

Estudio de las fracciones ácidas y básicas extraídas de asfaltenos de un crudo pesado

*Eliseo Vivas, Gerson Chávez, Bélgica Bravo, Fredy Ysambertt y Nelson Márquez**

*Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química,
Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela*

Recibido: 05-04-02 Aceptado: 05-09-02

Resumen

Los fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de un crudo pesado contienen heteroátomos (O, N, S, P) dándole un carácter polar a estas fracciones y que conjugado con sitios lipofílicos (largas cadenas alquílicas y anillos condensados) le proporcionan un comportamiento como surfactantes naturales (SN). En este trabajo se propone un procedimiento alternativo para aislar los SN presentes en la fracción de asfaltenos de un crudo pesado a través del método de extracción Soxhlet usando como soportes la alúmina ácida, básica y neutra. Los asfaltenos fueron precipitados usando iso-octano y el fraccionamiento se llevó a cabo con solventes de polaridades diferentes en el orden siguiente: acetonitrilo, metanol, *n*-heptano, tolueno y tetrahidrofurano para lograr un SARA-inverso, extrayendo primero la fracción porfirínica, luego la fracción resínica y por último la fracción rica en asfaltenos. Los extractos se caracterizaron por espectrometría UV-Visible, espectrometría infrarroja y espectrometría de absorción atómica. Los resultados obtenidos por HPSEC y tensiometría mostraron que el tetrahidrofurano logró ser el solvente más apropiado para extraer los SN retenidos en la alúmina ácida y básica.

Palabras clave: asfaltenos; extracción soxhlet; lixiviación; surfactantes naturales.

Study of acid and basic fractions extracted from asphaltene of a heavy crude oil

Abstract

The fractions of saturated, aromatic, resins and asphaltene of a heavy crude oil contains heteroatoms (O, N, S, P) giving it a polar character to these fractions that conjugated with their lipophilic side (alkyls long chains and condensed rings) give it the natural surfactant (SN) behavior. In this work an alternative procedure is proposed to isolate the SN presents in the asphaltene fraction of a crude oil through the Soxhlet extraction method using acid, basic and neutral alumina. The asphaltene were precipitate using iso-octane and the fractionation was carried out with solvents of different polarities in the following order: acetonitrile, methanol, *n*-heptane, toluene and tetrahydrofuran to achieve an inverse SARA, extracting the porphyrins fractions first, then the resinic fraction and lastly the fraction rich in asphaltene. The fractions were characterized by UV-Vis spectrometry, Infrared

* Autor para la correspondencia.

spectrometry and atomic absorption spectrometry. The results obtained by high performance size exclusion chromatography (HPSEC) and tensiometry showed that the tetrahydrofuran was the most appropriate solvent to extract the SN retained in the acid and basic alumina.

Key words: Asphaltene; heavy crude oil; naturals surfactants; soxhlet extraction.

Introducción

El incremento de la demanda mundial de petróleo y la disminución de los crudos convencionales durante los últimos años, ha motivado el desarrollo de nuevas tecnologías para producir, transportar y mejorar los crudos pesados existentes. A fin de hacerlos más aprovechables, los crudos pesados deben someterse a un tratamiento cuya meta debe ser la reducción de la viscosidad, el aumento de la gravedad API, el incremento de la relación hidrógeno/carbono y la remoción de contaminantes con miras a optimar el contenido y la calidad de los productos que puedan obtenerse a partir de ellos. La economía Venezolana depende fuertemente de los ingresos petroleros y ello justifica el esfuerzo para incrementar la producción y calidad de los crudos existentes; En la actualidad gran parte de la dificultad encontrada en el desarrollo de los métodos de procesamiento, es el desconocimiento que se tiene de los aspectos estructurales de las fracciones pesadas, por ello la importancia de los esfuerzos que se realicen orientados al estudio de la composición (1), reactividad (2, 3), estructura (3-6) y propiedades (7) del crudo y sus fracciones (8-11).

Los asfaltenos son la parte mas pesada y compleja del petróleo, comprenden un grupo de moléculas con elevados puntos de ebullición y complejas estructuras. Esta fracción es definida operacionalmente por su insolubilidad en n-alcanos y su solubilidad en tolueno.

Los crudos pesados presentan mayores dificultades para fluir espontáneamente, comparados a los livianos, debido principalmente a su alto contenido de resinas y asfaltenos. Estas fracciones poseen pesos moleculares promedios altos, además, de eleva-

dos contenidos de heteroátomos. Ambos factores contribuyen a aumentar considerablemente la viscosidad del crudo y hacen difícil su movilidad en condiciones normales. Por esta razón, se han desarrollado técnicas para alterar las propiedades de estos crudos y facilitar así su extracción. Un ejemplo es la inyección de vapor de agua cuyo objetivo es reducir la viscosidad. Otro procedimiento es la inyección de agua alcalinizada, con el fin de reducir la tensión interfacial del crudo y formar dispersiones de aceite en agua de mayor movilidad en el yacimiento (1).

En este último procedimiento podría utilizarse sustancias que ya se encuentran en la mezcla compleja del crudo como son los compuestos de carácter ácido-base con propiedades interfaciales (surfactantes naturales).

La forma clásica empleada para estudiar la composición de una mezcla extremadamente compleja como lo es el crudo, es separarlo en fracciones discretas más sencillas que puedan ser analizadas (12). Una forma de lograr esto y que será discutido en este trabajo, se basa en la separación física de grupos de hidrocarburos utilizando propiedades de solubilidad y de adsorción selectiva sobre materiales sólidos porosos.

Los crudos pesados como el crudo Boscán han sido ampliamente investigados para tratar de hacer de ellos una materia refinable, ya que crudos de este tipo constituyen nuestras principales reservas y son empleados en la actualidad principalmente como fuente de asfaltos de alta calidad (13). En vista de esto el aprovechamiento de estas grandes reservas presenta la oportunidad de obtener productos de alta calidad, a partir de materia prima de bajo costo, reflejándose esto directamente en la economía de nuestro país.

En el presente trabajo se caracterizaron las fracciones ácidas, básicas y neutras extraídas de los asfaltenos de un crudo pesado estudiando sus propiedades surfactantes aplicando espectrometría de Absorción Atómica, UV-Visible, Infrarroja, HPSEC y tensión interfacial.

Materiales y Métodos

El crudo pesado (10,3° API) empleado proviene del Campo Boscán ubicado en el Municipio Urdaneta en la Costa Occidental del Lago de Maracaibo. Estado Zulia.

Precipitación de asfaltenos

A 20 g de crudo se adicionó iso-octano (J.T. Baker, grado HPLC 99,9%) en una relación 1:50 crudo/solvente. La mezcla se calentó a 60°C con agitación constante por 1 hora, y luego se dejó en reposo por una semana a temperatura ambiente y en total oscuridad para evitar la fotooxidación. El precipitado se filtró empleando papel Wathman N° 4 (10-5 μm) y se realizaron lavados sucesivos con iso-octano. La fracción de asfaltenos se secó pasando una corriente de nitrógeno hasta obtener un polvo.

Extracción Soxhlet

Se prepararon tres réplicas de muestras de asfaltenos (10 g) en 20 mL de diclorometano (J.T. Baker, grado HPLC 99,9%). Luego se adicionaron secuencialmente 25 g de alúmina activada-90 (Merck, grado de actividad I, 80-200 mesh, 0,063-0.2 mm) ácida, básica y neutra. Las mezclas homogéneas obtenidas se secaron con una corriente de nitrógeno hasta sequedad (asfalteno soportado sobre la alúmina). Este polvo se colocó en dedales de celulosa (30 x 80 mm) y el conjunto se introdujo en un equipo de extracción Soxhlet. El fraccionamiento se realizó según el procedimiento publicado en trabajos previos (14, 15). Para recuperar el residuo retenido en las alúminas tanto ácida como básica se empleó el tetrahidrofurano (J.T. Baker, grado HPLC 99,9%). En la Figura 1 se muestra esquemáticamente el procedimiento experi-

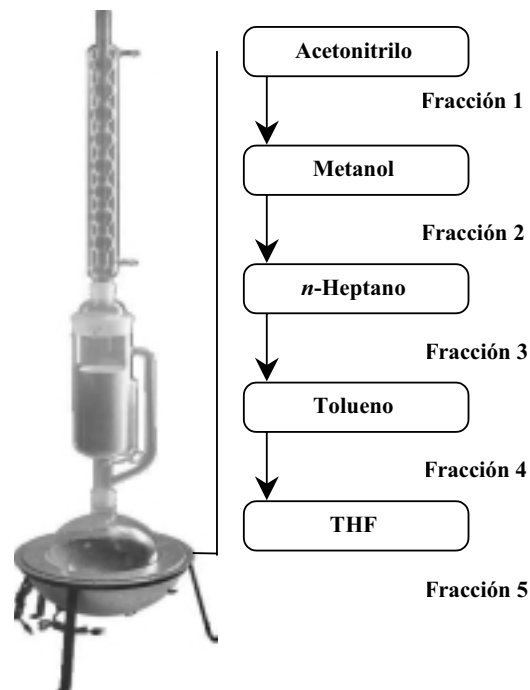


Figura 1. Esquema de fraccionamiento de asfaltenos.

mental de la extracción Soxhlet. Las fracciones obtenidas con alúmina ácida, básica y neutra serán denominadas como FA, FB y FN respectivamente, y se asignarán los solventes acetonitrilo (EM, grado HPLC 99,8%), metanol (EM, grado HPLC 99,8%), *n*-heptano (EM, grado HPLC 99,8%), tolueno (J.T. Baker, grado HPLC 99,9%) y tetrahidrofurano (THF) como 1, 2, 3, 4 y 5.

Se realizaron medidas de tensión interfacial (γ) en agua a diferentes pH y en soluciones de las fracciones al 0,2% en tolueno, usando un tensiómetro de anillo CSC-DüNouy.

Cada fracción se caracterizó usando un espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda 11, un espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier SHIMADZU 8300 y un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3100.

Análisis por cromatografía de exclusión por tamaño de alta resolución (HPSEC)

Los estudios de distribución de peso molecular de las diferentes fracciones se realizaron usando un equipo de cromatografía líquida compuesto por una bomba 510 y un inyector U6K marca Waters, un detector UV de onda variable modelo 759A marca Applied Biosystem fijado a una longitud de onda de 254 nm. Todos los datos cromatográficos se manejaron usando un computador personal y un software Turbochrom TC*SEC con una interfase PE Nelson 900. Se utilizó una columna Ultrastyrigel de 1000 Å y como fase móvil tetrahidrofurano. La curva de calibración de masas se construyó con patrones certificados de poliestireno de banda estrecha (Polyscience) de 92 a 30,000 daltons. Los patrones y las fracciones se prepararon en THF a una concentración de 0,2% p/v. El volumen de inyección fue de 20 µL.

Resultados y Discusión

Extracción Soxhlet

La obtención de las fracciones ácidas, básicas y neutras empleando este método es rápida, sencilla y económica. Se propuso la búsqueda de un solvente que fuera capaz de extraer completamente los compuestos retenidos tanto por la alúmina ácida como por la básica. Se ensayaron varios solventes tales como: diclorometano, ácido acético, piridina, dimetilformamida y dimetilsulfóxido, encontrándose una serie de inconvenientes como alta toxicidad, altos puntos de ebullición, extracción deficiente, etc. Mientras que el uso de THF resultó altamente eficiente para la extracción total de los componentes retenidos en estas alúminas. El fraccionamiento del asfalteno en alúmina ácida y la básica es diferente al realizarlo con alúmina neutra, debido a la presencia de una diversidad de compuestos ácidos y básicos en el crudo, lo que le confiere a cada una de las extracciones características especiales (16). La Tabla 1 muestra los porcentajes de extracción obtenidos. Comparando estos resultados, se evidencia la ca-

pacidad que poseen las alúminas ácida y básica de retener compuestos durante la extracción con los solventes usados. Los compuestos no arrastrados con los solventes anteriores fueron extraídos usando el THF al final del ciclo de extracción.

Las fracciones extraídas con acetonitrilo presentaron una coloración naranja. Debido al mayor carácter polar de este solvente, en estas fracciones se encuentran en mayor cantidad los componentes más polares de los asfaltenos. Las fracciones extraídas con metanol presentaron una coloración rojo intenso, encontrándose aquí los componentes de mediana polaridad. Las fracciones extraídas con n-heptano presentaron una coloración parda, en ellas se encuentran las parafinas, cicloparafinas y las resinas no polares, también compuestos que poseen largas cadenas hidrocarbonadas unidas a anillos aromáticos (17). Las fracciones obtenidas con tolueno presentaron una coloración marrón oscura, en estos cortes se encuentran los asfaltenos de menor polaridad y compuestos aromáticos (9-19). El remanente extraído con THF presentó una coloración parda, esta fracción es de mucha importancia ya que posee compuestos con características ácidas y/o básicas que le confieren propiedades muy particulares, como será demostrado en las siguientes secciones del presente trabajo.

Caracterización de las fracciones de asfalteno por espectrometría de absorción atómica, UV-Visible e infrarrojo

En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de vanadio y níquel determinadas por espectrometría de absorción atómica. Las fracciones extraídas con acetonitrilo poseen mayor concentración de estos metales que las fracciones de metanol, ya que este solvente es más selectivo para extraer las metaloporfirinas. El aumento significativo de la concentración de V y Ni en las fracciones 3-5 solo puede ser asociada a la presencia de estos metales mayoritariamente en

Tabla 1
Porcentajes (%) de las fracciones de asfalteno extraídas con alúmina ácida, básica y neutra

Fracción	Alúmina Ácida (%)	Alúmina Básica (%)	Alúmina Neutra (%)
1	26,24	24,52	30,49
2	9,54	7,14	8,34
3	50,55	47,58	41,17
4	8,81	9,89	18,47
5	5,54	7,75	-
Recuperación	100,68	96,88	98,47

Tabla 2
Concentración de vanadio y níquel en fracciones de asfaltenos extraídas con alúmina ácida, básica y neutra

Fracción	Concentración del metal (mg. Kg-1)					
	Alúmina Ácida		Alúmina Básica		Alúmina Neutra	
	V	Ni	V	Ni	V	Ni
1	95,58	42,23	100,3	41,93	321,01	4,21
2	52,31	75,85	48,32	73,90	148,53	1,13
3	218,27	0,63	205,31	1,02	1218,16	32,93
4	783,27	392,60	750,33	380,30	25,67	60,79
5	N.D.*	236,20	N.D.*	225,39	N.D.*	N.D.*
Total	209,41	66,31	199,94	55,64	616,52	26,16

* N.D., concentración por debajo del límite de detección (no detectable).

compuestos no porfirínicos (14,18). Estos resultados se complementan con los estudios realizados por espectrometría UV-Visible (Figura 2).

Todas las fracciones mostraron absorción en la zona de 230-270 nm, correspondientes a las bandas de anillos bencénicos y nafténicos. Los espectros de absorción en el visible exhiben la banda Soret (412 nm) y las bandas γ y β (578 y 538 nm respectivamente) características de compuestos metaloporfirínicos (Figura 2). Las fracciones FA1, FB1 y

FN1 presentaron la mayor intensidad de estas bandas debido a la gran afinidad que poseen estos compuestos hacia el acetonitrilo (9, 18, 20). Las intensidades de las bandas van decayendo a medida que se avanza en la extracción con los otros solventes, hasta desaparecer completamente en la fracción extraída con THF. Con el uso de alúmina ácida y básica se observa un reparto de las metaloporfirinas en las fracciones durante el proceso de extracción, debido a la presencia de grupos funcionales con características áci-

das y básicas que le confieren afinidad hacia este tipo de alúminas. Con el uso de alúmina neutra los compuestos porfirínicos presentan mayor afinidad hacia los solventes acetonitrilo y metanol, ya que no existen interacciones ácido-base que originen retención de estos compuestos en dicha alúmina.

Los espectros infrarrojos de las fracciones FA1, FB1 y FN1 se muestran en la Figura 3. En estos espectros se observan las bandas características de porfirinas, las cuales están localizadas en $3040\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al estiramiento $=C-$, estas a su vez son solapadas con las bandas de estiramiento antisimétrico y simétrico de $-CH_3$ ubicadas en $2970\text{-}2950$ y $2885\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$. También aparecen las respectivas deformaciones $-CH_3$ a $1470\text{-}1450$ y $1380\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$; las bandas de estiramiento antisimétrico y simétrico $-CH_3$ a $2930\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ y $2860\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$. El resto de las fracciones mostraron bandas de absorción infrarrojo similares. La banda a 1040 cm^{-1} está relacionada con la presencia del grupo vanadilo ($V=O$), la cual es proporcional a la concentración de las vanadiloporfirinas presentes en cada una de las fracciones (20, 21). La intensidad de la banda $V=O$ disminuyó en las fracciones posteriores. Estos resultados concuerdan con el decrecimiento observado en la banda Soret obtenidos en los espectros UV-Vis de estas fracciones.

Los espectros infrarrojos de las fracciones FA5 y FB5 (Figura 4) muestran bandas que permiten suponer la presencia de compuestos carbonílicos (como ácidos carboxílicos), alcoholes alifáticos o fenoles, las cuales no fueron observadas en las fracciones restantes. La absorción alrededor de 3440 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión del grupo $-OH$. La banda ubicada en 1730 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión del grupo carbonilo ($C=O$), las que se encuentran cerca de 1200 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de alargamiento del grupo $C-O$ características de ésteres, éteres y/o fenoles, y finalmente las bandas ubicadas entre 2856 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} corresponden a las vibra-

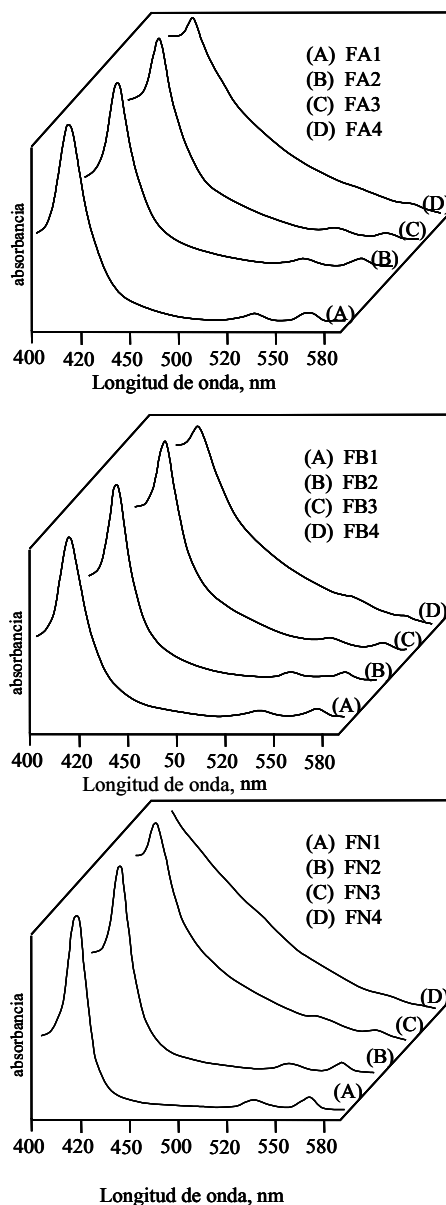


Figura 2. Espectros UV-Visible de las fracciones de asfaltenos extraídas utilizando alúmina ácida (FA), alúmina básica (FB) y alúmina neutra (FN).

ciones de tensión de los grupos metilo ($-CH_3$) y metileno ($-CH_2-$). La presencia de estas bandas permite inferir que el THF arrastró compuestos de carácter anfílico retenidos por interacciones ácido-base en la alúmina. El mayor rendimiento de extracción de la

fracción FA5 (Tabla 1) se debe a que existen compuestos con mayor afinidad hacia la alúmina ácida que hacia la alúmina básica. Estos compuestos ácido-base no interactúan con la alúmina neutra y son extraídos con los solventes previos al THF, por ello la ausencia de la fracción FN5.

Estudios de la actividad interfacial

En la Figura 5 se presentan las curvas de tensión interfacial contra el pH, de las fracciones obtenidas con alúmina ácida y alúmina básica. Las curvas presentan un máximo alrededor de pH 8. Este comportamiento se atribuye a la presencia de aminas alifáticas y ácidos carboxílicos en los asfaltenos (22-24). Es así como a pH ácido, tales aminas se protonan en la interfase, lo cual reduce considerablemente la tensión interfacial. Al incrementar el pH ocurre la neutralización de tales aminas. El descenso de γ en la región alcalina se debe a la desprotonación de ácidos carboxílicos y aminas cuaternarias formando iones $-\text{COO}^-$ y $-\text{NH}_2$ que producen una disminución de γ al adsorberse en la interfase (14). Como puede observarse las fracciones extraídas con *n*-heptano y tolueno no presentan un descenso significativo de γ . Las fracciones extraídas con acetonitrilo y metanol presentaron una actividad interfacial más pronunciada que las anteriores. Las fracciones FA1 y FB2 presentaron una mayor disminución de γ debido a la mayor presencia de especies tensoactivas.

Las fracciones FA5 y FB5 modifican en mayor grado la tensión interfacial del sistema, demostrándose con estos resultados la presencia de grupos funcionales que le confieren a las moléculas presentes características de surfactantes naturales. Estos resultados concuerdan con los estudios realizados por espectrometría infrarroja y por datos reportados en trabajos previos (1, 14). La importancia de este método radica en que es posible extraer surfactantes naturales del crudo eliminando el uso de extracciones líquido-líquido sucesi-

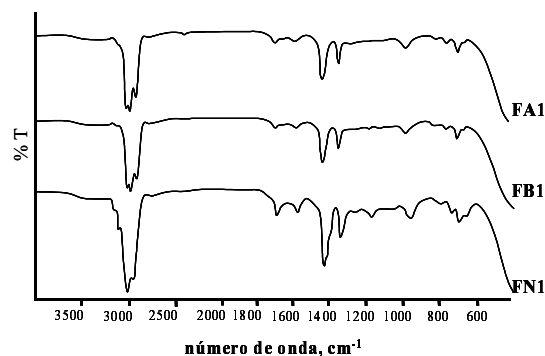


Figura 3. Espectros Infrarrojo de las fracciones extraídas con acetonitrilo utilizando alúmina ácida (FA1), alúmina básica (FB1) y alúmina neutra (FN1).

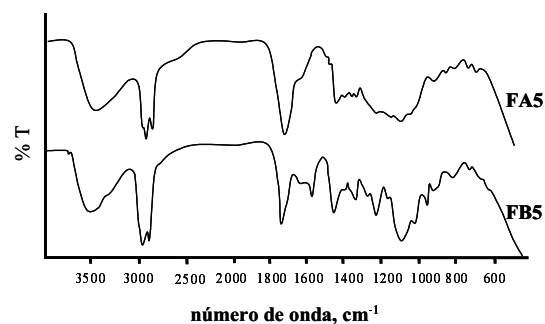


Figura 4. Espectros Infrarrojo obtenidas de las fracciones extraídas con THF utilizando alúmina ácida (FA5) y alúmina básica (FB5).

vas que puedan arrojar pérdidas y/o contaminación de dichos surfactantes.

Análisis por cromatografía de exclusión por tamaño de alta precisión (HPSEC)

La Figura 6 muestra la distribución de pesos moleculares (DPM) obtenidos por HPSEC. Los valores de pesos moleculares promedio (M_w) determinados para las fracciones FA1-2, FB1-2 y FN1-2, reflejan la presencia de compuestos porfirínicos ya que es-

tos valores se aproximan a las masas molares de este tipo de estructura. Las DPM de las fracciones FA1-2 y FB1-2 (Figuras 6A y 6B) son más anchas que las fracciones FN1-2 (Figura 6C), lo cual refleja que las fracciones extraídas con acetonitrilo y metanol usando alúmina neutra contienen la mayor cantidad de porfirinas con características hidrodinámicas similares, mientras que las obtenidas usando alúmina ácida y básica pueden contener, adicionalmente, compuestos no porfirínicos afines a estos solventes.

Las fracciones FA3 y FB3 muestran valores altos de M_w en comparación con la fracción FN3. Ya que la detección se realizó a 254 nm, es posible que este aumento en el M_w sea debido fundamentalmente a la presencia de largas cadenas hidrocarbonadas unidas a núcleos aromáticos (17) y/o metaloporfirinas las cuales están presentes en estas fracciones como puede observarse en los espectros UV-Vis (Figura 2). Estas moléculas incrementan considerablemente el radio hidrodinámico molecular y por consiguiente su tamaño molecular en solución (25, 26).

Las amplias distribuciones de pesos moleculares (con asimetría de pico) y los valores elevados de M_w de las fracciones FA4 y FB4 reflejan la presencia de estructuras de mayor tamaño molecular con múltiples anillos condensados que son retenidos tanto por la alúmina ácida como por la básica debido al contenido de heteroátomos en estas moléculas (1), y a las asociaciones originadas por puentes de hidrógeno intermolecular. Al utilizar alúmina neutra estas moléculas de gran tamaño se reparten durante el proceso de extracción, originando que la fracción FN4 presente un desplazamiento de la distribución hacia bajos pesos moleculares. Es importante destacar que la asimetría de la banda cromatográfica observada en las fracciones FA4 y FB4 (Figura 6) revela que el tamaño de poro de esta columna no es suficiente para una óptima resolución de la distribución de cadena de compuestos de mayor tamaño presentes en estas fracciones.

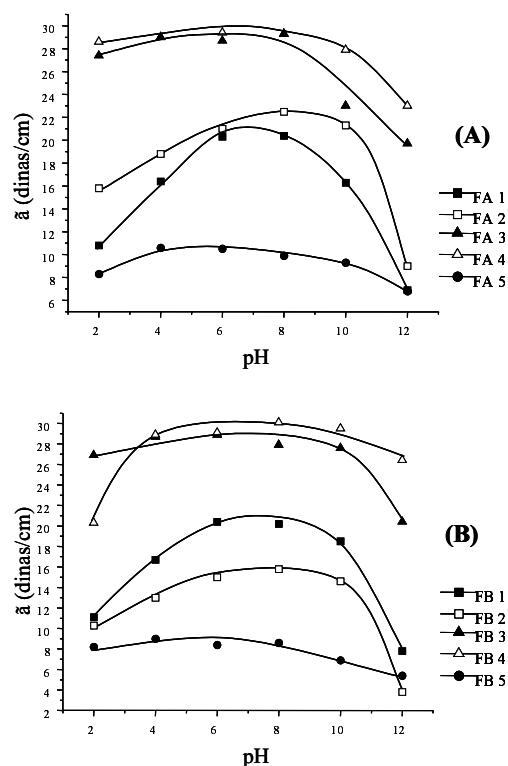


Figura 5. Curvas de tensión interfacial en función del pH de las fracciones de asfaltenos extraídas utilizando alúmina ácida (A) y alúmina básica (B).

La fracción FA5 presentó un valor de M_w relativamente bajo (459 daltons) con respecto al resto de las fracciones. La amplia DPM muestra que se retuvieron un gran número de compuestos que difieren en tamaño y estructura pero que comparten la misma afinidad hacia la alúmina ácida. El valor de M_w y la amplitud de la DPM de la fracción FB5 son mayores en comparación a la fracción anterior, lo que demuestra que los compuestos contenidos en estas fracciones poseen características ácido-base distintas. Los resultados obtenidos por esta técnica son respaldados con los valores reportados por otros autores (27, 28).

Conclusiones

Los estudios espectrométricos demuestran la presencia de metaloporfirinas

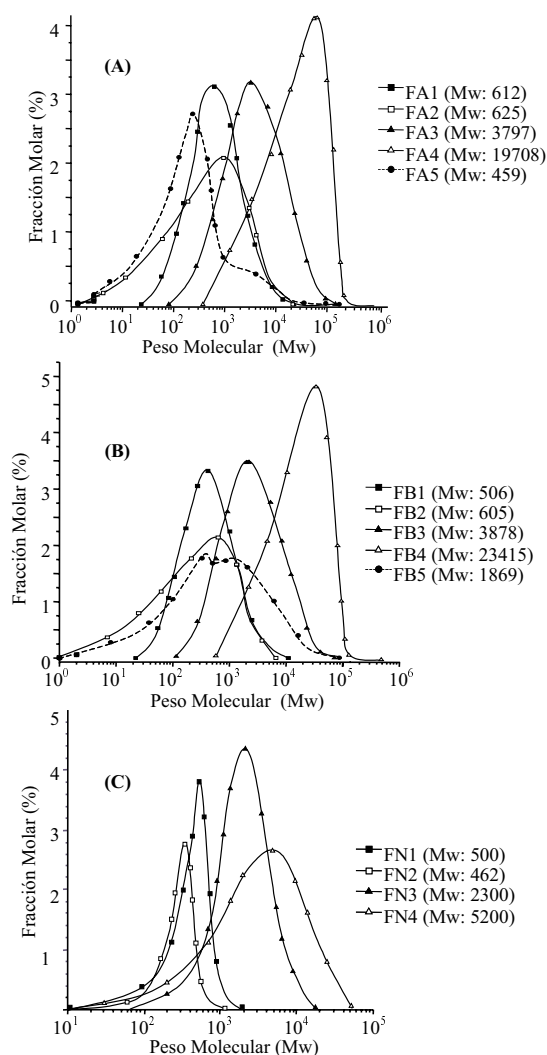


Figura 6. Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfalto extraídas utilizando alúmina ácida (A), alúmina básica (B) y alúmina neutra (C).

en las fracciones extraídas. El acetonitrilo fue el solvente más adecuado para extraer las metaloporfirinas usando alúmina neutra. El uso de las alúminas ácida y básica combinado con el THF como solvente de extracción permitieron el aislamiento de surfactantes naturales presentes en la fracción

de asfaltenos de un crudo pesado. El método de extracción Soxhlet resultó muy efectivo y económico para extraer las fracciones ácidas y básicas de un crudo pesado. Los resultados obtenidos por HPSEC y estudios de actividad interfacial mostraron que estos compuestos presentan grandes diferencias estructurales y alta actividad interfacial. Estas moléculas con características ácido-base pueden ser responsables de la formación de emulsiones entre el crudo y agua.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen al CONDES-LUZ y al FONACIT por el apoyo financiero brindado.

Referencias

- LAYRISSE I., ACEVEDO S. *Revista Técnica Intevp* 4(1): 3-18, 1984.
- PORNUEDEE P., CHIALU C., SCOTT H. *Ind Eng Chem Res* 36(9): 3960-3967, 1997.
- LEÓN O., ROGEL E., ESIDEL J., TORRES G. *Energy and Fuel* 14(1): 6-10, 2000.
- SPEIGHT G. *J Am Chem Soc* 45(3): 431-432, 2000.
- GROENZIN H., MULLINS C. *J Phys Chem* 103(50): 11237-11245, 1999.
- ACEVEDO S., ESCOBAR G., RANAUDO M., RIZZO A. *Fuel* 77(8): 853-858, 1998.
- XIANGJUN Q., PENG W., SEPEHRNOORI K., POPE G. *Ind Eng Chem Res* 39(8): 2644-2654, 2000.
- KAMINSKI T., SCOTT F., WOLF N., WATANANA P., MAIRAL A. *Energy and Fuel* 14(1): 25-30, 2000.
- YSAMBERTT F., MÁRQUEZ N., RANGEL B., BAUZA R., DE LA CRUZ C. *Sep Sci Tech* 30(12): 2539-2550, 1995.
- VAIBHAV N., VEERAPAT T., PORNPOTE P., SCOTT F. *Ind Eng Chem Res* 38(1): 964-972, 1999.

11. DE LA CRUZ C., MARQUEZ N., ESCOBAR M., SEGOVIA S. **213th ACS National Meeting, Preprints of papers** 42(2): 416-418, 1997.
12. RAKI L., MASON J., COLLINS P. **Energy and Fuel** 14(1): 160-163, 2000.
13. SALAGER J.L. **Cuaderno FIRP 350** Universidad de los Andes, 1995.
14. MÁRQUEZ N., GONZÁLEZ S., SUBERO N., BRAVO B., CHÁVEZ G., YSAMBERTT F. **The Analyst** 123: 2329-2332, 1998.
15. GONZÁLEZ S., SUBERO N., BRAVO B., CHÁVEZ G., YSAMBERTT F., MÁRQUEZ N. **Ciencia** 8(3): 330-337, 2000.
16. RAHIMI P., GENTZIS T. **Energy and Fuel** 13(3): 694-701, 1999.
17. LÚDANSE E., GREIBROCK T. **J High Res Chrom** 17: 997-202, 1994.
18. MÁRQUEZ N., YSAMBERTT F., DE LA CRUZ C. **Analytica Chimica Acta** 395: 343-349, 1999.
19. GUILIANO M., BOUNKIR A., DOUMENQ P., MILLE G. **Energy and Fuel** 14(1): 89-94, 2000.
20. DEAN R., WHITEHEAD E. **Sixth World Petroleum Congress** Section 5, No. 9, 1963.
21. BAKER E.W. **The Porphyrins** Vol. II, Chapter 8, D. Dolphin ed Academic, NY, 1978.
22. ACEVEDO S., LAYRISSE I., RIVAS H.J. **Dispersión Sci and Technol** 5(1): 1, 1984.
23. RIVAS H., GUTIÉRREZ X., ZIRITT J.L., ANTÓN R., SALAGER J.L. En: **Industrial application of microemulsions**. SOLANS C., KUNIEDA, H., eds. Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc., New York. 66: 305, 1997.
24. RIVAS H., ACEVEDO S., GUTIÉRREZ X. **US Patent** N°. 5.622.920, 1997.
25. SNYDER L., KIRKLAND J. **Introduction to Modern Liquid Chromatography** Cap. 12, 2nd. Edition. John Wiley & Sons, inc. pp 503, 1979.
26. KIRKLAND J. **Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography** Cap. 11, John Wiley & Sons, inc. pp 355, 1979.
27. MÁRQUEZ H., ACEVEDO S. **Revista Técnica Intevep** 7(2): 117-122, 1987.
28. ACEVEDO S., ESCOBAR G., RANAUDO M., KHASAN J., BORGES B., PEREIRA J.C., MENDEZ B. **Energy & Fuels** 13(2): 333-335, 1999.