40°.

Por lo anterior señalado se decidió probar con soluciones de concentración más altas. La concentración elegida para tal fin fue 1000ppm de asfaltenos, a la cual

se añadió un porcentaje de 60% de n-heptano (solución 1) y posteriormente se diluyó 25%, 50%, 65% y 75% (soluciones 2, 3, 4 y 5). Con estas soluciones se obtuvo una señal lo suficientemente intensa como para disminuir el ruido presente a bajas concentraciones.

En ambos casos, Carabobo y Furrial, se observaba, como era de esperarse un cambio de color en las respectivas diluciones de las muestras; la solución concentrada a 1000 ppm era de un fuerte color negro, pero al añadir el n-heptano, la misma se tornaba un poco más clara con lo que era posible el paso de suficiente luz hacia el detector. Con esto se evidencia que una de las desventajas que son atribuidas a la técnica de Dispersión de Luz, que es la imposibilidad de medir soluciones opacas, en este caso no se presentó, ya que no se pudieron diluir las soluciones concentradas.

6.2.2 Mediciones de las intensidades de las muestras de asfaltenos

Las mediciones de la intensidad dispersada por los agregados de asfaltenos en soluciones de asfaltenos Carabobo y Furrial se muestran en las figuras 17 y 18. En éstas se muestra la intensidad medida graficada vs el vector q . En dichas gráficas se pueden apreciar en color azul oscuro los datos correspondientes a la solución S_1 cuya concentración era 400ppm. La primera dilución realizada, de 25% con respecto a S_1 , es decir 300ppm, es la curva fucsia y se llamó S_2 . Los datos obtenidos de las diluciones son llamados S_3 , S_4 y S_5 (150ppm, 52,5ppm y 13,13ppm respectivamente) y corresponden a las curvas verde, azul claro y amarillo respectivamente.

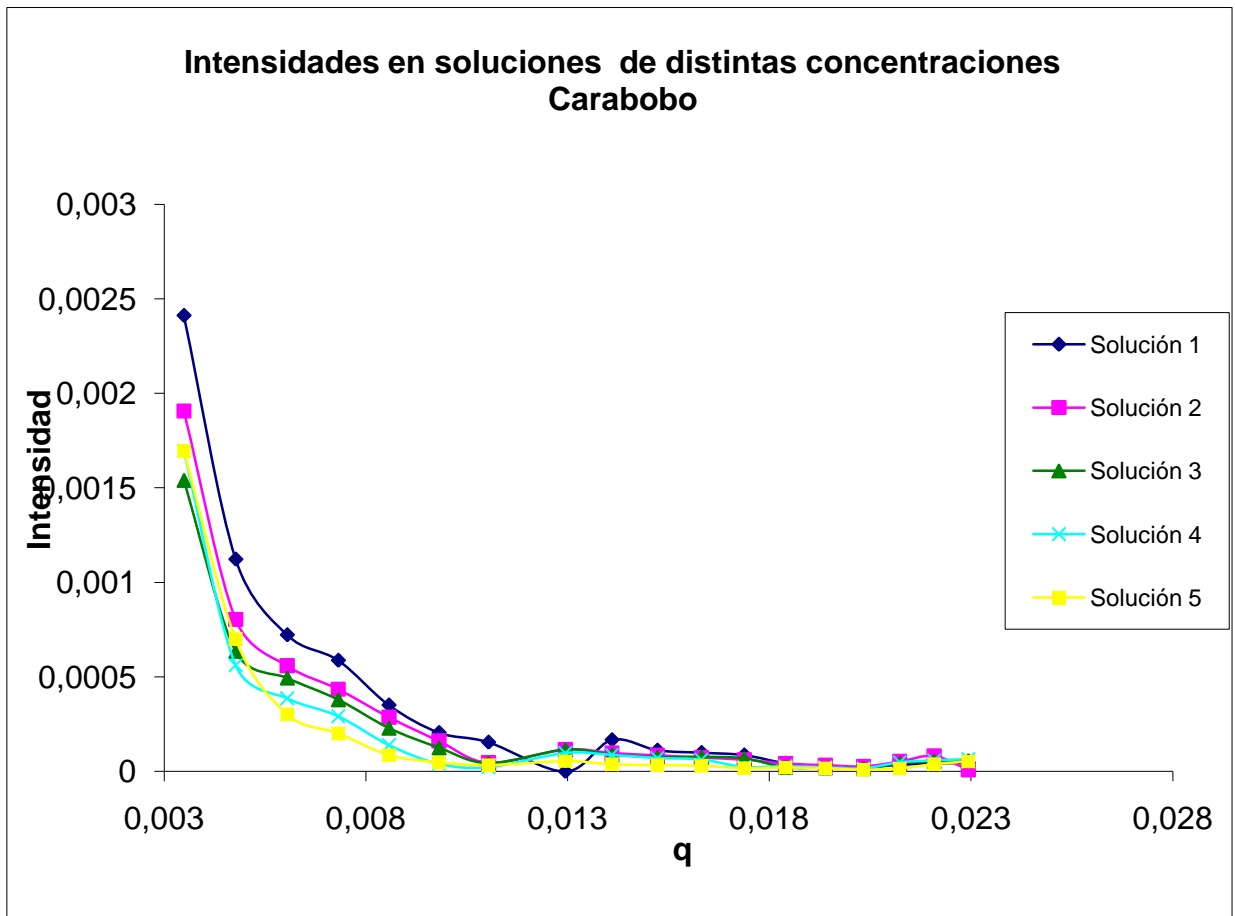


Figura 17: Gráfica de las intensidades obtenidas al medir las soluciones de distinta concentración de asfalto Carabobo.

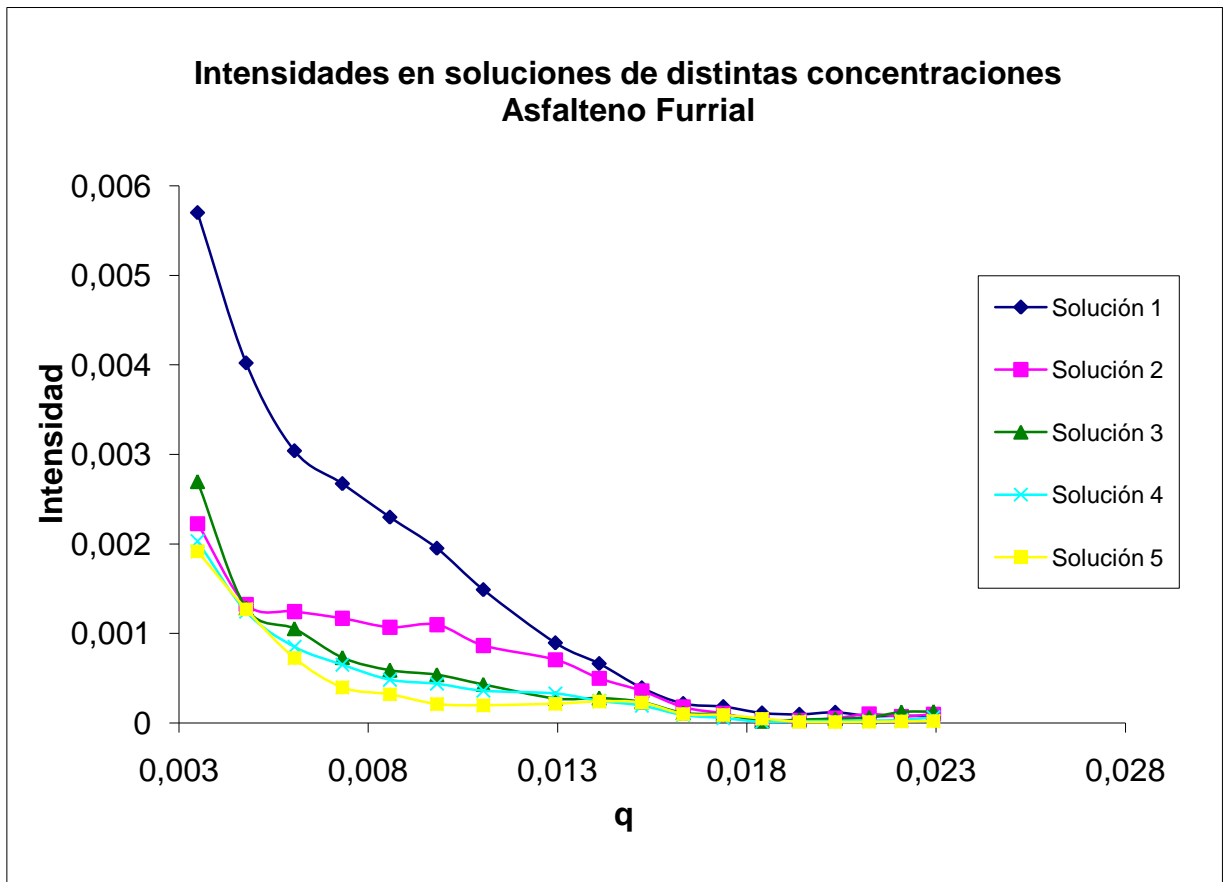


Figura 18: Gráfica de las intensidades obtenidas al medir las soluciones de distinta concentración de asfalteno Furrial.

Las intensidades obtenidas para los agregados de asfaltenos pueden ser obtenidas debido a que para partículas lo suficientemente grandes en comparación con la longitud de onda de la luz incidente, el volumen puede ser dividido en partes más pequeñas. Sobre cada una de estas partes más pequeñas del volumen total inciden haces que posteriormente son dispersados. Si, estos haces dispersados se superponen se puede obtener una interferencia constructiva o destructiva (fig. 19). Las zonas de interferencia destructiva dan lugar a los valles o mínimos en las curvas mostradas en las figuras 17 y 18.

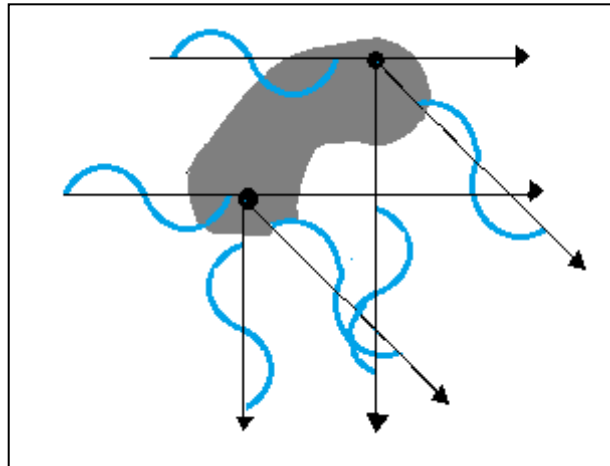


Figura 19: Dispersión de una partícula grande comparada con la longitud de onda λ .

Una de las diferencias presentes entre las dos gráficas radica en las distintas intensidades obtenidas para soluciones de la misma concentración de los dos tipos de asfaltenos. En el caso de Carabobo, las intensidades dispersadas para cada dilución son muy parecidas; se puede observar que las curvas de las diluciones Soluciones 3, 4 y 5 están muy juntas entre sí, incluso en algunas regiones, en especial a las correspondientes a los mayores q , tienden a solaparse, por lo que la dispersión en este caso es independiente de la concentración de las soluciones empleadas. Por su parte las soluciones de Furrial tienen un comportamiento totalmente distinto; cada una de las diluciones muestra intensidades diferentes entre sí, lo que da lugar a curvas mucho más separadas y definidas que en el caso de Carabobo, es decir, en el caso de Furrial, la dispersión si depende de la concentración de la solución.

En las curvas se puede apreciar que las intensidades medidas de las diluciones del par de asfaltenos son distintas. Mientras que en el caso de Carabobo el máximo de intensidad está en el orden de los 0,025v, en las soluciones de Furrial es el casi el doble, con máximo de intensidad alrededor 0,06v. Esto lleva a suponer

que en el caso de los agregados de Furrial la superposición de los haces dispersados es más constructiva que en el caso de Carabobo.

6.2.3 Dimensión fractal df y Radio de giro Rg

Las soluciones de asfaltenos son un sistema muy inestable por lo que muchos de los datos obtenidos eran poco reproducibles y además el equipo de dispersión de luz no contaba con la suficiente sensibilidad para medir soluciones diluidas, en especial a ángulos mayores de 40° . Si bien, en las curvas 17 y 18 se graficaron todos los valores obtenidos, los ajustes de esta sección sólo se realizaron para los 7 primeros ángulos medidos para cada solución debido a que a q mayores la intensidad dispersada era muy baja. En el caso de la Solución 2 de Furrial no se pudo hacer el ajuste con los datos obtenidos.

La intensidad es el producto de dos factores: el factor de forma $P(q)$ que indica la forma y el tamaño de una partícula y el factor de estructura $S(q)$ que describe el orden y la correlación espacial entre partículas. La intensidad dispersada por las partículas es producto de ambos factores, es por esto que se puede obtener información concerniente a la forma y estructura de las partículas con la técnica de dispersión de luz.

6.2.3.1 Ajustes para agregados de asfalto Carabobo

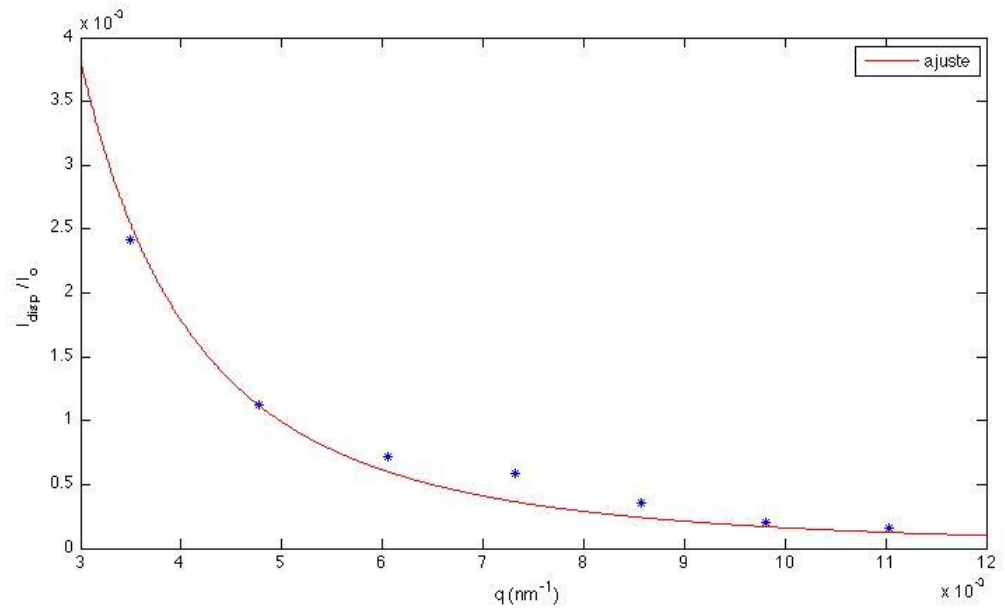


Figura 20: Ajustes para Solución 1 de asfalto Carabobo.

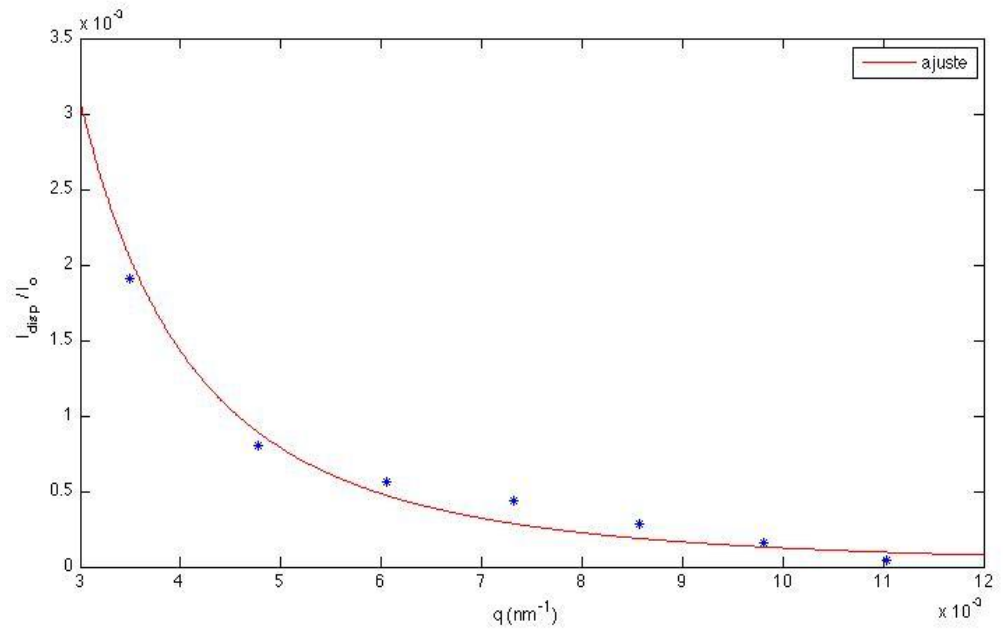


Figura 21: Ajustes para Solución 2 de asfalto Carabobo.

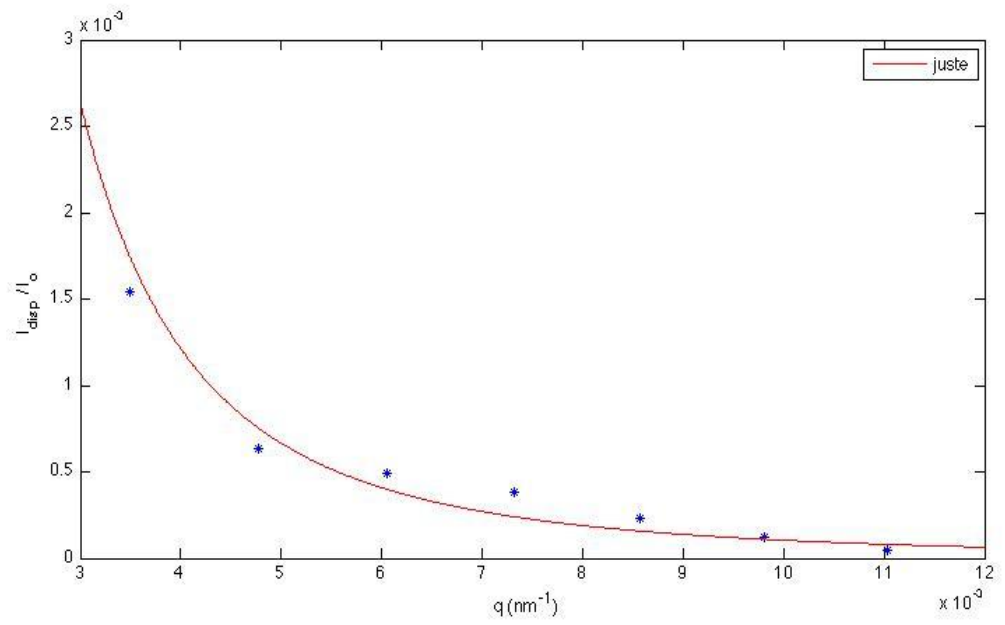


Figura 22: Ajustes para Solución 3 de asfalteno Carabobo.

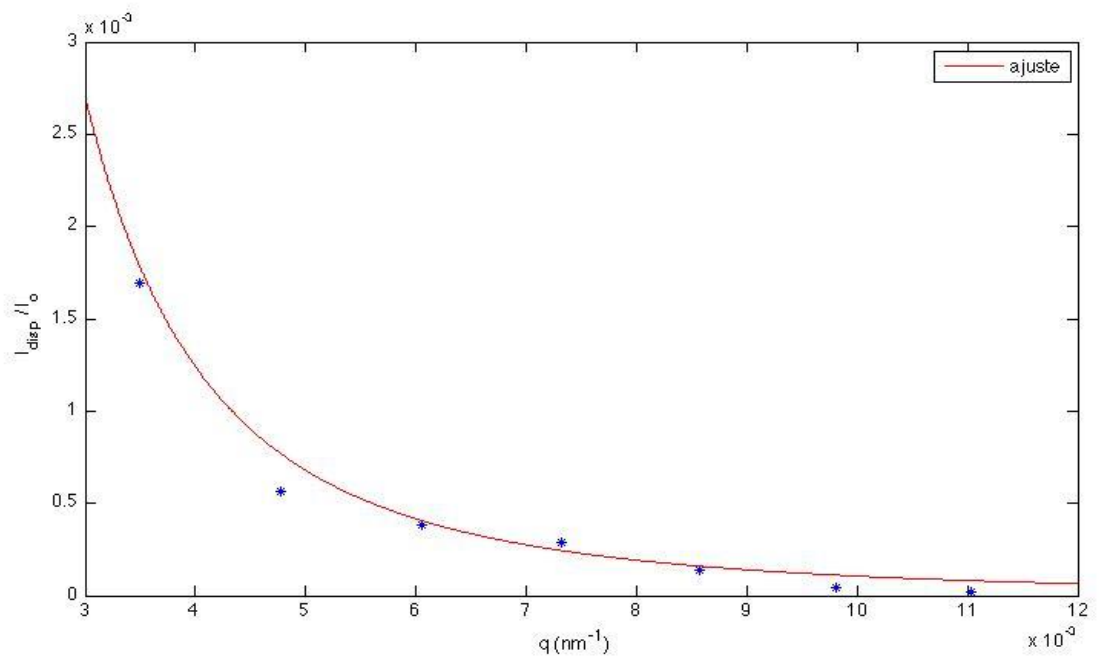


Figura 23: Ajustes para Solución 4 de asfalteno Carabobo.

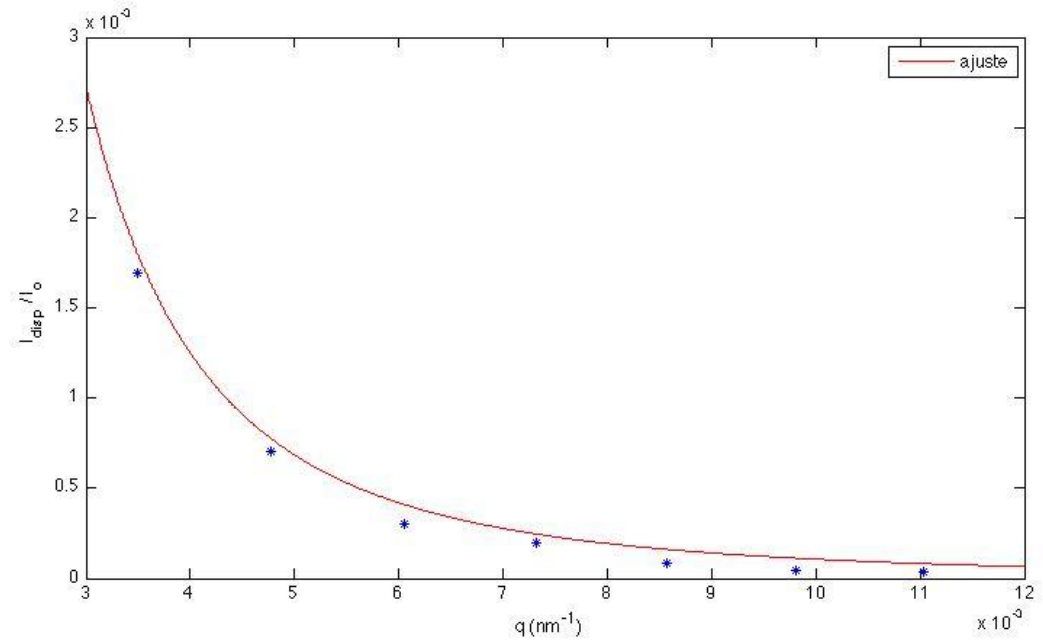


Figura 24: Ajustes para Solución 5 de asfalto Carabobo.

Tabla 5: Dimensiones Fractales y radios obtenidas para cada solución de asfalto Carabobo.

Solución	Dimensión Fractal	Radio
1	2,607	1946
2	2.645	2008
3	2,665	2059
4	2,673	2042
5	2,674	2038

6.2.3.1 Ajustes para agregados de asfalto Furrial

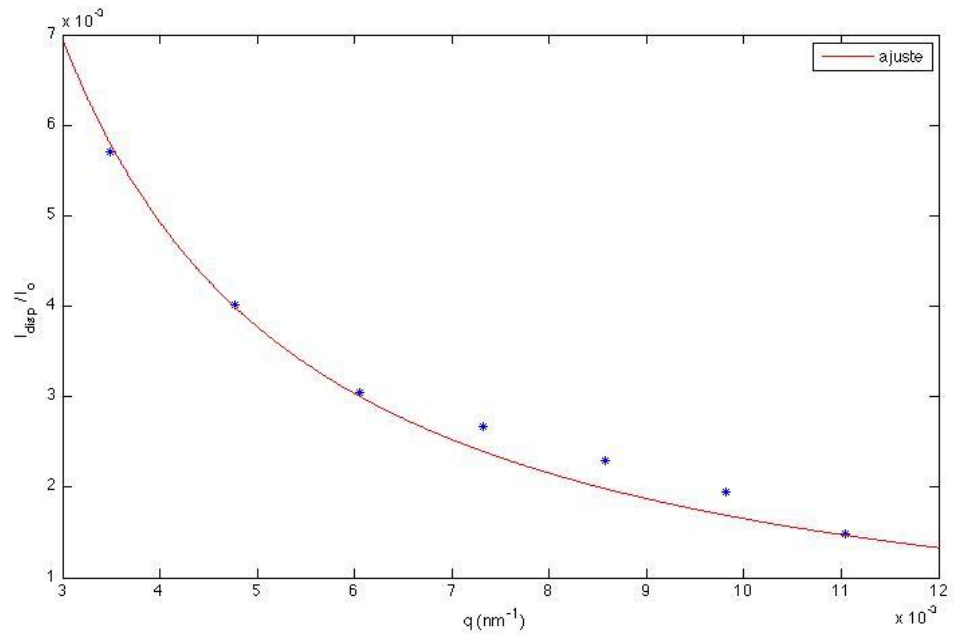


Figura 25: Ajustes para Solución 1 de asfalto Furrial.

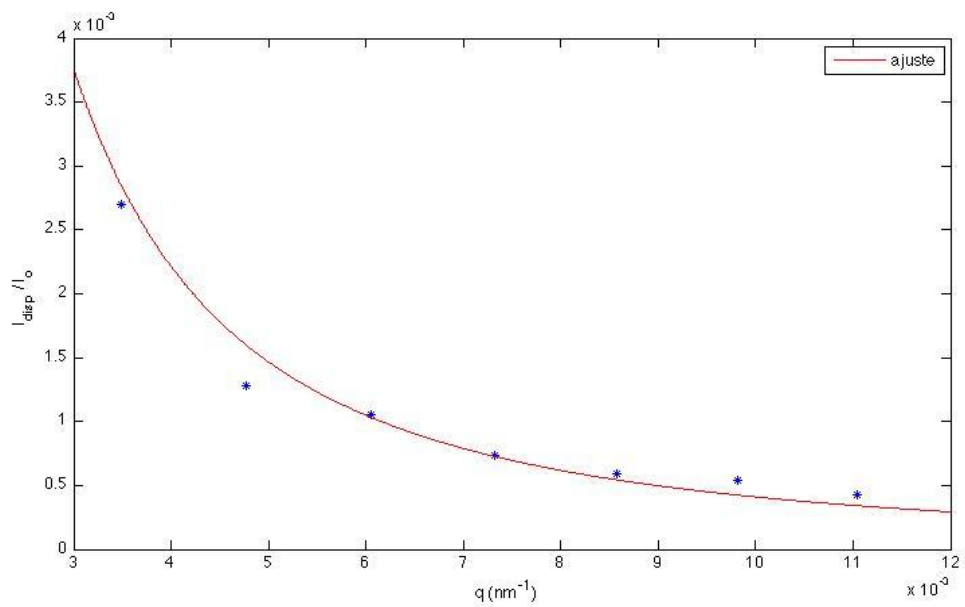


Figura 26: Ajustes para Solución 3 de asfalto Furrial.

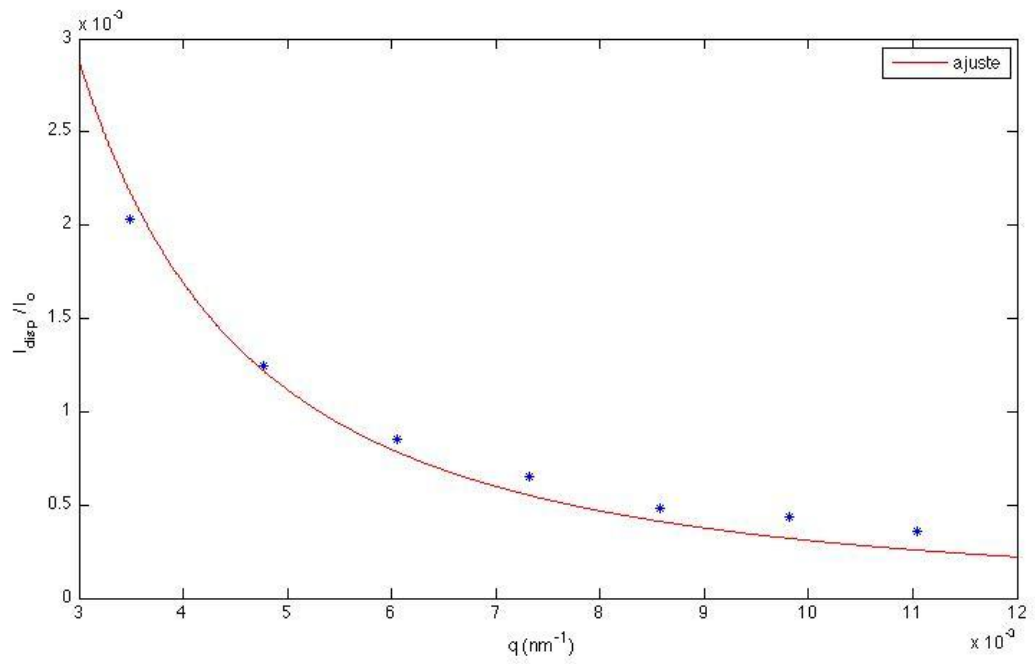


Figura 27: Ajustes para Solución 4 de asfalteno Furrial.

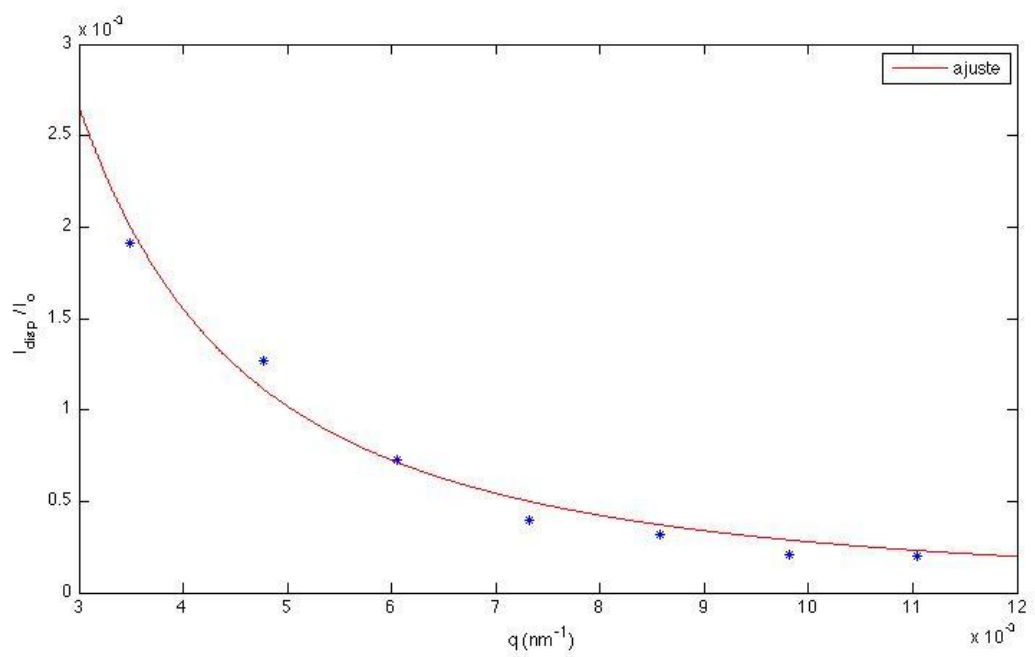


Figura 28: Ajustes para Solución 5 de asfalteno Furrial.

Tabla 6: Dimensiones Fractales y radios obtenidas para cada solución de asfalteno Furrial.

<i>Solución</i>	<i>Dimensión Fractal</i>	<i>Radios de giro</i>
1	1,188	1799
3	1,837	2544
4	1,849	2622
5	1,871	2631

Al observar las dimensiones fractales obtenidas en las tablas 4 y 5, se puede ver que en Carabobo $df > 2$, por lo tanto se puede decir, que el mecanismo de agregación está limitado por reacción. En cuanto a Furrial, $df < 2$, por lo que su mecanismo de agregación está limitado por difusión.

Si se toma en cuenta la estabilidad de ambos crudos, se puede decir, que en el caso de Carabobo, por ser un crudo estable, su tendencia a flocular y posteriormente precipitar es menor que en el caso de Furrial, el cual por ser un crudo inestable tiende a precipitar fácilmente en cualquiera de los pasos involucrados en su extracción y/o transporte. En el mecanismo limitado por difusión, los pares de agregados se combinan irreversiblemente tan pronto entran en contacto unos con otros, por lo que todas las colisiones se consideran efectivas. Por otra parte, el mecanismo limitado por reacción, se asume que todas las posibles uniones pueden ser exploradas antes de la agregación irreversible de agregados con agregados, en donde se utiliza una pequeña probabilidad para que dos agregados se unan cada vez que entren en contacto.

En base a lo anterior, se puede explicar que el comportamiento estable del crudo Carabobo se debe a que el mecanismo de agregación irreversible es menos

probable, y en cambio se consideran todos los choques y colisiones posibles entre partículas. En Furrial, un crudo inestable, el mecanismo de agregación, es el limitado por difusión, donde cada una de las colisiones se considera efectiva y la agregación irreversible es mucho más probable. Los resultados obtenidos concuerdan con este comportamiento.

La dimensión fractal de una partícula da información acerca de la estructura más probable que tiene dicha partícula. Una dimensión fractal $1 < df < 2$ indica que la estructura es menos compacta y menos densa que en el caso de una dimensión fractal de entre $2 < df < 3$, la cual indica que la partícula tiende a ser un sólido compacto. Al comparar los resultados obtenidos para cada asfalto se tiene que los agregados de asfaltos Furrial son menos compactos que los agregados de asfalto Carabobo. Las diferencias de estructura pueden atribuirse al mecanismo de agregación que sigue cada uno; para Carabobo, por seguir un mecanismo RLCA, las partículas tienden a ordenarse hacia una conformación más densa que en el caso de Furrial, en donde las partículas se unen en cualquier conformación, por medio del mecanismo DLCA y tienden a formar agregados menos compactos.

Los radios de giro dan información acerca del tamaño de la misma, debido a que representa la distancia entre dos extremos de una partícula. En ambos casos se observan radios de entre 1000nm y 3000nm, sin embargo, los agregados de Furrial tienen tamaños un poco mayores que los agregados de Carabobo. El hecho de que los asfaltos Furrial formen agregados de un tamaño mayor que los de Carabobo está de acuerdo con el mecanismo de agregación propuesto. En el caso de Furrial, el mecanismo DLCA permite la formación de agregados de mayor tamaño debido a que las partículas se van incorporando de forma desordenada, logrando que el agregado que se está formando tenga una mayor extensión. En el caso de Carabobo, el mecanismo de agregación RLCA permite la formación de agregados más densos y compactos y por lo tanto de una menor extensión.

6.2.4 Diagrama de Zimm

En las figuras 29 y 30 se observa el diagrama de Zimm realizado para ambos tipos de asfaltenos. A pesar de la realización del diagrama de Zimm, la estimación del peso molecular de los agregados formados no se pudo realizar debido a dos razones:

- a) Los agregados formados tenían diámetros que indicaban la presencia de muchas partículas. El número de partículas presentes no puede conocerse, por lo que se imposibilita la estimación del peso molecular. Como se mencionó en la sección 2.6.1, es necesario soluciones monodispersas infinitamente diluidas para llevar a cabo un cálculo exacto del peso molecular [1], ya que las aproximaciones son válidas solo para el caso de bajas concentraciones; a mayores concentraciones las correcciones son más complicadas. En el caso de este estudio, las limitaciones del equipo para medir a concentraciones bajas hicieron que no fuera posible llevar a cabo dicho cálculo.

- b) Para calcular el peso molecular de los agregados de asfaltenos hace falta conocer el índice de refracción de la solución y la polarizabilidad. En la técnica de dispersión de luz es de suma importancia conocer el índice de refracción tanto del solvente como el del gradiente dn/dc , que representa el incremento del índice de refracción de la solución. Este valor determina la magnitud del vector de dispersión q . Para calcular tanto el índice de refracción de la mezcla de solventes empleadas como dn/dc debe usarse un interferómetro con una alta exactitud [75]. Este equipo no se encontraba disponible en la escuela de química.

En cuanto a las diferencias que se aprecian en los diagramas realizados, se puede observar que en Carabobo existe una variación de la relación concentración/intensidad (eje ordenadas) con respecto a los puntos que existen para una misma solución, que es mayor que la variación que se observa en el caso de Furrial, en donde los puntos de una misma solución forman una línea casi recta.

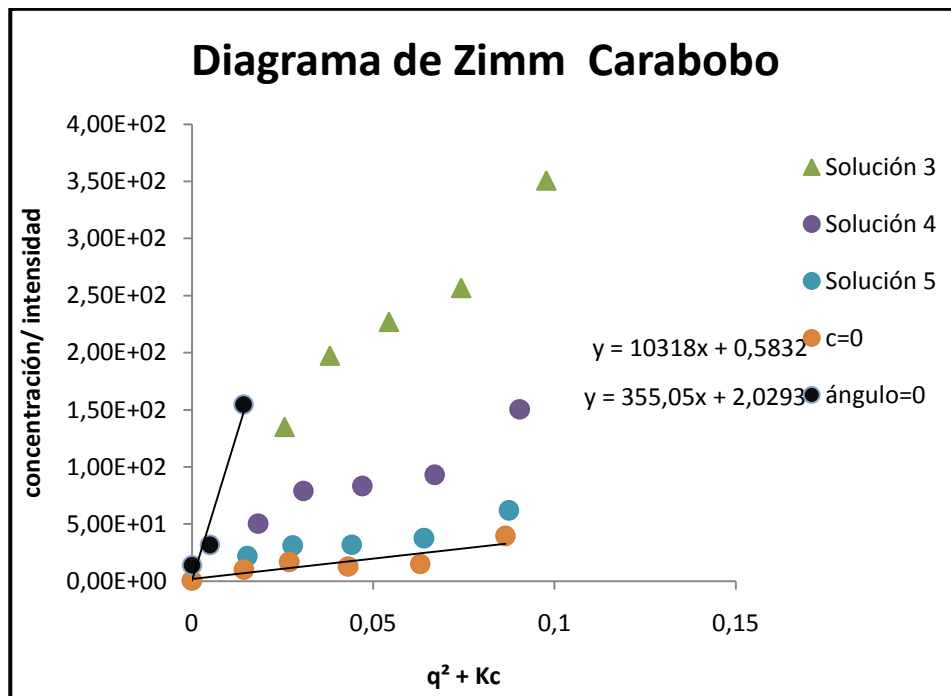


Figura 29: Diagrama de Zimm para agregados de asfalteno Carabobo.

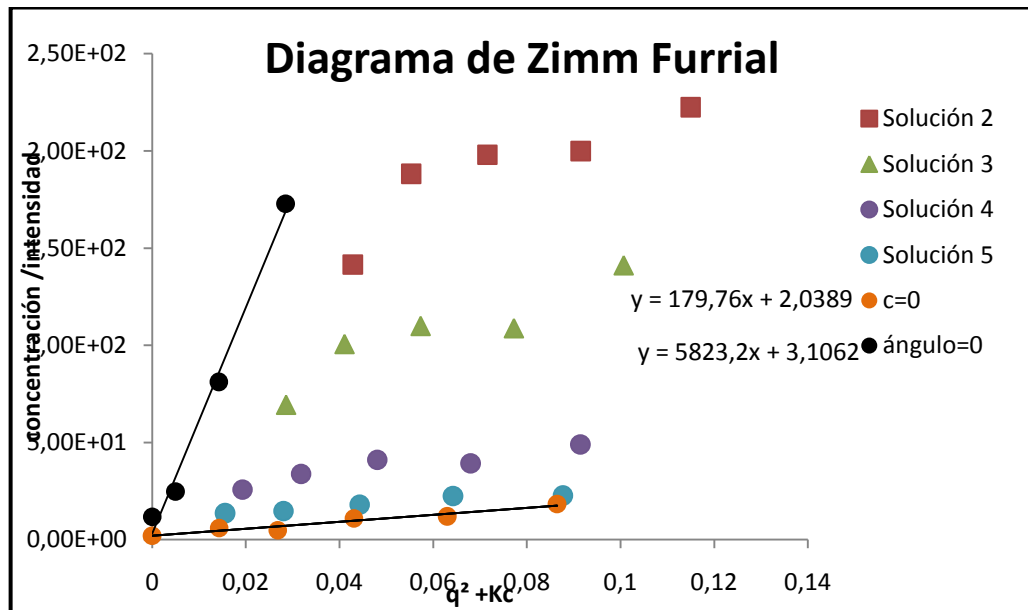


Figura 30: Diagrama de Zimm para agregados de asfalto Furrial.

A pesar de que las 5 soluciones se midieron a 5 ángulos distintos, es decir, se deberían tener 25 mediciones para cada gráfica, solo se tienen 15 puntos en la gráfica de Carabobo y 20 puntos en Furrial. Esto se debe a que los puntos correspondientes a las soluciones más concentradas, 400 ppm y 300ppm, no siguen la tendencia de las soluciones 3, 4 y 5. Esto puede ser atribuido a la absorción que presentan las soluciones más concentradas, y a pesar de la corrección que se llevó a cabo, la tendencia que seguían las curvas no estaba acorde con el resto de los puntos.

En el diagrama de Zimm, el eje y corresponde a los valores de $[B(\alpha_M)^2 c / N_0 I_f(q)]$ en el eje de las ordenadas y q^2 más una constante k multiplicada por la concentración de cada solución, corresponde a los valores de las abscisas. Los valores del eje de las ordenadas en este caso corresponden a la relación c/I , concentración entre intensidad, y los otros términos se tomaron como una constante debido a la imposibilidad de determinarlos experimentalmente. Luego de graficar

los valores se hace la doble extrapolación a concentración y q cero. La intersección de ambas líneas con el eje de las ordenadas da el inverso de la masa molecular (M^{-1}).

En el caso de ambos sistemas no se obtuvo un punto único de intersección con la doble extrapolación, sino que cada recta tiene su valor de corte con el eje y . Por lo tanto para este caso se tienen intervalos de posibles pesos moleculares para cada sistema. El hecho de no poder obtener un punto de corte único con el eje y puede deberse a la inestabilidades de ambos sistemas, además de otros problemas mencionados anteriormente y que también afectaron las mediciones realizadas. Para Carabobo el intervalo estuvo entre (0,5832 - 2,0293) $[B(\alpha_M)^2 / N_0]$, mientras que para Furrial este valor fue de (2,0389 – 3,1062) $[B(\alpha_M)^2 / N_0]$. Estos valores corresponden al inverso de la masa molecular, por lo que se puede observar que para los agregados de Carabobo el peso molecular es menor que para los agregados de Furrial.

Un peso molecular mayor en el caso de Furrial supone agregados formados por una mayor cantidad de partículas, lo que está de acuerdo con el mecanismo de agregación DLCA en donde cada posible colisión entre dos partículas resulta efectiva, y por lo tanto deriva en agregados conformados por muchas más partículas que los agregados de Carabobo, que siguen un mecanismo de formación limitado por reacción RLCA. En el mecanismo RLCA solo una pequeña fracción de las colisiones están orientadas a la formación de un nuevo agregado, por lo que se tienen agregados formados por menos partículas y por ende menor peso molecular.

7. CONCLUSIONES

- La concentración adecuada para medir la intensidad dispersada por agregados de asfaltenos en el equipo de dispersión de luz debe ser soluciones de más de 13,13ppm, obtenidas a partir de soluciones madres de 1000ppm. De lo contrario se presentan señales muy ruidosas. Sin embargo debe existir un compromiso, ya que soluciones muy concentradas, por encima de los 300ppm generan interferencias como la pérdida de señal por la absorbancia de la solución.
- El % de n-heptano adecuado para la formación de agregados que pudieran ser medidos por el equipo de dispersión de luz fue de 60%. Al añadir este porcentaje a la solución madre de 1000ppm resultó una solución que permitía el paso de suficiente luz hacia el detector.
- La intensidad dispersada es mayor en el caso de Furrial que en el caso de Carabobo, posiblemente debido a la forma de los agregados de Furrial no permite tantas interferencias destructivas como Carabobo.
- La intensidad dispersada por agregados de asfaltenos Carabobo es independiente de la concentración de la solución, mientras que en el asfaltenos de crudo Furrial la intensidad disminuye conforme disminuye la concentración de la solución.
- La dimensión fractal de los agregados de asfaleno Carabobo $df > 2$ lleva a concluir que el mecanismo de agregación que rige estas

partículas es el limitado por reacción. Esta dimensión fractal además sugiere que los agregados formados son compactos y ordenados.

- La dimensión fractal de los agregados de asfalto Furrial $df < 2$ lleva a concluir que el mecanismo de agregación que rige estas partículas es el limitado por difusión. Los agregados de $df < 2$ tienen estructuras de superficies porosas.
- Las diferencias entre los diámetros de los agregados de asfaltos Furrial y Carabobo pueden ser atribuidas a los mecanismos que rigen cada uno de los procesos de agregación. Los asfaltos Carabobo forman agregados de radios de giro menores que los agregados de asfaltos Furrial, esto debido a que el mecanismo RLCA permite la formación de agregados más compactos que el mecanismo DLCA, en donde se permite la incorporación de muchas más partículas al agregado.
- El peso molecular de agregados de asfaltos no pudo ser estimado por medio de la técnica de dispersión de luz debido a que con este equipo no se podían medir soluciones de concentraciones tan bajas como las requeridas. Además no se contaba con un equipo adecuado para medir el cambio de índice de refracción dn/dc .
- A pesar de que no se calculó el peso molecular y que no se dio un intercepto único, se determinó el intervalo para Carabobo entre $(0,5832 - 2,0293) [B(\alpha_M)^2 / N_0]$, mientras que para Furrial este valor fue de $(2,0389 - 3,1062) [B(\alpha_M)^2 / N_0]$. Lo que lleva a concluir que el peso molecular para agregados de Furrial es mayor debido a que el mecanismo de agregación DLCA permite agregados formados por un mayor número de partículas.

8. RECOMENDACIONES

- Mejorar la sensibilidad del equipo para que puedan ser medidas soluciones muy diluidas, que minimicen las interacciones entre partículas y lograr cálculos más exactos del peso molecular y las dimensiones fractales y radios de giro.
- Mejorar el equipo de dispersión de luz de forma tal que se puedan minimizar factores como la entrada de polvo y las vibraciones que constantemente generaban ruido en la señal.
- Medir los índices de refracción de las mezclas de solventes y dn/dc con un interferómetro con una exactitud adecuada para realizar el cálculo correspondiente del peso molecular.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Berne, B. J., and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology and Physics*. Wiley, New York. (1976)
- [2] Berry G., Cotts P., *Static and Dynamic light Scattering*, Department of Chemistry Carnegie Mellon, USA, pp. 2-6, (1997)
- [3] Sartor. M., *Dynamic light Scattering to determine the radius of small beads in Brownian motion in a solution*. University of California, San Diego (2003)
- [4] Groenzin H., Mullins O., *J. Phys. Chem. A.*, 103, 50 (1999), 11237
- [5] Heinemann J., *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, Marcel Dekker, INC, New York, pp. 22-39, (1994).
- [6] Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 8 (2000), 2916.
- [7] Sheu, E.Y. and D.A. Storm. *Colloidal properties of asphaltenes in organic solvent*. In: E.Y. Sheu and O.C. Mullins (eds.). *Asphaltenes: Fundamentals and applications*. Plenum, New York, p.I. (1995)
- [8] Yen, T.F. (1998). *Asphaltenes: Types and sources*. In: O.C. Mullins and E.Y. Sheu (eds.). *Structure and Dynamic of Asphaltenes*. Plenum, New York. p. I. (1998)
- [9] A Long, R.B. (1981). *The concept of asphaltenes*. In: J.W. Bunger and N.C. Li

(eds.). *Chemistry of Asphaltenes*. Advances in Chemistry, Series 195. American Chemical Society, Washington. DC. (1981)

[10] Groenzin, H. and O.C. Mullins, *Energy Fuels* 14, 667. (2000)

[11] Alayon M., *Asfáltenos ocurrencia y floculación*, Cuaderno FIRP s369-PP. Laboratorio FIRP, (2004).

[12] Acevedo S., Méndez B., Rojas A., Layrisse I., Rivas H., *Fuel*, 60 (Nov) (1985)

[13] Speight J. G., “*The Chemistry and Technology of Petroleum*,” Marcel Dekker, pp. 401 – 471, New York, (1980).

[14] Branco V., Mansoori G., De Almeida X. L., Park S., Manafi H., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32, 217, (2001)

[15] Moschopedis S.E., Fryer J.f. y Speight J.G., *Fuel*, 55 (1976)

[16] Eslava G., *Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos*, Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, pp. 10– 20, México, (2000).

[18] Mansoori A., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 17, 101(2001).

[19] Priyanto S., Mansoori A., Suwono A., *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), 6933.

[20] Andersen, S.I. and J.G. Speight. *Fuel* 72, (1993) 1343

[21] Andersen, S.I. and S.D. Christensen. *Energy Fuels* 14, 38, (2000).

- [22] Sheu, E.Y., M.M. De Tar, D.A. Storm, and S.J. DeCanio. *Fuel* 71, 299. (1992)
- [23] Andersen, S.I. and K.S. Birdi J, *Colloid. Interface Sci*, 142, 497 (1991).
- [24] Andreatta, G., N. Bostrom, and O.C. Mullins, *Langmuir* 21, (2005) 2728.
- [25] Tanaka, R.; Sato, E.; Hunt, J.; Winans, R.; Sato, S.; Takanohashi. T. *Energy Fuels*, 18, pp 1118-1125 (2004).
- [26] Mandelbrot, B.B. *The fractal geometry of nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
- [27] Benoît Mandelbrot, *La Geometría Fractal de la Naturaleza*, Tusquets, ISBN 84-8310-549-7 .
- [28] Meakin P. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry. Simulations of Aggregation Processes*. 1989.
- [29] Sahimi, M.; Rassamdana, H.; Dabir, B. *SPE J.*, 2, 175-169 (1997).
- [30] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, 47, 1400 (1981).
- [31] D. N. Sutherland, J. *Colloid Interface Sci.*, 25, 373 (1967), *Nature (London)*, 226, 1241 (1974).
- [32] Rahimi H., Solaimany Nazar A., *Energy & Fuels*, 24, 1088-1093, (2010).
- [33] Randolph, A. D.; Larson, M. A. *Theory of Particulate Processes*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1988.

- [34] Andersen, S.I. and K.S. Birdi J, *Colloid. Interface Sci*, 142, 497 (1991).
- [35] Sandkuler P., Lattuada M., Wu H., Sefcik J., Morbidelli M. *Advances in Colloid and Interface Science*. 113, 65-83 (2005).
- [36] Fenistein, D.; Barré. L.; Broseta. D.; Espinat. D.; Livet. A.; Roux, J.-N.; Scarcella, M. *Langmuir*, **14**, pp 1013-1020 (1998).
- [37] Rayleigh, Lord, *phil. Mag.* 41, 107, 274, 447 (1871)
- [38] Rayleigh, Lord, *phil. Mag.* 12, 81 (1881)
- [39] Rayleigh, Lord, *phil. Mag.* 47, 375 (1899)
- [40] Rayleigh, Lord, *Proc. Roy. Soc. A* 84, 25 (1910)
- [41] Rayleigh, Lord, *Proc. Roy. Soc. A* 90, 219 (1914)
- [42] Rayleigh, Lord, *Proc. Roy. Soc. A* 94, 296 (1918)
- [43] Gans, R., *Ann. Phys.* 65, 97 (1921); 17, 353 (1923); 76, 29 (1925)
- [44] Mie, G., *Ann. Phys.* 25, 377 (1908)
- [45] Debye, P., *Ann Phys.* 30, 755 (1909).
- [46] C.F. Bohren and D.R. Fuman. *Adsorption and Scattering of light by small particle*. John Wiley and Sons, 1983.
- [47]M. Kerker. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*.

Academic Press, 1969.

[48] H.C. van Hulst. *Light Scattering by small particles*. John Wiley and sons, 1957.

[49] Urban, C. *Development of fiber optic based dynamic light scattering for a characterization of turbid suspensions*. Diss. ETH No.13067, 1999.

[50] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and sons, 1965.

[51] A. Einstein. *Ann Phys.*, 33: 1275, 1910.

[52] Lord Rayleigh. *Proc. Roy. Soc.*, A84:25, 1910.

[53] Lord Rayleigh. *Proc. Roy. Soc.*, A94:296, 1918.

[54] R. Gans. *Ann. Phys.*, 65, 71, 76, 1921, 23, 25.

[55] P. Debye. *Ann. Phys*, 46: 809, 1915.

[56] A. Guinier and G. Fournet. *Small angle scattering of x-rays*. Wiley Interscience, 1955.

[57] Pfeifer, P. Obert, M. The fractal approach to heterogeneous chemistry. John Wiley and sons. Pag.12.

[58] Nossal R., Chen S.H., Lai C.C., *Opt. Comm.* 4, 35 (1971)

[59] Nossal R., Chen S.H., *Jour. Phys. (paris)*. Suppl. 33, C1-171 (1972)

- [60] Citkowicz A., Petry H., Harkins R., Ast A., Cashion L., Goldmann C., Bringmann P., Larsen B., *Characterization of virus-like particle assembly for DNA delivery using asymmetrical flow field-flow fractionation and light scattering*, Analytical Biochemistry, 376, pp-163-172, (2008)
- [61] Kaszuba M., McKnight D., Connah M., McNeil-Watson F., Nobbmann U., *Measuring Sub nanometre sizes using Dinamic Light Scattering*, Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK, (2007)
- [63] Brenner T., Johannsson R., Nicolai T., *Characterization of fish myosin aggregates using static and dynamic light scattering*. Food Hydrocolloids 23, 296-305, 2009.
- [64] Ferworn K., Svrcek W., Mehrotra A., *Measurement of Asphaltene Particle Size Distributions in Crude Oils Diluted whit n-Heptane*, Departament of chemical and petroleum engineering, University of Calgary, Canada (1993)
- [65] Gutierrez H. Ribeiro L. *Trabajo Especial de Grado: Diseño de un equipo de dispersion dinámica de luz para el estudio de la agregación de asfaltenos*. Universidad Central de Venezuela (2009).
- [66] Yudin I., Anisimov M., *Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in Crude Oils and Hydrocarbon Solutions*, Springer New York, pp 439-469 (2007).
- [67] Monte, M.B.M, Coelho, R., Middea, A. *Investigation of molecular weight and aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements*. Centro de Tecnología Mineral, Río de Janeiro, Brasil, 2003.

- [68] Rajagopal, Silva, *An experimental study of asphaltene particle sizes in n-Heptane-toluene mixtures by light scattering*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol.21, No. 04, pp. 601-609, October-December 2004.
- [69] J. Hung, J. Castillo and A. Reyes *Energy and Fuels* 2005, 19, 898-904.
- [70] Rahmani, N. Dabros, T. Masliyah. *Fractal Structure of asphaltene aggregates*. Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005) 599-608.
- [71] Kraiwattanawong, Fogler, Gharfeh, Singh, Thomason, Chavadej, *Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth*, University of Michigan, 2008.
- [72] Maqbool, Arjames, Floger; *Revisiting asphaltene precipitation from crude oils: a case of neglected kinetic effects*, Energy and Fuels, 2009.
- [73] Lide, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th edition. CRC press.
- [74] Sandkuhler, P; Lattuada, M; Wu, H; Sefcik, J; Morbidelli; M. *Futher insights into the universality of colloidal aggregation*. Advance in colloid and interface science 113 (2005) 65 83.
- [75] Schalitl, W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticles*. Springer. Berlin, 2007.
- [76] Gutiérrez L. B., Ranaudo M.A., Méndez B., Acevedo S. "Energy & Fuels", **15**, 624-628, (2000).

10. ANEXOS

1.- CÁLCULO DE LOS INTERCEPTOS PARA $c = 0$ y $q = 0$ PARA CARABOBO

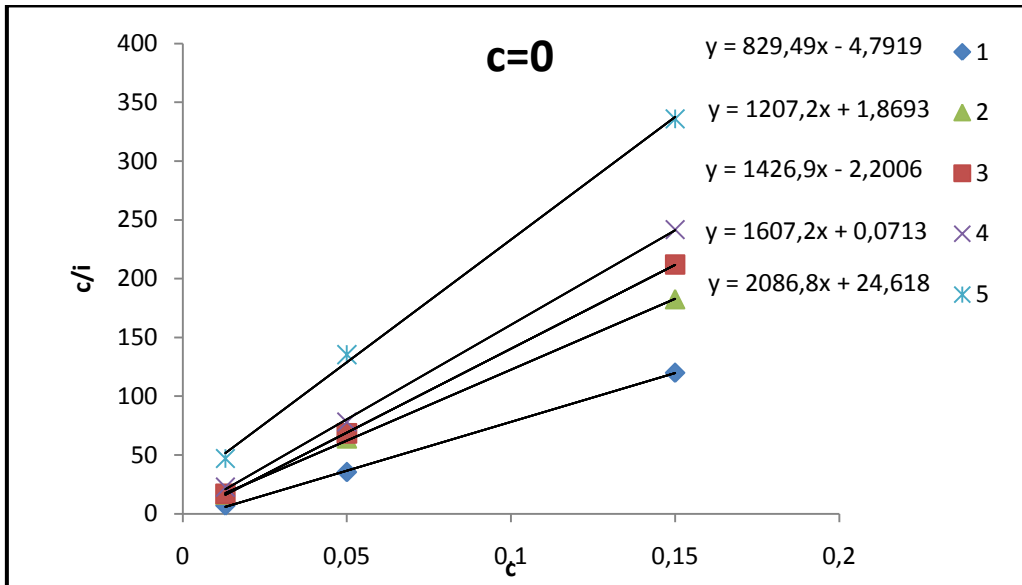


Figura 31: Obtención de los puntos para la recta $c = 0$. Gráfica c/i vs c .

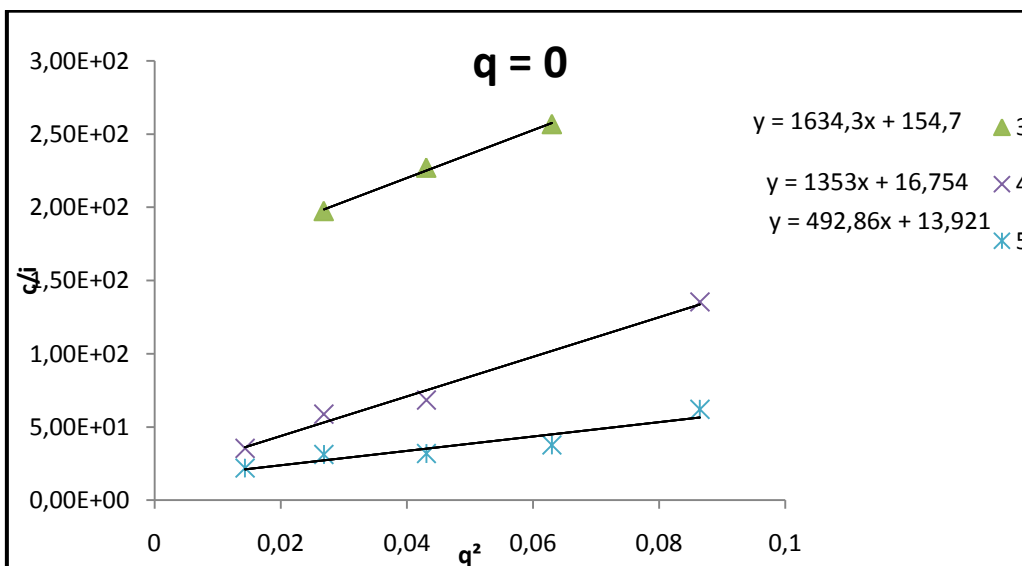


Figura 32: Obtención de los puntos para la recta $q = 0$. Gráfica c/i vs q^2 .

2.- CÁLCULO DE LOS INTERCEPTOS PARA $c = 0$ y $q = 0$ PARA FURRIAL

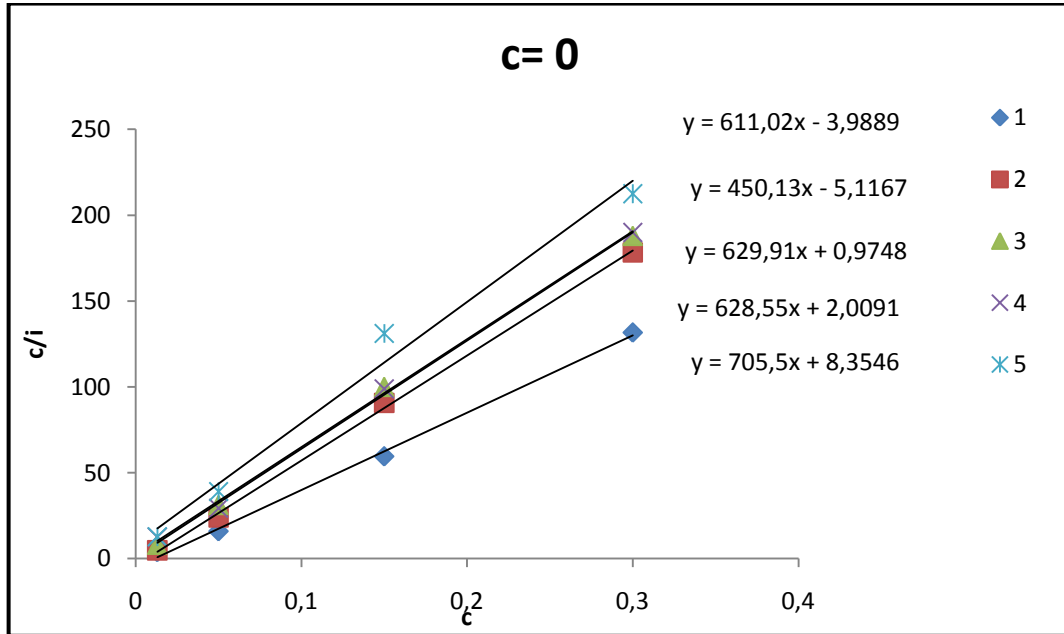


Figura 33: Obtención de los puntos para la recta $c = 0$. Gráfica c/l vs c .

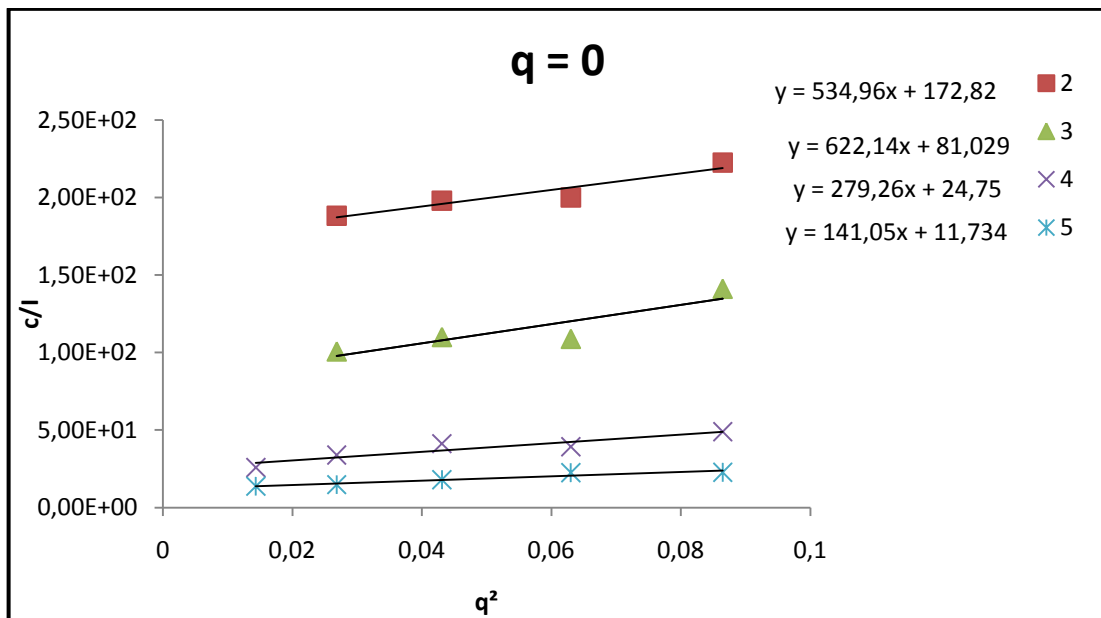


Figura 34: Obtención de los puntos para la recta $q = 0$. Gráfica c/l vs q^2 .

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Asfaltenos	7
2.1.1 Composición y estructura.....	7
2.1.2 Precipitación.....	9
2.1.3 Variables que afectan la agregación de asfaltenos.....	11
2.1.4 Agregación de asfaltenos en solventes orgánicos.....	12
2.2 Modelos de los procesos de agregación.....	14
2.2.1 Dimensión fractal.....	15
2.2.2 Agregación limitada por Difusión.....	16
2.2.2.1 Agregación “Cluster-Cluster”	16
2.2.2.2 Agregación balística	17
2.2.2.3 Agregación “cluster-cluster” limitada por difusión.....	18
2.2.3 Agregación limitada por reacción RLCA.....	18
2.3 Dispersión de luz	19
2.3.1 Experimento de dispersión de luz	21
2.3.2 Dispersión de luz estática: Factor de forma de la partícula y factor de estructura estática.....	29
2.4 Determinación de la masa molecular de los agregados	34
2.4.1 Corrección del cálculo de la masa molecular en el caso de concentraciones finitas y polidispersas	36
3. ANTECEDENTES	38
4. OBJETIVOS	42
4.1 Objetivo General.....	42
4.2 Objetivos Específicos.....	42
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	43
5.1 Montaje Experimental	43
5.2 Mediciones preliminares con partículas de Látex	44
5.3 Materiales.....	45

5.3.1	Reactivos	45
5.3.2	Asfaltenos	45
5.4	Preparación de las muestras.....	46
5.4.1	Muestras de asfaltenos	46
5.4.2	Determinación del volumen de n-heptano.....	48
5.4.3	Preparación de las soluciones de tolueno-n-heptano.....	48
5.5	Mediciones de las soluciones de asfaltenos Carabobo y Furrial	49
5.6	Correcciones aplicadas a las medidas realizadas	51
5.6.1	Corrección de los ángulos.....	51
5.6.2	Corrección de voltajes.....	53
5.6.3	Corrección de la absorción.....	55
5.7	Ajuste de los datos experimentales para modelar el factor de forma $P(q)$ y el factor de estructura $S(q)$	56
5.8	Diagrama de Zimm	57
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
6.1	Medidas con látex y aspectos generales de las mediciones en el equipo de dispersión de luz.....	60
6.1.3	Corrección de voltaje.....	61
6.1.2	Corrección por absorción	62
6.2	Muestras de asfaltenos.....	63
6.2.1	Condiciones de medición para muestras de asfaltenos	64
6.2.2	Mediciones de las intensidades de las muestras de asfaltenos	66
6.2.3	Dimensión fractal df y Radio de giro R_g	70
6.2.3.1	Ajustes para agregados de asfalteno Carabobo	71
6.2.3.1	Ajustes para agregados de asfalteno Furrial.....	74
6.2.4	Diagrama de Zimm.....	78
7.	CONCLUSIONES.....	82
8.	RECOMENDACIONES	84
9.	BIBLIOGRAFÍA	85
10.	ANEXOS	92
1.-	CÁLCULO DE LOS INTERCEPTOS PARA $c = 0$ y $q = 0$ PARA CARABOBO..	92
2.-	CÁLCULO DE LOS INTERCEPTOS PARA $c = 0$ y $q = 0$ PARA FURRIAL.....	93

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fenómeno de Agregación de Asfaltenos.	11
Figura 2: Dispersión de luz incidente al chocar con una partícula en solución	20
Figura 3: Esquema de un experimento de dispersión de luz típico	22
Figura 4: Diagrama de Zimm.....	37
Figura 5: Esquema del montaje experimental empleado para medir con la técnica de dispersión dinámica de luz.	44
Figura 6: Esquema del procedimiento experimental que se siguió en la preparación de las soluciones de asfaltenos Furrial y Carabobo.	47
Figura 7: Esquema del procedimiento experimental que se siguió en la preparación de las soluciones de asfalteno- n-heptano.	49
Figura 8: Diagrama de ubicación de la cubeta de medición con respecto a los ángulos de medición.	51
Figura 9: ángulos de refracción con respecto a los ángulos de la escala del detector.	52
Figura 10: Gráfica realizada para hallar los puntos de la recta de concentración 0.	58
Figura 11: Gráfica realizada para hallar los puntos de la recta de ángulo 0.....	59
Figura 12: Ubicación de las gráfica a concentración y ángulo 0 en el diagrama de Zimm.	59
Figura 13: Medición de látex.	60
Figura 14: Curva de corrección de los voltajes.....	62
Figura 15: Gráfica α vs concentración.....	63
Figura 16: Imagen obtenida al medir una solución de 200ppm de asfalteno Carabobo con 12% de n-heptano. Ángulo de medición 40°.....	65
Figura 17: Gráfica de las intensidades obtenidas al medir las soluciones de distinta concentración de asfalteno Carabobo.	67
Figura 18: Gráfica de las intensidades obtenidas al medir las soluciones de distinta concentración de asfalteno Furrial.	68
Figura 19: Dispersión de una partícula grande comparada con la longitud de onda λ	69
Figura 20: Ajustes para Solución 1 de asfalteno Carabobo.	71
Figura 21: Ajustes para Solución 2 de asfalteno Carabobo.	71
Figura 22: Ajustes para Solución 3 de asfalteno Carabobo.	72
Figura 23: Ajustes para Solución 4 de asfalteno Carabobo.	72

Figura 24: Ajustes para Solución 5 de asfalto Carabobo.	73
Figura 25: Ajustes para Solución 1 de asfalto Furrial.	74
Figura 26: Ajustes para Solución 3 de asfalto Furrial.	74
Figura 27: Ajustes para Solución 4 de asfalto Furrial.	75
Figura 28: Ajustes para Solución 5 de asfalto Furrial.	75
Figura 29: Diagrama de Zimm para agregados de asfalto Carabobo.....	79
Figura 30: Diagrama de Zimm para agregados de asfalto Furrial.	80
Figura 31: Obtención de los puntos para la recta $c = 0$. Gráfica c/l vs c	92
Figura 32: Obtención de los puntos para la recta $q = 0$. Gráfica c/l vs q^2	92
Figura 33: Obtención de los puntos para la recta $c = 0$. Gráfica c/l vs c	93
Figura 34: Obtención de los puntos para la recta $q = 0$. Gráfica c/l vs q^2	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla nº 1. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleado [73].	45
Tabla nº 2. Características de los crudos a estudiar [74]	46
Tabla nº3: Condiciones del equipo en las mediciones realizadas.	50
Tabla nº4: Condiciones experimentales.	50
Tabla 5: Dimensiones Fractales y radios obtenidas para cada solución de asfalto <i>Carabobo</i>	73
Tabla 6: Dimensiones Fractales y radios obtenidas para cada solución de asfalto <i>Furrial</i>	76

