



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
TRABAJO ESPECIAL DE GRADO



**EFFECTO DE ADITIVOS Y SURFACTANTES SOBRE LA INTERFASE AGUA-
ACEITE DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO EXTRAPESADO AYACUCHO**

Tutor académico:
Dr. Juan C. Pereira

Autor:
AVILA, Alberto

Valencia, junio 2012

DEDICATORIA

A Dios, que camina a mi lado, es mi escudo y bálsamo en las batallas. Él es nuestra verdad y la luz, nada se logra sin estar en los brazos del Señor.

A mi madre, Sonia Palmar, por brindarme todo su amor, dedicación y apoyo en todas y cada una de las decisiones. Para ti por ser lo más importante que tengo, es nuestro logro.

A mi padre, Edgar Avila, una sonrisa en su rostro y el sentimiento de orgullo me impulsó a lograr esta meta. No está conmigo en estos momentos, pero sus palabras, sus atenciones, bendiciones y su ejemplo son imborrables en mi corazón.

A mis hermanos, abuelos, tíos y primos, quienes siempre estuvieron presentes, dándome sus palabras de aliento, amor y apoyo incondicional.

A mi novia y amigos, por su compañerismo, amor y por compartir juntos este logro. Gracias a Dios y a la Virgen María alcanzamos una gran meta. Será el comienzo de una nueva etapa llena de éxitos.

A todas aquellas personas, que de una u otra forma colocaron su granito de arena para alcanzar este logro.

Este es un logro para ustedes, por ustedes y de ustedes.

Alberto J. Avila P.

AGRADECIMIENTOS

A Dios primeramente, por ser ese farol que iluminó mi sendero a seguir y me permitió obtener el Título de Ingeniero Químico.

A FACYT, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y abrirme las puertas del laboratorio PHD, que me permitió cumplir con el último requisito exigido por la carrera de Ingeniería Química.

Al Prof. Juan Carlos Pereira, tutor académico, por guiarme, dedicar parte de su tiempo a escucharme y ofrecerme parte de sus valiosos conocimientos para el desarrollo de mi tesis de pre-grado.

A Bari Agüero, técnico del laboratorio PHD, por facilitarme su ayuda en todo momento.

A mi madre, Sonia Palmar, que siempre me brinda su apoyo en todas las formas posibles, siendo mi bastón en los momentos más difíciles e importantes de mi vida.

A mi padre, Edgar Avila, que no está físicamente conmigo pero ha sido mi impulso y ejemplo a seguir en todo momento.

A mi novia, Jossy Betancourt, que estuvo ayudándome e incentivándome a seguir adelante para lograr esta meta que tanto ansié.

A mis familiares y amigos, un profundo agradecimiento a todos por brindarme día a día su amor, compañerismo y dedicación.

A los profesores, de la Facultad de Ingeniería Química, quienes me proporcionaron herramientas y conocimientos que fueron fundamentales en la realización del presente trabajo y de la formación como profesional.

RESUMEN

En la presente investigación se estudió el efecto de aditivos y surfactantes sobre la interfase agua-aceite de los asfaltenos del crudo extrapesado Ayacucho, mediante medidas de tensión interfacial utilizando el tensiómetro de gota colgante. Esto se logró al separar los asfaltenos del crudo y preparar soluciones de este en tolueno en presencia de aditivos como metanol, etanol y 1-pentanol; además de compuestos ácido-base como ácido acético y etilamina en presencia de un surfactante nonil fenol etoxilado como el Igepal CO-630. El estudio se realizó en el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) del Departamento de Química, ubicado en la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo. Los asfaltenos se precipitaron con n-heptano en una proporción 1:40 crudo/n-heptano agitándose y filtrándose, para luego pasar al sistema de extracción soxhlet y reflujo continuo y finalizar con el sistema schlenk. El proceso posterior consistió en preparar las soluciones asfaltenos/tolueno y construir la curva de tensión interfacial con los valores de tensión interfacial en función de la concentración de asfaltenos. Luego se adicionaron los alcoholes lineales (metanol, etanol y 1-pentanol) y por último se añadieron los compuestos ácido/base (ácido acético y etilamina) en presencia de Igepal CO-630 para así obtener las mediciones de tensión interfacial y construir sus respectivas isotermas. Entre las conclusiones más relevantes se obtuvo que la tensión interfacial disminuye gradualmente y se observó un “lomo” en la curva a medida que se aumentó la concentración de asfaltenos; ante la presencia de metanol y etanol como aditivos se obtuvieron isotermas con ciertas anomalías debido a la gran afinidad de estos alcoholes con el agua; el 1-pentanol presentó un mejor comportamiento gracias a su mayor lipofilicidad. En cuanto al ácido acético con Igepal las tensiones disminuyeron considerablemente en comparación con la isoterma original, pero en presencia de etilamina con Igepal, la curva no presentó la tendencia esperada y se infiere máxima solubilización en soluciones mayores a 0,1 % v/v de etilamina. Entre las recomendaciones más importantes destaca la repotenciación del equipo tensiómetro de gota colgante y actualización de los programas “Tensor 1.0” y “Tensión Interfacial” para obtener valores de tensión interfacial más exactos.

ÍNDICE GENERAL

	Pág
INTRODUCCIÓN.....	1
...	
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
1.1 Descripción del problema.....	3
1.2 Formulación del problema.....	4
1.2.1 Situación actual.....	4
1.2.2 Situación deseada.....	5
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo general.....	5
1.3.2 Objetivos específicos.....	5
1.3 Justificación.....	6
1.4 Limitaciones.....	6
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	
2.1 Antecedentes.....	7
2.2 Bases teóricas.....	11
2.2.1 Petróleo.....	11
2.2.1.1 Saturados.....	11

2.2.1.2	
Aromáticos.....	12
2.2.1.3	
Resinas.....	12
2.2.1.4	
Asfaltenos.....	14
2.2.2 Mecanismos de deposición de asfaltenos.....	17
2.2.2.1 Efecto de polidispersidad.....	17
2.2.2.2 Efecto estérico coloidal.....	17
2.2.2.3 Efecto de agregación.....	18
2.2.2.4 Efecto electrocinético.....	18
2.2.3 Precipitación de asfaltenos con alcanos lineales.....	18
2.2.4	
Emulsiones.....	19
2.2.5	
Desemulsión.....	22
2.2.6 Influencia de asfaltenos en la estabilidad de emulsiones agua/crudo...	23
2.2.7 Tensión superficial e interfacial.....	25
2.2.8 Tensiómetro de gota colgante.....	26
CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO	
3.1 Tipo de investigación.....	27
3.2	
Metodología.....	28

3.2.1	Reactivos utilizados.....	28
3.2.2	Separación de los asfaltenos contenidos en el crudo extrapesado Ayacucho.....	29
3.2.3	Preparación de soluciones de asfaltenos en tolueno a distintas concentraciones.....	37
3.2.4	Determinación del efecto de las soluciones de asfaltenos en tolueno sobre la actividad interfacial agua- aceite.....	39
3.2.5	Determinación del efecto de aditivos como metanol, etanol y 1- pentanol sobre la actividad interfacial agua-crudo de los asfaltenos..	43
3.2.6	Determinación del efecto de un surfactante nonil etoxilado y de aditivos como ácido acético y etilamina sobre la actividad interfacial agua-crudo de los asfaltenos.....	44

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1	Separación de los asfaltenos contenidos en el crudo extrapesado Ayacucho	46
4.2	Preparación de soluciones de asfaltenos en tolueno a distintas concentraciones.....	48
4.3	Determinación del efecto de las soluciones de asfaltenos en tolueno sobre la actividad interfacial agua- aceite.....	48
4.4	Determinación del efecto de aditivos como metanol, etanol y 1-pentanol sobre la actividad interfacial agua-crudo de los asfaltenos.....	51
4.4.1	Determinación del efecto del metanol.....	51
4.4.2	Determinación del efecto del	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabl	Pág
a	.
2.1 Composición promedio de distintos asfaltenos precipitados con n-pentano y n-heptano.....	14
2.2 Relaciones atómicas de distintos asfaltenos precipitados con n-pentano y n-heptano.....	15
2.3 Gravedad API de algunos crudos venezolanos.....	16
4.1 Porcentaje de asfaltenos obtenidos del crudo extrapesado Ayacucho.....	47
A.1 Volúmenes de solución madre utilizados para preparar soluciones diluidas de asfaltenos en tolueno.....	80
A.2 Volumen de aditivo necesario para preparar soluciones de 50 mL de tolueno a distintas concentraciones.....	81
B.1 Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno.....	82
...	82
B.2 Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etanol al 0,1 % v/v.....	83
B.3 Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etanol al 0,5 % v/v.....	84
B.4 Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etanol al 1,5 % v/v.....	85
B.5 Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etanol al 2,0 % v/v.....	86

B.6	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con metanol al 0,1 % v/v.....	87
B.7	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con metanol al 0,5 % v/v.....	88
B.8	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con metanol al 1,5 % v/v.....	89
B.9	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con metanol al 2,0 % v/v.....	90
Tabl		Pág
		.
B.10	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con 1-pentanol al 0,1 % v/v.....	91
B.11	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con 1-pentanol al 0,5 % v/v.....	92
B.12	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con 1--pentanol al 1,5 % v/v.....	93
B.13	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con 1-pentanol al 2,0 % v/v.....	94
B.14	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 0,1 % v/v en Igepal 10 ⁻³ M.....	95
B.15	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 0,5 % v/v en Igepal 10 ⁻³ M.....	96
B.16	Parámetros necesarios para la construcción de la curva	97

	asfaltenos/tolueno con ácido acético al 1,5 % v/v en Igepal 10^{-3} M.....	
B.17	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 2,0 % v/v en Igepal 10^{-3} M.....	98
B.18	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 0,1 % v/v en Igepal 10^{-2} M.....	99
B.19	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 0,5 % v/v en Igepal 10^{-2} M.....	100
B.20	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 1,5 % v/v en Igepal 10^{-2} M.....	101
B.21	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 2,0 % v/v en Igepal 10^{-2} M.....	102
B.22	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etilamina al 0,1 % v/v en Igepal 10^{-3} M.....	103
B.23	Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etilamina al 0,05 % v/v en Igepal 10^{-3} M.....	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág
		.
2.1	Representación esquemática de una molécula de resina.....	13
2.2	Representación esquemática de asfaltenos en petróleo.....	13
2.3	Estructura molecular de algunos asfaltenos.....	16
2.4	Representación esquemática de los distintos tipos de emulsiones.....	20
3.1	Diagrama de bloques del proceso de separación de asfaltenos del crudo Ayacucho.....	30
3.2	Alícuota de crudo Ayacucho.....	31
3.3	Proceso de agitación de la mezcla crudo/n-heptano.....	32
3.4	Proceso de filtración por gravedad de asfaltenos.....	33
3.5	Asfaltenos triturados luego del proceso de filtración.....	33
3.6	Proceso de lavado con n-heptano (extracción soxhlet).....	34
3.7	Proceso de extracción de reflujo continuo.....	34
3.8	Sistema de secado al vacío (schlenk).....	35
3.9	Sistema de recuperación de solvente (rotoevaporador).....	36
3.10	Sistema de purificación de solvente (balón con torre de destilación).....	36
3.11	Sistema de purificación de solvente (torre de destilación con	37

	condensador horizontal).....	
3.12	Equipo de ultrasonido para solubilizar los asfaltenos en tolueno.....	39
3.13	Soluciones asfaltenos-tolueno a distintas concentraciones.....	39
3.14	Esquema del equipo tensiómetro de gota colgante.....	40
3.15	Ventana principal del programa tensor 1.0.....	41
3.16	Ventana principal del programa tensión interfacial.....	42
4.1	Valores de tensión interfacial a medida que se aumenta la concentración de asfaltenos en tolueno.....	50
4.2	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de metanol.....	53
Figura		Pág
	.	
4.3	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de etanol.....	56
4.4	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de 1-pentanol.....	59
4.5	Estructura de surfactante nonil fenol etoxilado.....	61
4.6	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de	64

	asfaltenos a 0,1 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-3} M de Igepal	
4.7	Imagen de la gota oleosa con Igepal a 10^{-1} M al momento de desprenderse de la aguja.....	65
4.8	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-2} M de Igepal	66
4.9	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de etilamina, para una concentración de 10^{-3} M de Igepal.....	70
B.1	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de metanol.....	105
B.2	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de metanol.....	106
B.3	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de metanol.....	107
Figura		Pág
	.	
B.4	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de etanol.....	108

B.5	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de etanol.....	109
B.6	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de etanol.....	110
B.7	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de 1-pentanol.....	111
B.8	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de 1-pentanol.....	112
B.9	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de 1-pentanol.....	113
B.10	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de ácido acético, a una concentración de 10^{-3} M de Igepal....	114
B.11	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de ácido acético, a una concentración de 10^{-3} M de Igepal.....	115
B.12	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de ácido acético, a una concentración de 10^{-3} M de Igepal....	116

Figura		Pág
	.	
B.13	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de ácido acético, a una concentración de 10^{-2} M de Igepal....	117
B.14	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de ácido acético, a una concentración de 10^{-2} M de Igepal.....	118
B.15	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de ácido acético, a una concentración de 10^{-2} M de Igepal....	119
B.16	Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,05 % v/v de etilamina, a una concentración de 10^{-3} M de Igepal.....	120

INTRODUCCIÓN

El petróleo es el recurso natural más importante en la actualidad a nivel mundial, ya que se utiliza como materia prima en numerosos procesos industriales. La obtención y el transporte de éste se dificultan debido a su gran viscosidad, gracias a compuestos como asfaltenos y resinas, por lo que es necesaria la inyección de agua para así disminuir dicha viscosidad y poder transportarlo por las tuberías con mayor facilidad. Su posterior procesamiento no es menos dificultoso ya que el agua inyectada y la contenida en los pozos petroleros, permite que se formen las emulsiones agua en crudo W/O, altamente estables.

Por otro lado, los asfaltenos precipitan en tuberías de perforación de yacimientos al experimentar una caída de presión tan grande. Éstos, además, estabilizan las emulsiones W/O por lo que son considerados surfactantes naturales; entonces se requiere que la cantidad de agua presente en el crudo no sea mayor al 1 % para así poder procesarlo.

El petróleo ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco, específicamente en la zona Ayacucho posee un alto contenido de asfaltenos por lo que se hace imperante el estudio de estos y observar cómo actúan en la interfase W/O.

En la presente investigación se tiene como objetivo general estudiar el efecto de aditivos y surfactantes sobre la interfase agua-aceite de los asfaltenos del crudo extrapesado Ayacucho, mediante medidas de tensión interfacial; esto con la finalidad de conocer el comportamiento de dichas moléculas anfifílicas en la interfase W/O. Determinar los fenómenos involucrados como difusión, adsorción y ruptura de la capa asfáltica al adicionar compuestos como metanol, etanol y 1-pentanol, además de compuestos ácido/base como ácido acético y etilamina en presencia de Igepal como desemulsionante. Todo esto utilizando el tensiómetro de gota colgante que proporciona los valores de tensión interfacial al generar una gota oleosa dentro de una celda con agua.

La metodología empleada se basa en la precipitación de asfaltenos mediante la adición de n-heptano a una cierta cantidad del crudo Ayacucho y agitar. Luego se filtran los asfaltenos, se pasan a un sistema de soxhlet y reflujo continuo con n-heptano para luego secarlos con el sistema schlenk. Siguiendo a esto se preparan

las soluciones asfaltenos/tolueno con los diversos aditivos y surfactante para así realizar las medidas de tensión interfacial en el tensiómetro de gota colgante.

Este proyecto de investigación se constituye por las siguientes partes: capítulo I, donde se especifica el problema, el objetivo general y los objetivos específicos; capítulo II, donde se presentan los fundamentos teóricos con los que se fundamenta la investigación; capítulo III, donde se presenta el desarrollo sistemático y el tipo de investigación; capítulo IV, donde se presenta el análisis de los resultados obtenidos. Para finalizar se presentan las conclusiones y recomendaciones, cálculos y apéndices que sustentan la investigación.

El estudio de moléculas modificadoras de la interfase W/O es muy importante debido al gran aporte que esto trae a la industria petrolera y a investigaciones futuras que se hagan relacionadas a este tema.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el siguiente capítulo se plantea el problema que se desea evaluar, exponiéndolo desde su situación actual y proyectándolo hasta la situación deseada; además, se proponen el objetivo general y los objetivos específicos. Por último, se justifica la investigación y se establecen sus limitaciones.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El petróleo es la fuente de energía más importante a nivel mundial, ya que gracias a éste, se obtienen productos que hoy en día son muy importantes para la vida diaria de las personas. Por tanto, la industria petrolera se ha visto en la obligación de extraer esta materia prima de sus yacimientos y procesarla para su posterior uso comercial.

El pozo donde se encuentra el crudo contiene agua, y en ciertos casos requiere de la inyección de más agua para poder transportarlo con más facilidad. Por esta razón, se obtiene una emulsión de agua en crudo (W/O), siendo necesario separar dicha emulsión para así obtener un crudo que contenga menos de 1% de agua, (Silva, 2011).

La industria petrolera presenta dificultades al momento de efectuar la deshidratación del crudo, debido al contenido de asfaltenos. El petróleo que se encuentra ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco presenta gran cantidad de asfaltenos, los cuales estabilizan el agua en el crudo. Éstos producen las emulsiones de agua en crudo (W/O), por lo que es considerado un surfactante natural.

La deshidratación química consiste en agregar al crudo, un surfactante que actúa como desemulsionante; éste altera la interfase, aumentando la coalescencia entre las gotas de agua, así como también la tensión interfacial, separándose en consecuencia la fase acuosa de la fase orgánica. Normalmente este método se utiliza en la industria sin ningún tipo de información respecto a los surfactantes lo que hace que la prueba se realice por ensayo y error; de aquí se escoge el surfactante que resulta ser más adecuado durante las pruebas.

Hay aditivos, como los alcoholes o los compuestos ácido-base, que operan directamente sobre la interfase de la emulsión agua en crudo y promueven la

desemulsión. Estos aditivos actúan como co-surfactantes, mejorando el desempeño de los desemulsionantes en el proceso de deshidratación del petróleo.

Ante esta realidad se requiere evaluar la tensión interfacial en emulsiones agua en crudo al añadirle un surfactante que actúe como desemulsionante y algunos aditivos que promuevan la desemulsión.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La evaluación de la interfase en emulsiones agua/crudo se torna compleja al momento de agregar sustancias que afecten directamente su comportamiento, por lo que se requieren análisis que permitan conocer los efectos tanto de surfactantes como de aditivos al momento de agregarlos a dichas emulsiones. De esta manera se obtienen los compuestos que puedan ayudar en los procesos de desemulsión, o en su defecto, los que hacen la emulsión más estable.

1.2.1 Situación actual

Los asfaltenos por ser surfactantes naturales, en este caso emulsionantes, estabilizan las emulsiones de agua en crudo lo que ocasiona un problema en la industria petrolera; además de ser la parte más pesada del crudo y pueden causar daños en tuberías al precipitarse y provocar taponamientos en éstas. Debido a esto, la industria realiza constantemente pruebas de ensayo y error con surfactantes (desemulsionantes) y aditivos para conocer cuáles proporcionan mejores resultados y menos costos al momento de realizar la deshidratación del crudo, pero muchas veces se realiza una mala escogencia ya que no se tiene la información ni el tiempo suficiente para realizar tantas pruebas.

En la actualidad se tiene poca información sobre los compuestos que se pueden utilizar para la deshidratación óptima del petróleo, dando como consecuencia la utilización inapropiada de compuestos desemulsionantes sobre el crudo.

1.2.2 Situación deseada

Se requiere estudiar el efecto, sobre la interfase agua-crudo, de algunos aditivos como metanol, etanol y 1-pentanol en presencia de los asfaltenos, así como también de otros aditivos como ácido acético y etilamina, también en

presencia de asfaltenos y además un surfactante no iónico polimérico como es el caso del Igepal CO-630, a fin de obtener información sobre la actividad interfacial de las emulsiones agua-crudo.

La medición de tensión interfacial permite conocer los compuestos (aditivos y surfactantes) óptimos para llevar a cabo la deshidratación del petróleo. De aquí, se requiere obtener gráficas que permitan observar el comportamiento de la interfase agua-crudo a distintas concentraciones.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 General

Estudiar el efecto de aditivos y surfactantes sobre la interfase agua-aceite de los asfaltenos del crudo extrapesado Ayacucho, mediante medidas de tensión interfacial.

1.3.2 Específicos

1. Separar los asfaltenos contenidos en el crudo extrapesado Ayacucho.
2. Preparar soluciones de asfaltenos en tolueno a distintas concentraciones.
3. Determinar el efecto de las soluciones de asfaltenos en tolueno sobre la actividad interfacial agua-aceite.
4. Determinar el efecto de aditivos como metanol, etanol y 1-pentanol; sobre la actividad interfacial agua-crudo de los asfaltenos.
5. Determinar el efecto de un surfactante nonil etoxilado y de aditivos como ácido acético y etilamina, sobre la actividad interfacial agua-crudo de los asfaltenos.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Esta investigación brinda un aporte teórico fundamental para la industria petrolera ya que, gracias a esto, se pueden evitar las pruebas de ensayo y error que son altamente costosas y buscar directamente el compuesto necesario que ayude a romper las emulsiones agua-crudo.

Para la deshidratación química no se tiene información suficiente sobre la naturaleza, el tipo y la cantidad utilizada en la industria sobre los aditivos, que actúan como co-surfactantes, ayudando a los desemulsionantes en el proceso de deshidratación del petróleo. Es por ello muy importante estudiar el efecto que éstos puedan ocasionar en la interfase de las emulsiones agua-crudo por medio de mediciones de tensiones interfaciales y observaciones en el comportamiento de dicha interfase.

La implicación práctica que tiene mayor importancia está orientada a suministrar la información necesaria para poder utilizarla regularmente tanto en la industria petrolera como a nivel de investigación científica. Con esto se tendrían las bases que fundamentan el uso de ciertos aditivos y surfactantes para la ruptura de emulsiones agua-crudo.

1.5 LIMITACIONES

En la siguiente investigación se pudieran encontrar condiciones y restricciones que limiten la correcta y satisfactoria realización del trabajo especial de grado. Entre estas se puede mencionar el tiempo disponible para el desarrollo de todas las actividades y objetivos propuestos.

Además, se utilizarán solventes que requieren recuperarse ya que se han usado en varias oportunidades. Para esta recuperación se utilizan torres de destilación que pueden verse afectados por fallas eléctricas o mantenimiento, lo cual requieren del factor tiempo que es tan importante. Por otro lado, se utilizará el tensiómetro de gota colgante que se encuentra en la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT). Sólo se dispone de uno en dicha facultad y es manipulado por varias personas, lo que pudiera interferir en la toma de datos.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos y principios sobre los que se fundamenta la presente investigación, permitiendo un mejor entendimiento del tema en cuestión. Éstos serán de gran utilidad para el logro de los objetivos planteados.

2.1 ANTECEDENTES

En esta sección se presentan algunos antecedentes, de otras investigaciones desarrolladas tanto a nivel nacional como internacional.

Galíndez, L. (2010). **Efecto de moléculas anfifílicas sobre la actividad interfacial de los asfaltenos del crudo extrapesado Ayacucho ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco.** Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo. El autor estudió el efecto de moléculas anfifílicas sobre la actividad interfacial de los asfaltenos de una muestra de crudo proveniente de la zona Ayacucho, ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco, a fin de evaluar el efecto de éstas sobre la tensión interfacial. Preparó soluciones asfaltenos/tolueno y luego construyó la isoterma original (γ -LnC); adicionó dos alcoholes lineales (1-propanol y 1-butanol) y se evaluó el efecto de estos en el aceite y en la interfase. Además se estudió el efecto de dos surfactantes (Igepal CO-630 y NF-6) y por último se evaluó el efecto fisicoquímico del agua al adicionar alcoholes y cloruro de sodio (NaCl) mediante medidas de tensión interfacial.

Los resultados más relevantes dieron lugar a que a medida que se aumenta la concentración de los asfaltenos disminuye la tensión interfacial, hasta un punto de saturación donde la interfase se satura de moléculas que tienen alta actividad interfacial. Ante la adición de los alcoholes y surfactantes polietoxilados la tensión interfacial disminuyó considerablemente en comparación con la isoterma original. Los resultados sugieren que estas moléculas favorecen a un re-arreglo molecular en la interfase que produce alteración en la actividad interfacial de los asfaltenos. Por último, el efecto de la salinidad fue contrario, puesto que la tensión aumenta a medida que va aumentando la concentración de cloruro de sodio (NaCl).

Al-Sabagh, A. y col. (2009). **Investigación sobre la eficiencia de la desemulsión de algunos formaldehídos polialquilfenol etoxilados obtenidos de materia prima natural para romper las emulsiones de agua en crudo.** Journal of Dispersion Science and Technology. En este trabajo de investigación, los surfactantes se usaron como desemulsionantes para romper las emulsiones asfálticas del crudo. Los autores se dieron cuenta que hay diferentes factores que afectan la eficiencia de una emulsión como la relación agua-aceite, la concentración del surfactante, tamaño de la cadena alquílica, cantidad de óxido de etileno, el peso molecular del surfactante y la cantidad de asfalto. Además, estudiaron la tensión interfacial y el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de cada uno de los desemulsionantes utilizados.

La conclusión más relevante de este estudio es que se puede aumentar la eficiencia de la desemulsión incrementando la concentración del desemulsionante, la cantidad de agua y el peso molecular del surfactante; así como también disminuyendo la cantidad de asfalto. Además, obtuvieron una máxima cantidad de óxido de etileno (40 unidades) donde se observó una eficiencia de 100 % de desemulsión en 35 minutos. También demostraron que al aumentar la concentración del desemulsionante, disminuye la tensión interfacial de la emulsión.

Rondón, M. y col. (2008). **Ruptura de emulsiones agua en aceite. Influencia de la concentración de asfaltenos y la naturaleza del diluyente sobre la acción desemulsionante.** Energy & Fuels. En esta investigación se observó que la estabilidad de las emulsiones de agua en crudo está asegurada por la presencia de emulsionantes naturales, siendo mayormente asfaltenos. Estas emulsiones formadas durante los procesos de extracción de petróleo pueden romperse por la adición de un desemulsionante adecuado a una concentración apropiada, para así alcanzar una formulación óptima que minimice la estabilidad de la emulsión.

En conclusión, se demostró que la concentración de asfaltenos varía al diluir el aceite de crudo en distintos solventes como ciclohexano, tolueno o mezclas de ellos. Esto mostró la existencia de concentraciones críticas de asfaltenos aproximadamente en 1000 ppm, que saturan la zona interfacial. Al diluir altamente el crudo en solvente, se obtuvo que la concentración óptima de desemulsionante es proporcional a la concentración de asfalto, por lo que, para alcanzar una

desemulsión rápida, es necesaria una concentración constante de desemulsificante.

Para finalizar, los gráficos obtenidos sobre las estabilidades de las emulsiones en función de las concentraciones de asfaltenos y desemulsificantes, muestran un patrón típico para cada diluyente y desemulsificante, lo cual contribuye a mejorar la interpretación de estos hechos.

Labrador, H. y col. (2007). **Estudio elipsométrico de la adsorción de las películas de asfaltenos sobre una superficie de vidrio.** Energy & Fuels. Los autores realizaron un estudio en el cual se observa la adsorción de asfaltenos de soluciones de toluenos en una superficie de vidrio en función de la concentración, temperatura y presión ambiente. Con esto se obtuvo que el espesor de la película de asfalto medido por elipsometría estuvo en un rango de (20-298) nm el cual se incrementó de 38 nm a 70 nm luego de 24 h. Las soluciones contenían mezclas de asfaltenos de diferentes crudos por lo que se pudieron observar variaciones significantes en el espesor de la película comparados con asfaltenos obtenidos de

BIBLIOGRÁFICAS

Acevedo, S.; Escobar, G.; Gutiérrez, L.; Rivas, H.; Gutierrez, X. **Estudios reológicos interfaciales de los aceites de crudo extrapesado y asfaltenos: rol sobre el efecto de dispersión de las resinas en la adsorción de asfaltenos en la interfase de emulsiones agua/crudo.** (1993). Colloids and Surfaces, 71, 65-71.

Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M.; Khazen, J.; Borges, B.; Pereira, J.; Méndez, B. **Separación y caracterización de compuestos ácidos de alto y bajo peso molecular el crudo extrapesado Cerro Negro. Rol de estos ácidos en las propiedades interfaciales de las emulsiones de crudo.** (1999). Energy and Fuels, 13, 333-335.

Al-Sabagh, A. **La relevancia del HLB de surfactantes en la estabilidad de emulsiones asfálticas.** (2002). Colloids and Surfaces A, 204, 73-83.

Al-Sabagh, A.; Noor El-Din, M.; Abo El-Fotouh, S.; Nasser, N. **Investigación sobre la eficiencia de la desemulsión de algunos formaldehidos polialquilfenol**

etoxilados obtenidos de materia prima natural para romper las emulsiones de agua en crudo. (2009). Journal of Dispersion Science and Technology, 30, 267-276.

Álvarez, J. **Tipos y niveles de investigación.** (2004). Extraído el 13 de febrero de 2011, desde: http://lostegues.ucab.edu.ve/Profesorado/alvarez_juan/mipagina/archivosweb/metodologia.htm.

Andersen, S.; Speight, J. **Resinas de petróleo: separación, caracterización y su rol en el petróleo.** (2001). Petroleum Science and Technology, 19, 1-34.

Anton, R. **Tensión interfacial.** (2005). Extraído el 21 de julio de 2011, desde: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S203_Tension.pdf.

Bouriat, P.; Rondón, M.; Lachaise, J.; Salager, J. **Correlación entre el golpe de tensión interfacial y la deshidratación óptima del crudo.** (2009). Energy and Fuels, 23, 3998-4002.

Bourrel, M.; Chambu, C. **Las reglas para lograr alta solubilización de aceite y salmuera por moléculas anfifílicas.** (1983). Society of Petroleum Engineering Journal, 23, 327-338.

Delgado, J. **Asfaltenos: composición, agregación, precipitación.** (2006). Extraído el 4 de mayo de 2011, desde: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>.

Dodd, C. **Propiedades reológicas de películas en la interfase crudo/agua.** (1960). Journal of Physical Chemistry, 64, 544-550.

Educar. (S.f). [Página web en línea]. Extraído el 26 de abril de 2011, desde: <http://www.educar.org/inventos/petroleo.asp>.

Gafanhao, M.; Iglesias, E.; Delgado, J. **Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos.** (2008). Extraído el 4 de mayo de 2011, desde: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/08_Cel_Gafanhao.pdf.

Galíndez, L. **Efecto de moléculas anfifílicas sobre la actividad interfacial de los asfaltenos del crudo extrapesado Ayacucho ubicado en la Faja Petrolífera del**

Orinoco. (2010). Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo, Carabobo. Venezuela. 1-103.

Graciaa, B.; Salager, J. **Mejoras en la solubilización de microemulsiones con aditivos.** (1993). Langmuir, 9, 669-672.

Grajales, T. **Conceptos básicos para la investigación social.** (1996). Extraído el 13 de febrero de 2011, desde: <http://tgrajales.net/invesindex.html>.

Griffin, W. **Claves para la selección de surfactantes que ofrecen los sistemas HLB.** (1956). Off. Dig Fed. Paint Varn. Prod. Clubs., 28, 446-455.

Jeribi, M.; Almir-Assad, B.; Langevin, D.; Hénaut, I.; Argillier, J. **Cinética de adsorción de asfaltenos en interfases líquidas.** (2002). Journal of Colloid Interface Science, 256, 268-272

Labrador, H.; Fernández, Y; Tovar, J.; Muñoz, R.; Pereira, J. **Estudio elipsométrico de la adsorción de las películas de asfaltenos sobre una superficie de vidrio.** (2007). Energy & Fuels, 21, 1226-1230.

Lide, D. **Handbook of chemistry and physics.** (1997). Edición 78. Estados Unidos. Editor: CRC Press LLC.

McMurry, J. **Química orgánica.** (2001). Quinta edición. México. International Thomson Editores S.A. 559-561, 568.

Mitchell, D.; Speight, J. **Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles del crudo.** (1973). Fuel, 52, 165.

Mullins, O. **Asphaltenes, heavy oil, and petroleomics.** (2007). Editorial: springer. 621-623.

Pasquali, R. **Seminario sobre emulsiones.** (2009). Extraído el 20 de junio de 2011, desde: <http://www.slideshare.net/zinzita/emulsiones>.

PDVSA, (2012). [Página web en línea]. Extraído el 13 de junio de 2012, desde: www.PDVSA.com.

Pereira, J. **Fenómenos de ruptura de emulsiones: aspectos fisicoquímicos y cinéticos.** (2009). Tesis doctoral. Universidad de Los Andes: Facultad de ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Mérida. Venezuela.

Pezron, I.; Dalmazzone, C.; Noik, C.; Delphine, D.; Clausse, D.; Komunjer, L. **Propiedades elásticas de la interfase crudo/agua en presencia de desemulsionantes poliméricos.** (2005). Colloids and Surfaces A, 270-271, 257-262.

Pfeiffer, J.; Saal R. **Bitumen asfáltico como sistema coloidal.** (1940). Journal of Physical Chemistry, 44, 139-149.

Plaza, G. **Conceptos básicos de metodología de la investigación.** (2008). Extraído el 13 de febrero de 2011, desde: <http://es.scribd.com/doc/4760762/Conceptos-basicos-de-Metodologia-de-la-Investigacion>

Poteau, S.; Argillier, J.; Langevin, D.; Pincet, F.; Perez, E. **Influencia del pH en la estabilidad y las propiedades dinámicas de los asfaltenos y otras moléculas anfílicas en la interfase aceite-agua.** (2005). Energy & Fuels, 19, 1337-1341.

Reisberg, J.; Doscher, T. **Fenómenos interfaciales en sistemas crudo/agua.** (1956). Prod. Mon., 21, 43-50.

Rondón, M.; Pereira, J.; Bouriat, P.; Graciaa, A.; Lachaise, J.; Salager, J. **Ruptura de emulsiones agua en aceite. Influencia de la concentración de asfaltenos y la naturaleza del diluyente sobre la acción desemulsionante.** (2008). Energy & Fuels, 22, 702-707.

Salager, J. **Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del arte.** (1999). Extraído el 7 de mayo de 2011, desde: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747A.pdf>.

Salager, J. **Surfactantes: tipos y usos.** (2002). Extraído el 23 de enero de 2012, desde: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf>.

Salager, J.; Antón, R. **Microemulsiones iónicas**. (1999). Handbook of Microemulsion Science and Technology, 247-280.

Salager, J.; Fernandez, A. **Surfactantes: generalidades, materia prima**. (2004). Extraído el 7 de mayo de 2011, desde: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S301.pdf>.

Shinoda, K. **Comparación entre el sistema PIT y el sistema del valor del HLB sobre la selección del emulsionante**. (1969). Actas del 5to congreso internacional de actividad superficial en Barcelona, España, 275-283.

Sigma-Aldrich. (S.f.). [Página web en línea]. Extraído el 23 de enero de 2012, desde: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/542334?lang=en®ion=VE>

Silva, I. **Metodología del proyecto de investigación**. (2001). Extraído el 4 de febrero de 2011, desde: http://www.uladech.edu.pe/webuladech/.../ponencia_tipo_y%20nivel.pdf.

Silva, I. **Ruptura de emulsiones agua en crudo: efecto de aditivos ácido-base en el desempeño de desemulsionantes no iónicos**. (2011). Anteproyecto de tesis doctoral. Universidad Simón Bolívar, Caracas. Venezuela.

Strassner, J. **Efecto del pH en las películas interfaciales y en la estabilidad de emulsiones crudo/agua**. (1968). Journal of Petroleum Technology, 20, 303-312.

Valladares, S. **Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos**. (2005). Extraído el 20 de julio de 2011, desde: http://www.firp.ula.ve/archivos/tesis/Or_DR_Marfisi_S.pdf.

Xia, L.; Lu, S.; Cao, G. **Desemulsión y estabilidad de emulsiones estabilizadas por resinas o asfaltenos**. (2004). Journal of Colloid and Interface Science. 271, 504-506.

Yarranton, H.; Gafonova, O. **Estabilización de emulsiones agua en hidrocarburos de asfaltenos y resinas**. (2001). Journal of Colloid and Interface Science, 241, 469-478.

Zhang, L.; Lopetinsky, R.; Zhenghe, X.; Masliyah, J. **Monocapas de asfaltenos en una interfase tolueno/agua**. (2005). Energy and Fuels, 19, 1330-1336.

APÉNDICE A

CÁLCULOS TIPOS

A continuación se presenta la metodología llevada a cabo para realizar los cálculos necesarios que permiten respaldar y obtener el análisis de los asfaltenos del crudo extrapesado Ayacucho.

A.1. Cálculo del porcentaje de asfaltenos contenidos en el crudo extrapesado Ayacucho

$$\%Asf = \frac{m_{Asf}}{m_{crudo}} * 100 \quad (III)$$

Donde:

%Asf: Porcentaje de asfaltenos, %.

m_{Asf} : Masa de asfaltenos, g.

m_{crudo} : Masa del crudo, g.

Sustituyendo los valores correspondientes, reflejados en la Tabla 4.1, para la primera muestra tomada, se tiene:

$$\%Asf = \frac{2,2359 \text{ g}}{21,2439 \text{ g}} * 100$$

Obteniéndose que el porcentaje de asfaltenos es:

$$\%Asf = 10,5249036 \%$$

De igual manera se realizó para todas las muestras de crudo tomadas.

El cálculo del error asociado se obtiene mediante el método de las derivadas parciales:

$$\Delta \%Asf = \left(\left| \frac{\delta \%Asf}{\delta mAsf} \right| * \Delta mAsf + \left| \frac{\delta \%Asf}{\delta mcrudo} \right| * \Delta mcrudo \right) * 100$$

Derivando parcialmente se obtiene:

$$\Delta \%Asf = \left(\left| \frac{1}{mcrudo} \right| * \Delta mAsf + \left| \frac{-mAsf}{(mcrudo)^2} \right| * \Delta mcrudo \right) * 100$$

Sustituyendo los valores correspondientes se tiene que:

$$\Delta \%Asf = \left(\left| \frac{1}{21,2439 \text{ g}} \right| * 0,0001 \text{ g} + \left| \frac{-2,2359 \text{ g}}{(21,2439 \text{ g})^2} \right| * 0,0001 \text{ g} \right) * 100$$

$$\Delta \%Asf = 0,00052026 \approx 0,0005 \%$$

Por tanto, el valor del porcentaje de asfaltenos obtenidos se reporta como:

$$\%Asf = (10,5250 \pm 0,0005) \%$$

A.2. Cálculo de la masa necesaria de asfaltenos para preparar una solución madre

$$C_{sol} = \frac{m_{Asf}}{V_{sol}} * 1000 \quad (IV)$$

Donde:

C_{sol} : Concentración de la solución, ppm.

m_{Asf} : Masa de asfaltenos, g.

V_{sol} : Volumen de la solución, L.

Despejando la masa de asfaltenos de la ecuación (IV) y sustituyendo los valores necesarios para preparar una solución madre de 10000 ppm en 250 mL de solución se tiene:

$$m_{Asf} = \frac{10000 \text{ ppm} * 0,25 \text{ L}}{1000} = 2,5 \text{ g}$$

Por tanto, la masa necesaria de asfaltenos para preparar una solución madre de 10000 ppm en 250 mL de solución, es:

$$m_{Asf} = 2,5 \text{ g}$$

A.3. Cálculo del volumen de solución concentrada para preparar las soluciones diluidas

$$V_c * C_c = V_d * C_d \quad (V)$$

Donde:

V_c: Volumen de la solución madre, mL.

C_c: Concentración de la solución madre, ppm.

V_d: Volumen de la solución diluida, mL.

C_d: Concentración de la solución diluida, ppm.

Despejado el volumen de solución madre necesaria para preparar 10 mL de solución diluida a una concentración de 1000 ppm, sabiendo que la solución madre tiene una concentración de 10000 ppm, se obtiene que:

$$V_c = \frac{V_d * C_d}{C_c} = \frac{10 \text{ mL} * 1000 \text{ ppm}}{10000 \text{ ppm}} = 1 \text{ mL}$$

Por tanto, el volumen de solución madre necesario para preparar 10 mL de solución diluida, es:

$$V_c = 1 \text{ mL}$$

El procedimiento se realizó para las demás soluciones. Los resultados de estos se reflejan en la tabla A.1.

Tabla A.1

Volúmenes de solución madre utilizados para preparar soluciones diluidas de asfaltenos en tolueno

Concentración de asfaltenos (ppm)	Volumen de solución madre ($V_M \pm 0,01$) mL	Volumen de tolueno ($V_T \pm 0,01$) mL
0	0,00	10,00
150	0,15	9,85
300	0,30	9,70
500	0,50	9,50
1000	1,00	9,00
2000	2,00	8,00
3000	3,00	7,00
5000	5,00	5,00
6000	6,00	4,00
8000	8,00	2,00
10000	10,00	0,00

A.4. Cálculo del volumen de aditivo necesario para preparar soluciones tolueno/aditivo a distintas concentraciones

$$\% v/v = \frac{V_a}{V_{sol}} * 100 \quad (VI)$$

Donde:

%v/v: Concentración de aditivo en la solución, %v/v.

V_a: Volumen de aditivo, mL.

V_{sol}: Volumen de la solución, mL.

Despejando el volumen de aditivo necesario para preparar una solución de 50mL a 0,1 %v/v de aditivo, se tiene:

$$V_a = \frac{\% v/v * V_{sol}}{100} = \frac{0,1 \% v/v * 50 \text{ mL}}{100} = 0,05 \text{ mL}$$

Por tanto, el volumen de aditivo necesario para preparar 50 mL de solución a 0,1 %v/v es:

$$Va = 0,05 \text{ mL}$$

Para las demás soluciones se realizó el mismo procedimiento. Los valores calculados se reflejan en la tabla A.2.

Tabla A.2
Volumen de aditivo necesario para preparar soluciones de 50 ml de tolueno a distintas concentraciones

Concentración de aditivo (Ca) % v/v	Volumen de aditivo (Va) mL
0,1	0,05
0,5	0,25
1,5	0,75
2,0	1,00

APÉNDICE B

DATOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla B.1
Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
0	43	0,000
150	43	5,011
300	36	5,704
500	34	6,215
1000	31	6,908

2000	27	7,601
5000	27	8,517
6000	27	8,700
8000	28	8,987
10000	30	9,210

Presión ambiente: (736,40±0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0±0,5) °C

Tabla B.2

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etanol al 0,1 % v/v

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	29	0,000
150	32	5,011
300	32	5,704
500	32	6,215
1000	28	6,908
2000	31	7,601
3000	28	8,006
5000	30	8,517
6000	28	8,700

8000	26	8,987
10000	36	9,210

Presión ambiente: (736,40±0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0±0,5) °C

Tabla B.3

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etanol al 0,5 % v/v

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	31	0,000
150	36	5,011
300	36	5,704
500	31	6,215
1000	28	6,908
2000	32	7,601
3000	30	8,006
5000	28	8,517
6000	27	8,700
8000	33	8,987
10000	29	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.4
Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etanol al 1,5 % v/v

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	26	0,000
150	27	5,011
300	25	5,704
500	24	6,215
1000	19	6,908
2000	26	7,601
3000	21	8,006
5000	25	8,517
6000	23	8,700
8000	22	8,987
10000	22	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.5

**Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con etanol al 2,0 % v/v**

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	30	0,000
150	28	5,011
300	24	5,704
500	25	6,215
1000	26	6,908
2000	24	7,601
3000	25	8,006
5000	23	8,517
6000	22	8,700
8000	22	8,987
10000	23	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.6
Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con metanol al 0,1 % v/v

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 3$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	25	0,000
150	28	5,011
300	25	5,704
500	25	6,215
1000	21	6,908
2000	21	7,601
3000	25	8,006
5000	23	8,517
6000	21	8,700
8000	21	8,987
10000	18	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.7

**Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con metanol al 0,5 % v/v**

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 3$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	29	0,000
150	22	5,011
300	22	5,704
500	22	6,215
1000	24	6,908
2000	23	7,601
3000	21	8,006
5000	22	8,517
6000	22	8,700
8000	23	8,987
10000	20	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.8

**Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con metanol al 1,5 % v/v**

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 3$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	26	0,000
150	22	5,011
300	22	5,704
500	25	6,215
1000	19	6,908
2000	22	7,601
3000	20	8,006
5000	19	8,517
6000	18	8,700
8000	18	8,987
10000	20	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.9
Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con metanol al 2,0 % v/v

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 3$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
---	--	--------------------

1	27	0,000
150	23	5,011
300	22	5,704
500	22	6,215
1000	23	6,908
2000	22	7,601
3000	20	8,006
5000	21	8,517
6000	19	8,700
8000	27	8,987
10000	25	9,210

Presión ambiente: (736,40±0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0±0,5) °C

Tabla B.10

**Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con 1-pentanol al 0,1 % v/v**

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	23	0,000
150	24	5,011

300	24	5,704
500	24	6,215
1000	25	6,908
2000	25	7,601
3000	24	8,006
5000	25	8,517
6000	20	8,700
8000	21	8,987
10000	20	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.11

**Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con 1-pentanol al 0,5 % v/v**

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	22	0,000
150	24	5,011
300	23	5,704
500	22	6,215

1000	22	6,908
2000	24	7,601
3000	25	8,006
5000	22	8,517
6000	24	8,700
8000	22	8,987
10000	20	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.12

**Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con 1-pentanol al 1,5 % v/v**

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	21	0,000
150	23	5,011
300	21	5,704
500	21	6,215
1000	20	6,908
2000	22	7,601

3000	20	8,006
5000	20	8,517
6000	20	8,700
8000	20	8,987
10000	19	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.13

**Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con 1-pentanol al 2,0 % v/v**

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	22	0,000
150	22	5,011
300	23	5,704
500	20	6,215
1000	22	6,908
2000	22	7,601
3000	21	8,006
5000	22	8,517

6000	21	8,700
8000	22	8,987
10000	21	9,210

Presión ambiente: (736,40±0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0±0,5) °C

Tabla B.14

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 0,1 % v/v en Igepal 10⁻³ M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	30	0,000
150	30	5,011
300	29	5,704
500	28	6,215
1000	26	6,908
2000	26	7,601
3000	26	8,006
5000	26	8,517
6000	23	8,700
8000	21	8,987

10000	21	9,210
-------	----	-------

Presión ambiente: (736,40±0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0±0,5) °C

Tabla B.15

**Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno
con ácido acético al 0,5 % v/v en Igepal 10⁻³ M**

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	25	0,000
150	23	5,011
300	23	5,704
500	24	6,215
1000	25	6,908
2000	22	7,601
3000	23	8,006
5000	22	8,517
6000	22	8,700
8000	20	8,987
10000	20	9,210

Presión ambiente: (736,40±0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0±0,5) °C

Tabla B.16

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 1,5 % v/v en Igepal 10⁻³ M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	31	0,000
150	28	5,011
300	27	5,704
500	25	6,215
1000	24	6,908
2000	22	7,601
3000	23	8,006
5000	23	8,517
6000	22	8,700
8000	22	8,987
10000	19	9,210

Presión ambiente: (736,40±0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0±0,5) °C

Tabla B.17

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 2,0 % v/v en Igepal 10^{-3} M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	28	0,000
150	29	5,011
300	25	5,704
500	24	6,215
1000	24	6,908
2000	23	7,601
3000	23	8,006
5000	23	8,517
6000	23	8,700
8000	24	8,987
10000	26	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.18

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 0,1 % v/v en Igepal 10^{-2} M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	27	0,000
150	26	5,011
300	26	5,704
500	26	6,215
1000	26	6,908
2000	24	7,601
3000	24	8,006
5000	22	8,517
6000	22	8,700
8000	21	8,987
10000	19	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.19

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 0,5 % v/v en Igepal 10^{-2} M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	32	0,000
150	31	5,011
300	30	5,704
500	29	6,215
1000	28	6,908
2000	25	7,601
3000	26	8,006
5000	25	8,517
6000	23	8,700
8000	23	8,987
10000	22	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.20

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 1,5 % v/v en Igepal 10⁻² M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	30	0,000
150	29	5,011
300	29	5,704
500	29	6,215
1000	28	6,908
2000	27	7,601
3000	27	8,006
5000	26	8,517
6000	25	8,700
8000	27	8,987
10000	23	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.21

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con ácido acético al 2,0 % v/v en Igepal 10⁻² M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	29	0,000
150	28	5,011
300	28	5,704
500	29	6,215
1000	25	6,908
2000	25	7,601
3000	24	8,006
5000	24	8,517
6000	24	8,700
8000	23	8,987
10000	23	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.22

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etilamina al 0,1 % v/v en Igepal 10⁻³ M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
---	--	--------------------

1	28	0,000
150	27	5,011
300	25	5,704
500	29	6,215
1000	28	6,908
2000	29	7,601
3000	27	8,006
5000	25	8,517
6000	25	8,700
8000	24	8,987
10000	25	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C

Tabla B.23

Parámetros necesarios para la construcción de la curva asfaltenos/tolueno con etilamina al 0,05 % v/v en Igepal 10⁻³ M

Concentración de asfaltenos (C) mg/L	Tensión interfacial ($\gamma \pm 2$) mN/m	Ln (C) (C) mg/L
1	28	0,000

150	26	5,011
300	24	5,704
500	29	6,215
1000	29	6,908
2000	30	7,601
3000	29	8,006
5000	30	8,517
6000	27	8,700
8000	23	8,987
10000	24	9,210

Presión ambiente: (736,40 $\pm$ 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 $\pm$ 0,5) °C



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

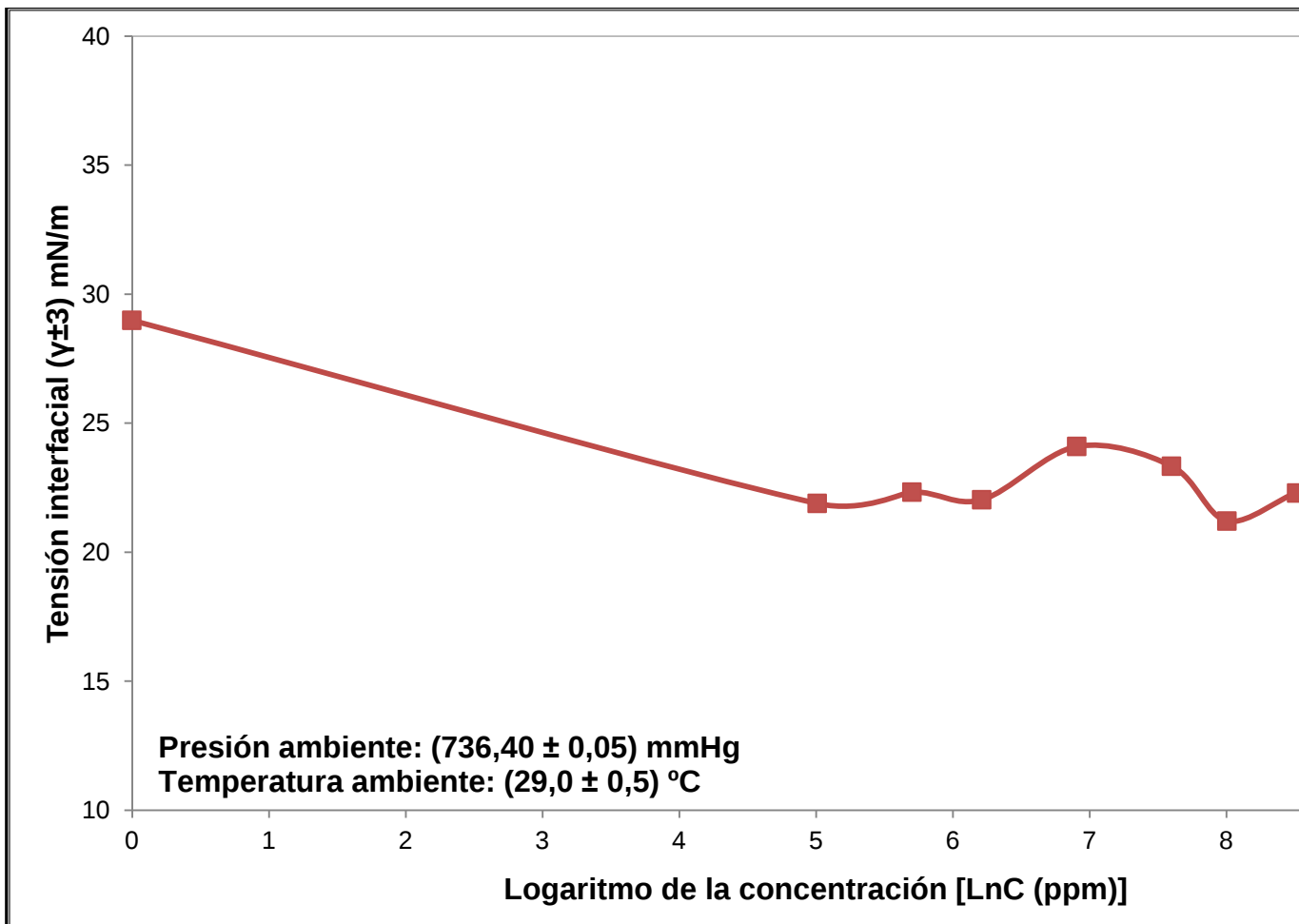


Figura B.1. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de metanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

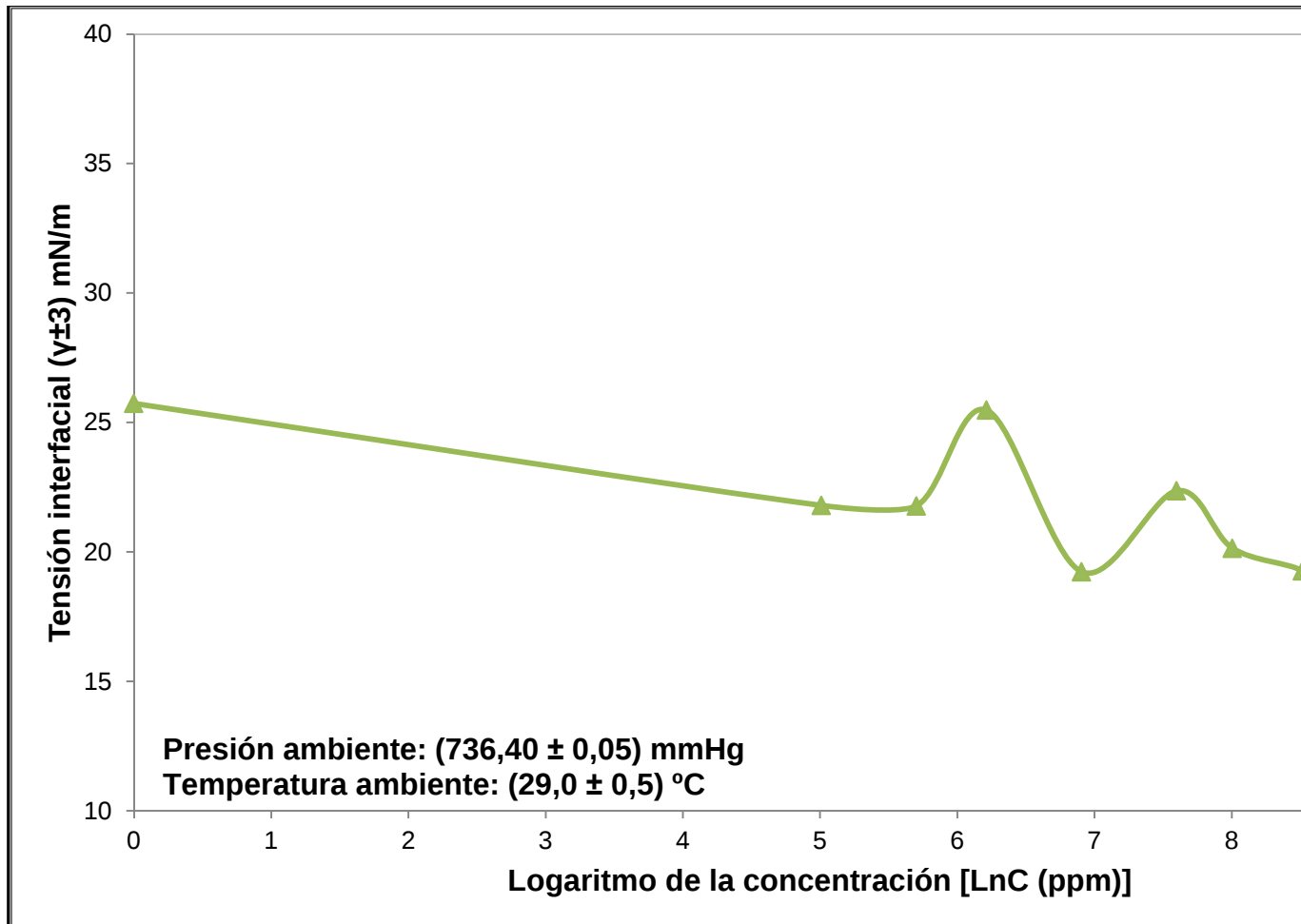


Figura B.2. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de metanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

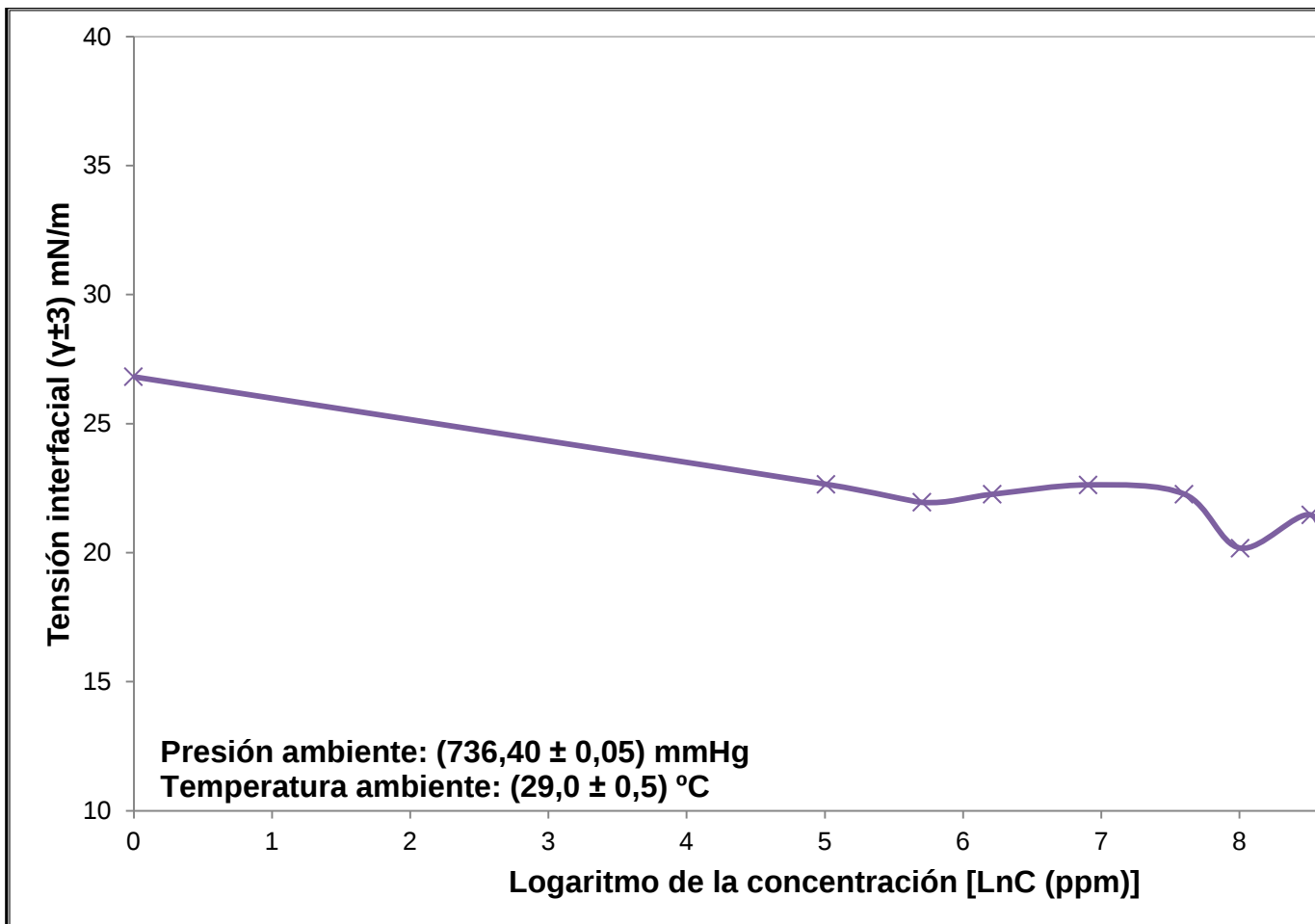


Figura B.3. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de metanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

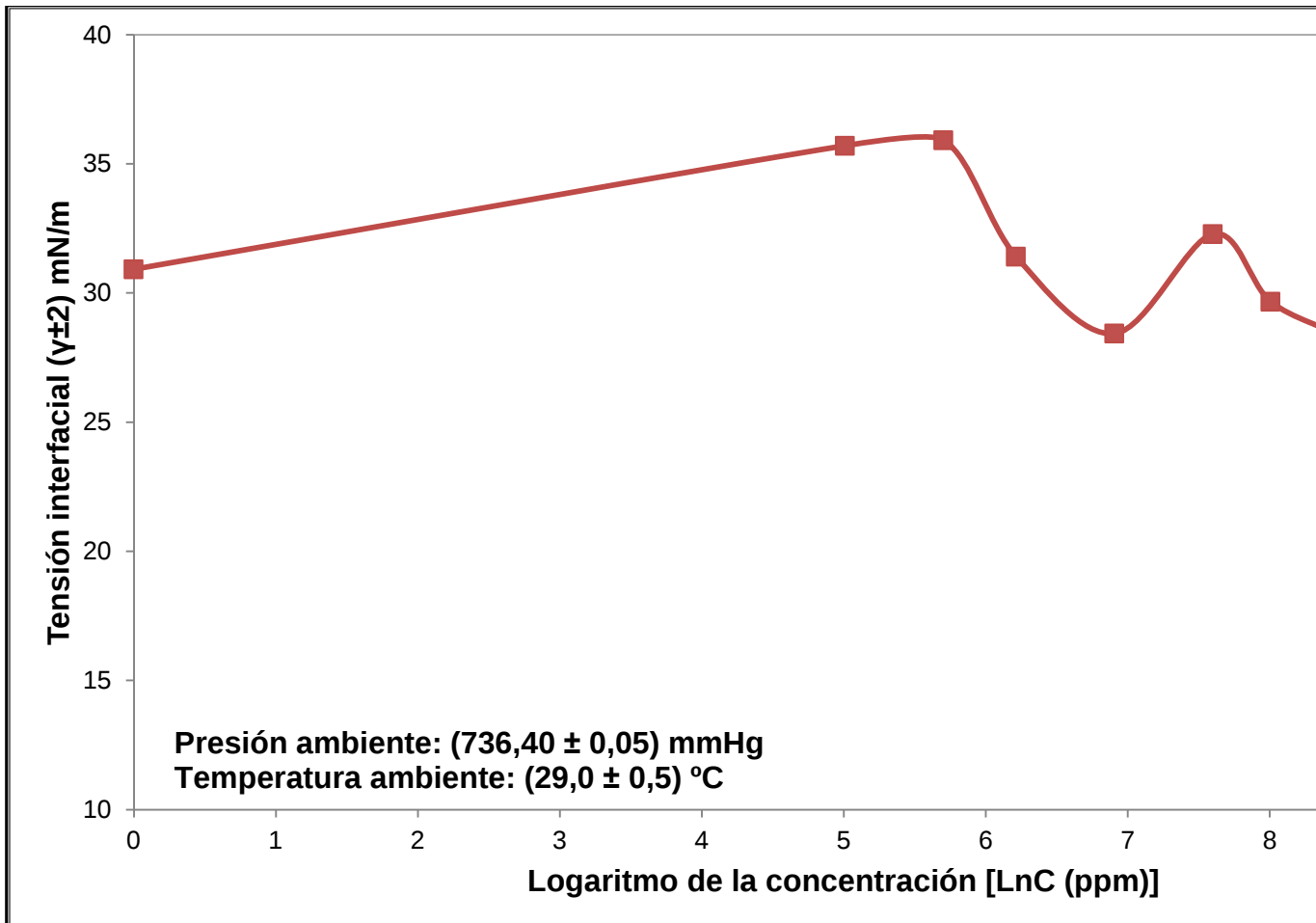


Figura B.4. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de etanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

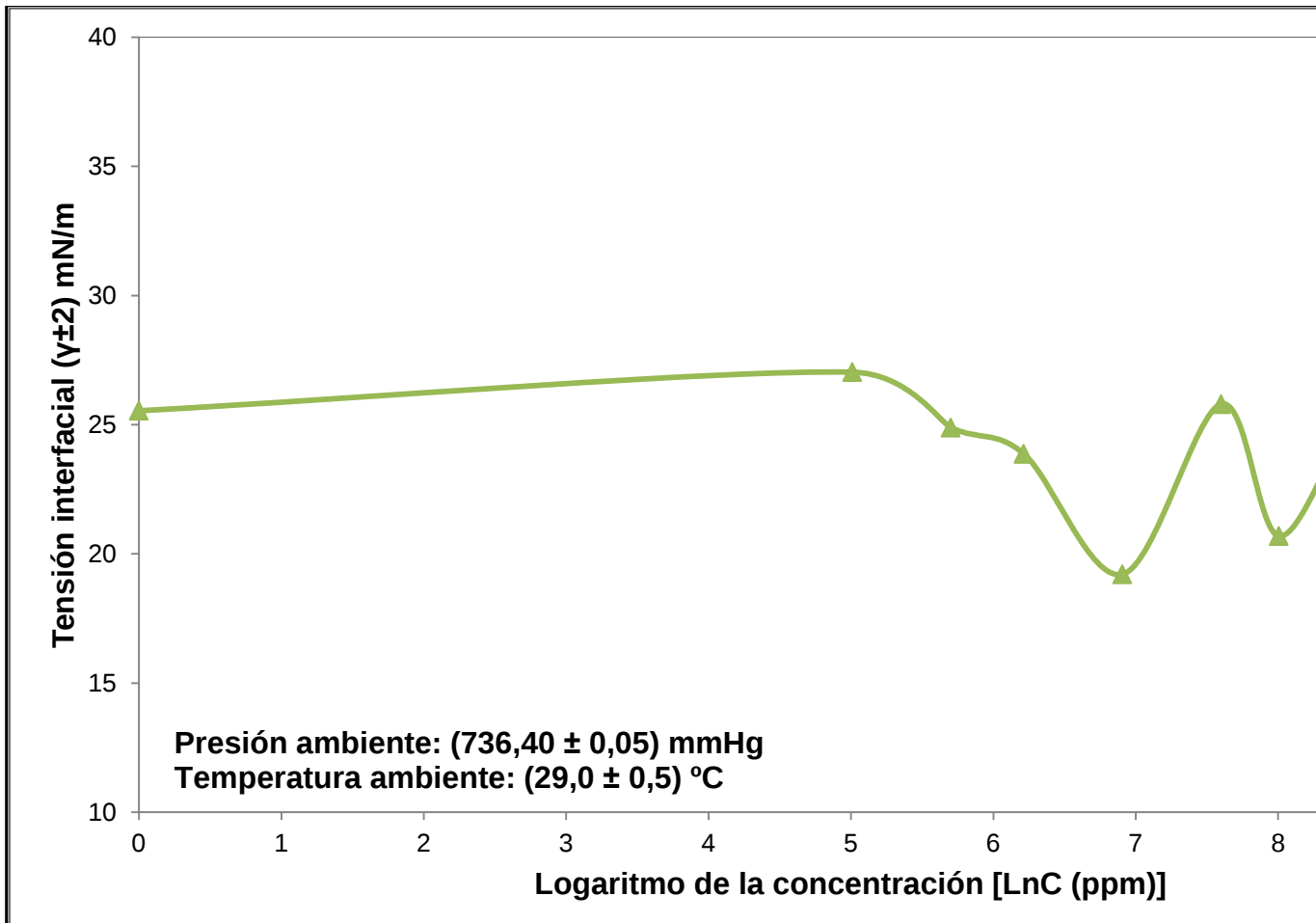


Figura B.5. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de etanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

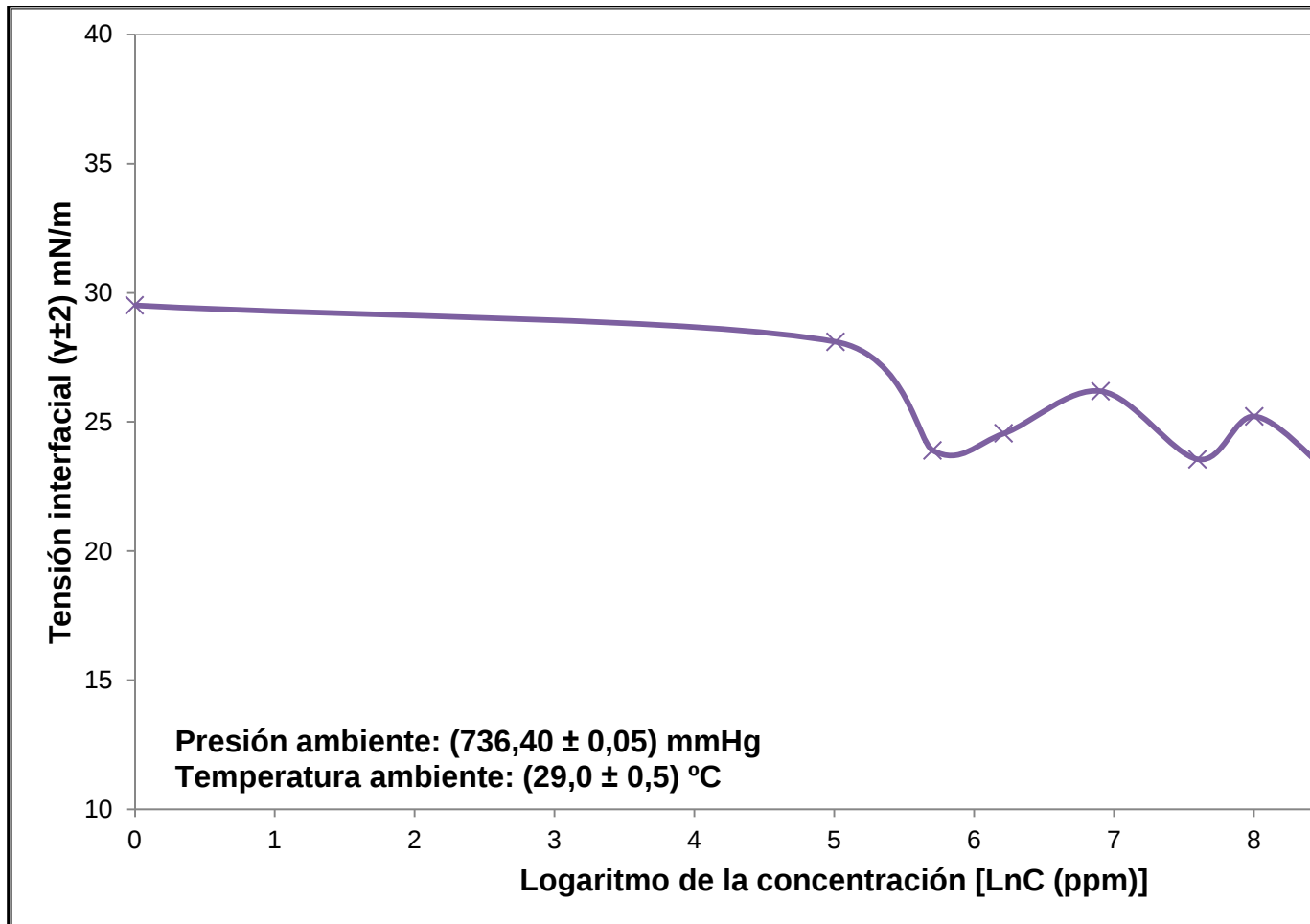


Figura B.6. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de etanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

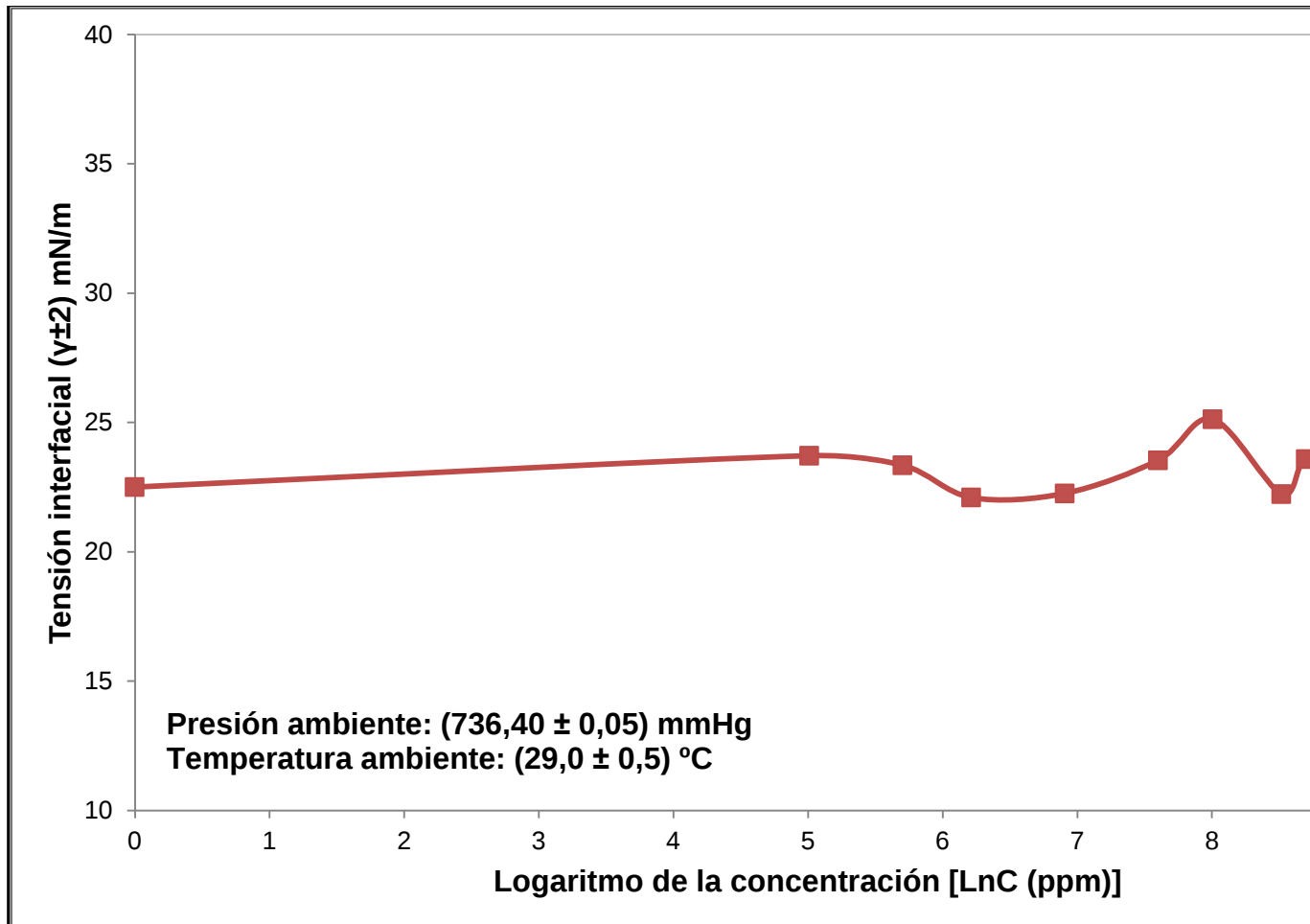


Figura B.7. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de 1-pentanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

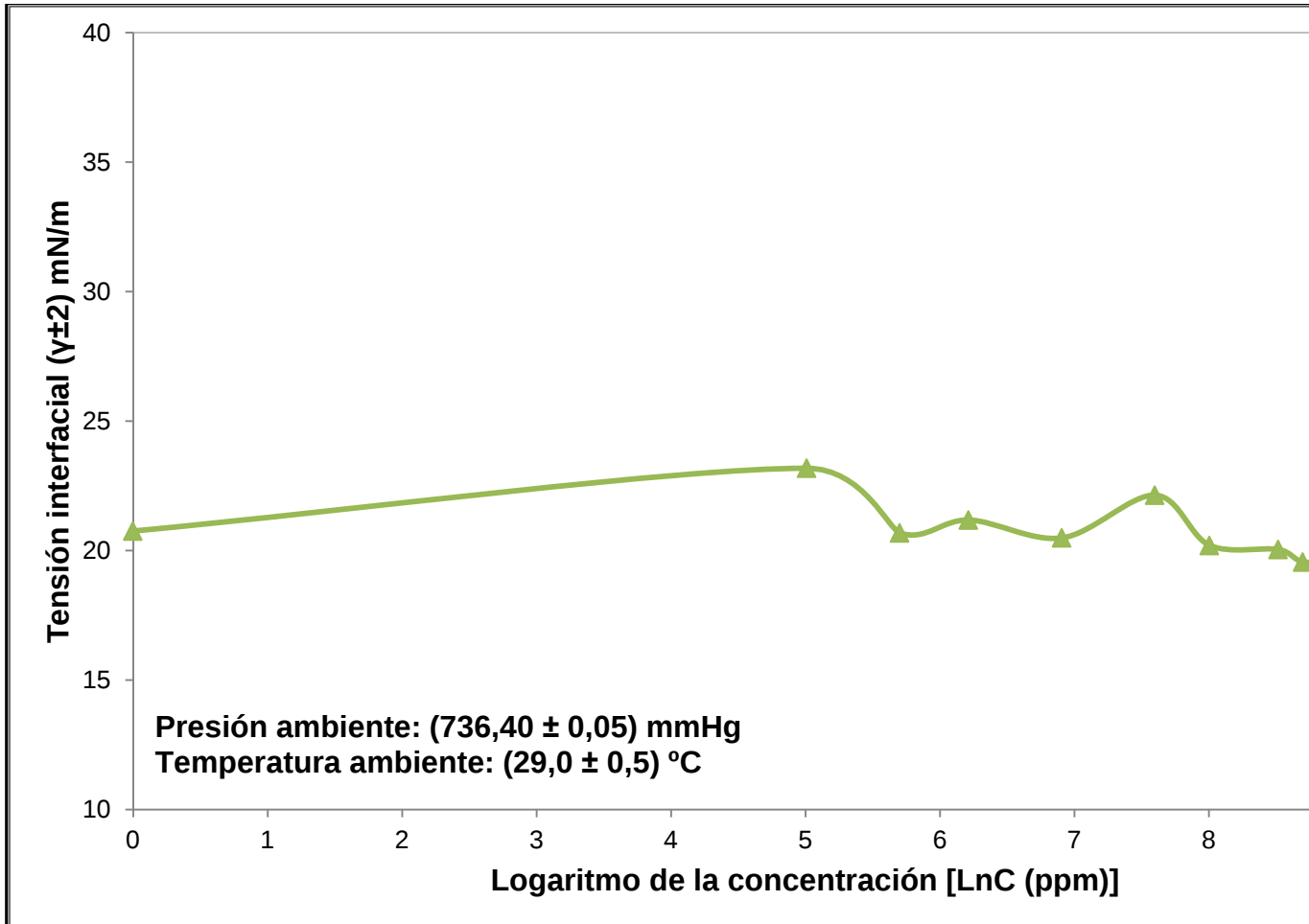


Figura B.8. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de 1-pentanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

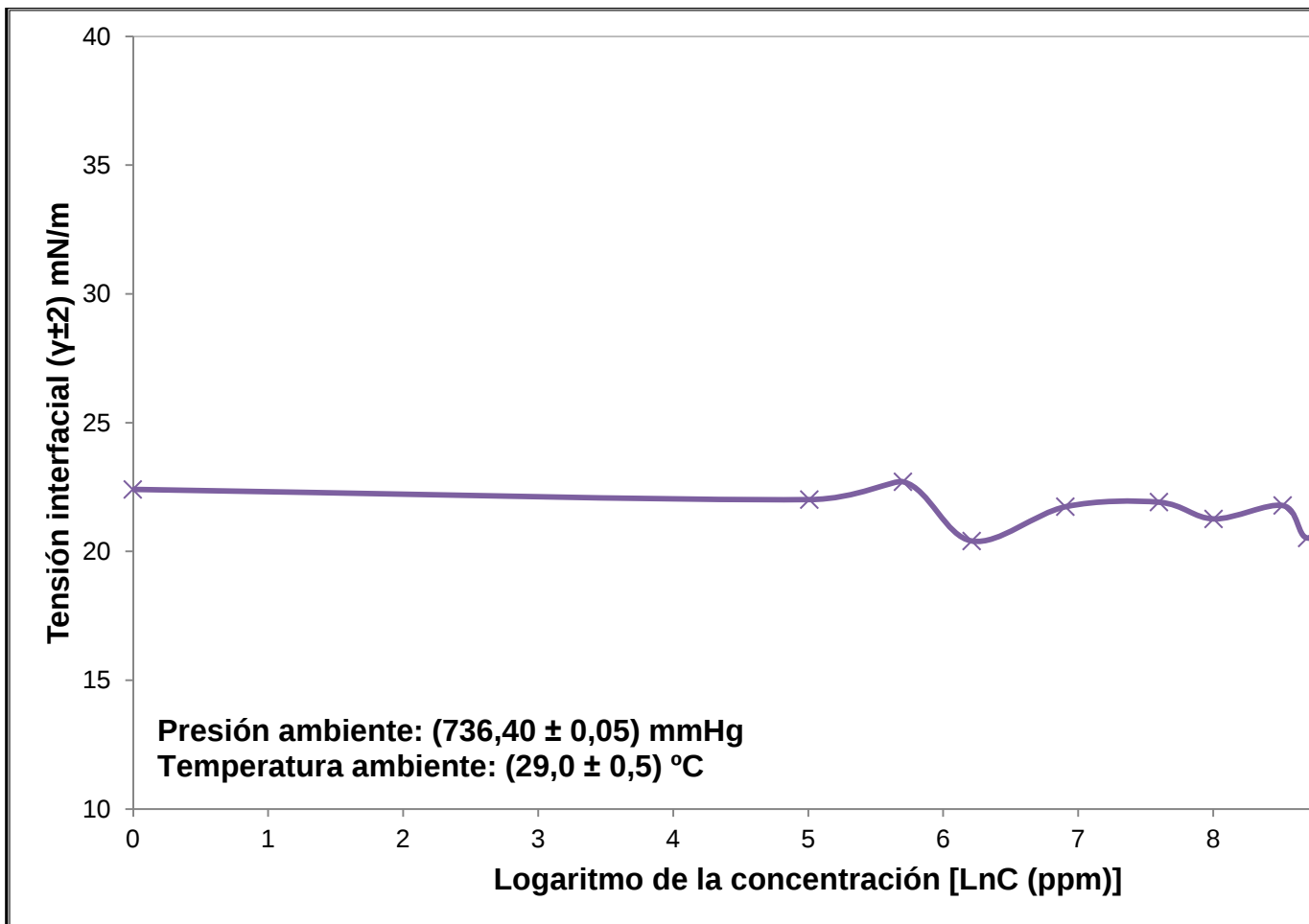


Figura B.9. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de 1-pentanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

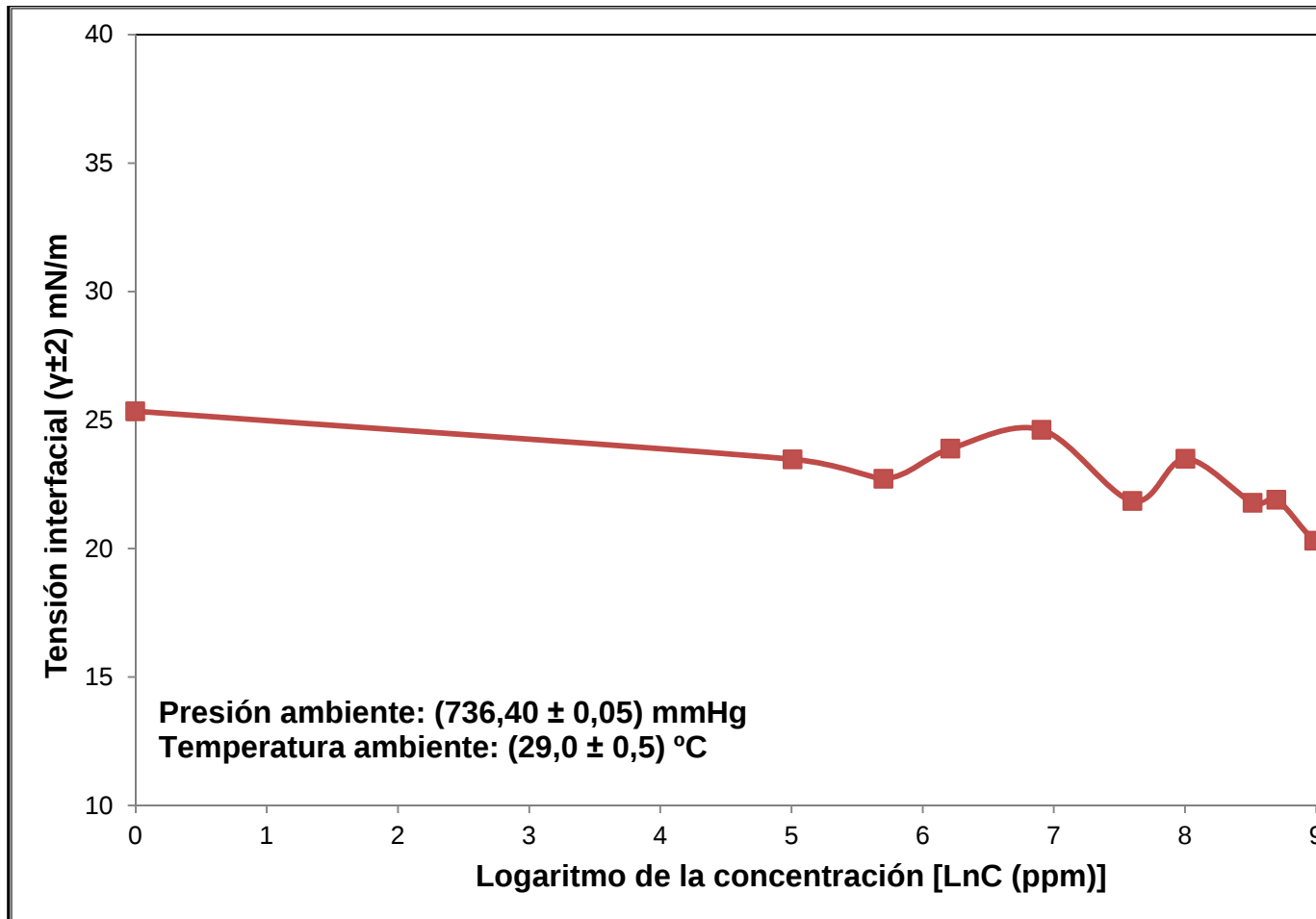


Figura B.10. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-3} M de Igepal.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

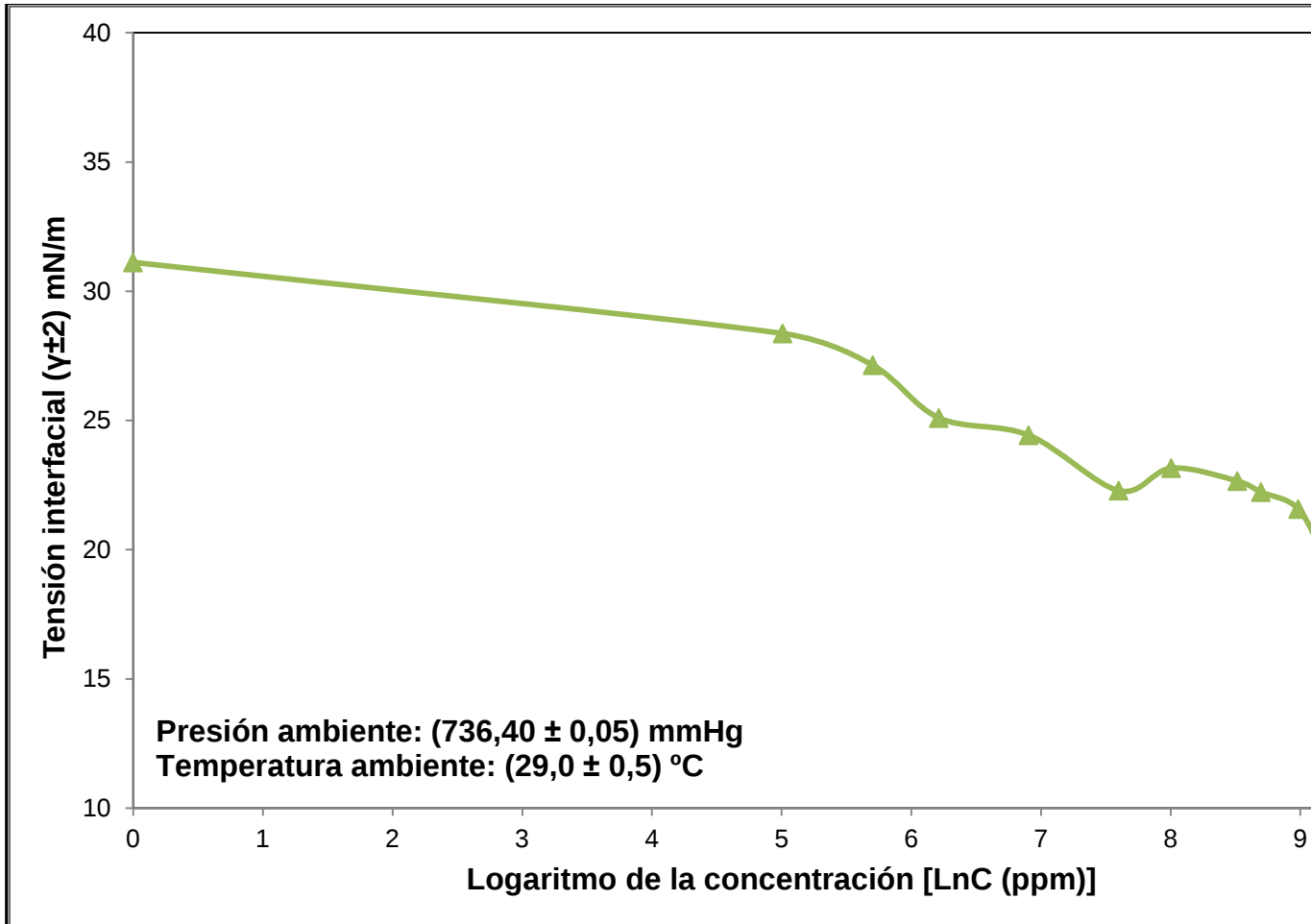


Figura B.11. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-3} M de Igepal.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

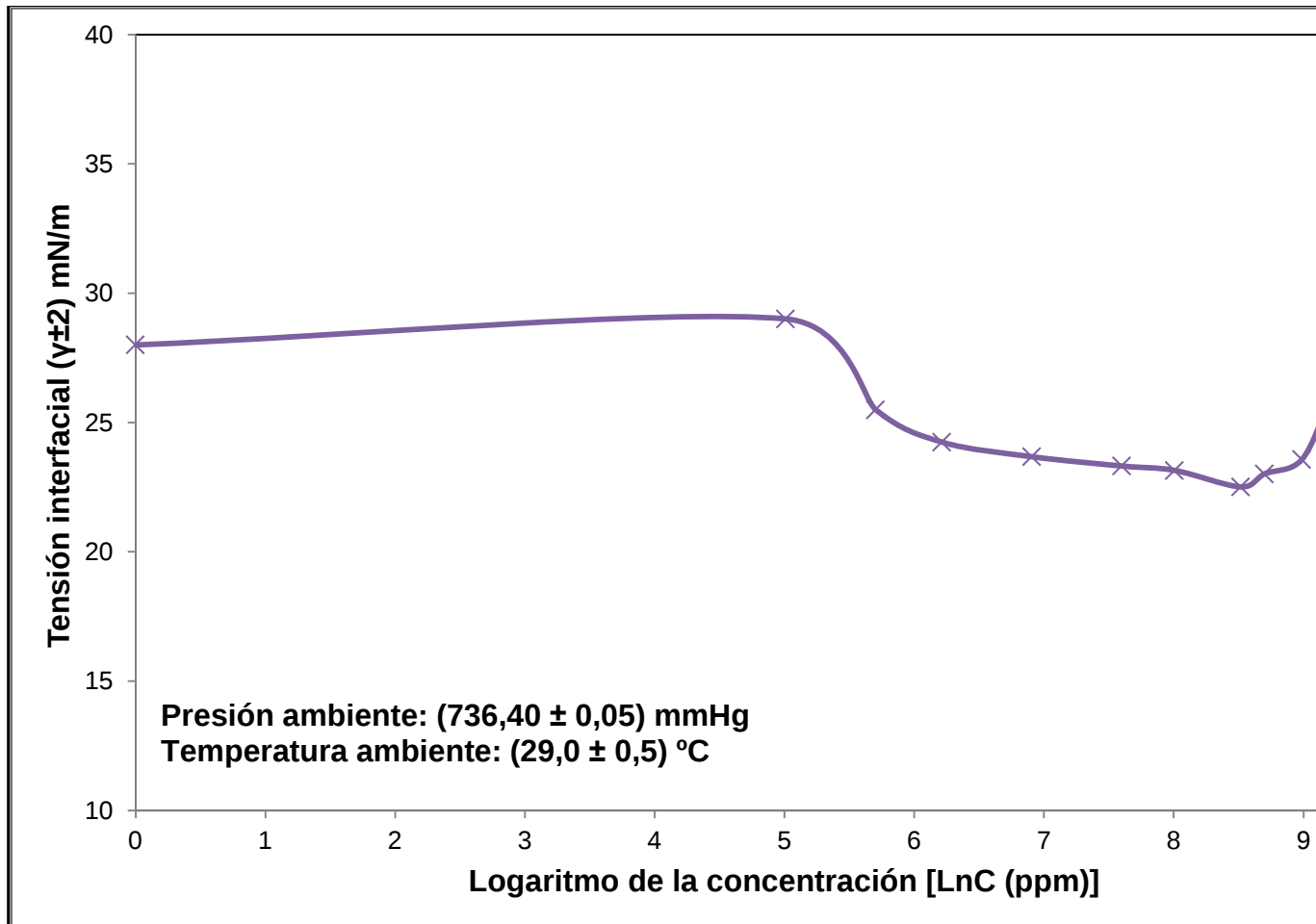


Figura B.12. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-3} M de Igepal.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

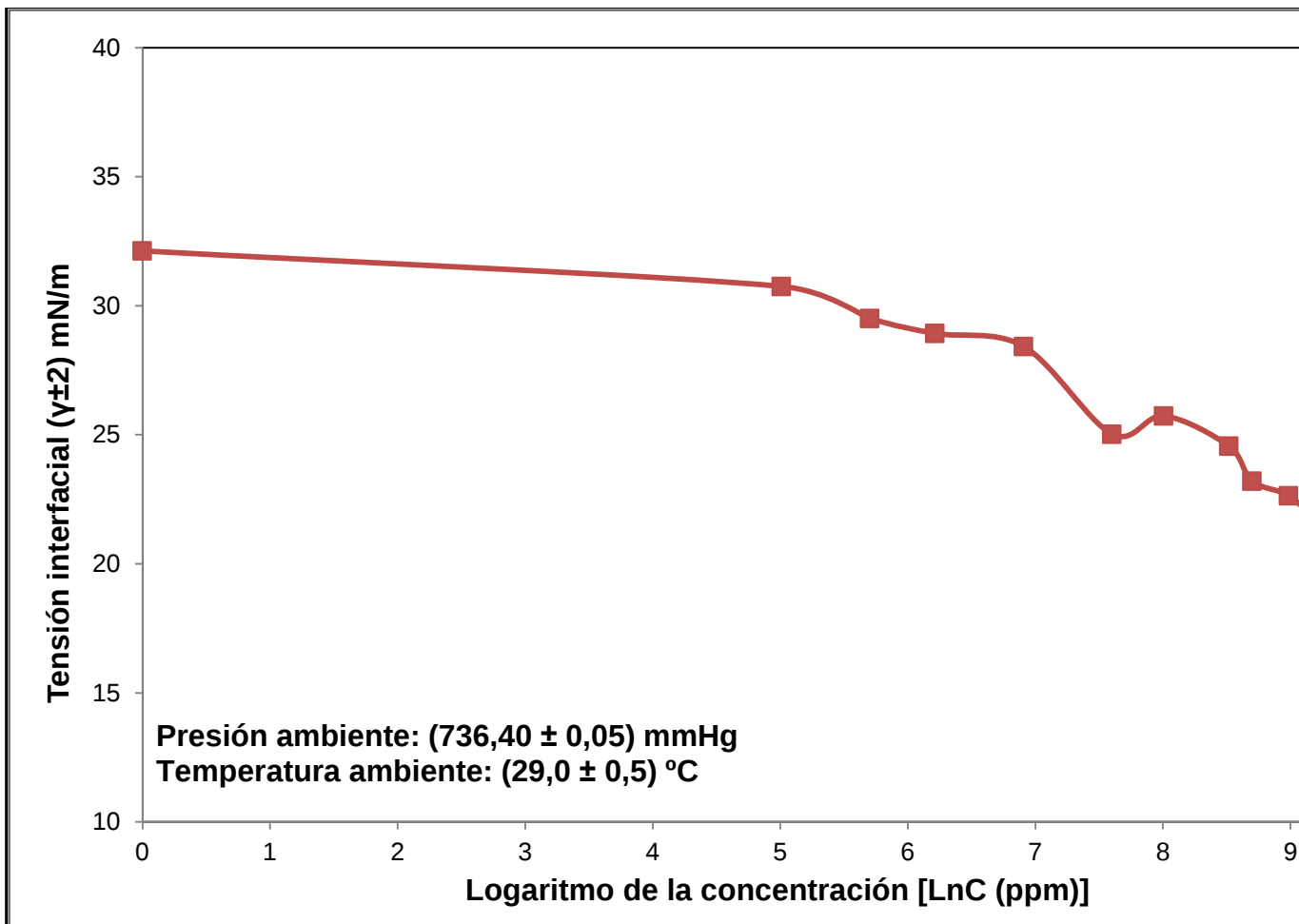


Figura B.13. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,5 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-2} M de Igepal.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

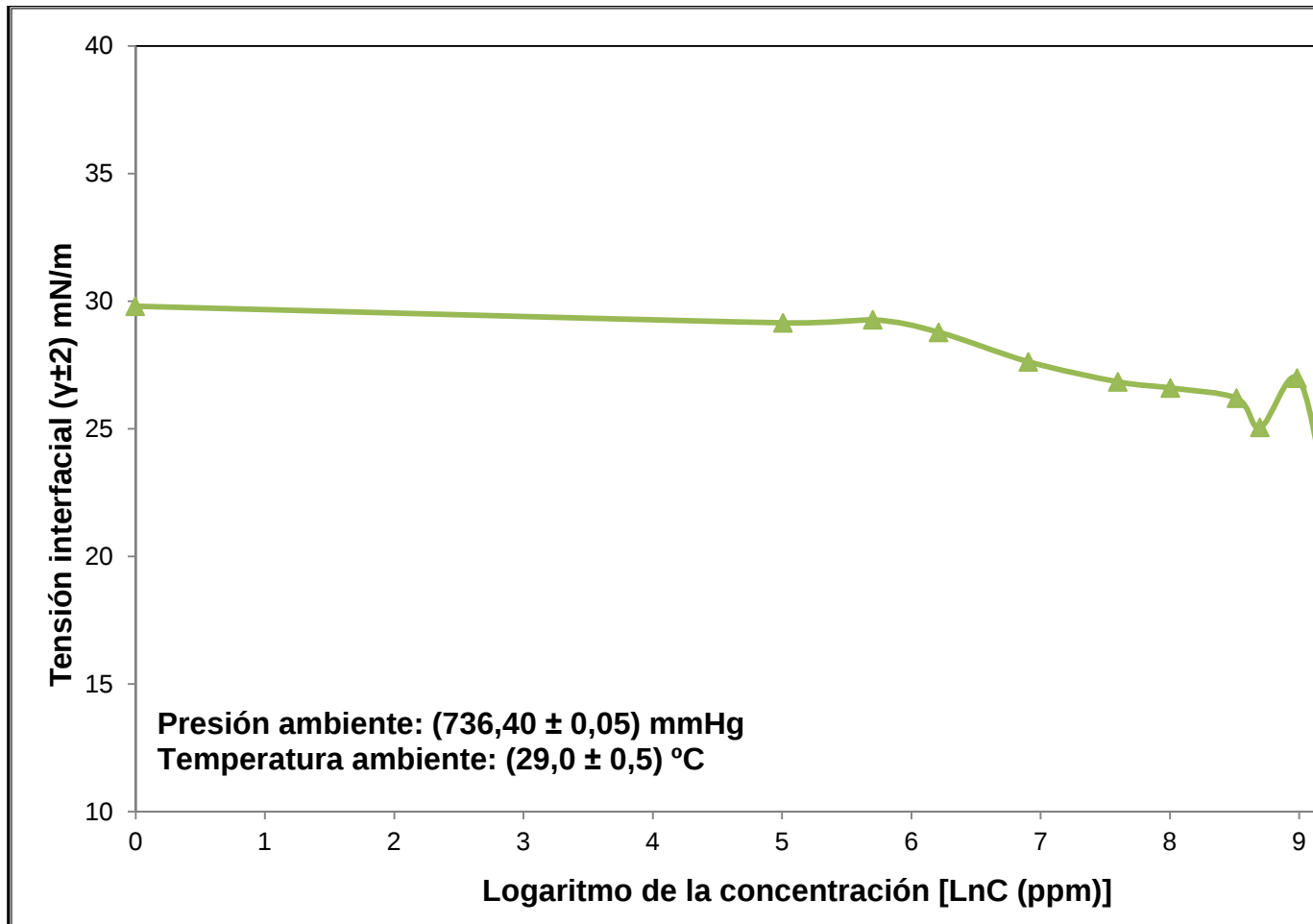


Figura B.14. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 1,5 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-2} M de Igepal.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

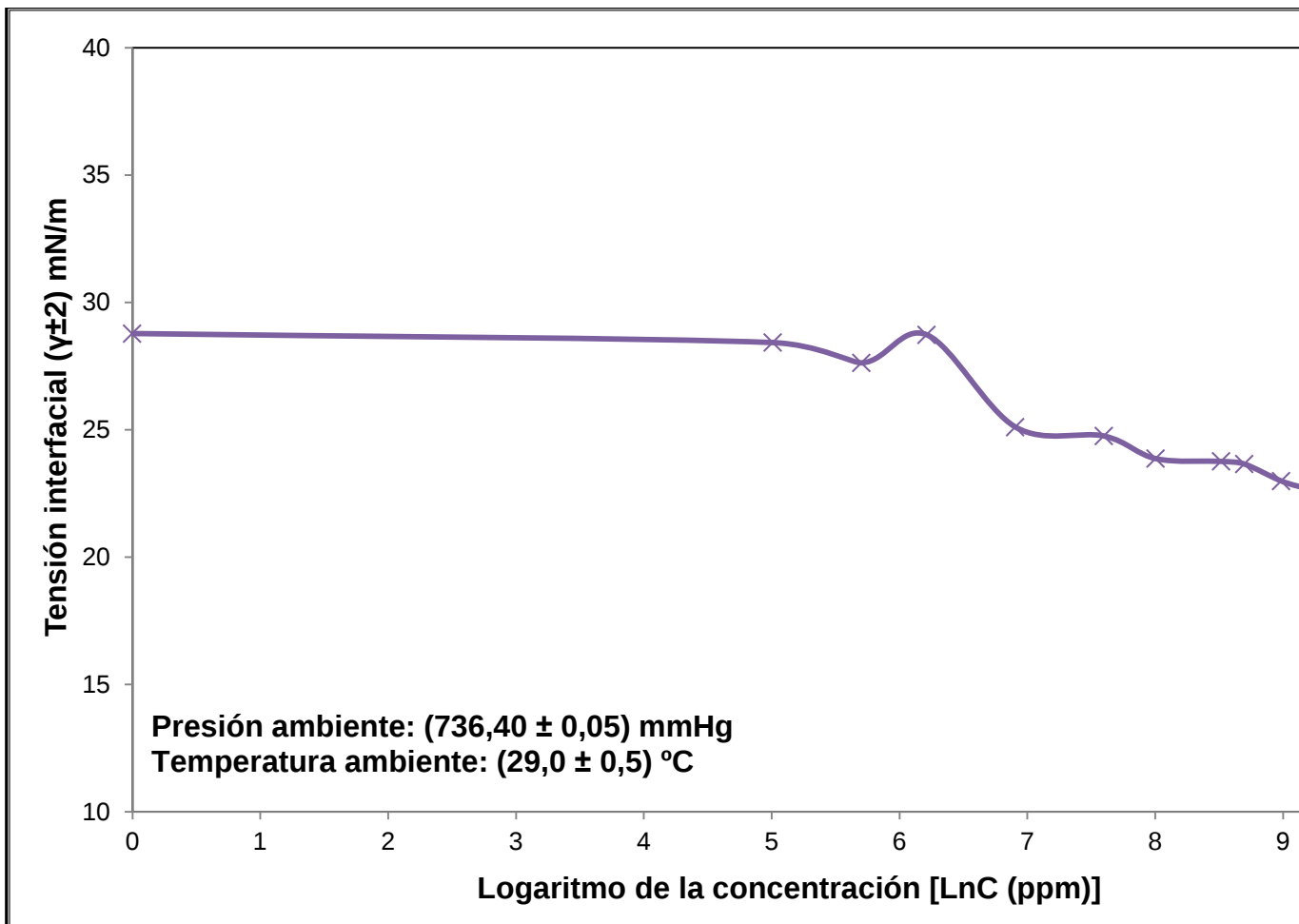


Figura B.15. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 2,0 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-2} M de Igepal.

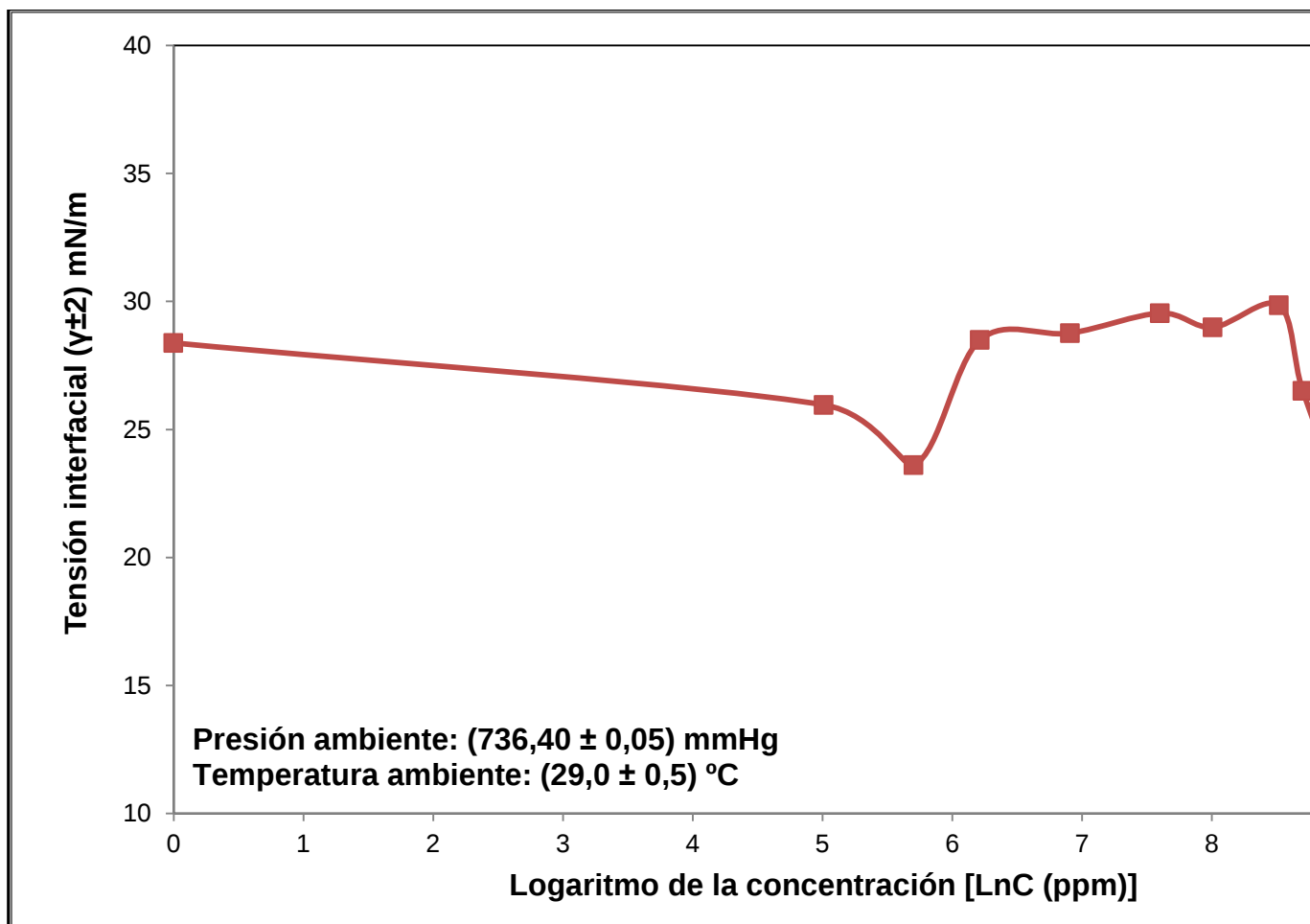


Figura B.16. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,05 % v/v de etilamina, para una concentración de 10^{-3} M de Igepal.

un solo crudo. Para mezclas de crudos CN-Ceuta y mezclas de DM153-Ceuta, se observó una disminución en el espesor de la película, mientras que para mezclas de crudos DM153-Furrial se observó un aumento en dicho espesor.

Para finalizar, los resultados obtenidos con asfaltenos en los cuales se han eliminado compuestos de bajo peso molecular, indican un efecto de hinchamiento en la película debido a las cadenas alquílicas presentes en las resinas encontradas, las cuales modifican las propiedades coloidales de los asfaltenos.

Pezron, I. y col. (2005). **Propiedades elásticas de la interfase crudo/agua en presencia de desemulsionantes poliméricos.** Colloids and Surfaces. Los



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



autores usaron tres copolímeros lineales con diferentes eficiencias en la desemulsión, dos de ellos son PEO-PDMS-PEO y el tercero es PPO-PDMS-PPO. La cinética de la desestabilización de la emulsión se siguió mediante medidas turbidimétricas. El copolímero empleado que arrojó mejores resultados fue el PEO-PDMS-PEO. Luego realizaron la oscilación de las monocapas en la interfase agua/aire para poder caracterizar las elasticidades. El balance líquido-líquido de Langmuir permitió la determinación de los módulos elásticos en ausencia y presencia de copolímero en la interfase agua/aceite crudo.

En conclusión ellos obtuvieron resultados que contribuyen significativamente al mejor entendimiento de las interacciones moleculares que llevan al proceso de desemulsión.

Poteau, S. y col. (2005). **Influencia del pH en la estabilidad y las propiedades dinámicas de los asfaltenos y otras moléculas anfífilas en la interfase aceite-agua.** Energy & Fuels. En este trabajo se presentó un estudio sobre la tensión interfacial dinámica de las interfases entre el agua y el crudo en tolueno en el que solubilizaron cantidades variables de asfaltenos. Los autores mostraron que el pH influye enormemente en las propiedades interfaciales de los asfaltenos en la interfase aceite/agua. A pH altos o bajos, los grupos funcionales de los asfaltenos se cargan, mejorando así la actividad interfacial. También observaron la interacción entre las gotas de agua. En ello se determinó que a pH alto hay poca coalescencia entre estas gotas por lo que la emulsión se mantuvo estable. Además se investigó la influencia de las especies activas superficialmente de más bajo peso molecular como ácidos nafténicos contenidos en maltenos. Con esto detectaron que la interacción entre los asfaltenos y maltenos facilitan un arreglo molecular en la interfase haciendo más estable la emulsión.

2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 Petróleo



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



El petróleo crudo es una sustancia oleosa, heterogénea, de color muy oscuro y de composición variable según los diferentes yacimientos. Está formado principalmente de hidrocarburos, que son compuestos de hidrógeno y carbono, en su mayoría parafinas, resinas, asfaltenos y aromáticos. Junto con cantidades variables de derivados saturados homólogos del metano (CH_4). Puede hallarse en estado líquido, llamado aceite o crudo y en estado gaseoso, llamado gas natural.

Su origen es de tipo orgánico y sedimentario, formado como resultado de un complejo proceso fisicoquímico en el interior de la tierra que, debido a las grandes presiones y altas temperaturas, se va descomponiendo la materia orgánica que está formada especialmente por fitoplancton y zooplancton marinos así como, por materia vegetal y animal que se depositaron hace miles de años en los lechos de grandes lagos y océanos. A esto se le unen las rocas y los mantos de sedimentos. (Educar, S.f.)

2.2.1.1 Saturados

Los hidrocarburos saturados son compuestos químicos que se encuentran formados por enlaces sencillos carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Son saturados ya que contienen la cantidad máxima de hidrógenos por carbono. Su fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, donde “n” es un número entero. (McMurry, 2001)

Los saturados pueden ser lineales (alcanos o parafinas), ramificados (iso-alcanos) o cíclicos (ciclo-alcanos). Éstos son la fuente más grande de hidrocarburos o ceras de petróleo, que se clasifican generalmente como cera de parafinas, cera microcristalina y petrolatum. De las tres, la cera de parafina es el principal constituyente de los yacimientos más sólidos a partir de aceites crudos. (Mullins, 2007)

2.2.1.2 Aromáticos



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Anteriormente, en la química orgánica, la palabra aromático se utilizaba para describir sustancias fragantes como el benzaldehído, el tolueno y el benceno, pero estas diferían de la mayor parte de los otros compuestos orgánicos en su comportamiento químico. Por lo que “aromático” ahora es utilizado para referirse al benceno y los compuestos relacionados estructuralmente a él.

Los hidrocarburos aromáticos simples provienen de dos fuentes principales: hulla y petróleo. Este último contiene poco compuestos aromáticos, mientras que la primera es una mezcla muy compleja formada principalmente de grandes arreglos de anillos semejantes al benceno unidos.

Una molécula es considerada aromática solamente si tiene un sistema plano, monocíclico de conjugación con un total de $4n + 2$ electrones pi (π), donde “n” es un número entero. Esto se conoce como la regla de Hückel, donde se obtiene una descripción completa de la aromaticidad. (McMurry, 2001)

2.2.1.3 Resinas

Las resinas comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el petróleo se disuelve en un n-alcano (esta fracción es llamada maltenos), pero se adsorben en un material activo superficialmente. Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular alto, y su composición depende del precipitante empleado.

También se considera que las resinas son un producto intermedio, que contiene un grupo polar y otro apolar (ver Figura 2.1), originado por la transformación del crudo en asfaltenos, proceso que ocurre tanto por oxidación aérea como por tratamiento directo con oxígeno y azufre. (Yarranton y col., 2001)

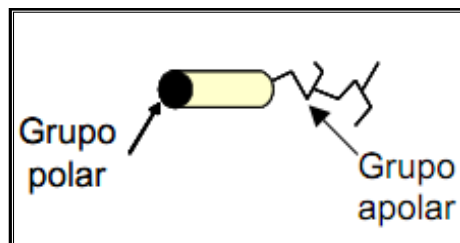
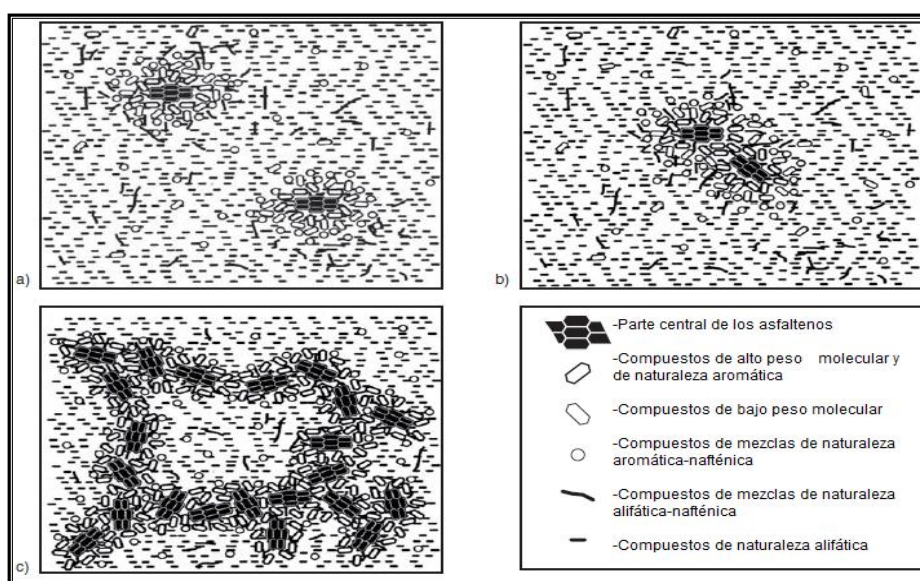


Figura 2.1. Representación esquemática de una molécula de resina.
(Yarranton y col., 2001)

Se presume que los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las moléculas asfálticas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra rodeada de resinas en forma micelar (ver Figura 2.2). Esto se debe a que cuando las resinas y los asfaltenos están juntas, los estudios en los enlaces de hidrógeno muestran que las interacciones resinas-asfaltenos son preferidas sobre las interacciones asfaltenos-asfaltenos (Pfeiffer y col., 1940). Si la misma fuerza intermolecular es proyectada en el petróleo, los asfaltenos como simples entes son peptizados y efectivamente dispersos por las resinas. (Andersen y col., 2001)





CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Figura 2.2. Representación esquemática de asfaltenos en petróleo: a) Asfaltenos peptizados, b) Asfaltenos agregados, c) Estructura de gel debida a la agregación. (Pfeiffer, 1940)

2.2.1.4 Asfaltenos

Los asfaltenos se catalogan como la fracción más pesada del crudo, soluble en tolueno o benceno e insoluble n-pentano o n-heptano, constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O). (Delgado, 2006)

Otros autores lo definen como un sólido depositado al mezclarse un crudo con n-pentano. También son considerados como moléculas planas, poliaromáticas y policíclicas que contiene heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación y suspendidas en el crudo, rodeadas y estabilizadas por agentes peptizantes llamadas resinas. (Gafanhao y col., 2008)

La estructura que poseen los asfaltenos es muy variada la cual depende principalmente del crudo donde es extraído. En la Tabla 2.1 y 2.2 se muestran la composición promedio y relaciones atómicas, respectivamente, de asfaltenos de varias partes del mundo.

Tabla 2.1

Composición promedio de distintos asfaltenos precipitados con n-pentano y n-heptano

Origen	Agente precipitante	Composición (%p/p)				
		C	H	N	O	S
Canadá	n-pentano	79,5	8,0	1,2	3,8	7,5
	n-heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8
Iran	n-pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5,0
	n-heptano	84,2	7,0	1,6	1,4	5,8



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Iraq	n-pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5
	n-heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8
Kuwait	n-pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4
	n-heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8

Fuente: (Delgado, 2006)

Tabla 2.2

Relaciones atómicas de distintos asfaltenos precipitados con n-pentano y n-heptano

Origen	Agente precipitante	Relaciones atómicas			
		H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	n-pentano	1,21	0,013	0,036	0,035
	n-heptano	1,16	0,015	0,044	0,038
Irán	n-pentano	1,07	0,014	0,021	0,022
	n-heptano	1,00	0,016	0,012	0,026
Iraq	n-pentano	1,16	0,008	0,010	0,039
	n-heptano	1,06	0,010	0,014	0,046
Kuwait	n-pentano	1,14	0,009	0,014	0,034
	n-heptano	1,07	0,010	0,017	0,036

Fuente: (Delgado, 2006)

La relación H/C de los asfaltenos precipitados con n-heptano, muestran valores significativamente más bajos que los precipitados con n-pentano, lo que indica un alto grado de aromaticidad en los primeros. Por otro lado, las relaciones N/C, O/C y S/C tienen valores más altos en los asfaltenos precipitados con n-heptano, indicando la alta proporción de heteroátomos presentes en ellos.

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos, se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos, por lo que son considerados como en un núcleo aromático condensado con cadenas

alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas (ver Figura 2.3). (Delgado, 2006)

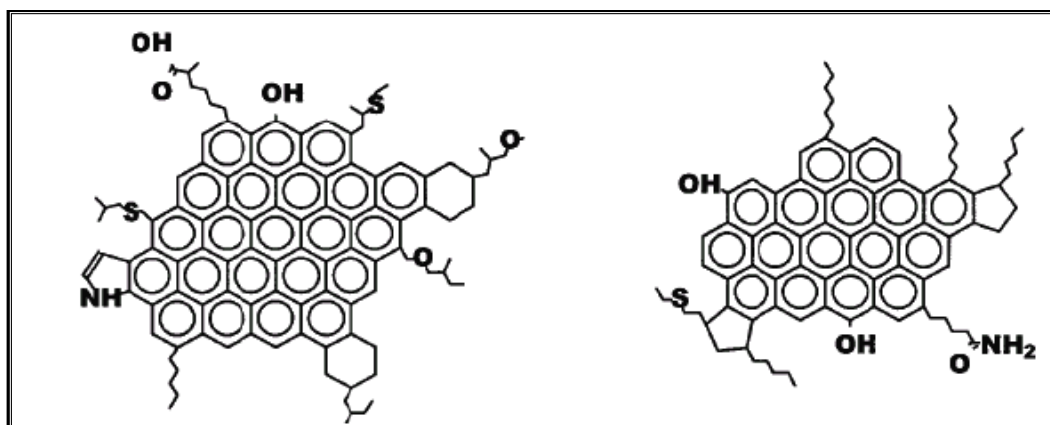


Figura 2.3. Estructura molecular de algunos asfaltenos. (Delgado, 2006)

Las características fisicoquímicas (densidad, gravedad específica, viscosidad, contenido de asfaltenos, contenido de azufre, entre otros) del crudo también dependen del lugar donde es extraído. En la Tabla 2.3 se presentan la gravedad API para algunos crudos venezolanos. (Gafanhao y col., 2008)

Tabla 2.3

Gravedad API de algunos crudos venezolanos

Crudo	Furrial	Cerro negro	Boscan	Hamaca (Ayacucho)	Jobo	Merey
°API	25,8	12,5	8,7	9,1	13,8	16,0

Fuente: (Gafanhao y col., 2008)

Por la deslocalización de los grupos polares, los asfaltenos se comportan como surfactantes, y en particular presentan los fenómenos de adsorción y agregación. Los asfaltenos difunden desde el seno del petróleo hasta la interfase agua-crudo y al adsorberse, disminuyen la tensión interfacial. Una vez ubicados en la interfase, los asfaltenos sufren una lenta reorganización y eventualmente forman multicapas. Se ha determinado que el



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



incremento de la concentración de asfaltenos en solución, tiende a aumentar su estado de agregación, lo que disminuye la velocidad de adsorción en la superficie. (Jeribi y col., 2002)

Varios autores usando medidas reológicas, Dodd (1960); y la técnica de la micropipeta, Acevedo y col. (1993), han observado “películas” en la interfase O/W. Estas películas también se han observado en equipos de gotas colgantes. Otros autores como Reisberg y col. (1956) y Strassner (1968), determinaron la presencia de películas interfaciales plegadas. Jeribi y col., 2002, reportaron que, una película rígida puede ser observada en la interfase agua/asfaltenos/tolueno si la concentración de asfaltenos en tolueno es mayor al 10 % en masa. A una menor concentración no se observa dicha película, además, luego de comprimir la gota de solución de asfaltenos en tolueno inmersa en agua, dicha gota se deformó. Esto los llevó a suponer que se debió a la irreversibilidad de la adsorción de asfaltenos en la interfase tolueno/agua. (Zhang, 2005)

2.2.2 Mecanismos de deposición de asfaltenos

La deposición de asfaltenos se puede describir mediante cuatro mecanismos: efecto de la polidispersidad, efecto estérico coloidal, efecto de agregación y efecto electrocinético. Esto se puede dar a lugar durante los procesos de producción, transporte o procesamiento de crudo. (Delgado, 2006)

2.2.2.1 Efecto de la polidispersidad

La relación moléculas polares/moléculas no polares y partículas presentes, son los factores responsables de la estabilidad de la polidispersión presente en el seno del crudo; cualquier perturbación (cambio de temperatura, presión, composición o adición de un solvente miscible en el crudo) que altere el balance de los factores mencionados dará lugar a la deposición de fracciones pesadas.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



2.2.2.2 Efecto estérico coloidal

Un incremento en el contenido de parafinas permite la asociación de una parte de asfaltenos para formar coloides, que se separan de la fase aceite en forma de agregados, mientras que otra parte permanece suspendida estabilizada de agentes peptizantes como son las resinas, adsorbiéndose sobre su superficie, evitando la agregación.

El efecto estérico coloidal se ve estabilizado por la concentración de agente peptizante en la solución, la fracción superficial de los agregados ocupados por el agente peptizante y las condiciones de equilibrio en solución entre éste y los agregados asfálticos.

2.2.2.3 Efecto de agregación

Una disminución de la concentración de agente peptizante en el crudo (como es el caso de las resinas), produce una disminución de la cantidad que se adsorbe sobre la superficie de los asfaltenos, logrando una irreversible agregación y posterior floculación de éstos.

2.2.2.4 Efecto electrocinético

Cuando el crudo circula por un medio poroso, tubería o cualquier conducto, se produce una diferencia de potencial eléctrica debido al movimiento de las partículas coloidales cargadas, constituyendo un factor importante en la deposición de asfaltenos.

2.2.3 Precipitación de asfaltenos con alcanos lineales

Los asfaltenos no son solubles en presencia de parafinas lineales, debido a su naturaleza aromática. Mitchell y Speight (1973), mostraron el efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles del crudo (porcentaje de precipitado). Ellos obtuvieron que, la cantidad de precipitado se incrementa al disminuir el



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



número de carbonos del agente precipitante; también a partir de n-heptano, la cantidad de precipitado presenta poca diferencia con respecto a aquella producida por los alcanos más pesados.

2.2.4 Emulsiones

Una emulsión es una dispersión de gotas de un líquido (fase interna o discontinua) en un segundo líquido inmiscible (fase externa o continua), que presentan cierta estabilidad con respecto a la coalescencia de las gotas; se dice que una emulsión es estable cuando se inhibe dicha coalescencia, lo cual se encuentra asegurada por la presencia de una tercera sustancia llamada surfactante, en este caso emulsionante.

Cuando dos gotas de la fase dispersa se encuentran separadas a una distancia muy pequeña, se ven afectadas por dos fuerzas que interactúan entre ellas. Una de ellas son las fuerzas atractivas de Van der Waals que tiene que ver con la masa de la materia presente en cada gota; por otra parte las fuerzas de repulsión, que dependen de las propiedades interfaciales entre las gotas que el surfactante les confiere. (Salager, 1999)

Los surfactantes, a su vez, son sustancias que tienen una doble afinidad tanto con el agua como con los compuestos orgánicos (llamadas anfífilas), debido a que poseen una parte polar y otra apolar. Esto hace que tengan una fuerte tendencia a irse hacia la interfase de dos líquidos inmiscibles (conocido como adsorción).

Usualmente las sustancias anfífilas tienen moléculas que se pueden dividir en dos partes: una parte polar que contiene heteroátomos tales como oxígeno (O), azufre (S), nitrógeno (N) y fósforo (P), y otra parte apolar que está compuesta generalmente por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico

o aromático, el cual puede eventualmente contener halógenos. (Salager y col., 2004)

Aproximadamente el 80% del petróleo explotado a nivel mundial se encuentra en emulsión con el agua. Los surfactantes naturales, como los asfaltenos y las resinas son responsables de que esto ocurra. Éstos promueven la estabilidad de la emulsión formando una película altamente viscosa o rígida en la interfase crudo-agua. (Xia y col., 2004)

La presencia de emulsiones en cada una de las etapas de procesamiento del petróleo es indeseada, debido a la corrosión que se presenta en equipos y tuberías, además los altos costos por la gran demanda de energía y también problemas a causa de la presencia del agua en mejoramiento del crudo o procesos de refinación.

Hay diferentes tipos de emulsiones que se clasifican en agua-aceite (W/O), la cual es la más común en la industria petrolera, generadas debido al transporte del crudo y aceite-agua (O/W) originadas por inhibición de gas. En la Figura 2.4 se pueden ver estos tipos de emulsiones.

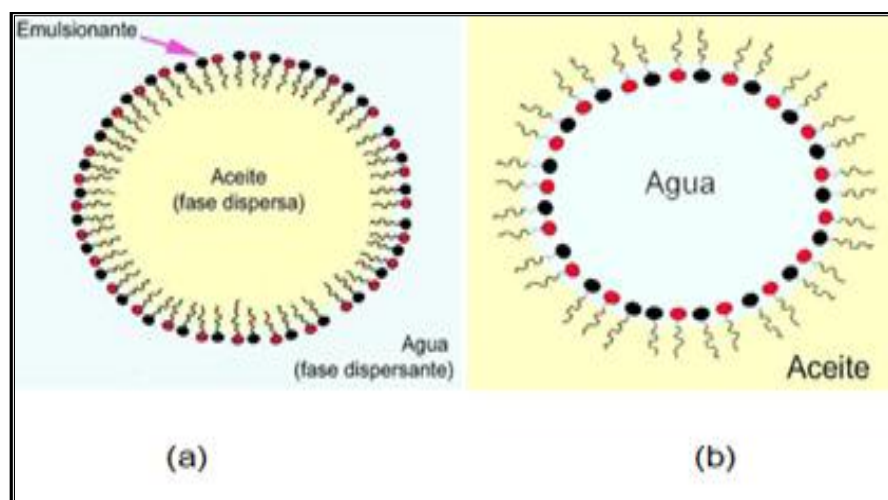


Figura 2.4. Representación esquemática de los distintos tipos de emulsiones: a) O/W, b) W/O. (Pasquali, 2009)



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



El tipo de emulsión, estabilidad, viscosidad, tamaño y distribución de las gotas, son las principales propiedades que caracterizan a las emulsiones. Pero éstas no son independientes una de otra por lo que es difícil mantener sus especificaciones estrictas. (Pereira, 2009)

El balance hidrofílico-lipofílico (HLB) para surfactantes adecuados que estabilizan las emulsiones ha sido usado desde hace muchos años. Éste fue desarrollado por Griffin, y cuantifica los diferentes efectos del surfactante en la interfase. El HLB depende únicamente del surfactante y representa una medida de la afinidad del surfactante por la fase oleosa o la fase acuosa; donde HLB bajo hace a la molécula más lipofílica y HLB alto la hace más hidrofílica. (Pereira, 2009)

Griffin (1956) observó que las mezclas de surfactantes hidrofílicos y lipofílicos no iónicos tienen un máximo cuando las mezclas tienen similar porcentaje en peso de material hidrofílico. Por esta razón, él concluyó que el valor de HLB es una función del porcentaje en peso de una porción hidrofílica de las moléculas del surfactante no iónico. Sin embargo, este estudio sufre una desventaja ya que los surfactantes examinados fueron aislados en un ambiente en particular por lo que los valores obtenidos en el experimento se consideraron dudosos. (Al-Sabagh, 2002)

Shinoda (1969) destacó las dificultades en la evaluación de las mediciones de HLB cuando apuntó que, este concepto depende del equilibrio del emulsionante en la interfase aceite/agua, además el valor del HLB también dependerá de la naturaleza de la fase oleosa y de los aditivos que se encuentren en la fase oleosa y acuosa. (Al-Sabagh, 2002)

Una de las características importantes en la estabilización de emulsiones es la presencia de compuestos ácido/base. Muchos estudios se han realizado donde se muestra la influencia que tiene el pH en las emulsiones. Poteau y col. (2005) mostraron que a pH intermedio se tiene una



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



coalescencia muy significativa de las gotas por lo que la emulsión es inestable; además a rangos de pH muy altos o muy bajos obtuvo que la emulsión es altamente estable. También observaron que el efecto de la concentración de asfaltenos es más importante cuando se encuentra a pH alto o bajo, ya que los asfaltenos se acumulan más fácilmente en la interfase cuando están cargados, debido a que se aumenta su característica hidrofílica.

Los ácidos carboxílicos y sus jabones son activos interfacialmente y pueden actuar como agentes estabilizantes en estructuras coloidales (Acevedo y col., 1999). Esta característica puede obstaculizar el proceso de separación y dificultar el transporte de fluidos petroleros.

2.2.5 Desemulsión

Es el término utilizado para definir la ruptura de emulsiones, el cual es un proceso multietapas donde se ven involucrados varios fenómenos (Valladares, 2005):

- Etapa 1: Acercamiento macroscópico de las gotas; esto corresponde al acercamiento de gotas entre 1 a 100 μm , debido al fenómeno de sedimentación gravitacional dado por la suposición de gotas esféricas rígidas, la consideración del movimiento convectivo interno en las gotas y el efecto de viscosidad de las mismas. Cuando las gotas son menores a 5 μm y hay diferencia de temperatura en el sistema, está presente el movimiento browniano. Para aumentar la velocidad de las gotas, generalmente se emplea calor, el cual reduce la viscosidad de la fase externa, aumentándose así la diferencia de densidades entre ambas fases.
- Etapa 2: Drenaje de la película intergota; en la parte final de la etapa anterior el adelgazamiento de las gotas se hace presente y se genera una película entre estas, originando esta segunda etapa, en la cual se



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



ven involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos. El acercamiento de dos gotas produce un flujo de líquido entre ambas, que trae consigo moléculas de surfactantes naturales y otras partículas de actividad superficial que se adsorben en la interfase, haciendo que la velocidad de drenaje dependa de las fuerzas que actúan en ella.

- Etapa 3: Coalescencia; este es un fenómeno irreversible en el cual las gotas pierden sus características físicas, se reduce el área interfacial y se alcanza la condición de inestabilidad. En esta etapa se ven involucradas fuerzas capilares de gran magnitud.

2.2.6 Influencia de asfaltenos en la estabilidad de emulsiones agua en crudo

Durante las operaciones de extracción y transporte de crudo se produce la agitación necesaria en bombas, válvulas, codos, restricciones, entre otros, para que el agua se disperse en el crudo en forma de una emulsión W/O, con un diámetro de gota entre 0,1 y 100 μm y sea estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo. Los asfaltenos y las resinas se adsorben en la interfase agua-aceite debido a sus estructuras y actividad interfacial, lo que produce la estabilización de las emulsiones. (Valladares, 2005)

Los asfaltenos y las resinas son compuestos que estabilizan una emulsión W/O debido al contenido de aromáticos con al menos un grupo polar y cadenas lipofílicas. La aromaticidad y la disminución de la cadena alquílica en ellos, son factores determinantes en la estabilidad de las emulsiones. Estos surfactantes (naturales) se adhieren en la interfase de las gotas de agua formando una película rígida lo que hace estable la emulsión.

La película interfacial formada estabiliza la emulsión por lo siguiente:

- Aumenta la tensión interfacial, que por lo general para el crudo está entre 30 y 36 mN/m.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



- Forma una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.
- Si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras.

Las resinas ayudan a la solubilización de los asfaltenos, solvatando los agregados asfálticos, lo cual tiende a disminuir la naturaleza tensoactiva de estos mismos, sin embargo, tales coloides de asfaltenos deben disminuir su energía libre por desplazamiento de las resinas que los rodean, de uno de sus lados, para formar agregados parcialmente solvatados que son interfacialmente activos y capaces de adsorberse en la interfase aceite-agua. (Delgado, 2006)

Otras propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión son, (Valladares, 2005):

- La viscosidad de la fase continua: una viscosidad alta en la fase continua disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión.
- Gotas muy pequeñas menores de 10 μm generalmente producen emulsiones más estables.
- Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de una emulsión.
- Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase continua, la rigidez de la película interfacial y la tensión interfacial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión. En presencia de surfactantes aniónicos, un aumento de temperatura aumenta la afinidad de estos por la fase acuosa mientras que lo inverso ocurre con surfactantes no-iónicos.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



- La adición de ácidos o bases inorgánicas cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua/aceite.
- Los crudos con aceites de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta si lo forman. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos, pueden influenciar la estabilidad de la emulsión.
- La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia de densidades entre la gota y la fase continua. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura, se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, la coalescencia entre ellas.
- A medida que la interfase envejece, la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales de las moléculas, aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 a 4 horas.

2.2.7 Tensión superficial e interfacial

Se define superficie como la superficie de contacto entre un gas y una fase condensada (líquido o sólido). Se define interfase como la superficie de contacto entre dos fases condensadas (dos líquidos inmiscibles o un líquido y un sólido).

La tensión superficial se define como la fuerza de atracción hacia adentro ejercida sobre las moléculas de la superficie de un líquido. Esta tensión tiene como consecuencia la contracción de la superficie.

Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfase entre los dos líquidos estarán sometidas a fuerzas distintas a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos. Además, se tendrán también interacciones de tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión a la interfase



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



(tensión interfacial) tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los líquidos condensados. (Anton, 2005)

Por tanto, la tensión interfacial se define como la energía libre en la zona de contacto de dos líquidos inmiscibles. Esta energía es consecuencia de las tensiones superficiales de los dos fluidos y evita que se emulsionen espontáneamente. (Valladares, 2005)

2.2.8 Tensiómetro de gota colgante

El tensiómetro de gota colgante es un equipo que permite el cálculo de la tensión interfacial mediante el método de la gota colgada sumergida en un líquido inmiscible. Esta gota se encuentra suspendida a través del capilar de una aguja y mediante la variación de presión hidrostática, puede estirarse y contraerse.

El cálculo de la tensión interfacial se realiza en el programa Tensor 1.0 a partir de datos geométricos como diámetro ecuatorial, diámetro de la aguja y el radio de la curvatura de la gota; además de datos como la densidad de la gota y del medio.

Este programa permite tomar la imagen mediante una cámara acoplada al instrumento de medición. Luego de capturada la imagen e ingresados los valores al programa, se automatizan los cálculos dando el valor de tensión interfacial de la muestra en estudio.

El tensiómetro de gota colgante está conformado en sus partes por una cámara de video que permite la visualización de la gota, una aguja en forma de U que permite la formación de la gota, una celda donde se introduce el medio inmiscible al líquido de la aguja y una lámpara para obtener una imagen nítida; todo esto se encuentra sobre una superficie de granito y esto a su vez sobre unos cauchos de aire, con la finalidad de evitar las vibraciones en el equipo. Para finalizar,



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



todo eso se encuentra dentro de una caja de plástico negra para evitar interferencias en la imagen tomada.

CAPÍTULO III MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se presenta el desarrollo sistemático del presente estudio y se establece el tipo de investigación desde el punto de vista del diseño experimental, por su nivel de profundidad, según el período de tiempo y recopilación de la información.

3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

La estrategia metodológica de la investigación es experimental, según la problemática planteada, ya que se llevan a cabo ensayos a nivel de laboratorio donde se manipulan variables a diferentes condiciones de operación (concentración, naturaleza del solvente, solubilidad, entre otros). De esta manera se obtienen las condiciones más adecuadas para el estudio de adsorción de los asfaltenos sobre la interfase agua tolueno, a través de mediciones de tensión interfacial, mediante un tensiómetro adecuado.

Según Grajales (1996), la investigación experimental consiste en la manipulación de una o más variables experimentales no comprobadas, en condiciones rigurosamente controladas, con el fin de describir de qué modo o por qué causa se produce una situación o acontecimiento particular. El experimento provocado por el investigador, le permite introducir determinadas variables de estudios manipuladas por él, para controlar el aumento o disminución de esas variables y su efecto en las conductas observadas.

Por otro lado se puede considerar, según los objetivos planteados, que la investigación a nivel de profundidad es evaluativa, ya que se indagará en el estudio de los fenómenos interfaciales de los asfaltenos en la interfase agua tolueno. Según Plaza (2008), la investigación evaluativa se entiende como la actividad realizada con



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



el propósito de apreciar mayor o menos efectividad de un proceso en cuanto al cumplimiento de los objetivos.

La investigación es transversal, según el período de tiempo en el que se desarrolla, puesto que es un estudio observacional y descriptivo que permite estimar una condición en un momento dado o temporal; en este caso, la necesidad de estudiar la interfase asfaltenos-tolueno-agua. Según Álvarez (2004), una investigación transversal o sincrónica, es aquella que se circunscribe a un momento puntual, un segmento de tiempo durante el año a fin de medir o caracterizar la situación.

Según el período en que se recaba la información, esta investigación es retrospectiva parcial, porque parte de la información se tiene de los estudios realizados con anterioridad y la otra se obtiene a medida que transcurre la investigación de los fenómenos interfaciales, permitiendo la observación y el estudio del comportamiento de algunas variables en la investigación en cuestión. El investigador indaga sobre hechos ocurridos en el pasado y a su vez se registra información según van ocurriendo los fenómenos, (Silva, 2001).

3.2 METODOLOGÍA

A continuación se expone la metodología y serie de pasos empleados para alcanzar el cumplimiento de los objetivos planteados.

3.2.1 REACTIVOS UTILIZADOS

Entre los reactivos se tienen los disolventes, aditivos y el surfactante utilizados para cada una de las fases experimentales. Éstos fueron suministrados por el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) del Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT):

- Agua destilada.
- n-Heptano (C_7H_{16}) (Recuperado).
- Tolueno (C_7H_8) de Riedel-De Haën.
- Metanol (CH_3OH) de Fluka.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) de Riedel-De Haën.
- 1-Pentanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) de Riedel-De Haën.
- Ácido acético (CH_3COOH) de Fluka.
- Etilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) de Riedel-De Haën.
- Polioxietileno (9) nonil fenil éter ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ con $n = 9$ (IGEPAL).

3.2.2 SEPARACIÓN DE LOS ASFALTENOS CONTENIDOS EN EL CRUDO EXTRAPESADO AYACUCHO

3.2.2.1 Identificación de los equipos que se utilizan en la separación de asfaltenos

Los equipos empleados para la obtención de los asfaltenos, se encuentran en el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) del Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT).

3.2.2.1.1 Equipos utilizados para la separación de asfaltenos

- Filtración.
- Extracción soxhlet.
- Reflujo continuo.
- Secado al vacío (schlenk).

3.2.2.1.2 Equipos utilizados para la recuperación de solvente

- Rotoevaporador.
- Torre de destilación fraccionada.

3.2.2.2 Reconocimiento del proceso de separación

En el reconocimiento del proceso de separación de asfaltenos se realizan visitas al Laboratorio, se consulta con profesores asignados a éste o técnicos encargados con el fin de conocer el funcionamiento detallado de cada uno de los equipos.

3.2.2.2.1 Construcción del diagrama de bloques del proceso



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Se representa gráficamente el proceso de obtención de los asfaltenos contenidos en el crudo extrapesado Ayacucho, para un fácil entendimiento y manejo del mismo.

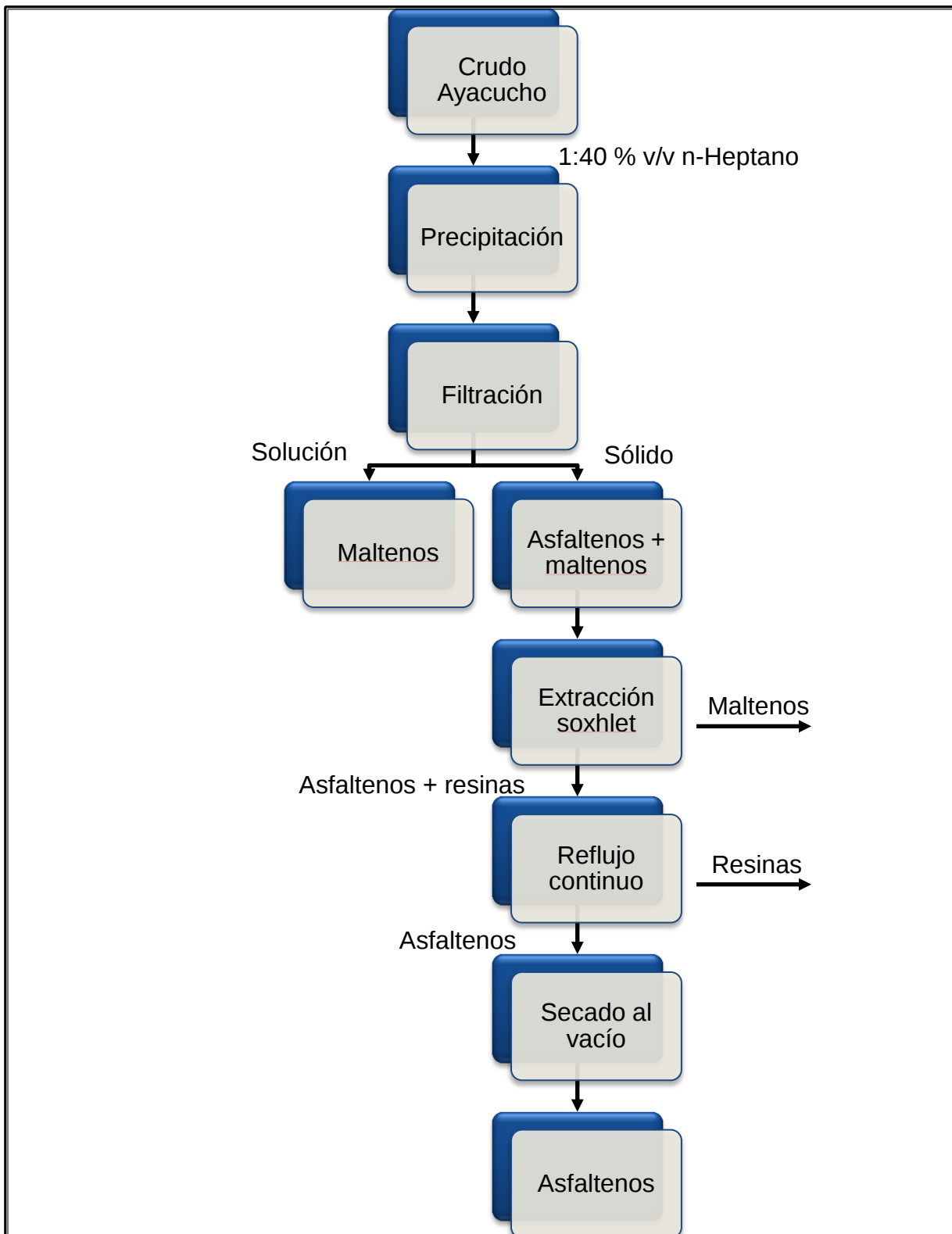


Figura 3.1. Diagrama de bloques del proceso de separación de asfaltenos del crudo Ayacucho.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



3.2.2.3 Comprensión detallada del proceso de separación

Para la comprensión detallada del proceso de separación, se consulta el manual de operaciones de cada uno de los equipos y así poder observar su funcionamiento con un mayor entendimiento. Se realizan consultas y reuniones con profesores y técnicos del laboratorio para simplificar las ideas sobre la operación de los equipos.

3.2.2.4 Separación de los asfaltenos contenidos en el crudo

3.2.2.4.1 Precipitación de los asfaltenos del crudo Ayacucho

En el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo se encuentra a disposición el crudo extrapesado Ayacucho. Una alícuota de 75 mL de crudo, medido con un cilindro graduado, con un error de $\pm 0,5$ mL, se extrajo de un recipiente cerrado con ayuda de una espátula y se trasvasó a un beaker (ver Figura 3.2). Luego se pesó la muestra obtenida en una balanza analítica con un error de $\pm 0,0001$ g, para determinar la densidad aproximada de dicho crudo.



Figura 3.2. Alícuota de crudo Ayacucho.

Para la precipitación de los asfaltenos se utilizó una proporción 1:40 v/v (crudo: solvente) donde el solvente utilizado fue n-heptano, ya que los asfaltenos

son insolubles en él. Por tanto, se midió 3000 mL de n-heptano en un cilindro graduado de 500 mL con un error de ± 5 mL, y se trasvasó el crudo y el solvente a un recipiente de vidrio de mayor capacidad para mezclarlos. Es importante destacar que para trasvasar el crudo se agregan pequeñas cantidades de n-heptano al beaker, de esta manera se logra una solución de menor viscosidad.

La mezcla se agitó mecánicamente por 8 horas con ayuda de un agitador magnético y una plancha de agitación (ver Figura 3.3); se cerró herméticamente y se dejó en reposo por un lapso de 48 horas aproximadamente.



Figura 3.3. Proceso de agitación de la mezcla crudo/ n-heptano.

3.2.2.4.2 Filtración

Después de haber dejado en reposo la mezcla se procedió a filtrar por gravedad en un embudo de vidrio y papel de filtro el crudo con n-heptano. De esta manera se separan los maltenos en solución (resinas, saturados y aromáticos) de los asfaltenos (sólido negro). El papel de filtro se dobla por la mitad dos veces hasta formar una especie de cono. Luego, se introduce éste en el embudo y se agrega poco a poco la mezcla hasta quedar los asfaltenos en el papel de filtro y la solución (maltenos) en un envase de vidrio de color ámbar (ver Figura 3.4).



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Figura 3.4. Proceso de filtración por gravedad de asfaltenos.

3.2.2.4.3 Extracción soxhlet

Posterior a la filtración, se deja secar el papel de filtro con el sólido negro por un lapso de 24 horas aproximadamente. Éste sólido, que contiene en su mayoría asfaltenos y una pequeña parte de resinas adsorbidas, se trituró con un mortero (ver Figura 3.5) y luego se introdujo al extractor soxhlet. Este equipo se utiliza principalmente para extraer las resinas que co-precipitan con los asfaltenos mediante lavados sucesivos con n-heptano; el solvente se calienta y cae sobre el sólido varias veces; esto se hace hasta obtener la transparencia del solvente. Este procedimiento duró un tiempo aproximado de 1 semana (ver Figura 3.6).



Figura 3.5. Asfaltenos triturados luego del proceso de filtración.



Figura 3.6. Proceso de lavado con n-heptano (extracción soxhlet).

3.2.2.4.4 Reflujo continuo

Luego de realizar el lavado con n-heptano, se procedió a desmontar el equipo de extracción soxhlet y se sacaron los asfaltenos de dicho equipo. Éste se dejó secar 24 horas aproximadamente a temperatura ambiente. Posterior a esto, el sólido se colocó en un balón con n-heptano y se conectó a una torre de plato a reflujo continuo, como se muestra en la Figura 3.7, por un tiempo aproximado de 8 horas y así extraer las resinas que habrían quedado en los asfaltenos. Luego de esto, se filtra por gravedad la solución contenida en el balón para obtener finalmente los asfaltenos en el papel de filtro.



Figura 3.7. Proceso de extracción de reflujo continuo.

3.2.2.4.5 Sistema schlenk

Ya obtenidos los asfaltenos se procede a colocarlos en el sistema schlenk. Éste consta de un tubo de vidrio con una conexión al vacío. Dentro del tubo se agregan los asfaltenos y luego se conecta éste a una bomba de presión al vacío. Posteriormente se coloca en un baño de agua caliente a temperatura moderada, tal y como se muestra en la Figura 3.8. Este sistema es utilizado principalmente para extraer las trazas de n-heptano que haya quedado en los asfaltenos.



Figura 3.8. Sistema de secado al vacío (schlenk).

El sistema de secado al vacío, se dejó en operación por un tiempo aproximado de 6 horas. En el paso ulterior, se sacaron los asfaltenos del tubo y se procedió a pesarlo en una balanza analítica de $\pm 0,0001$ g de error, para así obtener la masa final de asfaltenos obtenido del crudo Ayacucho.

3.2.2.4.6 Rotoevaporador

El rotoevaporador es un equipo de recuperación de solvente. En él se agregan los maltenos (constituido por una mezcla de: resinas, aromáticos y saturados con n-heptano) en un balón y luego mediante un sistema de rotación y calor, el o los componentes más volátiles se evaporan y luego pasan a un serpentín por donde circula agua de enfriamiento. El vapor es condensado y dejado caer a otro balón donde es recuperado el solvente (ver Figura 3.9).



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Figura 3.9. Sistema de recuperación de solvente (rotoevaporador).

3.2.2.4.7 Torre de destilación

La torre de destilación es un equipo utilizado para la obtención más pura del solvente. El líquido obtenido del rotoevaporador se ingresa a un balón y éste a su vez es puesto sobre una manta de calentamiento y luego conectado a la torre de destilación, la cual consta de empaques de vidrio. Posteriormente, se conecta la torre a un condensador horizontal de doble tubo por donde circula agua de enfriamiento a contracorriente por el lado externo del tubo interno (ver Figuras 3.10 y 3.11). Aquí se aplica calor hasta evaporar el solvente y recuperarlo por medio de su condensación, dejando las trazas de otros compuestos menos volátiles en el fondo del balón.



Figura 3.10. Sistema de purificación de solvente (balón con torre de destilación).



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Figura 3.11. Sistema de purificación de solvente (torre de destilación con condensador horizontal).

3.2.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE ASFALTENOS EN TOLUENO A DISTINTAS CONCENTRACIONES

3.2.3.1 Identificación de los materiales y equipos a utilizar

Los materiales utilizados fueron suministrados por el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) del Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT). Estos son:

- Balón aforado de 250 mL.
- Pipeta graduada de 2 mL.
- Pipeta graduada de 5 mL.
- Pipeta graduada de 10 mL.
- Beaker de 250 mL.
- Once (11) envases pequeños color ámbar.

3.2.3.2 Identificación de los reactivos

Los reactivos utilizados fueron 250 mL de tolueno, en un alto grado de pureza, el cual fue suministrado por el laboratorio (PHD) del Departamento de Química de FACYT, y los asfaltenos que se obtuvieron previamente mediante precipitación.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



3.2.3.3 Medición de las cantidades necesarias para la preparación de las soluciones

Para la medición de las cantidades necesarias primero se procedió a establecer un rango de concentraciones comprendido de 10 a 10000 ppm. Luego se calcula la cantidad necesaria de asfaltenos para preparar 250 mL de solución madre en tolueno con una concentración de 10000 ppm (ver cálculos típicos), siendo los gramos teóricos igual a 2,5 g. A continuación, se calcularon los volúmenes necesarios de solución madre para preparar diez (10) soluciones por dilución y así medir las cantidades a emplear tanto de solución madre como de tolueno.

3.2.3.4 Preparación de las soluciones de asfaltenos en tolueno

Con el rango de concentraciones ya establecido se pesan los gramos de asfaltenos necesarios, en una balanza analítica, para preparar 250 mL de solución madre a una concentración de 10000 ppm, donde se obtuvo la cantidad de $(2,5018 \pm 0,0001)$ g; a continuación, se trasvasaron los asfaltenos a un balón aforado de 250 mL y se añadió una pequeña cantidad de tolueno debido a la gran solubilidad entre estos. Se agitó y se llevó a ultrasonido por un lapso de 20 minutos para disolver con mayor facilidad todos los asfaltenos (ver Figura 3.12). Transcurrido este tiempo se añade tolueno y se agita constante mente la mezcla hasta aforar. La solución se deja en reposo por 24 horas para que la solución alcance el equilibrio.

Para la preparación de las soluciones por dilución, se tomaron alícuotas de los volúmenes previamente calculados para preparar 10 mL de soluciones diluidas. Éstas, se trasvasaron a envases color ámbar y se taparon para evitar la evaporación y oxidación del solvente (ver Figura 3.13). La selección de las soluciones a utilizar se hizo mediante la medición de la tensión interfacial de cada una de éstas, ya que las que arrojaron valores confiables para la construcción de la curva asfaltenos-tolueno fueron las soluciones mayores a 100 ppm. Por tanto, las soluciones seleccionadas



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



fueron las de concentraciones: (0; 150; 300; 500; 1000; 2000; 3000; 5000; 6000; 8000; 10000) ppm.



Figura 3.12. Equipo de ultrasonido para solubilizar los asfaltenos en tolueno.



Figura 3.13. Soluciones asfaltenos-tolueno a distintas concentraciones.

3.2.4 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LAS SOLUCIONES DE ASFALTENOS EN TOLUENO SOBRE LA ACTIVIDAD INTERFACIAL AGUA-ACEITE

3.2.4.1 Identificación del equipo a utilizar para medir tensión interfacial

3.2.4.1.1 Tensiómetro de gota colgante

El tensiómetro de gota colgante fue construido por el Laboratorio de Espectroscopia y Láser de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela (UCV);

éste es un dispositivo que consta de una caja negra. En su interior se disponen una cámara web, que capta la imagen de la gota generada por el usuario y la envía a un computador; una celda de vidrio donde se introduce un medio (acuoso o aceitoso) y se generará la gota mediante una aguja en forma de U acoplada a una jeringa de vidrio; además contiene una lámpara que refleja con claridad la gota hacia la cámara. (Ver Figura 3.14)

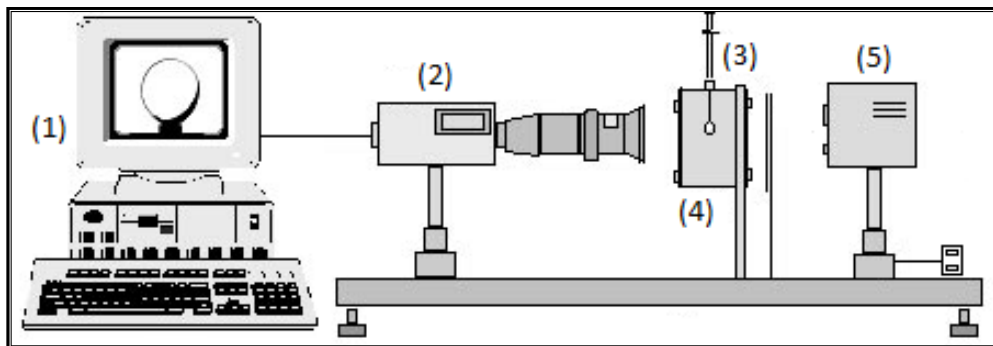


Figura 3.14. Esquema del equipo tensiómetro de gota colgante. (1) Computador, (2) cámara web, (3) jeringa de vidrio con aguja en forma de U, (4) celda de vidrio, (5) lámpara.

En la celda se coloca un medio (acuoso) y se genera una gota (oleoso) en la jeringa. La gota se distingue fácilmente del medio gracias a la diferencia de densidades de ambos líquidos. Al producirse la gota se procede a analizarla en el computador mediante el programa tensor 1.0, en el cual se muestran dos ventanas: la principal capta la imagen que se observa a través de la cámara web; la ventana siguiente muestra un cuadro de notas donde se observan las constantes empleadas y los comentarios realizados por el usuario (ver Figura 3.15). Para ejecutar los cálculos de tensión interfacial se requiere conocer las densidades de ambos fluidos, la aceleración de gravedad y el diámetro de la aguja.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

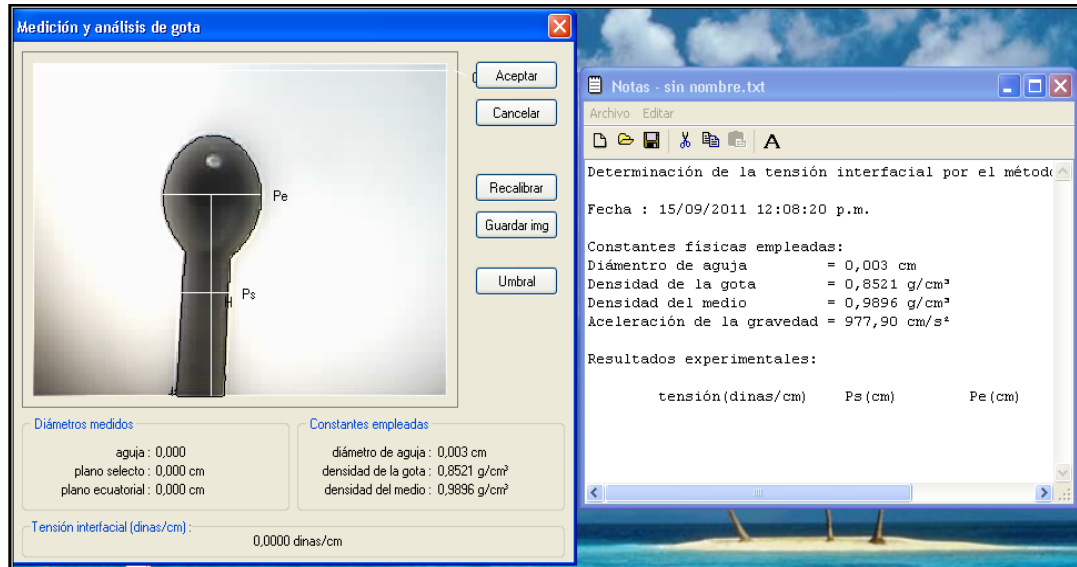


Figura 3.15. Ventana principal del programa tensor 1.0.

Luego de colocadas las constantes a leer por el programa tensor 1.0, se toma la imagen de la gota y se procesa por medio de la opción “umbral” hasta delinear correctamente el contorno de la gota. A continuación se selecciona el contorno de la aguja y se oprime la opción “recalibrar”. Seguidamente se guarda la imagen y se ingresa al programa “tensión interfacial”, el cual arrojará el valor de tensión generado por la gota en estudio.

En este programa se carga la imagen guardada anteriormente y se procesa de acuerdo a lo siguiente: se selecciona si la imagen está colgando o no, se convierte la imagen a blanco y negro y se proceden a rellenar los espacios en blanco contenidos dentro de la gota (ver Figura 3.16). Para finalizar, se selecciona la gota y se define el contorno de la misma para luego cargar sus coordenadas, guardándolas en la misma carpeta seleccionada al principio.

Para obtener los valores de tensión interfacial se debe colocar en la carpeta, los archivos siguientes: el símbolo de sistema, llamado “drop” y un archivo llamado “scala”. En “drop” se ingresa el nombre del archivo de entrada, nombre del archivo de salida y nombre del archivo de resultados; luego se ingresa el valor de la



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



diferencia de densidades de los fluidos en cuestión. A continuación, el programa generará los valores correspondientes al número capilar y curvatura al origen. Estos valores se colocan en la sección de intervalos de capilares e intervalo de curvatura al origen, sumando y restando 20 unidades a los dos últimos dígitos de cada cifra. Seguidamente se ingresa el número de pasos asignados.

Por último, se reportan los valores de tensión interfacial y otros como radio de la gota, error de la medición, cantidad de puntos estudiados y ángulo de contacto. Ya para terminar, se escribe “fin” para salir del programa.

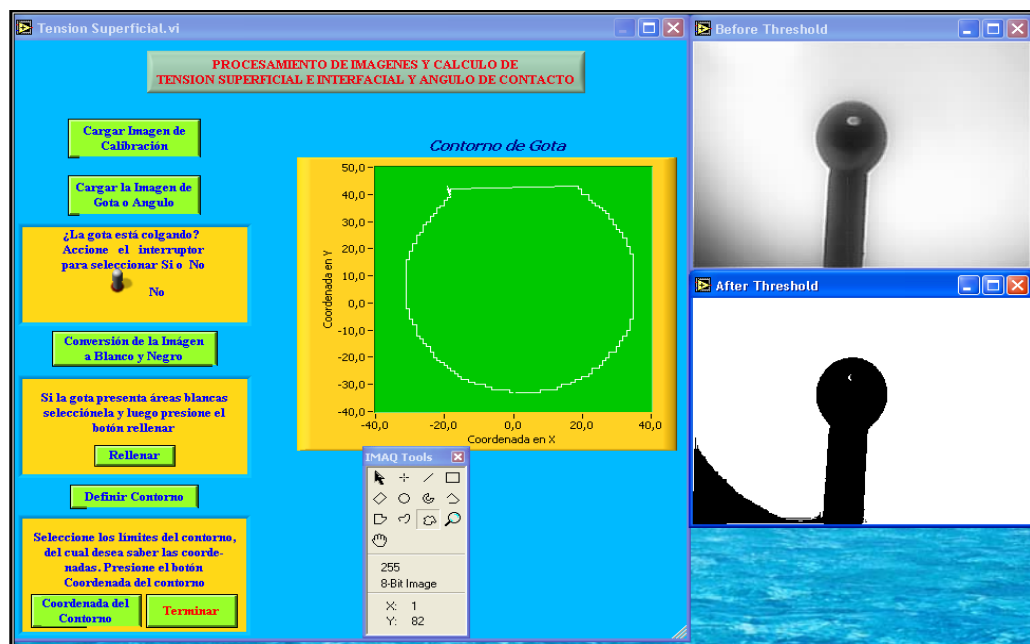


Figura 3.16. Ventana principal del programa tensión interfacial.

3.2.4.2 Entrenamiento con el equipo de tensión interfacial

Para el entrenamiento con el equipo de tensión interfacial se procedió a la calibración del equipo. Se utilizó muestras de valores ya conocidos, como es el caso del tolueno. En la celda se colocó agua destilada y en la jeringa se generó una gota de tolueno hasta obtener un valor igual o muy cercano al valor de tensión interfacial



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



en la interfase agua-tolueno. Esto se realizó varias veces hasta obtener valores confiables y de esta manera adquirir destreza al momento de manipular el equipo.

3.2.4.3 Medición de tensión interfacial de cada solución

Cada una de las soluciones preparadas, se estudiaron en el equipo de gota colgante. Allí se generaron las gotas y a cada una de ellas se les captaron entre cinco (5) y diez (10) imágenes con la finalidad de obtener un promedio de tensiones interfaciales, que luego serían seleccionadas para construir la gráfica de tensión interfacial en función de la concentración de asfaltenos.

3.2.4.4 Construcción de gráficas de tensión interfacial en función de la concentración de asfaltenos en tolueno

Luego de calculadas y promediadas las tensiones interfaciales de cada imagen se procede a construir la gráfica de tensión interfacial en función de la concentración de asfaltenos. En esta gráfica se muestra una curva donde en el eje de las ordenadas está la tensión interfacial, expresado en mN/m y en el eje de las abscisas se encuentra el logaritmo natural de la concentración de asfaltenos en tolueno, expresado en mg/L (ppm).

3.2.5 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE ADITIVOS COMO METANOL, ETANOL Y 1-PENTANOL; SOBRE LA ACTIVIDAD INTERFACIAL AGUA-CRUDO DE LOS ASFALTENOS.

3.2.5.1 Identificación de los reactivos a utilizar

Los reactivos utilizados, tolueno como solvente; metanol, etanol y 1-pentanol como aditivos, fueron suministrados en alto grado de pureza por el laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) del Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT).



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



3.2.5.2 Preparación de soluciones asfaltenos-tolueno con alcoholes

Primero se procedió a preparar las soluciones de alcoholes en tolueno a distintas concentraciones; dos de estos alcoholes de cadena corta (etanol y metanol) y el otro de cadena larga (1-pentanol). Las concentraciones de alcoholes empleadas para preparar dichas soluciones fueron: (0,1; 0,5; 1,5; 2,0) % v/v. Luego se procedió a preparar las soluciones asfaltenos-tolueno a distintas concentraciones (con las soluciones tolueno-alcohol ya preparadas) según lo indica la sección 3.2.3.4.

Para preparar 0,1 % v/v de etanol en tolueno, por ejemplo, se tomó un balón aforado de 50 mL y se agregó 25 mL de tolueno. Posterior a esto se añadió una alícuota de 0,05 mL de etanol con ayuda de una micropipeta con un rango de (10-200) μ L. Se agitó la solución, se aforó con tolueno y se dejó en reposo por un lapso de 24 horas aproximadamente.

3.2.6 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE UN SURFACTANTE NONIL ETOXILADO Y DE ADITIVOS COMO ÁCIDO ACÉTICO Y ETILAMINA SOBRE LA ACTIVIDAD INTERFACIAL AGUA-CRUDO DE LOS ASFALTENOS

3.2.6.1 Identificación de los compuestos a utilizar

Los compuestos utilizados fueron suministrados por el laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados del Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT). Estos se encontraron en alto grado de pureza y fueron los siguientes:

- Tolueno.
- Polioxietileno (9) nonil fenil éter (C_2H_4O)_n $C_{15}H_{24}$ con n= 9 (IGEPAL)
- Ácido acético.
- Etilamina (solución 70 % v/v).



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



3.2.6.2 Preparación de soluciones de asfaltenos-tolueno con un surfactante nonil fenol etoxilado y compuestos ácido base

En esta sección se procedió a preparar, primeramente, soluciones tolueno-surfactante-aditivo ácido/base. En ellas se varió la concentración de surfactante (Igepal CO-630), siendo los valores (10^{-1} ; 10^{-2} ; 10^{-3}) M y de los compuestos ácido/base (ácido acético y etilamina) en (0,1; 0,5; 1,5; 2,0) % v/v. En una balanza analítica se procedió a pesar la masa de surfactante necesaria para alcanzar dichas concentraciones en tolueno. Para la preparación de las soluciones de compuestos ácido/base en tolueno, se realizó el procedimiento planteado en la sección 3.2.5.2.

Para finalizar se prepararon las soluciones asfaltenos-tolueno con cada una de las soluciones tolueno-surfactante-aditivo ácido/base ya preparadas según lo indicado en la sección 3.2.3.4.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan de manera gráfica y tabulada los resultados obtenidos en el desarrollo de los objetivos planteados en la presente investigación, así como también se analizan y discuten cada uno de ellos.

4.1 SEPARACIÓN DE LOS ASFALTENOS CONTENIDOS EN EL CRUDO EXTRAPESADO AYACUCHO

Como se ha descrito en capítulos anteriores, los asfaltenos son la fracción más pesada del crudo que están directamente involucrados en la formación y estabilización de las emulsiones agua-crudo; la industria petrolera se ha visto en la necesidad de incrementar la producción de crudos pesados y, a su vez disminuir los problemas operacionales ocasionados por la formación de dichas emulsiones.

En Venezuela se encuentra el reservorio más grande de petróleo del mundo, ubicado específicamente en la Faja Petrolífera del Orinoco, con reservas probadas estimadas en más de 258.939 MMBls y un total de 297.571 MMBls en todo el país, hasta el cierre del año 2011. (PDVSA, 2012)



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Para un crudo en particular, la cantidad de material precipitado generalmente es mayor a medida que disminuye el número de carbono del agente precipitante (hidrocarburo lineal). Por ejemplo, la cantidad de precipitado utilizando n-pentano puede ser dos o hasta tres veces mayor que la cantidad precipitada cuando se utiliza n-heptano. Además, a partir del n-heptano, la cantidad precipitada permanece prácticamente constante, por lo que se puede señalar que sólo los componentes más polares y, por lo tanto, más insolubles, precipitan con n-heptano.

Por consiguiente, para la precipitación de asfaltenos del crudo extrapesado Ayacucho se procedió a adicionar n-heptano a una muestra de crudo, a una relación crudo:n-heptano de 1:40.

A una muestra de $(21,2439 \pm 0,0001)$ g de crudo medido con una balanza analítica digital, se añadió (800 ± 10) mL de n-heptano con ayuda de un cilindro graduado de 1000 mL. Luego se filtró y se dejó secar; posteriormente se pasó al sistema de lavado con n-heptano del soxhlet y reflujo continuo para así eliminar las resinas que co-precipitan con los asfaltenos. Al finalizar se deja secar los asfaltenos obtenidos y se pesa en la balanza analítica, dando un valor de $(2,2359 \pm 0,0001)$ g. En la Tabla 4.1 se pueden observar los valores de las muestras de crudo tomadas y asfaltenos, así como el porcentaje obtenido.

Tabla 4.1
Porcentaje de asfaltenos obtenidos del crudo extrapesado Ayacucho

Masa de crudo ($m_c \pm 0,0001$) g	Masa de asfaltenos ($m_a \pm 0,0001$) g	Porcentaje obtenido de asfaltenos ($\% \pm 0,0005$) %
21,2439	2,2359	10,5250
21,3601	2,3384	10,9475
75,1642	9,1712	12,2015



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Es importante acotar que la Faja Petrolífera del Orinoco ocupa grandes extensiones de terreno, por lo que el porcentaje de asfaltenos puede variar de un pozo a otro; ya que cada uno posee condiciones y características distintas que afectan directamente el crudo contenido en ellos.

A pesar de que las muestras tomadas pertenecen al mismo campo Ayacucho, se observa que el contenido de asfaltenos sigue siendo alto (mayor al 10 %), lo que se corresponde con un crudo extrapesado.

4.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE ASFALTENOS EN TOLUENO A DISTINTAS CONCENTRACIONES

Como ya es sabido, los asfaltenos son compuestos solubles en solventes aromáticos como benceno, tolueno o xileno, debido, en parte, a la gran cantidad de aromáticos que lo conforman. Por esta razón, se procede a preparar soluciones de asfaltenos en tolueno a distintas concentraciones. Para ello, primero se calculó la cantidad necesaria de asfaltenos para obtener 250 mL de solución madre a 10000 ppm (ver cálculos tipos). Luego se pesó la cantidad de asfaltenos con ayuda de una balanza analítica, dando un valor de $(2,5018 \pm 0,0001)$ g; esto se agrega a un balón aforado de 250 mL y se añade tolueno, se agita la solución y luego se pasa a un equipo de ultrasonido por un tiempo aproximado de 20 minutos, esto con la finalidad de disolver los asfaltenos en la solución. Por último se afora y se deja en reposo por 24 horas aproximadamente, para así alcanzar el equilibrio.

Las soluciones diluidas se preparan tomando alícuotas de volúmenes calculados para obtener 10 mL de solución (ver cálculos típicos). Por ejemplo, para preparar una solución diluida de 2000 ppm se agrega a un envase color ámbar, un volumen de $(2,00 \pm 0,02)$ mL de solución madre, con ayuda de una pipeta graduada de 2 mL. Luego se adiciona tolueno hasta completar el volumen de aforo. En la Tabla A.1 se muestran los valores de concentraciones usadas.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



4.3 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LAS SOLUCIONES DE ASFALTENOS EN TOLUENO SOBRE LA ACTIVIDAD INTERFACIAL AGUA-ACEITE

Los asfaltenos, por poseer anillos aromáticos y cadenas laterales alquílicas, contienen una parte lipofílica (no polar); además poseen heteroátomos que le confieren el carácter polar (hidrofílica). Por esta razón, son considerados como surfactantes naturales, observándose que, en la Figura 4.1, a medida que la concentración de asfaltenos aumenta, la tensión interfacial disminuye.

Lo anterior descrito permite inferir que los asfaltenos se adsorben en la interfase agua-aceite, formando una película en ella. La disminución de la tensión interfacial a medida que aumenta la concentración de asfaltenos puede deberse a la adsorción de los grupos polares en la interfase; estos grupos polares le confieren carácter hidrofílico a los asfaltenos, aumentando así la actividad interfacial.

Los asfaltenos son capaces de adsorberse por sí solos en la interfase, lo que produce una capa o película interfacial. Esta capa se hace más gruesa a medida que aumenta la concentración de asfaltenos, logrando que las gotas tengan mayor dificultad para la coalescencia, lo cual se traduce en la estabilidad de una emulsión (W/O).

En la Figura 4.1 se parte de una concentración de 0 ppm donde la gota formada es tolueno dentro de una celda de agua. Se puede observar como la tensión interfacial disminuye paulatinamente a medida que aumenta la concentración de asfaltenos. A partir de la concentración de 2000 ppm se observa como la tensión interfacial se mantiene en valores relativamente constantes, aumentándose en poca magnitud. Se infiere que esto es debido a la conformación de asfaltenos en la interfase, ya que a mayor concentración de asfaltenos, hay mayor difusión de estos, por lo que los asfaltenos se reordenan para una mayor estabilidad.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Es de gran importancia señalar que la curva obtenida en la Figura 4.1 representa la tendencia esperada. Las estructuras adoptan conformaciones de mínima energía en la interfase a medida que se aumenta su concentración, lo que se traduce en la disminución de la tensión interfacial. En soluciones muy diluidas, los asfaltenos se encuentran en el seno del líquido en forma de monómeros; el aumento de su concentración hace que se formen estructuras en forma de agregados, gel u otras asociaciones que no están realmente localizadas en la interfase pero si muy cerca de ésta. Esto hace que ocurra una especie de “lomo” en la curva de tensión interfacial (Bouriat y col., 2009). Debido a esto, se observan anomalías en dichas tensiones, tal y como se observa en la Figura 4.1 a partir de 2000 ppm.

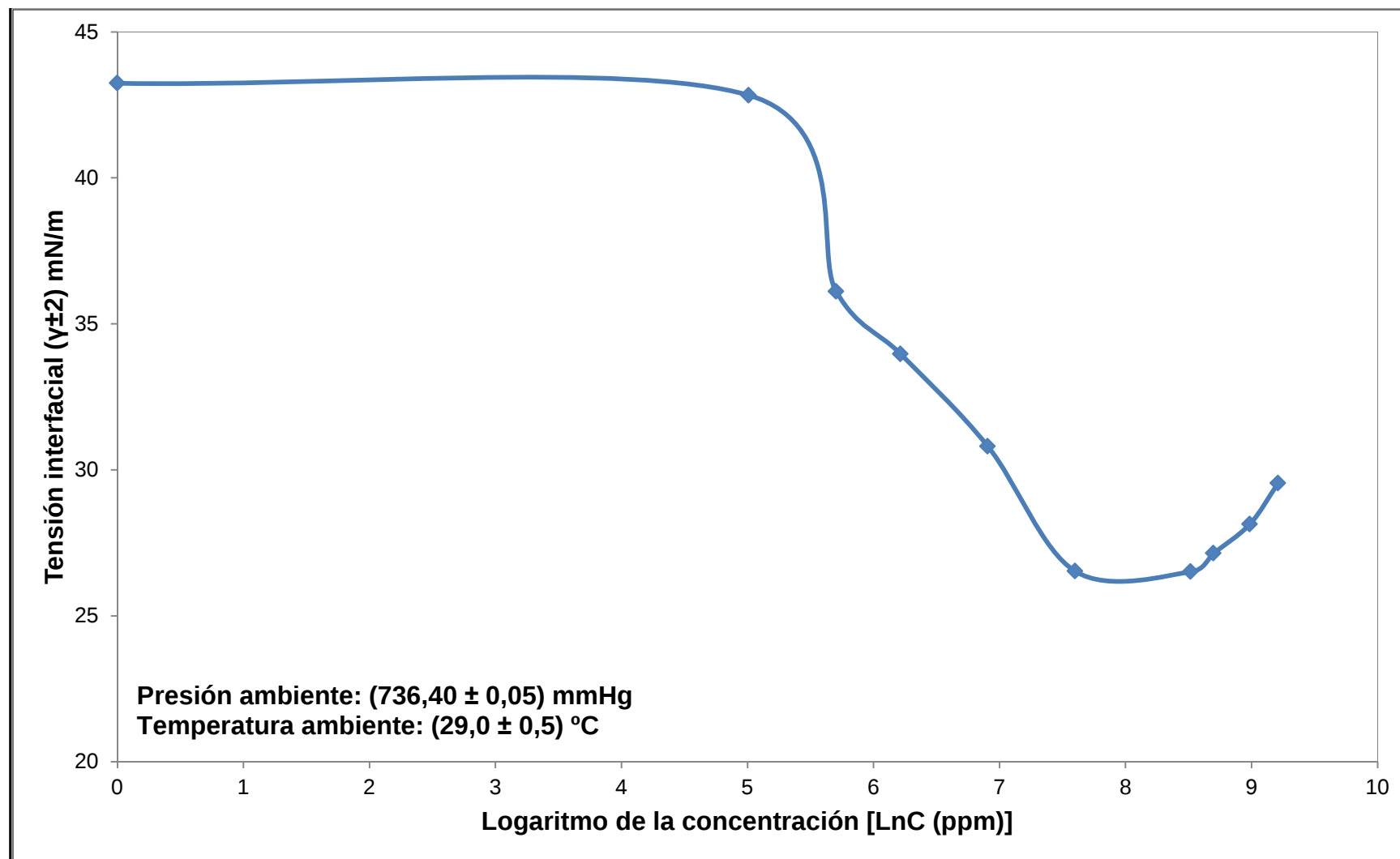


Figura 4.1. Valores de tensión interfacial a medida que se aumenta la concentración de asfaltenos en tolueno.



4.4 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE ADITIVOS COMO METANOL, ETANOL Y 1-PENTANOL SOBRE LA ACTIVIDAD INTERFACIAL AGUA-CRUDO DE LOS ASFALTENOS

4.4.1 Determinación del efecto del metanol

En la Figura 4.2 se observa un comportamiento distinto al de la Figura 4.1. En ella, la tensión interfacial no disminuye paulatinamente a medida que aumenta la concentración de asfaltenos. Por el contrario se observan aumentos y disminuciones bruscas de tensión. Esto puede deberse a la interacción entre el metanol en la interfase tolueno-agua.

El metanol es un compuesto orgánico polar debido al grupo hidroxilo presente en él, de fórmula molecular CH_3OH y solubilidad infinita en agua. Su estructura es la más sencilla de todos los alcoholes ya que contiene un solo átomo de carbono; esto le confiere una alta afinidad con el agua, por lo que se traduce en un aumento de la actividad interfacial. Se puede inferir entonces que, al generar una gota de solución asfaltenos en tolueno con metanol dentro de la celda de agua, se producirá un fenómeno conocido como difusión, donde el metanol se moverá desde la fase oleosa hacia la fase acuosa hasta alcanzar el equilibrio en concentración. La fuerza impulsora de este fenómeno es la diferencia de concentración entre las dos fases.

Al difundirse, el metanol creará inestabilidad en la película interfacial haciendo que los asfaltenos se reordenen en ella, lo que se traduce en cambios bruscos en la tensión interfacial.

Puede verse entonces como a medida que se aumenta la concentración de metanol, los cambios en la tensión interfacial se hacen más notorios. En la Figura 4.2 se observa la variación de la tensión interfacial para una concentración de 0,1 % v/v de metanol. Las curvas de concentraciones de 0,5; 1,5 y 2,0 % v/v de metanol se detallan en el Apéndice B, en las Figuras B.1, B.2 y B.3, respectivamente. Así, para 0,1 % v/v de



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

metanol y a una concentración de asfaltenos de 2000 ppm se tiene una tensión interfacial de (21 ± 3) mN/m y, además para una concentración de 3000 ppm de asfaltenos la tensión es de (25 ± 3) mN/m; el valor de tensión aumenta en cuatro unidades.

En la curva de la Figura B.1 a una concentración de asfaltenos de 6000 ppm y 8000 ppm, se observan tensiones de (19 ± 3) mN/m a (27 ± 3) mN/m, respectivamente. Se puede notar como la tensión aumenta en ocho unidades, infiriéndose entonces una alta interacción en la interfase con el metanol.

Es de suponer entonces que, a mayor concentración de metanol, mayor será la difusión desde la fase oleosa hacia la fase acuosa, obteniéndose una mayor interacción en la interfase. El metanol, al intentar pasar de una fase a otra, se abrirá camino sobre los asfaltenos, haciendo que éstos se reorganicen en la interfase.

La variación brusca de la tensión interfacial también se puede atribuir a que el metanol modifica las interacciones de la solución generando un rearreglo de los asfaltenos en la interfase, modificando así la actividad interfacial del surfactante.

Es importante destacar que por la alta polaridad del metanol, éste se difundirá completamente desde la fase oleosa hacia la fase acuosa sin adsorberse en la interfase agua/aceite. A medida que se aumenta la concentración de asfaltenos se hará más difícil la difusión del metanol, lo que se traduce en cambios bruscos en la tensión interfacial.

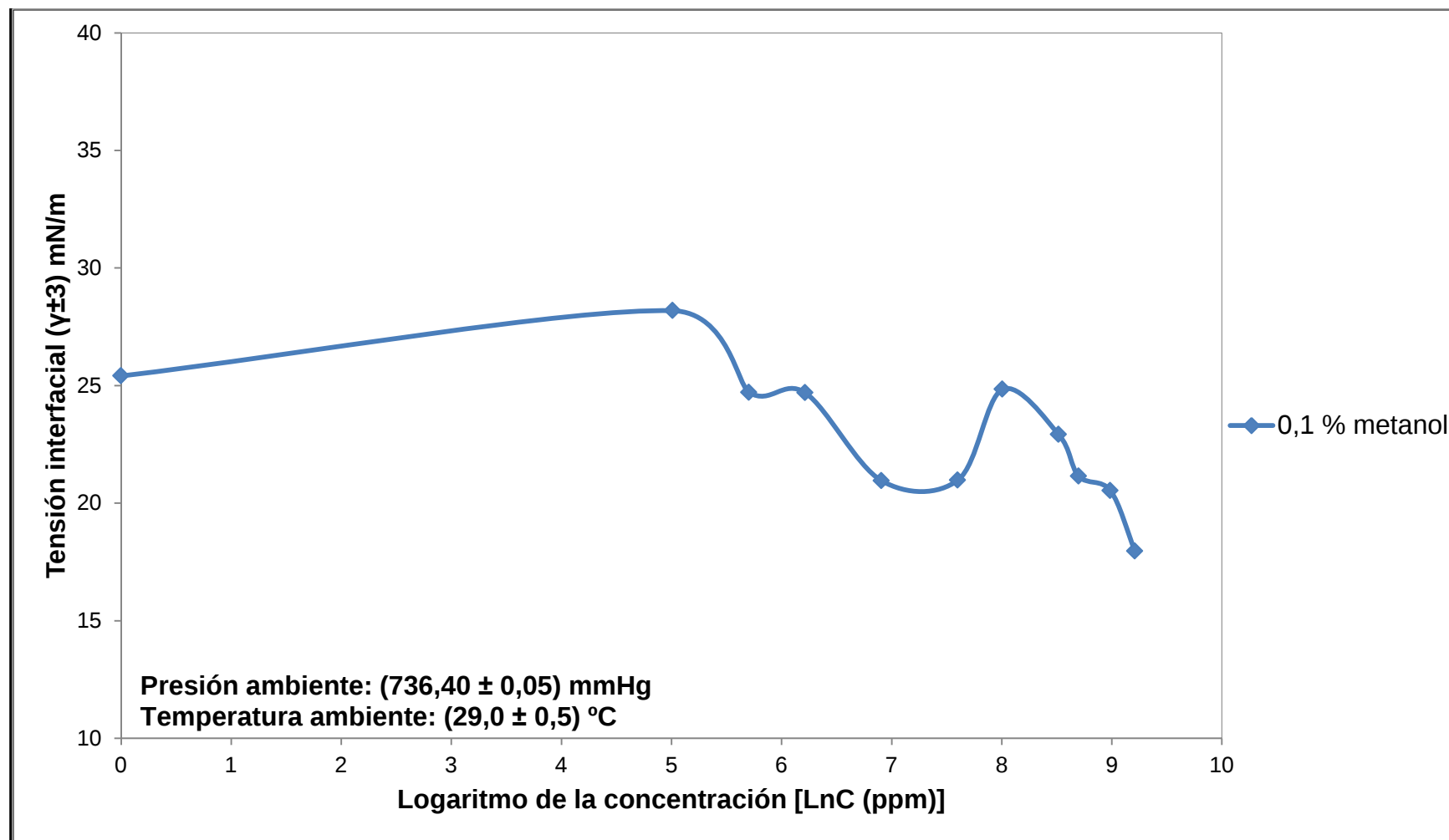


Figura 4.2. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de metanol.



4.4.2 Determinación del efecto del etanol

El etanol es un alcohol de fórmula molecular C_2H_5OH , que contiene un átomo de carbono más que el metanol. Esto hace que se tenga un efecto distinto a lo que se obtuvo con el metanol, en la interfase agua-tolueno, a medida que aumenta la concentración de asfaltenos.

El etanol, al igual que el metanol, tratará de difundirse desde la fase orgánica hacia la fase acuosa ya que éste, por poseer grupo hidroxilo, también es muy afín al agua. Este efecto de difusión se ve reflejado en los valores de tensión interfacial de la Figura 4.3; allí se observa como la tensión interfacial fluctúa al incrementar la concentración de asfaltenos en tolueno, pero a una menor proporción de lo observado en la Figura 4.2.

En la Figura 4.3 se ilustra la curva de tensiones interfaciales en la interfase agua/tolueno con asfaltenos en 0,1 % v/v de etanol. En esta curva se observa como dicha tensión disminuye y aumenta bruscamente en diversas ocasiones a medida que se aumenta la concentración de asfaltenos. Puede verse entonces un aumento en la tensión de tres (3) unidades cuando pasa de 0 ppm a 150 ppm, aumentándose desde (29 ± 2) mN/m a (32 ± 2) mN/m; manteniéndose luego constante hasta llegar a la concentración de 500 ppm de asfaltenos. Posterior a esto se observan consecutivas disminuciones y aumentos de tensión. Esto refleja la interacción que existe con el alcohol en la interfase agua-tolueno. Esta interacción puede deberse a que el etanol se difunde de la fase oleosa hacia la fase acuosa haciendo que las moléculas de asfaltenos ubicadas en la interfase, se reorganicen para dar cabida a otras moléculas de asfaltenos que se encuentran en el seno del líquido.

La difusión del etanol, es lo que hace que la tensión interfacial fluctúe a medida que se aumenta la concentración de asfaltenos en tolueno. El reordenamiento de las moléculas de asfaltenos producido por dicho fenómeno, permite una disminución de la tensión interfacial a medida que se aumenta la concentración de etanol. En las Figuras



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

B.4, B.5 y B.6, del Apéndice B, se detallan las curvas para las concentraciones de 0,5; 1,5 y 2,0 % v/v de etanol, respectivamente.

Para concentraciones mayores o iguales a 1,5 % v/v de etanol se observan tensiones más bajas que a concentraciones menores a ellas. Es posible que el etanol a esas altas concentraciones forme una región polar cerca de la interfase O/W. Esto producto de la segregación de moléculas. Por consiguiente, esto afecta la formación de agregados asfálticos y su adsorción en la interfase.

La cadena alifática presente en el etanol de dos átomos de carbono (un átomo más que el metanol), modifica los agregados asfálticos distinto a como lo hace el metanol. Además, este alcohol es menos polar que el anterior por lo que habrá una tendencia a interactuar por más tiempo en la interfase hasta alcanzar el equilibrio.

4.4.3 Determinación del efecto del 1-pentanol

El 1-pentanol es un alcohol de cadena lineal que contiene cinco (5) átomos de carbono; su fórmula molecular es $C_5H_{11}OH$. Éste posee muchos más átomos de carbono que los alcoholes estudiados anteriormente.

Éste alcohol es una molécula anfífila ya que posee una parte polar (hidroxilo), y una parte apolar (cadena carbonada). Esta característica, aunado a que su cadena alifática sea más larga que las del metanol y etanol, lo hace menos hidrofílico que los anteriores. La cadena alifática del 1-pentanol es de cinco (5) átomos de carbono, por lo que la solubilidad en agua es muy baja: 2,2 % p/p a 25 °C (Lide, 1997); predominando de esta manera el carácter lipofílico. El fenómeno de difusión es menos notable en los cambios bruscos de tensión interfacial y su interacción en la interfase es mucho mejor.

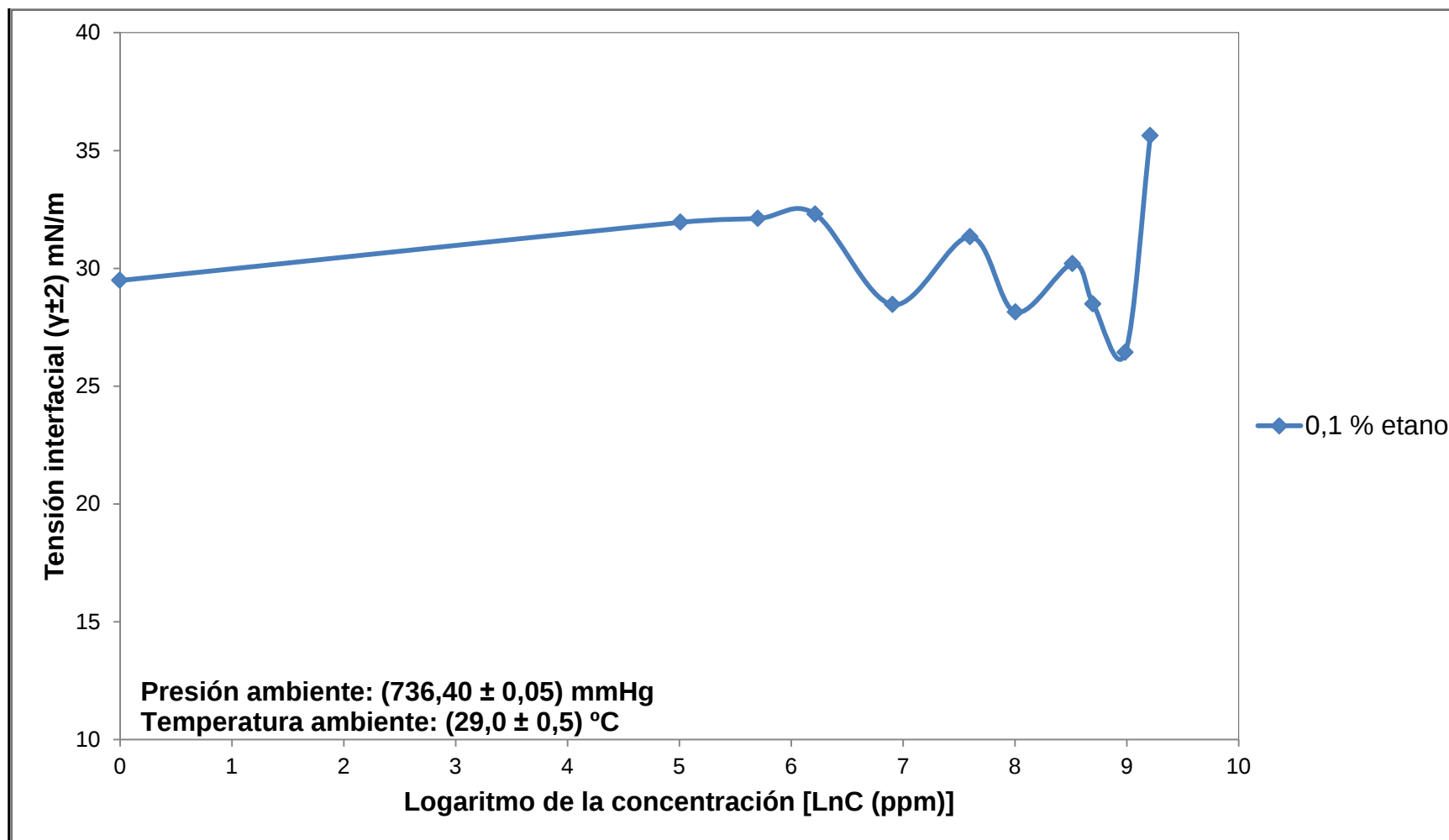


Figura 4.3. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de etanol.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



Por poseer una cadena lineal tan larga se presume que el alcohol se abrirá paso hacia la interfase más lentamente, ya que los asfaltenos actúan como una membrana. Esta suposición hace que los asfaltenos tengan un mejor reordenamiento en la interfase, produciendo así una disminución considerable en la tensión interfacial.

El comportamiento observado en la Figura 4.4 es parecido al metanol y etanol, donde se obtuvieron variaciones irregulares en la tensión interfacial, pero con una diferencia notable en la disminución de ésta. En esta figura se observa un ligero aumento en la tensión cuando pasa de una concentración de 0 ppm a 150 ppm en asfaltenos. Esta tensión se modifica de (23 ± 2) mN/m a (24 ± 2) mN/m manteniéndose constante a las concentraciones de 150, 300 y 500ppm. Luego aumenta nuevamente la tensión a (25 ± 2) mN/m para luego caer y mantenerse casi constante en (20 ± 2) mN/m a las concentraciones de 6000, 8000 y 10000 ppm; estas tensiones constantes hacen suponer entonces lo anterior descrito sobre un mejor reordenamiento de los asfaltenos en presencia de 1-pentanol.

Estos cambios en la tensión interfacial puede deberse a que el 1-pentanol se adsorbe mejor en la interfase agua/aceite, lo que ocasiona que la tensión interfacial tenga valores más bajos que con los alcoholes anteriores y hayan variaciones menos bruscas en la tensión interfacial.

Las curvas que representan a las concentraciones de 0,5; 1,5 y 2,0 % v/v se detallan en el Apéndice B, Figuras B.7, B.8 y B.9, respectivamente. En estas se observan comportamientos similares al de la Figura 4.4, corroborando las suposiciones del fenómeno llevado a cabo en dichas soluciones.

Los co-surfactantes, como es el caso de los alcoholes, pueden modificar las propiedades de empaquetamiento del surfactante natural. Su función es disminuir la tensión interfacial, las interacciones repulsivas entre los grupos y aumentar la movilidad de la cola hidrocarbonada. (Graciaa, 1993)



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

Zhang y col. (2005), añadieron 2-propanol a una solución de asfaltenos en tolueno a distintas concentraciones para estudiar el efecto de éste en la interfase agua/aceite. Observaron que la tensión interfacial disminuía a medida que aumentaban la concentración del alcohol. Concluyeron que la monocapa de asfaltenos se hace más movable en presencia del alcohol, por lo que suponen que las moléculas del 2-propanol penetran en la monocapa interfacial de los asfaltenos.

Es de suponer entonces que lo mismo ocurre entonces con el metanol, etanol y 1-pentanol; donde las moléculas de estos alcoholes mueven la monocapa de asfaltenos, penetrando en ésta, donde se pueden observar las anomalías en los cambios de tensión interfacial.

Además, es importante destacar que todos los alcoholes estudiados, logran disminuir la tensión interfacial W/O, al compararla con los asfaltenos en solución, representado por la Figura 4.1.

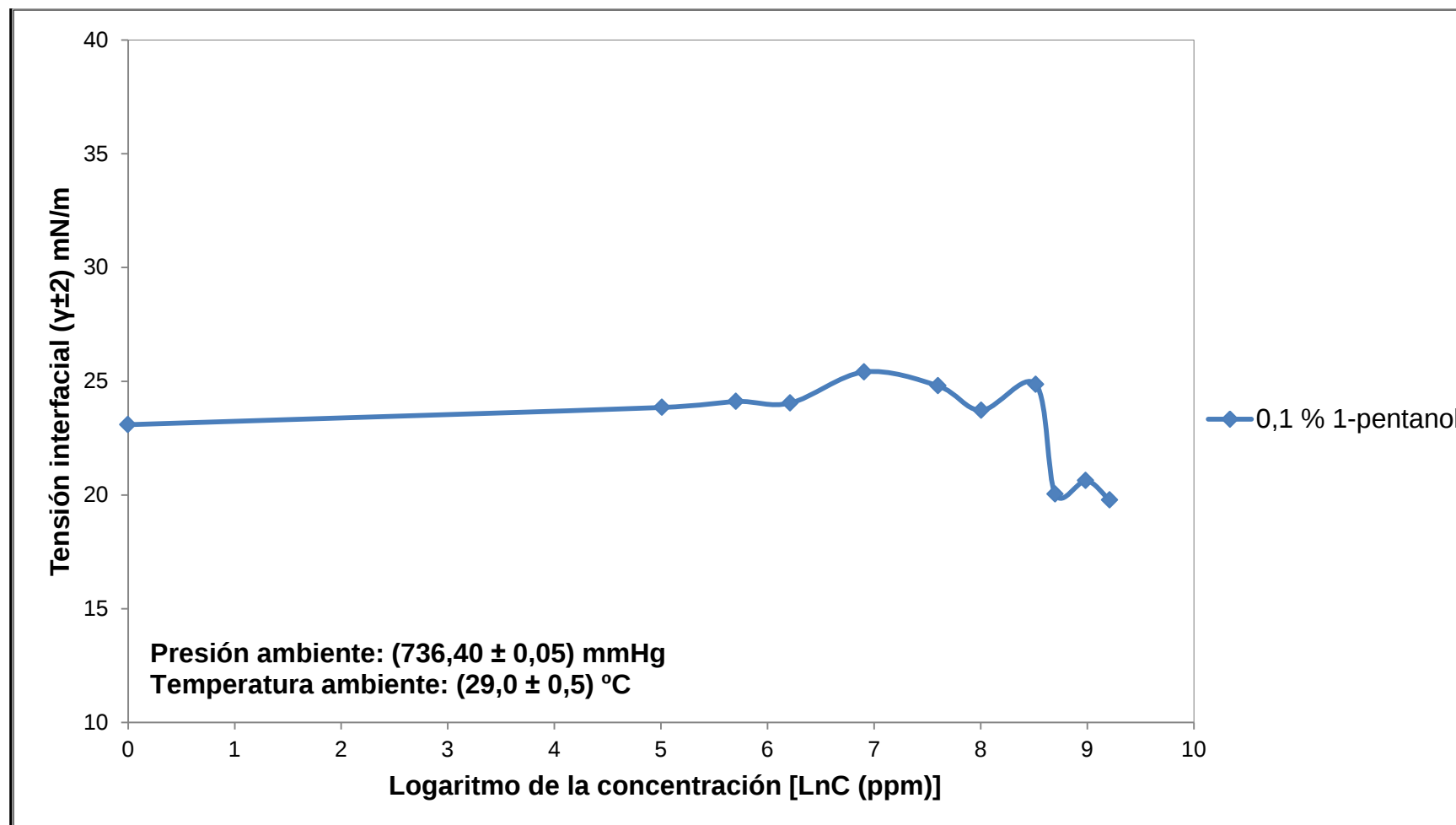


Figura 4.4. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de 1-pentanol.



4.5. DETERMINACIÓN EL EFECTO DE UN SURFACTANTE NONIL ETOXILADO Y DE ADITIVOS COMO ÁCIDO ACÉTICO Y ETILAMINA, SOBRE LA ACTIVIDAD INTERFACIAL AGUA-CRUDO DE LOS ASFALTENOS

El estudio de las condiciones óptimas para lograr la mínima estabilidad de emulsiones usando desemulsionantes se ha concretado en sistemas bastantes simples. Estos han permitido lograr la determinación de ciertas condiciones que conducen a lo que se podría entender como la formulación óptima para lograr los efectos esperados en la actividad desemulsionante.

La presencia de dos partes distintas una polar y otra no polar en una molécula de alcohol le confiere carácter anfifílico pero su poder como surfactante es limitado por el bajo valor de las energías de interacción que promueven la solubilidad en la interfase (Bourrel y col. 1983). Esto puede ser válido para otras moléculas que también tengan carácter anfifílico como es el caso de las aminas, los ácidos carboxílicos, entre otros. (Silva, 2011)

Es de hacer notar la diferencia que existe entre el procedimiento utilizado en esta y otras investigaciones donde se emplea el conocido método de la botella. Silva (2011), realizó el método de la botella donde se constituyen sistemas agua/aceite. En la fase acuosa se emplea agua destilada y diferentes soluciones acuosas de los surfactantes. En la fase aceite se tiene concentraciones distintas de asfaltenos deducidas de la dilución del crudo con ciclohexano empleado.

En las investigaciones donde se utiliza el método de la botella para estudiar el efecto de aditivos sobre la interfase agua/aceite, se garantiza la inclusión de todos los componentes del crudo que tienen actividad interfacial. Caso contrario ocurre en la presente investigación, donde el estudio se hace específicamente sobre los asfaltenos precipitados del crudo Ayacucho. En la fase acuosa se tiene agua destilada y en la fase aceite se tienen los asfaltenos disueltos en tolueno y se le agregan los aditivos y el desemulsionante para realizar los respectivos análisis de medición interfacial. En este



Galíndez (2010), estudió el efecto que produce el Igepal CO-630 sobre la actividad interfacial de los asfaltenos del crudo Ayacucho. El autor pudo observar como a bajas concentraciones de éste desemulsionante la tensión interfacial disminuye al adsorberse en la interfase W/O.

4.5.1 Determinación del efecto del Igepal con ácido acético

Los asfaltenos por ser compuestos anfotéricos (actúan como ácidos o bases), la carga adquirida a pH bajo (catiónico) y a pH alto (aniónico), incrementa su carácter hidrofílico, por lo que se hace interfacialmente más activo. Estos, se acumulan más fácilmente en la interfase cuando están cargados. (Poteau, 2005)

En la Figura 4.6, se puede observar la curva que representa el comportamiento de la tensión interfacial para las soluciones asfaltenos/tolueno con el surfactante utilizado (Igepal) a una concentración de 10^{-3} M y ácido acético como aditivo a una concentración de 0,1 % v/v. En esta figura se observa como disminuye la tensión interfacial al aumentar la concentración de asfaltenos. La tensión interfacial disminuye paulatinamente de (30 ± 2) mN/m, para 0 ppm de asfaltenos, hasta (26 ± 2) mN/m, manteniéndose ese valor constante desde 1000 ppm hasta 5000 ppm en asfaltenos. Luego, la tensión vuelve a disminuir hasta (21 ± 2) mN/m, manteniendo su valor constante desde 8000 a 10000 ppm. Al aumentar la concentración de ácido acético a 0,5 y 1,5 % v/v, mostrados en las Figuras B.10 y B.11, respectivamente, se observa un comportamiento similar al de la Figura 4.6, donde la tensión disminuye paulatinamente y se mantiene constante a ciertas concentraciones de asfaltenos. Pero para una concentración de ácido acético 2,0 % v/v (Figura B.12), la tensión interfacial disminuye de (28 ± 2) mN/m a (23 ± 2) mN/m, desde una concentración de 0 ppm hasta 5000 ppm de asfaltenos, respectivamente. Luego la tensión aumenta hasta (26 ± 2) mN/m a una concentración de asfaltenos 10000 ppm, observándose cierta anomalía.

Lo anterior descrito puede deberse a la interacción tanto del surfactante como del aditivo en la interfase agua/aceite. El Igepal, por poseer un gran número de moles de



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



óxido de etileno, se aumenta su carácter hidrofílico, difundiendo y adsorbiéndose muy fácilmente en la interfase; fomenta la formación de agregados asfálticos, haciendo que la tensión interfacial disminuya paulatinamente. Se infiere además que el ácido acético difunde hacia la interfase por ser altamente hidrofílico gracias al grupo carbonilo presente en él, provocando también la disminución de la tensión. Además, también se puede suponer que al tener grandes concentraciones de ácido acético, éste no difundirá completamente hacia la fase acuosa, quedando moléculas no difundidas de este ácido en la fase oleosa; lo que ocasiona la anomalía observada en la Figura B.12 cuando se tiene una concentración de 2,0 % v/v de ácido acético.

En la Figura 4.8, se aumentó la concentración de surfactante a 10^{-2} M, lo que se traduce en un cambio significativo en la variación de la tensión interfacial, con respecto a la Figura 4.6.

La tensión interfacial disminuye gradualmente al aumentarse la concentración de asfaltenos en las concentraciones de ácido acético estudiadas (0,1; 0,5; 1,5; 2,0) % v/v, como era de esperarse. Puede observarse como, para la curva de 0,1 % v/v en ácido (Figura 4.8), se obtuvieron tensiones más bajas con respecto a las curvas de tensiones obtenidas al aumentar la concentración de ácido acético.

En la Figura 4.8, se observa como para una concentración de ácido acético de 0,1 % v/v, la tensión interfacial, a medida que aumenta la concentración de asfaltenos, es mucho menor que las reportadas a concentraciones mayores de este ácido. Esto puede deberse a que al aumentar la concentración de ácido, la interacción de Igepal/ácido acético en la interfase se hace mucho mayor hasta llegar a la concentración de 2,0 % v/v de ácido (Figura B.15). A ésta concentración se puede observar como la tensión vuelve a caer con respecto a las tomadas a concentraciones de 0,5 y 1,5 % v/v de ácido, Figuras B.13 y B.14, respectivamente.

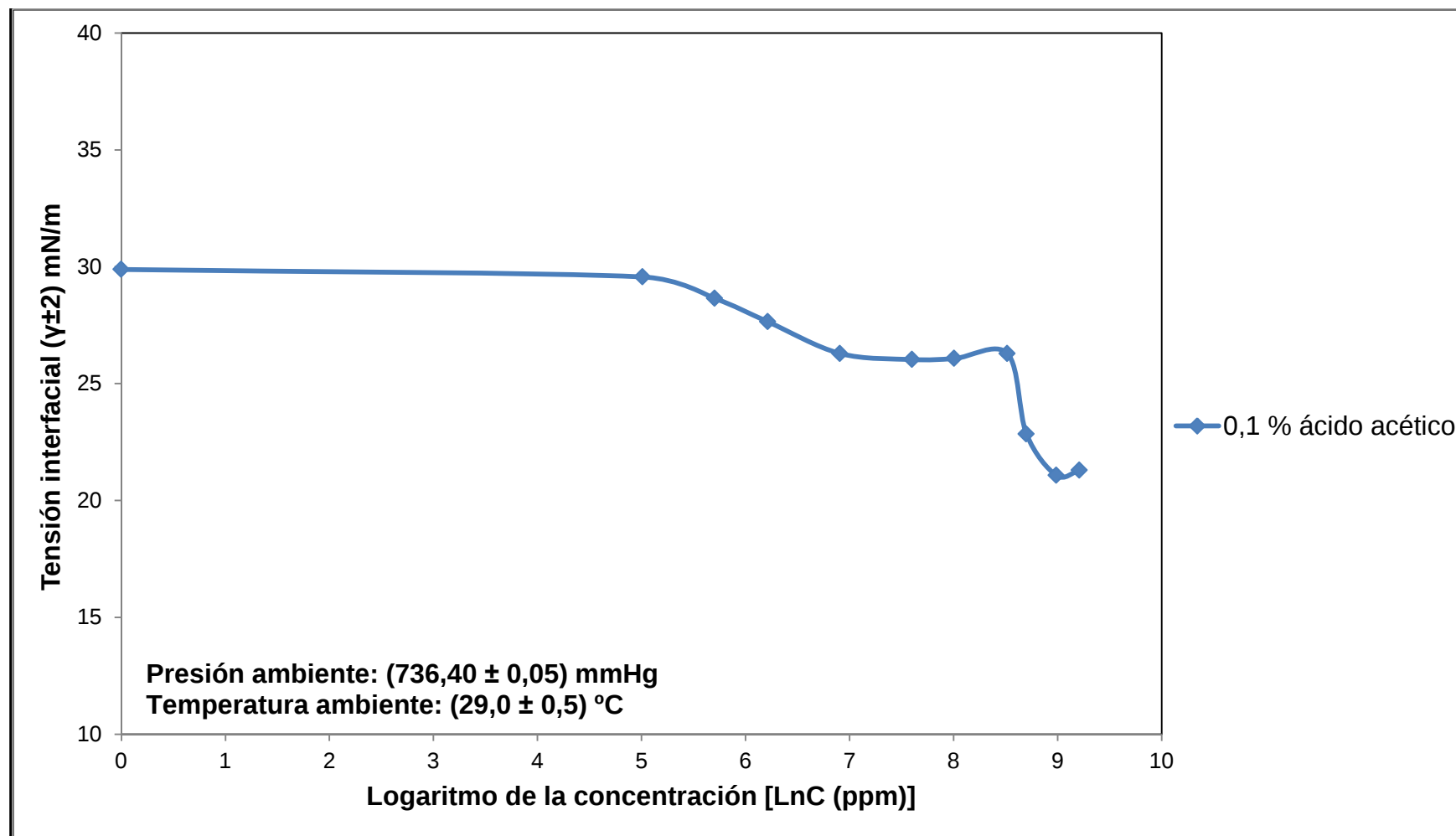


Figura 4.6. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-3} M de Igepal.

Una explicación de lo anterior descrito puede deberse a que a muy altas o muy bajas concentraciones de ácido, aumenta el carácter hidrofílico de los asfaltenos, adsorbiéndose de mejor manera en la interfase ya que éstos se hacen interfacialmente más activos. La interacción en la interfase a pH intermedio es muy significativa mientras que, a muy alto o muy bajo pH, se nota una mayor estabilización en la interfase. (Poteau, 2005)

Al aumentar la concentración de Igepal a 10^{-1} M, se pudo observar un comportamiento muy peculiar al momento de generar la gota con la jeringa dentro de la celda de vidrio en el tensiómetro de gota colgante. A esta concentración de Igepal, la gota oleosa no se formó dentro de la celda de agua al bajar el émbolo de la jeringa, por lo que se asume que la tensión interfacial alcanzó valores muy bajos. Esto puede deberse a que a la concentración de 10^{-1} M de Igepal, éste se adsorbe rápidamente en la interfase ya que tiene mayor actividad interfacial. El surfactante, por poseer nueve moles de óxido de etileno en su cabeza polar ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), aumenta su hidrofiliidad al aumentar su concentración, produciendo una destrucción de la película interfacial asfáltica, satisfaciendo así su afinidad polar. En la Figura 4.7 se detalla el desprendimiento del líquido al salir de la jeringa, sin la formación y estabilización de la gota en ésta.



Figura 4.7. Imagen de la gota oleosa con Igepal a 10^{-1} M al momento de desprenderse de la aguja.

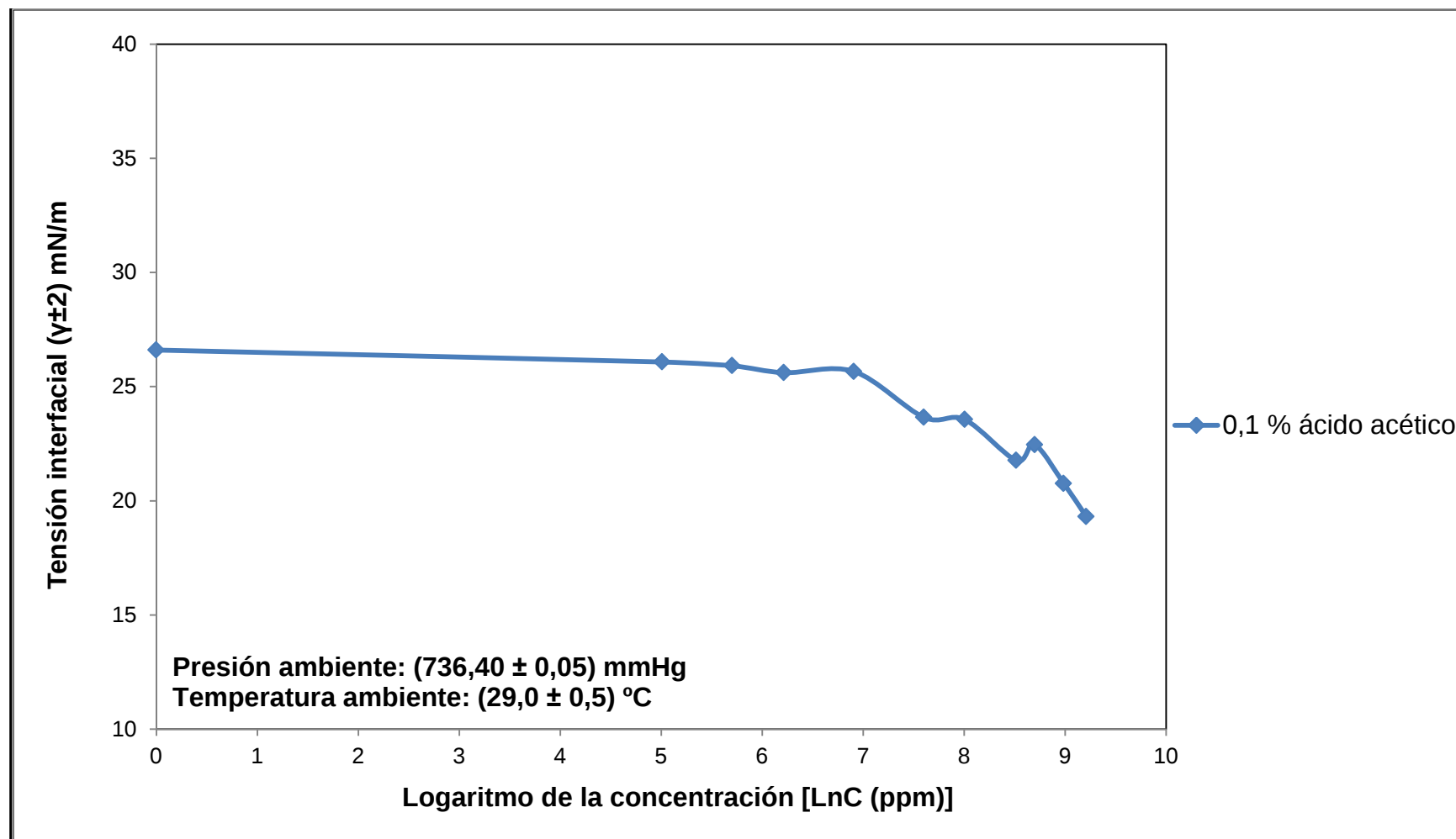
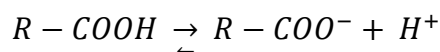


Figura 4.8. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de ácido acético, para una concentración de 10^{-2} M de Igepal.

4.5.2 Determinación del efecto del Igepal con etilamina

La recuperación mejorada del petróleo por inundaciones alcalinas fue propuesta hace varios años como una forma barata para sacarle provecho a los componentes ácidos que se encuentran naturalmente en algunos crudos. La estabilización de emulsiones crudo en agua también se puede conseguir de esta manera. En estos casos, los ácidos carboxílicos contenidos en el crudo, se adsorben en la interfase O/W, donde es neutralizada a una sal carboxílica con propiedades surfactantes tales como: reducir la tensión interfacial o emulsiónación. Las aminas grasas y sus contrapartes catiónicos a pH bajo, son usados rutinariamente para estabilizar las emulsiones asfálticas de los pavimentos. (Salager y col., 1999)

Según Salager y col. (1999), los sistemas que contengan sustancias sensibles al pH deben ser tratados como sistemas conteniendo dos especies anfifílicas que se encuentran en diferentes proporciones dependiendo del pH. Por ejemplo, un ácido graso y su jabón. La constante de equilibrio (K_a) de esta disociación se calcula mediante la siguiente ecuación:



$$K_a = \frac{[R-COO^-]_W [H^+]_W}{[R-COOH]_W} \quad (I)$$

Donde K_a es la constante de equilibrio, $[R-COOH]_W$ es la concentración de ácido carboxílico, $[R-COO^-]_W$ es la concentración de iones carboxilato y $[H^+]_W$ es la concentración de iones hidronio. El subíndice “W” representa dichas concentraciones contenidas en agua.

En un sistema que contenga agua y aceite se esperaría que la especie iónica ($R-COO^-$) y no iónica ($R-COOH$) estuvieran selectivamente fraccionadas entre las dos fases. Se podría suponer que la cantidad de especie iónica en la fase aceite sería



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

insignificante, mientras que la cantidad de ácido graso no disociado en agua debería ser tomada en cuenta en función de la constante de disociación ácida. El coeficiente de partición del ácido no disociado entre el agua y el aceite (P_a) puede definirse a partir de la ecuación:

$$P_a = \frac{[R-COOH_o]}{[R-COOH_w]} \quad (II)$$

Un incremento del pH estaría a favor de las especies hidrofílicas (según se observa en la Ecuación I) y así la mezcla se tornaría de lipofílica a hidrofílica en algún punto. (Salager y col., 1999)

La etilamina (amina primaria) es una base débil de fórmula molecular $CH_3CH_2NH_2$. Su cabeza polar (amina) hace que tenga cierta afinidad con la fase acuosa, mientras que su cola apolar (cadena carbonada) le confiere su carácter lipofílico.

En la Figura 4.9 se observa un comportamiento anómalo en los valores de tensión interfacial para una concentración de 0,1 % v/v de etilamina y 10^{-3} M de Igepal. Al tener una concentración de 0 ppm de asfaltenos la tensión interfacial tiene un valor de (28 ± 2) mN/m, el cual disminuye hasta llegar a (25 ± 2) mN/m en 300 ppm de asfaltenos. Luego este valor aumenta y se mantiene casi constante a (29 ± 2) mN/m de 500 a 2000 ppm de asfaltenos. Para finalizar, la tensión disminuye nuevamente hasta llegar a su valor mínimo de (24 ± 2) mN/m y luego aumentar a (25 ± 2) mN/m para concentraciones de 8000 a 10000 ppm, respectivamente.

Cabe destacar que al aumentar la concentración de etilamina a 0,5; 1,5 y 2,0 % v/v, la solución tolueno/Igepal/etilamina tomó cierta turbidez por lo que fue imposible realizar las mediciones de tensión interfacial a esas concentraciones. Esto puede deberse a que la etilamina a esas concentraciones en presencia de Igepal, utilizando tolueno como solvente, alcanza el punto máximo de solubilización, por lo que se forman



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

pequeños cristales en la solución que son los que generan dicha turbidez. Por esa razón, se decidió tomar valores de tensión interfacial a 0,05 % v/v de etilamina. A esta concentración el comportamiento de la curva de tensión al aumentar la concentración de asfaltenos (Figura B.16), fue muy similar al de la Figura 4.9.

El comportamiento de las curvas de las Figuras 4.9 y B.16, puede deberse a que a pH bajo la amina se comporta como un catión de amonio cuaternario y, además, la etilamina por ser una amina primaria, presenta menor carácter básico (hidrofílico). Por tanto, es de esperarse que una parte de la etilamina que no se ha disociado se ubique en la fase aceite de acuerdo a su coeficiente de partición. Aunque el pH en el cual se formule el sistema considere una máxima ionización de las aminas para asegurar su comportamiento hidrofílico en la interfase, su partición hacia la fase oleosa no garantiza que estas tengan el comportamiento esperado. Es más, la fracción de la amina que se ubica en la fase oleosa puede adsorberse en la interfase y exhibir un comportamiento lipofílico contrario al que pudiera desearse. (Salager y col., 1999)



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

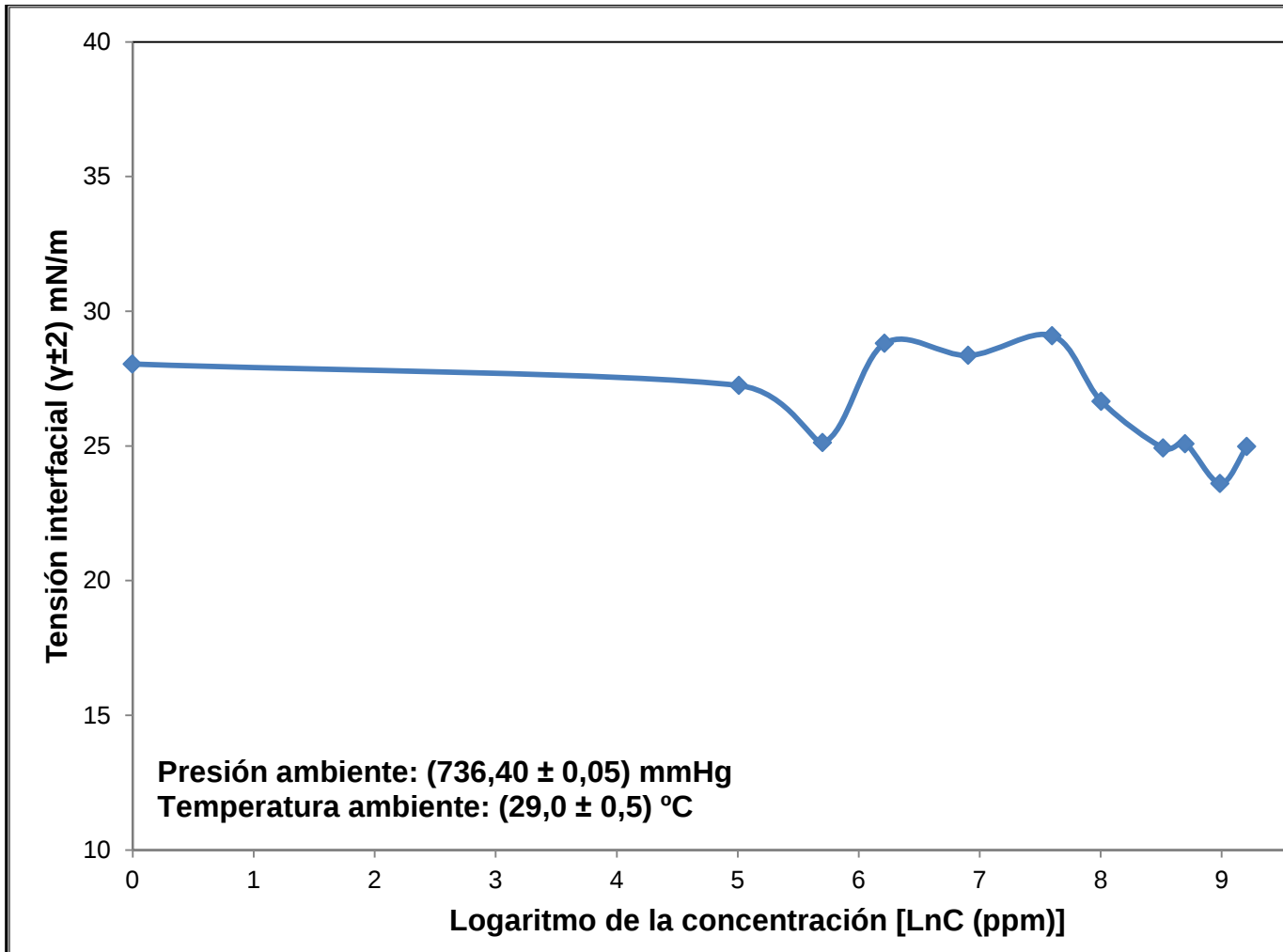


Figura 4.9. Variación de la tensión interfacial de soluciones asfaltenos-tolueno, en la interfase agua/aceite, en función de la concentración de asfaltenos a 0,1 % v/v de etilamina, para una concentración de 10^{-3} M de Igepal.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS



CONCLUSIONES

1. La tendencia de la curva en la gráfica asfaltenos/tolueno fue la esperada, al aumentar la concentración de asfaltenos se disminuyen los valores de tensión interfacial.
2. La formación de un “lomo” en la curva asfaltenos/tolueno a partir de 2000 ppm es característico de la formación de agregados localizados cerca de la interfase.
3. El metanol y el etanol difunden rápidamente de la fase oleosa a la fase acuosa ocasionando variaciones bruscas en la tensión interfacial.
4. El metanol a 0,1 % v/v genera cambios bruscos en la tensión interfacial de (21 ± 3) mN/m a (25 ± 3) mN/m, entre 2000 y 3000 ppm de asfaltenos.
5. El etanol muestra valores de tensión interfacial más bajos a concentraciones más altas infiriéndose la formación de una región polar cerca de la interfase O/W.
6. El 1-pentanol a 0,1 % v/v mantiene la concentración casi constante a (20 ± 2) mN/m para 6000, 8000 y 10000 ppm de asfaltenos.
7. Se obtuvo una mayor interacción en la interfase al añadir 1-pentanol que con metanol y etanol, obteniéndose valores de tensión interfacial menos bruscos.
8. La tensión interfacial disminuye hasta (26 ± 2) mN/m a 10000 ppm de asfaltenos con 2,0 % v/v de ácido acético en Igepal CO-630 a 10^{-3} M.
9. La tensión interfacial disminuye hasta (19 ± 2) mN/m a 10000 ppm de asfaltenos con 0,1 % v/v de ácido acético en Igepal CO-630 a 10^{-2} M.
10. A una concentración de Igepal CO-630 de 10^{-1} M no se formó la gota oleosa en la celda de agua, infiriéndose valores muy bajos de tensión interfacial.
11. La tensión interfacial alcanzó un valor mínimo de (24 ± 2) mN/m en presencia de etilamina a 0,1 % v/v en Igepal CO-630 10^{-3} M a una concentración de 8000 ppm de asfaltenos.
12. Se observó turbidez en concentraciones de etilamina mayores a 0,1 % v/v, infiriéndose punto máximo de solubilización de ésta en tolueno en presencia de Igepal CO-630.



CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

