



Universidad de Los Andes
Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Comisión de Proyectos de Grado
Mérida, Estado Mérida



www.bdigital.ula.ve
**“ESTUDIO DE EXTRACTOS ETANÓLICOS VEGETALES COMO
AGENTES DESHIDRATANTES DE CRUDOS VENEZOLANOS”**

Trabajo de grado presentado ante la Universidad de Los Andes por:

Br. Anny Morales

Tutor: Ing. Yezabel Rivera

Mérida, enero de 2021

Universidad de Los Andes
Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Comisión de Proyectos de Grado

“ESTUDIO DE EXTRACTOS ETANÓLICOS VEGETALES COMO AGENTES DESHIDRATANTES DE CRUDOS VENEZOLANOS”

Resumen

Debido al problema que representan las emulsiones petroleras, formadas por la presencia de agentes tensoactivos naturales en el crudo, se han desarrollado diversos métodos para conseguir su desestabilización, siendo el más usado la deshidratación química. Así, un agente deshidratante consiste en estructuras moleculares de carácter hidrofílico con alta actividad interfacial y con diferentes grados de etoxilación. Sin embargo, estos son altamente contaminantes y ocasionan un impacto negativo en el medio ambiente. Por tal motivo, se estudió la aplicación de agentes deshidratantes de crudos formulados a partir de extractos etanólicos vegetales de las especies *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata* como una alternativa ecológica al uso de deshidratantes sintéticos.

La presente investigación fue realizada en base a la información recabada sobre la caracterización de los crudos venezolanos (Furrial, Hamaca y Pílon) y la revisión bibliográfica detallada sobre la fitoquímica de los extractos vegetales involucrados (*Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare*, *Annona muricata*). Se evidenció que en las especies seleccionadas se encuentran metabolitos secundarios con estructura anfifílica, cuya posible capacidad para actuar como agente deshidratante debe ser probada posteriormente con ensayos de laboratorio pertinentes.

Palabras clave: Deshidratación, emulsión, tensoactivos, metabolitos secundarios, extractos vegetales.

Índice

Introducción.....	9
Capítulo I: El problema.....	11
Planteamiento y formulación del problema.....	11
Objetivo general.....	13
Objetivos específicos.....	13
Justificación.....	13
Capítulo II: Marco teórico.....	15
Antecedentes.....	15
El petróleo.....	19
Propiedades físicas del petróleo.....	19
Composición del petróleo.....	21
Dispersiones o emulsiones. Sistemas surfactante-agua-aceite.....	28
Surfactante.....	28
Tipos de surfactante.....	29
Propiedades de surfactante.....	29
Emulsiones.....	31
Formación de emulsiones petroleras	32
Agentes que intervienen en la formación de emulsiones w/o en el crudo.....	33
Factores que intervienen en la estabilidad de una emulsión.....	35
Efecto de los asfaltenos en la estabilidad de las emulsiones petroleras.....	37
Deshidratación de crudo.....	37
Fenómenos que intervienen en la ruptura de una emulsión.....	38

Métodos aplicados en la deshidratación de crudo.....	40
Agentes deshidratantes (química deshidratante).....	41
Agentes deshidratantes en el rompimiento de emulsiones petroleras.....	42
Extractos naturales y metabolitos secundarios.....	43
Especies a utilizar en la investigación.....	44
Ocimum basilicum (Albahaca).....	44
Origanum vulgare (Orégano).....	46
Annona muricata (Guanábana).....	47
Capítulo III: Marco metodológico.....	48
Tipo de investigación.....	48
Etapas involucradas en el desarrollo de la investigación.....	49
Capítulo IV: Análisis de resultados.....	51
Caracterización de los crudos Hamaca, Furrial y Pílon.....	51
Crudo Hamaca.....	51
Crudo Pílon.....	53
Crudo Furrial.....	54
Caracterización de los extractos etanólicos de Ocimum basilicum (Albahaca), Origanum vulgare (Orégano) y Annona muricata (Guanábana).....	56
Extracto etanólico de Ocimum basilicum.....	56
Extracto etanólico de Origanum vulgare.....	58
Extracto etanólico de Annona muricata	60
Metabolitos secundarios frente a las formulaciones comerciales.....	61
Propuesta de formulaciones ecológicas procedentes de los extractos etanólicos de Ocimum basilicum, Origanum vulgare y Annona muricata.....	69

Capítulo V: Conclusiones.....	72
Conclusiones.....	72
Recomendaciones.....	72
Referencias bibliográficas.....	74

www.bdigital.ula.ve

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de crudo según el valor de la gravedad API.....	20
Tabla 2. Taxonomía de la albahaca.....	44
Tabla 3. Composición química de la albahaca.....	45
Tabla 4. Taxonomía del orégano.....	46
Tabla 5. Taxonomía de la guanábana.....	47
Tabla 6. Características del crudo Hamaca.....	52
Tabla 7. Características del crudo Pilon.....	54
Tabla 8. Características del crudo Furrial.....	55
Tabla 9. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para los extractos etanólicos de <i>Ocimum basilicum</i>	57
Tabla 10. Compuestos fenólicos en los extractos etanólicos de la especie <i>Ocimum basilicum</i>	58
Tabla 11. Composición del extracto etanólico de <i>Origanum vulgare</i> obtenido por cromatografía de gases.....	59
Tabla 12. Componentes identificados en los extractos etanólicos de hojas de <i>Annona muricata</i> a través de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).....	60
Tabla 13. Propiedades de los principales compuestos metabolitos hallados en los extractos etanólicos de <i>Ocimum basilicum</i> , <i>Origanum vulgare</i> y <i>Annona muricata</i>	69
Tabla 14. Propuesta de formulaciones verdes a partir de los extractos etanólicos de <i>Ocimum basilicum</i> , <i>Origanum vulgare</i> y <i>Annona muricata</i>	70

Índice de figuras

Figura 1. Estructuras moleculares de asfaltenos de acuerdo al modelo Yen-Mullins.....	26
Figura 2. Estructura molecular de una resina.....	27
Figura 3. Estructura molecular del surfactante Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio.....	28
Figura 4. Representación del fenómeno de adsorción de surfactantes en la interfase agua-aceite (aire)	30
Figura 5. Estructura de una micela.....	30
Figura 6. Tipos de emulsión.....	32
Figura 7. Representación de la estabilización de gotas de agua en crudo por parte de los surfactantes naturales.....	34
Figura 8. Estructura de porfirinas presentes en el crudo.....	35
Figura 9. Estabilidad de la emulsión vs. Formulación, aplicado a la deshidratación de crudo.....	41
Figura 10. Estructura de la albahaca.....	45
Figura 11. Estructura del orégano.....	46
Figura 12. Guanábana.....	47
Figura 13. Estructura de la rutina.....	61
Figura 14. Estructura de la epicatequina.....	62
Figura 15. Estructura del ácido vanílico.....	62
Figura 16. Estructura de la isoquercitrina.....	63
Figura 17. Estructura química del Carvacrol y del Timol.....	63
Figura 18. Estructura química del ácido rosmarínico.....	64
Figura 19. Estructura química del ácido elágico.....	64
Figura 20. Estructura típica los copolímeros de bloques de óxido de etileno y propileno.....	65
Figura 21. Estructura de la etil celulosa.....	66

Figura 22. Polimerización de taninos.....68

www.bdigital.ula.ve

Introducción

Las diferentes etapas involucradas en la producción petrolera conducen a la formación de emulsiones estables de agua en crudo. Este tipo de emulsiones representan retos técnicos que debe enfrentar el ingeniero de procesos para obtener un producto con las características especificadas a nivel comercial (Mullins y col., 2007).

El agua emulsificada constituye además un problema operacional ya que incrementa considerablemente los costos asociados al transporte y procesamiento del crudo debido a daños ocasionados a las instalaciones por corrosión y el aumento en la demanda energética. En este sentido, se han desarrollado diferentes métodos con el objetivo de promover la ruptura de las emulsiones w/o y eliminar el agua presente. Algunas de estos son la sedimentación, electro-sedimentación y el uso de agentes deshidratantes (Al-Sabagh y col., 2011).

Los deshidratantes son de amplio uso en la industria petrolera y tienen como función principal inhibir la propiedad estabilizante de los agentes emulsionantes presentes en el crudo tales como asfaltenos, resinas y sólidos que se forman por la precipitación de sales, parafinas y asfaltenos (Marfisi, 2005).

Un agente deshidratante efectivo se caracteriza por su propiedad tensoactiva, la cual le permite adsorberse en la interfase agua/crudo e influir sobre las condiciones del medio para promover la coalescencia de las gotas dispersas en la emulsión. Así, numerosos desmulsificantes han sido desarrollados, los cuales pertenecen a un grupo formado por bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, resinas alquil-fenol formaldehídas, las poliaminas, alcoholes grasos, aminas oxialquiladas y poliesteraminas (Wu y col., 2003; Marfisi y Salager, 2006).

A pesar de las ventajas obtenidas a partir de la implementación de estos compuestos, pues son capaces de actuar a concentraciones bajas, la mayoría son contaminantes persistentes debido a que no se descomponen fácilmente por la acción bacteriana, por ende, su biodegradabilidad es poco significativa y la deposición final de los mismos constituye un factor importante en la contaminación de cuerpos acuíferos. La fauna y flora también resultan afectados por la toxicidad de estos agentes tensoactivos. (Ríos Ruiz, 2016).

Se han realizado diversas investigaciones con el objetivo de estudiar la obtención de surfactantes ecológicos que cumplan con el rol de un agente deshidratante pero que a su vez sean amigables con el medio ambiente. Así, puede citarse el trabajo de Yaakob y Suilamon (2016), Cerrada (2017) y Chuiza (2019) quienes postulan el uso de extractos vegetales como desestabilizantes de emulsiones petroleras.

En este sentido, la implementación de especies naturales en la formulación de deshidratantes de crudo constituye una opción ecológica ante los surfactantes usados tradicionalmente. La presente investigación se enfocó en el estudio de agentes desmulsificantes procedentes de los extractos etanólicos de materia vegetal activa de *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata*. Para ello, se revisaron exhaustivamente diferentes fuentes bibliográficas que detallaban la fitoquímica y composición estos extractos para así cotejar los principales compuestos bioactivos frente a las estructuras de los agentes deshidratantes usados a nivel industrial.

El presente informe se estructuró de la siguiente manera: el capítulo 1 contempla el planteamiento del problema, objetivos y justificación. El capítulo 2 incluye la revisión bibliográfica y los antecedentes de la investigación. El capítulo 3 muestra la metodología que se llevó a cabo para la recabar los datos requeridos. El capítulo 4 contiene el análisis y cotejo de la información obtenida sobre la caracterización de los crudos Furrial, Hamaca y Pílon, así como de la fitoquímica y composición de los extractos etanólicos de *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare*, y *Annona muricata*. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones pertinentes.

Capítulo I

El problema

Planteamiento y formulación del problema

El patrón energético a nivel nacional y mundial gira entorno a los combustibles fósiles, entre los que destaca el petróleo. Debido a las demandas de una sociedad altamente competitiva, se ha buscado desarrollar procesos industriales que maximicen los beneficios en términos de un mejor producto y una mayor ganancia. No obstante, tal concepción ha conducido a la práctica de técnicas no conservadoras y agresivas con el medio ambiente.

En lo referente a la industria petrolera, el proceso de obtención del crudo produce grandes costos no solo a nivel “humano” sino también ambiental, aunque estos quedan totalmente opacados por los cuantiosos ingresos procedentes de la comercialización de sus productos derivados. Así, desde la exploración y perforación, con las consecuentes pérdidas subterráneas involucradas, hasta el uso del combustible en sí, factores importantes que intervienen en la alteración de los ecosistemas son dejados de lado, aun cuando se han creado legislaciones ambientales que pretenden mitigar este hecho.

Un problema frecuente que ocurre durante las fases de extracción y procesamiento del petróleo es la formación de emulsiones de agua en crudo. Estas son originadas por la presencia de surfactantes naturales que se absorben en la interfase y son capaces de estabilizar la fase acuosa dispersa, impidiendo la coalescencia de las gotas. Los agentes naturales que se hayan en el crudo son esencialmente asfaltenos, resinas y ceras, aunque se ha demostrado que son los asfaltenos los que desempeñan un rol fundamental en la estabilización de la emulsión (Rondón y col., 2008).

Desde el punto de vista operacional, la obtención de estas dispersiones resulta completamente desfavorable pues incrementa los costos de producción asociados con el manejo y transporte del petróleo. Ante este hecho, se han desarrollado numerosas técnicas que tienen como objetivo separar esa agua emulsionada. La sedimentación gravitacional, calentamiento y aplicación de campos eléctricos pueden citarse como métodos comunes que se emplean en la desestabilización de emulsiones W/O en crudo. No obstante, el uso de agentes químicos deshidratantes se ha posicionado como la opción más usada en la industria petrolera (Al-Sabagh y col., 2011).

Los químicos usados en el proceso de deshidratación son generalmente surfactantes poliméricos tales como copolímeros de polioxietileno o polipropileno y resinas alquil-fenol formaldehidas (Dalmazzone & Noik, 2001). La adición de óxido de etileno o propileno a las resinas empleadas, promovió la obtención de agentes deshidratantes capaces de actuar a muy bajas concentraciones y por tal motivo, su gran acogida a nivel industrial (Kaiser, 2013). Sin embargo, los dos primeros de este grupo de desmulsificantes, contienen en su mayoría, grupos metil-benceno, los cuales son perjudiciales para el organismo y para el ambiente (Yaakob & Sulaimon, 2017).

En el caso particular de los surfactantes alquilfenol etoxilados, aun cuando poseen baja volatilidad, han sido detectados en aire urbano, demostrando que pueden evaporarse desde aguas o suelos contaminados. También se sabe que sus metabolitos pueden percolarse hasta aguas subterráneas y que su degradación se torna más lenta conforme aumenta el número de grupos etoxilados. Además, como se mencionó anteriormente, tienen un efecto nocivo en los ecosistemas, ocasionando problemas en el desarrollo y reproducción de la fauna marina.

En este sentido, se hace notoria la existencia de una problemática ambiental en lo que respecta al impacto ecológico que tienen este tipo de surfactantes. Por tal motivo, se planteó como alternativa ante esta disyuntiva, el estudio de formulados ecológicos, obtenidos a partir de extractos etanólicos vegetales como agentes deshidratantes que promueven el rompimiento de emulsiones de agua en crudo. Esta propiedad desmulsificante se debe a la presencia de estructuras moleculares llamadas metabolitos secundarios, los cuales compiten a nivel de interfase con los agentes estabilizantes naturales presentes en el crudo.

En función de lo anteriormente expuesto, surgieron las siguientes interrogantes:

¿Es factible el uso de deshidratantes verdes, formulados a partir de extractos etanólicos vegetales, en el proceso de deshidratación de crudo?

¿Podrían los metabolitos secundarios competir en la interfase con los surfactantes naturales del crudo?

Objetivo general

Estudiar formulaciones de agentes deshidratantes a partir de extractos etanólicos vegetales en la ruptura de emulsiones petroleras (W/O).

Objetivos específicos

- 1 Caracterizar tres muestras de crudos nacionales: Hamaca, Furrial, y Pilón.
- 2 Revisar la fitoquímica de los extractos etanólicos obtenidos de las especies vegetales *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata*.
- 3 Identificar los compuestos activos de los extractos etanólicos a partir de la materia vegetal de las especies *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata*.
- 4 Contrastar el aporte de los metabolitos secundarios de las especies vegetales frente a las formulaciones químicas.
- 5 Proponer formulaciones de agentes deshidratantes ecológicos a partir de extractos etanólicos de materia vegetal procedente de *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata*.

www.bdigital.ula.ve

Justificación

La formación de emulsiones petroleras es un fenómeno inevitable y con el cual todo ingeniero de procesos debe aprender a enfrentarse. Debido al incremento en costos operacionales vinculado con las emulsiones W/O en crudo, se emplean diversas técnicas con objeto de lograr la separación del agua emulsionada. Particularmente, el uso de agentes químicos ha tenido una amplia acogida en la industria petrolera, la cual se ha valido del uso de surfactantes sintéticos como copolímeros de óxido de etileno y propileno además de resinas alquil-fenol etoxiladas, para desestabilizar la fase dispersada y promover la ruptura de la emulsión.

El efecto contraproducente detrás de esta práctica recae en el hecho que de estos compuestos son poco biodegradables y además tienden a acumularse en sustratos terrestres y lixiviar a depósitos de aguas subterráneas, causando un impacto negativo en los ecosistemas cercanos.

Por tal motivo, surge la necesidad de estudiar formulaciones *verdes*, que de manera análoga a las disponibles comercialmente, sean capaces de desestabilizar las emulsiones W/O en el crudo,

pero con la diferencia de ser menos tóxicas y con un menor impacto ambiental. Así, se estudiaron posibles agentes deshidratantes procedentes de extractos etanólicos vegetales como una alternativa ecológica, aprovechando la presencia de metabolitos secundarios, los cuales son compuestos de naturaleza anfifílica, capaces de competir a nivel interfacial con los surfactantes naturales del crudo.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo II

Marco teórico

II.1 Antecedentes

Djuve y colaboradores (2001) en el trabajo experimental titulado *“Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions”* explican el proceso requerido para lograr la ruptura de cualquier emulsión por acción de la química deshidratante. Así, las gotas de agua dispersas en la fase aceite de la emulsión W/O son estabilizadas por asfaltenos presentes en el crudo. La separación de esta fase acuosa se logra cuando las gotas se juntan lo suficiente como para promover la coalescencia de las mismas. Este objetivo busca ser alcanzado con la adición de agentes desmulsificantes que compiten en la interface con los surfactantes naturales del crudo, disminuyendo la tensión interfacial de la emulsión agua-crudo y promoviendo el drenaje de la película inter-gota. En la investigación, se estudió el efecto de diferentes deshidratantes comerciales en emulsiones W/O preparadas con diversos crudos (provenientes de Venezuela, Nigeria, Europa y Mar del Norte) y emulsiones modelo que emplearon heptol como fase orgánica. En general, se apreció que la presencia de agente tensoactivo mejora la separación de la fase dispersa. Sin embargo, en algunas muestras no se obtuvo mejoría apreciable y en otras incluso hubo un aumento en la estabilidad, por lo que cada desmulsificante adoptó un comportamiento diferente dependiendo del crudo empleado en la emulsión.

También se demostró que la estabilidad depende de diversos factores que se relacionan directamente con la naturaleza de los asfaltenos, como lo son: diferentes distribuciones en masa, tamaño, estructura y polaridad. Por tal motivo añaden que la estabilidad podría depender del tipo de asfalteno más no de la cantidad presente del mismo. En función de lo expuesto anteriormente, el estudio permite la comprensión clara del proceso de desestabilización de las emulsiones, siendo éste el resultado de la interacción entre el agente deshidratante y la fracción de asfaltenos presente. Además, sugiere información a tomar en cuenta para la selección del agente desmulsificante tal como su concentración y actividad interfacial.

Rondón y colaboradores (2006) en la investigación titulada *“Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action”*, estudiaron el efecto desestabilizante de surfactantes hidrofílicos nonilfenol polietoxilados, en emulsiones de agua en

crudo, disolviendo dicho crudo en ciclohexano, obteniendo una concentración aproximada de 1000 ppm de asfaltenos. En la primera fase experimental se evaluó el cambio del HLB (Balance hidrofílico-lipofílico) en función de la serie de surfactantes empleados cuyo rango de etoxilación varió desde 4,75 a 20. Posteriormente se estudió el cambio en la concentración de desmulsificante al mantener un valor de HLB constante. En ambos casos, se evidenció que los sistemas en estudio mostraron un mínimo de estabilidad a una concentración específica que corresponde a la contribución óptima de surfactante y a la situación deseada en términos de la ruptura de emulsiones. Se concluyó que existe una relación entre la hidrofiliidad del surfactante y la cantidad presente del mismo, por lo tanto, mientras mayor sea el valor de HLB menor será la concentración requerida para alcanzar la formulación óptima. También se demostró que es posible mejorar esta condición deseada cuando se emplean surfactantes no muy hidrofílicos, en una concentración adecuada, no muy pequeña, con el objeto de reducir riesgos asociados al proceso de dosificación que puedan incrementar la estabilidad de la emulsión. La importancia de esta investigación radica en el análisis conciso realizado sobre el poder desmulsificante de la química deshidratante, la cual involucra la acción conjunta de dos especies a nivel de interface: surfactantes hidrofílicos y asfaltenos. Presenta además dos maneras que posibilitan la obtención de la formulación óptima, variando la hidrofiliidad del surfactante o la cantidad empleada del mismo, aspecto de suma importancia en la deshidratación de crudo.

En las investigaciones vinculadas con la evaluación de agentes deshidratantes se cita el trabajo doctoral titulado *“Estabilidad de emulsiones relacionadas con el proceso de deshidratación de crudos”*, presentado por Marfisi (2005). En dicho escrito se llevaron a cabo una serie de pruebas de botella para evaluar el proceso de ruptura de emulsiones agua en crudo, estando o no dichas emulsiones bajo el efecto de un campo eléctrico provisto por el deshidratador DEP-2. De esta manera se obtuvo que, una vez agregada la química deshidratante, el DEP-2 facilita la coalescencia de las gotas de agua presentes, mediante la polarización de las mismas y su consiguiente atracción hacia el cátodo del equipo. Dentro la metodología contemplada por esta investigación también se incluyen otras pruebas realizadas en el mismo crudo (27° API) pero bajo diferentes ambientes fisicoquímicos, variando el tipo y la concentración de agente deshidratante (surfactante) empleado, la salinidad de la fase acuosa y el tipo de alcohol usado como co-surfactante. Así, el criterio sobre el cual se fundamentó la elección de un buen deshidratante fue la obtención de la mayor separación de agua en un tiempo de residencia dado. Debe separarse al menos un 70% del agua presente, ser

transparente, exhibir una interfase lisa y bien definida y debe haber ausencia de restos de crudo en las paredes del tubo de la muestra.

En virtud de los resultados obtenidos, Marfisi (2005) encontró que el deshidratante debe ser de naturaleza hidrofílica para así desplazar la formulación del sistema de $HLD < 0$ a $HLD = 0$ (siendo HLD el parámetro que representa la desviación respecto a la formulación óptima “Hydrophilic Lipophilic Desviation”), valor que corresponde a la formulación óptima en la cual se presenta un mínimo de estabilidad. De acuerdo a lo mencionado, se vislumbra la importancia de esta investigación ya que no solo se establece la relación entre la estabilidad de la emulsión agua-crudo con las variables de formulación evaluadas, sino que además se determinan los parámetros para la escogencia adecuada del agente deshidratante.

Es bien sabido que la química deshidratante se usa ampliamente en la industria petrolera como consecuencia de la inevitable formación de emulsiones W/O debido a los componentes presentes en el crudo. Sin embargo, la mayoría de estos agentes son sintéticos y de difícil descomposición por acción bacteriana por lo cual, cada vez se han reforzado los intentos en la obtención e implementación de surfactantes para estas aplicaciones que sean amigables con el medio ambiente. En este sentido, Cerrada (2017) en su trabajo de grado titulado “**Evaluación de extractos etanólicos vegetales aplicados a la deshidratación de crudos**” formuló tres deshidratantes cuya materia activa provenía de extractos etanólicos de materia vegetal de las especies *Gliricidia sepium* (Mata ratón), *Mangifera indica* (Mango) y *Cupressus sempervirens* (Ciprés común). Estos agentes fueron probados en emulsiones W/O que se prepararon a partir de crudos de origen nacional como lo son: Rosa Mediano, Merrey y Boscán. Esta investigación se enfocó en el estudio de la influencia que tienen los metabolitos secundarios presentes en las especies vegetales nombradas, los cuales compiten a nivel interfacial con los agentes estabilizantes naturales del petróleo. En este sentido, una vez que se realizó la debida caracterización de los crudos seleccionados, se procedió con la preparación de las emulsiones W/O y de los formulados propuestos, conformados por la materia activa, alcohol y solvente.

La evaluación de la acción deshidratante de los extractos etanólicos arrojó que el formulado fabricado a partir del de la especie *Gliricidia sepium* tiene una gran influencia sobre la estabilidad de las emulsiones, ya que se logró el rompimiento de las mismas sin ayuda de la centrífuga en los crudos Rosa Mediano y Merrey. Para el extracto *Cupressus sempervirens* se apreció un mayor efecto

en el crudo Merey. Por su parte el extracto procedente de la planta *Mangifera indica* mostró baja influencia en la ruptura de las emulsiones.

En este sentido, la investigación citada resulta de gran relevancia ya que no solo abarca la propuesta de tres formulados deshidratantes desarrollados a partir de extractos etanólicos de materia vegetal, sino que además evalúa la eficiencia de los mismos, permitiendo establecer relaciones claves como la disminución del poder deshidratante conforme aumenta la complejidad del crudo que está siendo tratado y el papel que desempeña la presencia de los metabolitos secundarios en la estabilidad de las emulsiones.

Yaakob y Suilamon (2016) en la investigación titulada “*Performance Assessment of Plant Extracts as Green Desmulsifiers*” estudian el potencial de los extractos de té verde y algunos aceites vegetales (oliva y coco) como desmulsificantes W/O ecológicos y con menor impacto ambiental que la mayoría de la química deshidratante empleada en la industria petrolera. Plantean que dos componentes principales de las plantas, como lo son el grupo hexano y el ácido oleico son capaces de actuar a nivel interfacial y promover la coalescencia de las gotas de agua.

En este sentido, el proceso de extracción de los compuestos activos se fundamentó en el uso de etanol como solvente, el cual fue empleado una vez que las hojas de las especies naturales seleccionadas fueron secadas en la estufa. De esta manera, se obtuvo que el mejor rendimiento en la separación de agua fue el de los extractos de aceite de coco y oliva mientras que el correspondiente a las hojas de té verde no ocasionó cambios significativos en la estabilidad de la emulsión. Además, se realizaron pruebas de toxicidad donde se evidenció que los formulados de aceite de coco y oliva, al ser agregados en un sistema acuoso, arrojaron un valor de pH=6, bastante cercano a la neutralidad. La importancia de este estudio para la investigación presente radica en que contempla estudios realizados para dilucidar la factibilidad de la formulación y uso de agentes desmulsificantes naturales como deshidratantes que generen un menor impacto ambiental.

Chuiza (2019) en la investigación “*Estudio comparativo de la deshidratación de emulsiones agua en aceite (w/o) en crudos medianos y pesados usando extractos de hojas de mora y corteza de pino*” plantea también el uso de química deshidratante “verde”. Evaluó la aplicación de extractos de mora y pino en la desestabilización de emulsiones w/o de crudos medianos y pesados. Para ello, primero se debió obtener los extractos de hojas de mora y corteza de pino por extracción sólido-líquido usando como solvente etanol, luego se prepararon emulsiones sintéticas para los crudos Rosa Mediano y Merey. Los resultados de la investigación mostraron

diferentes comportamientos para los extractos de mora y pino. El extracto de mora, por su parte, funciona adecuadamente para el crudo Rosa Mediano, mientras que, el extracto de pino favoreció el rompimiento de emulsiones w/o del crudo pesado Merey. También se evidenció que el etanol promueve el efecto deshidratante de los extractos, más no cumple con el papel desestabilizador por sí solo. De esta manera, la investigación constituye un precedente de importancia, pues contempla el desarrollo de dos formulados deshidratantes en cuyas estructuras se encuentran presentes metabolitos secundarios, los cuales son los responsables de la separación o rompimiento de las emulsiones w/o. También permite establecer una relación entre el poder desestabilizante del agente y la composición del crudo (contenido de asfaltenos).

II.2 El petróleo

De acuerdo a Speight y Ozum (2001), el petróleo se define como una mezcla de hidrocarburos en estado gaseoso, líquido y sólido. Dicha mezcla suele incluir también cierta cantidad de nitrógeno, oxígeno y azufre, además de la presencia de trazas de naturaleza metálica.

Dependiendo del origen o procedencia del crudo, la serie de hidrocarburos homólogos y heteroátomos presentes puede variar en proporción, lo cual ocasiona cambios notables en las propiedades del mismo. Por tal motivo es factible tener especímenes con mayor cantidad de componentes de bajo punto de ebullición mientras que otros presentan concentraciones elevadas en compuestos de alto punto de ebullición.

El rango de peso molecular para el petróleo, debido a la complejidad de su composición, abarca una brecha amplia en función de los puntos de ebullición y el número de átomos de carbono. Sin embargo, Speight y Ozum (2001) exponen que esta definición es meramente arbitraria ya que, por las razones antes mencionadas, es difícil establecer un valor preciso.

II.3 Propiedades físicas del petróleo

El petróleo es una mezcla variada de hidrocarburos y otros compuestos que son los responsables del comportamiento exhibido por el mismo. En este sentido, las propiedades más importantes son:

Densidad (Gravedad API): En la industria petrolera el término designado para hacer referencia a esta propiedad es la gravedad API (American Petroleum Institute) la cual está relacionada con la gravedad específica del corte por medio de la siguiente ecuación:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\gamma@60^{\circ}\text{F}} - 131,5 \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo la gravedad específica una relación de densidades entre la sustancia de interés y la del agua a una temperatura específica, no es de extrañar que las fracciones asfálticas presenten un valor superior a la unidad, a diferencia de la mayoría de productos petroleros. Por tanto, está influenciada por la composición. Mientras mayor sea la cantidad de aromáticos, la densidad aumentará, por el contrario, la presencia de componentes saturados provoca su descenso. (Speight, 2016).

A nivel de refinería, las gravedades de todas las sustancias líquidas, se miden empleando un aparato conocido como hidrómetro. Debido a la dependencia de esta propiedad con la temperatura, esta se mide a un valor fijo equivalente de 15,6 °C (60 °F). La gravedad API se determina utilizando el método establecido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) designado bajo el nombre ASTM D-287.

La gravedad API del petróleo puede variar en un rango establecido entre 45°API para los especímenes más livianos hasta 10°API para el petróleo crudo y bitúmenes.

Tabla 1. Clasificación de crudo según el valor de la gravedad API

Tipo de crudo	°API
<i>Liviano</i>	>31 API
<i>Mediano</i>	22<API<31
<i>Pesado</i>	22<API<10
<i>Extra-pesado</i>	≤ 10 API

Fuente: Vilorio, J. R. (2013).

Viscosidad: Es una medida de la resistencia interna del fluido a moverse. En el petróleo, la viscosidad depende de la composición molecular del mismo (la cual se ve reflejada en el valor obtenido para la gravedad API), la cantidad de gas disuelto y la temperatura. A mayor viscosidad, menor será su capacidad para fluir. Generalmente es medida en la unidad del sistema cgs denominada poise o centipoise. La importancia de esta propiedad recae en su influencia directa en las propiedades de transporte del petróleo y en la rata de producción y recuperación del mismo (Hyne, 2014).

II.4 Composición del petróleo

Según Delgado (2005), la estructura del petróleo comprende los siguientes grupos orgánicos bien definidos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Este conjunto es conocido bajo el acrónimo de SARA. No obstante, también se destaca la presencia de algunos heteroátomos, familias orgánicas y estructuras organometálicas. Se presume además que los asfaltenos, correspondientes a la fracción más pesada, se encuentran en el crudo en suspensión coloidal. Las resinas por su parte, rodean la superficie de estas moléculas dispersas, siendo las responsables de mantener a los asfaltenos separados y conservar así la estabilidad del sistema.

Los hidrocarburos saturados contienen exclusivamente enlaces sencillos carbono-carbono. Son conocidos bajo el nombre de parafinas (alcanos) si están conformados por una cadena lineal y naftenos en caso de mostrar estructura cíclica. Los hidrocarburos insaturados contienen enlaces carbono-carbono que pueden ser dobles (alquenos) o triples (alquinos) y son denominados olefinas. Por su parte, los hidrocarburos aromáticos son una clase especial de hidrocarburo cíclico cuya estructura es similar a la del benceno (Fahim y col., 2009).

Hidrocarburos alifáticos saturados: Parafinas

Están constituidos por una cadena de átomos de carbono enlazados cada uno a hidrógeno, entre 0 y 3 átomos específicamente, exceptuando por el metano, especie más sencilla de esta familia orgánica. Cuando su estructura es de cadena recta se designan bajo el nombre de parafinas normales o n-alcanos. No obstante, los átomos de hidrógeno pueden ser sustituidos por carbonos o cadenas

hidrocarbonadas dando lugar a la formación de isoparafinas o isoalcanos. Es de relevancia mencionar que la disposición y longitud de la cadena afecta propiedades del compuesto como el punto de ebullición, el cual aumenta con el número de átomos de carbono (Wauquier, 2004).

Cuando el número de carbonos en la molécula es superior a 3, diversos isómeros pueden estar presente, los cuales poseen características y propiedades que difieren unas de otras debido a la diferencia de estructuras. Generalmente el crudo contiene especies con más de 70 carbonos, por lo que el número de hidrocarburos parafínicos es elevado (Gary y col., 2007).

La proporción de hidrocarburos saturados varía con el tipo de crudo y por supuesto con el origen del mismo, pudiendo encontrarse en proporciones elevadas, de aproximadamente 75% en peso. Sin embargo, este porcentaje disminuye conforme aumenta el peso molecular. Por consiguiente, estos compuestos están asociados a la fracción liviana del crudo (Pillon, 2007).

Hidrocarburos saturados cíclicos: Naftenos o ciclo parafinas

Estos hidrocarburos se caracterizan por presentar una ciclación total o parcial del esqueleto carbonado. Además de ello, exhiben puntos de ebullición superiores a sus homólogos lineales (Wauquier, 2004).

Los naftenos que comúnmente se encuentran en el crudo son anillos con 5 o 6 átomos de carbono. Dichos anillos poseen, generalmente, algún sustituyente alquilo. Por su parte, también es posible encontrar estructuras con múltiples anillos, que se localizan en las fracciones más pesadas del petróleo (Fahim y col., 2009).

Hidrocarburos alifáticos insaturados: Olefinas

En esta familia de compuestos orgánicos hay presencia de uno o más enlaces múltiples carbono-carbono.

Las olefinas no se encuentran naturalmente en el crudo, sin embargo estas se forman durante los procesos de conversión. Debido a la presencia de las insaturaciones, son más reactivas que las parafinas (Fahim y col., 2009).

En este sentido, es de esperar que sean halladas en productos procedentes de refinación, particularmente aquellos que involucran el tratamiento térmico o catalítico de fracciones pesadas por las razones antes mencionadas. Parte de los componentes de esta familia de compuestos, constituyen materias primas de uso primordial en la industria petroquímica (etileno, propileno, butenos) (Wauquier, 2004).

Hidrocarburos aromáticos

Están constituidos por una serie de compuestos que difieren notoriamente de las parafinas y naftenos. Se caracterizan por la presencia de un anillo bencénico insaturado y estable, aunque generalmente los aromáticos se comportan como hidrocarburos saturados (Gary y col., 2007).

En función del origen del crudo, este tendrá diferentes tipos de aromáticos y en concentraciones variables. Por lo general, en las fracciones livianas se encuentran los monoaromáticos que solo tienen un anillo bencénico con uno o más de los átomos de hidrógeno sustituidos por otro átomo o grupo alquilo. Ejemplos de estos compuestos son el tolueno y el xileno (Fahim y col., 2009).

Estructuras aromáticas más complejas, constituidas por la fusión de anillos bencénicos, se encuentran en las fracciones pesadas de crudo. La presencia de estos compuestos provoca la desactivación de catalizadores y deposición de coque en los procesos de tratamiento del petróleo, por lo cual son indeseables (Fahim y col., 2009).

Compuestos heteroatómicos

En este grupo encontramos, entre los principales:

Compuestos de azufre: El azufre es el heteroátomo más abundante en el petróleo. Aun cuando su concentración es la más elevada, es fácil de remover. El contenido de este compuesto varía de 0,1% a 3% en peso, aproximadamente, para crudos convencionales y entre 5% a 6% peso en los crudos pesados (Ancheyta & Speight, 2007).

El azufre puede estar presente en forma elemental (S), como anhídrido sulfhídrico (H₂S), o formando compuestos como sulfuro de carbonilo (COS). Disulfuros, tioles y tiofenos y sus derivados también pueden encontrarse en el crudo (Wauquier, 2004).

Compuestos oxigenados: El contenido de oxígeno en el crudo por lo general es inferior a 2% en peso. Sin embargo, cuando la concentración del mismo excede el valor esperado se debe a que la fracción ha sido sometida a una exposición prolongada a la atmósfera. El oxígeno puede encontrarse bajo la forma de alcoholes, como el fenol, furanos y benzofuranos, ácidos carboxílicos y ésteres. La presencia de estos compuestos le confiere acidez al crudo con los consecuentes problemas asociados de procesamiento entre los que destaca la corrosión (Fahim y col., 2009).

Compuestos nitrogenados: En general, la concentración de nitrógeno en el crudo es bastante baja, estando en el rango de 0,1% a 0,9% en peso, aunque su porcentaje tiende a aumentar en función de qué tan asfáltica es la naturaleza del corte (Pillon, 2007).

El nitrógeno se caracteriza por ser más difícil de remover que el azufre debido a la estabilidad de los componentes formados. Puede además envenenar los catalizadores empleados en el procesamiento del crudo, por lo cual se debe ser muy específico al momento de seleccionarlos (Ancheyta & Speight, 2007).

Se encuentra en el crudo bajo la forma de compuestos como piridinas, pirrol, quinolinas e isoquinolinas (Fahim y col., 2009).

Compuestos organometálicos

Los compuestos metálicos existen, en baja proporción, en todos los tipos de crudo. Su concentración debe reducirse al mínimo con objeto de evitar problemas operacionales y la contaminación de productos. Gran parte de los constituyentes de este grupo, se hayan en el crudo bajo la forma de sales inorgánicas, solubles en agua, principalmente como cloruros y sulfatos de sodio, potasio, magnesio y calcio (Fahim y col., 2009).

Otros metales, como el vanadio y níquel, también se hayan en el petróleo. Particularmente, los crudos pesados contienen una gran proporción de estos, en forma de sales o compuestos organometálicos como las porfirinas metálicas (Ancheyta & Speight, 2007).

Asfaltenos

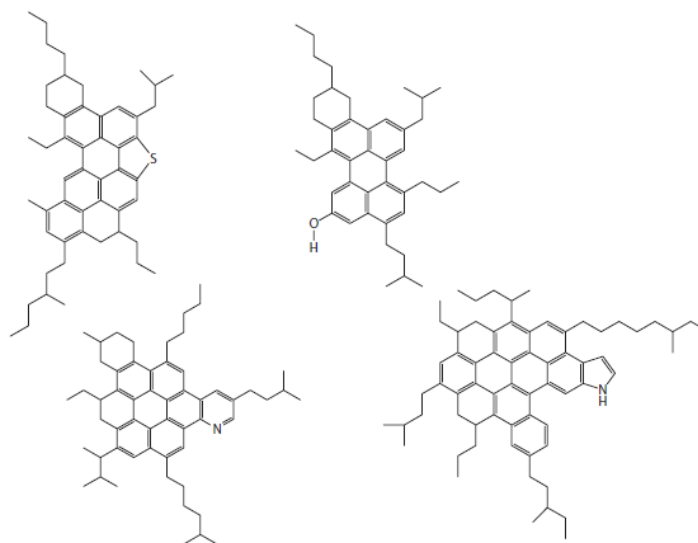
Los asfaltenos son los componentes más aromáticos de la fracción pesada del crudo y se caracterizan por tener un efecto crítico en todos los aspectos vinculados a la utilización del petróleo como su producción, refinado y transporte. Se trata de sólidos negros y brillantes formados por una acumulación de láminas poliaromáticas condensadas, unidas por cadenas saturadas (Wauquier, 2004).

Los asfaltenos son una especie presente en el crudo que se diferencia en base a la solubilidad que exhiben. Así, la definición aceptada es aquella que dicta que son insolubles en hidrocarburos como n-alcános de bajo peso molecular y solubles en benceno y tolueno. La composición elemental incluye hidrógeno y carbón, obteniéndose relaciones H/C de aproximadamente 1,1:1. Poseen además una concentración más elevada de heteroátomos que el petróleo crudo, pero que abarcan un pequeño porcentaje de la composición atómica de los mismos (Mullins y col., 2007).

La estructura de los asfaltenos es compleja. Inicialmente el modelo de Yen, propuesto en 1967, establece que están conformados por hidrocarburos aromáticos policíclicos que pueden estar también apilados, alcanos, porfirinas y compuestos heterocíclicos que poseen N, S, O. Esta concepción ha servido para guiar múltiples investigaciones en este campo. Sin embargo, se tenía total desconocimiento sobre la estructura y disposición de estos elementos, por lo que era imposible aseverar la existencia de un solo hidrocarburo aromático policíclico fusionado en cada molécula de asfalteno (arquitectura de isla) o en su lugar, contar con la presencia de múltiples anillos aromáticos policíclicos entrecruzados (arquitectura de archipiélago) (Mullins y col., 2007; Mullins, 2011).

Los hallazgos más recientes han dado lugar a la creación de una nueva concepción denominada bajo el nombre de “*modelo de Yen modificado*” o “*modelo Yen-Mullins*” el cual vislumbra la estructura molecular de mayor presencia en los asfaltenos. Así, se ha llegado a la conclusión de que poseen un peso molecular promedio de 750 Da, pudiendo oscilar entre 500 y

1000 Da. También se ha demostrado la predominancia de la estructura de isla, pues para los pesos moleculares mencionados, solo un hidrocarburo aromático policíclico de esta conformación puede cumplir con los rangos establecidos (Mullins, 2011; Alvarez-Ramírez & Ruiz-Morales, 2013).



www.bdigital.ula.ve

Figura 1. Estructuras moleculares de asfaltenos de acuerdo al modelo Yen-Mullins. (Mullins, 2011)

Otra razón por la cual los asfaltenos son merecedores de particular importancia es la propiedad tensoactiva de estas moléculas debido a la dualidad polar-apolar de su estructura, conformada por anillos aromáticos y cadenas alifáticas respectivamente. De esta manera, son los principales agentes estabilizadores de las emulsiones W/O que se forman durante las fases de producción de crudo y dificultan significativamente el proceso de deshidratación del mismo (Delgado, 2005).

Los asfaltenos no se disuelven en el petróleo, sino que se encuentran dispersos o suspendidos como coloides. Por su parte, la cantidad, consistencia química y estructura física de estos compuestos precipitados varían con el tipo de agente precipitante empleado, presión y temperatura (Mullins y col., 2007).

Resinas

Las resinas son compuestos polares, de fuerte carácter aromático, con un peso molecular situado en el rango de 500-1000, que se caracterizan por ser insolubles en propano, pero solubles en n-heptano. Pueden contener heteroátomos como N, O, S y a veces Ni y V (Wauquier, 2004).

En lo que respecta a sus características físicas, se trata de líquidos densos o sólidos amorfos, con volatilidad similar a hidrocarburos del mismo tamaño (Mullins y col., 2007).

Se cree que las resinas son las responsables de disolver y estabilizar las moléculas sólidas de asfalto en el petróleo, ya que las cabezas polares de las mismas rodean los agregados de asfaltenos, también denominados micelas y los suspenden en la fase líquida del crudo. Una micela es una estructura geométrica que se forma cuando se agregan moléculas en solución (en este caso asfaltenos) debido a sus fuerzas de interacción física. De esta manera, puede apreciarse que la micelización se trata de un proceso de autoasociación que originalmente fue observado en materiales tensoactivos en solución acuosa (Fahim y col., 2009; Delgado, 2006).

Por su estructura, las resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del petróleo, previniendo así la acumulación de agregados polares que no pueden, por sí mismos, dispersarse en el crudo. Debido a que una molécula de asfalto está rodeada de varias moléculas de resinas, es de esperar que el contenido de éstas en el crudo sea superior al de asfaltenos (Fahim y col., 2009; Alayon, 2004).

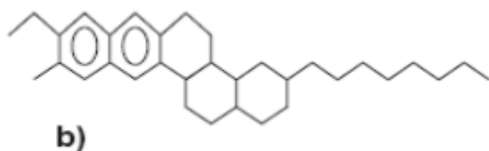


Figura 2. Estructura molecular de una resina (Abdel-Raouf, 2012)

II.5 Dispersiones o emulsiones. Sistemas surfactante-agua-aceite

Surfactante

Los surfactantes son especies involucradas en numerosas etapas de procesamiento y formulación de productos vinculados con la actividad humana: jabones, detergentes, productos cosméticos y alimenticios, entre otros (Möbius y col., 2001).

Se trata de compuestos anfifílicos que están formados por una parte apolar (lipofílica o hidrofóbica) y otra polar (hidrofílica). Esa parte polar generalmente es un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N, ó P, siendo los más comunes los grupos carboxilato, sulfonato, amonio y fosfato. La fracción apolar es una cadena de tipo alquilo, cuyo número de átomos de carbono oscila entre 2 y 20 (Marfisi, 2005).

La naturaleza de su estructura anfifílica es la responsable de que los surfactantes tiendan a adsorberse en la interfase, pues poseen una doble afinidad que en términos fisicoquímicos se refiere a una dualidad polar-apolar. Esta capacidad de adsorción conlleva a la disminución de la tensión interfacial entre dos fases condensadas. Bajo ciertas condiciones, los surfactantes forman agregados en solución, conocidos con el nombre de micelas (Salager, 2002; Möbius y col., 2001).



Figura 3. Estructura molecular del surfactante Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio (Salager, 1992)

Tipos de surfactantes

Según Rosen y Kunjappu (2012), los surfactantes se pueden clasificar de la siguiente manera:

Aniónicos: Son aquellos que, en solución acuosa, se disocian en un anión anfífilo y un catión metálico o amonio. Dentro de este grupo entran los surfactantes involucrados en la producción de: jabones, detergentes en polvo y líquido (Salager & Fernández, 2004).

Catiónicos: Son aquellos que se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La mayor parte de estos compuestos son sales de amina grasa o de amonio cuaternario. Se caracterizan por poseer propiedades bactericidas y rápida adsorción sobre sustratos biológicos (Salager & Fernández, 2004).

No iónicos: En solución acuosa no se ionizan, debido a que no poseen carga aparente. El grupo hidrófobo en este tipo de surfactantes es generalmente un radical alquilo o alquil benceno. Son capaces de adsorberse bien sea a través del grupo hidrofílico o hidrofóbico, en función de la naturaleza de la superficie (Rosen & Kunjappu, 2012).

www.bdigital.ula.ve

Propiedades de los surfactantes

En los fenómenos vinculados con este tipo de moléculas, destacan dos propiedades fundamentales, siendo una de ellas su **capacidad de adsorberse** en las interfases, como se mencionó anteriormente y la otra, su **tendencia a asociarse** para dar lugar a la formación de agregados moleculares.

Adsorción: Es propiciada por la dualidad polar-apolar de las moléculas de surfactante, cuya doble afinidad impide que se sitúen cómodamente en un medio completamente polar o apolar. Por consiguiente, se adsorben en la interfase y se orientan de forma tal que esa doble afinidad puede satisfacerse total o parcialmente (Salager, 1992; Rosen & Kunjappu, 2012).

Se trata además de un fenómeno espontáneo, ya que la adsorción del surfactante a nivel de interfase conlleva a la reducción de la energía libre de la molécula. Dicha adsorción produce una reducción de la tensión interfacial, lo cual favorece la deformación y la ruptura

de una interfase, la formación de sistemas dispersos como las emulsiones o las espumas, la movilización del petróleo residual, entre otros (Salager, 1992).

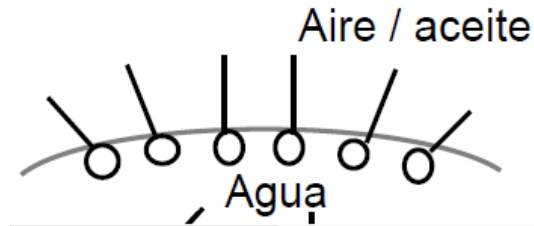


Figura 4. Representación del fenómeno de adsorción de surfactantes en la interfase agua-aceite (aire) (Salager, 1992)

Asociación: La propiedad de auto-asociación goza también de importancia, ya que diversos fenómenos interfaciales dependen de ella. Una vez ha tenido lugar la adsorción del surfactante y conforme se incrementa la concentración del mismo, aumenta el número de moléculas disueltas y con ello la energía libre del sistema (condición poco favorable energéticamente).

A medida que sigue en aumento la concentración, se alcanza un punto en el cual se produce la saturación de la interface y tiene lugar la formación de agregados denominados "micelas". La concentración a la cual esto ocurre se denomina concentración micelar crítica (CMC) y a partir de este punto la solubilización tiene lugar en esos agregados. Este proceso de reagrupación micelar conduce a la reducción de la energía libre del sistema y por ende es espontáneo (Hiemenz & Rajagopalan, 2016; Rosen & Kunjappu, 2012).

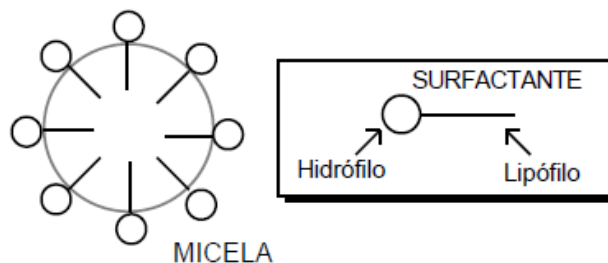


Figura 5. Estructura de una micela (Salager, 1992)

Las soluciones micelares se caracterizan por su propiedad de solubilización, la cual hace posible disolver cantidades considerables de aceite en agua o viceversa. La solubilización ocurre dentro o en la superficie de las micelas (Marfisi, 2005).

Emulsiones

Las emulsiones son un tipo de sistema disperso conformado por dos líquidos inmiscibles que dan lugar a una fase discontinua y otra continua. La fase dispersa o discontinua, como su nombre lo indica, está constituida por gotas de líquido dispersas en un medio externo o continuo. (Tadros, 2016).

Un concepto ampliamente aceptado es el propuesto por la IUPAC en 1972, en el cual se define una emulsión como una suspensión de gotas de un líquido en otra fase líquida en la cual es completamente inmiscible. Así, las emulsiones formadas por gotas de una fase orgánica (aceite) en una solución acuosa se denotan como O/W, por sus siglas en inglés O: Oil (aceite) y W: Water (agua). Análogamente, emulsiones formadas por una fase acuosa dispersa en un líquido orgánico son llamadas W/O (Israelachvili, 1994).

Es importante mencionar que para que pueda tener lugar la dispersión de un líquido en una fase en la cual es completamente inmiscible, es fundamental la presencia de un tercer componente: el agente emulsificante. La elección del mismo tiene un rol fundamental en la formación y estabilidad de la emulsión (Tadros, 2016).

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables debido a que su energía libre de formación es mayor a cero y, por consiguiente, exhiben una clara tendencia a la separación de las fases involucradas. No obstante, estas son estabilizadas gracias a la presencia de surfactantes o agentes emulsionantes que son capaces de adsorberse en la interfase, retardando la coalescencia de las gotas del líquido disperso gracias a repulsiones de tipo electrostático (surfactantes iónicos) o estéricas (surfactantes no iónicos) (Marfisi, 2005).

La estabilidad de las emulsiones es un parámetro relativo, referido a la ausencia de cambios durante un lapso apropiado, acorde con la aplicación práctica para la cual fue formulada, la cual puede ser algunos minutos o años. En efecto, ante la ausencia de surfactante, la dispersión líquido-líquido tiende a separarse rápidamente, a diferencia del comportamiento mostrado cuando se

encuentra presente el agente emulsionante, pues este se encarga de retardar notoriamente la coalescencia de las gotas de la fase dispersa (Salager, 1999).

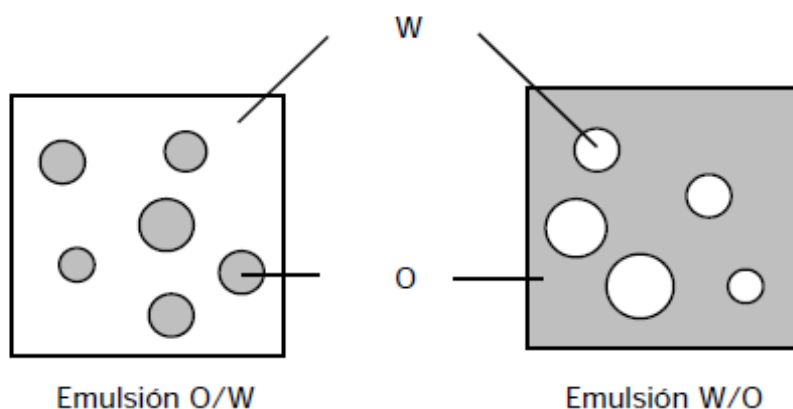


Figura 6. Tipos de emulsión. (Salager, 1999)

Formación de las emulsiones petroleras

La formación de este tipo de emulsiones resulta indeseable desde el punto de vista operacional y comercial pues traen consigo problemas vinculados con el transporte, el aumento de la viscosidad, corrosión, entre otros. (Mullins y col., 2007).

Se requieren tres elementos indispensables para la formación de una emulsión, como se explicó anteriormente:

1. Dos líquidos inmiscibles, como el agua y el aceite.
2. Agitación que permita dispersar uno de los líquidos en forma de pequeñas gotas en el seno del otro.
3. Un agente emulsionante para estabilizar las gotas dispersas en la fase continua

En lo que respecta al proceso de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de crudo y agua presente en el pozo, se desplazan en el medio poroso a una velocidad aproximada de 1 pie/día, la cual es insuficiente para promover la formación de una emulsión. Sin embargo, cuando esa misma mezcla atraviesa toda la maquinaria involucrada en las fases de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, etc.) se produce la agitación

suficiente para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión W/O, la cual es estabilizada por las especies anfifílicas presentes en el crudo (Marfisi & Salager, 2006).

En los campos petroleros las emulsiones de agua en aceite (W/O) son llamadas emulsiones directas, mientras que las emulsiones de aceite en agua (O/W) se denominan emulsiones inversas. En la industria petrolera es común clasificar las emulsiones producidas (directas) como duras y suaves. En este contexto, una emulsión dura se caracteriza por su elevada estabilidad y la dificultad que presenta al momento de romperla debido a que las gotas de la fase dispersa son muy pequeñas. Por otro lado, una emulsión suave es inestable y fácil de romper (Marfisi & Salager, 2006).

El grado de emulsificación dependerá de diversos factores como los siguientes: la energía asociada al proceso, la cantidad de surfactantes naturales presentes en el crudo, las propiedades fisicoquímicas del sistema agua-surfactante-crudo, el tiempo de residencia y la edad de la emulsión (Sjoblom, 2001).

La cantidad de agua remanente emulsionada varía ampliamente desde 1 a 60 % en volumen. En los crudos medianos y livianos (>20 °API) las emulsiones contienen entre 5 y 20 % volumen de agua, mientras que en los crudos pesados y extrapesados (<20 °API) tienen por lo general entre 10 y 35 % de agua. La cantidad de agua libre depende de la relación agua/aceite y varía significativamente de un pozo a otro. El término “**agua**” en este contexto hace referencia al agua producida y se trata de una salmuera que contiene cloruro de sodio y otras sales disueltas.

Además de los procesos que propician la formación de emulsiones W/O en el crudo mencionados anteriormente, deben agregarse a esa categoría el uso de las siguientes técnicas de recuperación: la inyección de vapor y la inyección de agua a yacimientos (Marfisi & Salager, 2006).

Agentes que intervienen en la formación de emulsiones w/o en el crudo

Los principales agentes emulsionantes que intervienen en la estabilización de las emulsiones de agua en crudo son:

- Surfactantes naturales y partículas presentes en el crudo, tales como asfaltenos, resinas, ceras (parafinas), arcillas, entre otros. Otro grupo de compuestos hallado en el crudo y que exhiben propiedades tensoactivas son las porfirinas y ácidos carboxílicos. Es importante mencionar que

las parafinas no pueden ejercer el papel de agente emulsificante por sí mismas, pero son capaces de combinarse con las resinas y producir emulsiones estables (Lee, 1999).

Para que las partículas sólidas puedan entrar dentro de este grupo, deben ser muy finas y poseer un tamaño menor al de las gotas suspendidas, además deben ser mojadas por el aceite y el agua. Una vez ocurrido esto, las partículas sólidas se acoplan a la superficie de la gota y forman una barrera física. Ejemplos comunes de este tipo de emulsionante son el sulfuro de hierro y la arcilla (Marfisi & Salager, 2006).

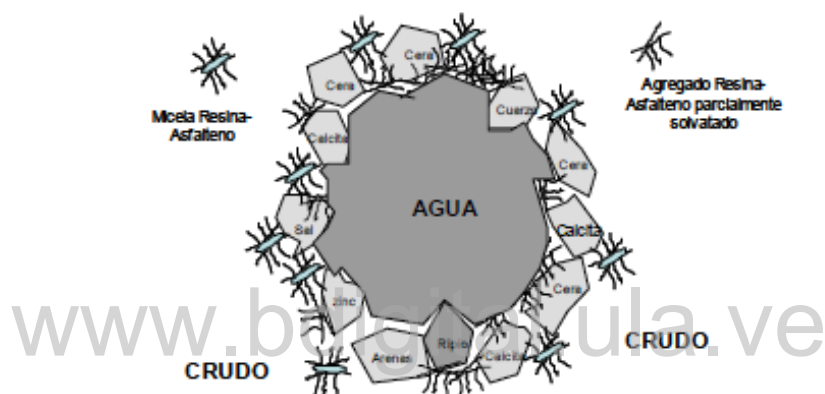


Figura 7. Representación de la estabilización de gotas de agua en crudo por parte de los surfactantes naturales (Marfisi & Salager, 2006)

En lo que respecta a las porfirinas, se trata de estructuras cíclicas insaturadas conjugadas, de geometría plana y con un número de átomos de carbono aproximadamente igual a 20. Se encuentran en el crudo o en sedimentos en forma libre o formando complejos con metales (Marfisi, 2005).

- Químicos añadidos en el proceso de producción tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores y agentes humectantes (Marfisi, 2005).

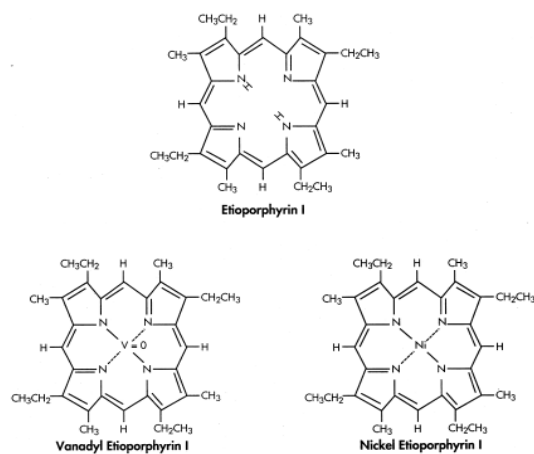


Figura 8. Estructura de porfirinas presentes en el crudo. (Lee, 1999)

Factores que intervienen en la estabilidad de una emulsión

Algunas emulsiones estables pueden tomar semanas o meses para separarse mientras otras más inestables se pueden separar en fases relativamente puras en cuestión de minutos. La estabilidad de una emulsión depende de varios factores, como lo son:

Diferencia de densidad: La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia de densidades entre la fase continua y la fase dispersa. Por esta razón, la fuerza de atracción gravitacional actúa directamente sobre la fase más pesada haciendo que la misma descienda en el sistema, promoviendo su separación. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y con ello se acelera la coalescencia (Marfisi & Salager, 2006).

Viscosidad de la fase externa: Valores elevados de esta propiedad conllevan a una disminución del coeficiente de difusión y de la frecuencia de colisión de las gotas, lo cual incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad de la fase continua y por ende la emulsión se estabiliza. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión (Marfisi & Salager, 2006).

Tamaño de la gota: Las gotas pequeñas dan lugar a la obtención de emulsiones más estables. Se habla por lo general de un tamaño aproximado de 10 μm . Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable.

Salinidad de la salmuera: Si la salinidad del agua aumenta, la densidad del agua también lo hace, lo cual incrementa tanto la diferencia de densidad entre las fases como la velocidad de sedimentación gravitacional. Por tal motivo, la concentración de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración salina favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a reducirla (Marfisi & Salager, 2006).

Temperatura: La temperatura tiene un efecto considerable en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión (Marfisi & Salager, 2006).

Relación de volumen de fases: Al incrementar el volumen de la fase dispersa se produce simultáneamente un aumento en el número de gotas y/o tamaño de gota y el área interfacial. A su vez, la distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión (Marfisi & Salager, 2006).

Envejecimiento de la interfase: Mientras más tiempo tiene una emulsión, ésta tiende a ser más estable y por ende ser más difícil de desestabilizar. En este sentido, a medida que la interfase envejece, la adsorción de los surfactantes se completa y las interacciones laterales entre las moléculas promueven un aumento en la rigidez de la película alrededor de la gota la cual se vuelve más gruesa, fuerte y dura (Marfisi & Salager, 2006).

Tipo de crudo: Los crudos con aceites de base parafínica, usualmente no forman emulsiones estables; mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Las ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influir en la estabilidad de la emulsión, por consiguiente, el tipo de crudo determina la cantidad y el tipo de emulsionantes naturales (Del Carpio Garcia, 2011).

Efecto de los asfaltenos en la estabilidad de las emulsiones petroleras

La formación de emulsiones W/O es un problema persistente en los procesos vinculados a la producción y refinamiento del crudo. En este sentido, diversos estudios han mostrado la importancia de las resinas y asfaltenos en este ámbito, pues estos compuestos poseen la habilidad de posicionarse en la interfase, organizándose de manera tal que propician la formación de una película rígida que estabiliza la emulsión (McLean & Kilpatrick, 1997).

Los asfaltenos se caracterizan por la presencia de un centro aromático con heteroátomos polares. A su vez, se ha demostrado la presencia de ácidos carboxílicos, fenoles, piridinas, entre otros grupos funcionales en la estructura de estos compuestos. Por otro lado, las resinas son especies polares que promueven la solubilización de los asfaltenos en el crudo, solvatando las fracciones aromáticas y polares de los mismos.

No obstante, a pesar de que las resinas son compuestos de naturaleza tensoactiva, no son capaces de estabilizar significativamente las emulsiones de agua en crudo. La mayor estabilidad de estas emulsiones se obtiene cuando están presentes simultáneamente resinas y asfaltenos (Spiecker y col., 2003; Lee, 1999).

Un factor fundamental para la estabilización de emulsiones petroleras es la autoasociación de los asfaltenos, lo cual conlleva a la obtención de una red rígida a nivel de interfase capaz resistir fuerzas de deformación. Este fenómeno es afectado por la aromaticidad del medio oleoso, la proporción resina/asfalteno y la composición química de los asfaltenos y las resinas (Delgado, 2006; Del Carpio Garcia, 2011).

II.6 Deshidratación de crudo

La deshidratación es un proceso que consiste en separar el agua asociada con el crudo, esté en forma emulsionada o libre, con el fin de lograr reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado, el cual es generalmente igual o inferior al 1 % de agua.

La producción de crudo generalmente viene acompañada por la presencia de agua. Una parte del agua producida por el pozo petrolero se separa por acción de la gravedad, y se denomina “agua

libre”. La otra parte está íntimamente combinada con el crudo en forma de una emulsión de gotas de agua dispersadas en el aceite, formando una emulsión de tipo W/O (Marfisi y Salager, 2006).

Inicialmente, la técnica empleada en deshidratación del crudo consistía en añadir el agente deshidratante en un tanque junto con el crudo que poseía el agua emulsificada, calentarlos y luego permitir que dicha agua separara. En contraste, el proceso implementado hoy en día consiste en agregar el desmulsificante, a través de un proceso continuo, directamente en el punto deseado del yacimiento.

Aun cuando hay muchas técnicas que se han desarrollado para la ruptura de las emulsiones W/O formadas en el crudo, como lo son la sedimentación gravitacional, microondas, ultrasonido, entre otras, el uso de la química deshidratante es el método de mayor uso y aceptación en la industria petrolera (Al-Sabagh y col., 2011).

Fenómenos que intervienen en la ruptura de una emulsión

El proceso de ruptura de una emulsión contempla diversas etapas, de acuerdo con el enfoque presentado Jeffrey y Davies (1971):

- 1. Acercamiento macroscópico de las gotas:*** Debido al efecto de la sedimentación gravitacional, tiene lugar el acercamiento de las gotas. Éste fenómeno se rige por la Ley de Stokes, asumiendo la completa esfericidad de dichas gotas

$$V_s = \frac{2(\rho_p - \rho_f)gR^2}{9\mu} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde

V_s : Velocidad terminal de sedimentación

ρ_p : Densidad de la partícula

ρ_f : Densidad del fluido

g : Aceleración gravitacional

R : Radio de la partícula

μ : viscosidad del fluido

Esta expresión contempla la velocidad de sedimentación como un parámetro dependiente de las diferencias de densidades del fluido y partícula involucrado y del radio de esta última. En efecto, la modificación de cualquiera de estas variables tendrá una repercusión directa sobre la velocidad de sedimentación y por consiguiente en la estabilidad de la emulsión.

A nivel práctico, es común implementar una fuente de calor con el objetivo de reducir la viscosidad de la fase externa, aumentando así la diferencia de densidades entre fluidos y propiciando con ello, un aumento considerable en la velocidad de sedimentación (Marfisi, 2005).

- 2. Drenaje de la película intergota:** Una vez que tiene lugar la sedimentación o acercamiento de las gotas dispersas en la emulsión, estas se deforman y dan origen a una película delgada entre dos gotas. De esta manera es como tiene inicio la segunda fase involucrada en el proceso de desestabilización.

La velocidad del drenaje de la película es función de las fuerzas que actúan a nivel interfacial, pudiendo ser estas de naturaleza gravitacional, convección térmica o agitación y siendo las responsables del flujo de líquido entre las interfases involucradas.

Este flujo trae consigo moléculas de surfactantes (en el caso del crudo, surfactantes naturales y partículas con actividad interfacial) lo cual produce un gradiente de concentración. Tal situación ocasiona una variación en el valor de la tensión interfacial local (gradiente de tensión negativo), y esto a su vez genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película intergota.

El esfuerzo de corte asociado con el drenaje tiende a concentrar la mayor parte de las moléculas de surfactante natural fuera de la película y a disminuir su concentración en el interior de la misma. Así, las moléculas de agente desmulsificante son adsorbidas en los espacios dejados por los surfactantes naturales. Es en este punto del proceso de desestabilización donde la adición de un agente deshidratante promueve la ruptura de la emulsión (Marfisi, 2005).

3. **Coalescencia:** El fenómeno de la coalescencia depende esencialmente de la termodinámica, a diferencia de las etapas anteriores que se encuentran fundamentadas en la física. Se define entonces como un proceso irreversible, en el cual el área interfacial de las gotas se reduce y también la energía libre del sistema.

La coalescencia de las gotas solo tiene lugar cuando las barreras energéticas impartidas por el surfactante adsorbido en interface son vencidas con el consecuente drenaje de la película intergota. Depende también de la naturaleza fisicoquímica del medio, pues el sistema debe alcanzar la formulación óptima ($SAD=0$) para que ocurra la coalescencia de las gotas grandes, fenómeno que tiene lugar luego de la adición del agente deshidratante (Marfisi, 2005).

Métodos aplicados en la deshidratación de crudo

En función del tipo de corte y de la disponibilidad de recursos, se pueden emplear cualquiera de los siguientes métodos para la deshidratación de crudo (Marfisi & Salager, 2006):

- ***El tratamiento químico*** consiste en aplicar un producto desmulsificante y sintético en las áreas operacionales de la industria petrolera. Tal agente es conocido como “química deshidratante” y este debe ser inyectado lo antes posible con el propósito de promover un mayor tiempo de contacto y así evitar la formación de emulsiones aguas abajo del proceso.
- ***El tratamiento por calentamiento*** consiste, como su nombre lo indica, en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor, tales como calentadores de crudo y hornos. Estos buscan reducir la viscosidad del corte, pues es la variable de mayor influencia en la velocidad de sedimentación de las gotas dispersas (ver fenómenos que intervienen en la ruptura de una emulsión).
- ***El tratamiento mecánico*** se caracteriza por emplear equipos de separación que permiten la dispersión de las fases de la emulsión y aceleran el proceso de separación gravitacional. Entre ellos se encuentran los tanques de sedimentación llamados comúnmente tanques de lavado.

- **El tratamiento eléctrico** contempla el uso de equipos denominados deshidratadores electrostáticos. Se fundamentan en la aplicación de un campo eléctrico para acelerar el proceso de acercamiento de las gotas de fase dispersa.

Agentes deshidratantes (química deshidratante)

Los agentes deshidratantes son aquellos que tienen como objetivo fundamental, una vez adsorbidos, inhibir la formación de una película rígida a nivel de interfase, debilitar la película volviéndola compresible y el más importante, modificar la formulación del sistema para poder alcanzar la condición de $SAD = 0$ (formulación óptima, siendo SAD la Diferencia de Afinidad del Surfactante).

La formulación óptima se concibe como un estado de equilibrio establecido entre las diversas afinidades que presenta el surfactante para las dos fases involucradas, la acuosa y la oleica. Esta es alcanzada cuando se logra, en un barrido unidimensional de cualquier variable de formulación, que el sistema presente una tensión interfacial mínima o ultra-baja. Tal fenómeno viene acompañado, en general, de la aparición de tres fases en las cuales el surfactante se encuentra en la fase media. Para el caso de emulsiones agua en crudo es poco común poder observar tal sistema trifásico y la inestabilidad se detecta por el progreso de la coalescencia y la evolución de la tensión interfacial (Marfisi & Salager, 2006).

En lo que respecta al sistema de estudio, conformado por una emulsión W/O que ya contiene un surfactante lipofílico (asfaltenos), la condición de mínima estabilidad se logra al añadir un surfactante hidrofílico de peso molecular promedio o bajo con el objetivo de obtener una emulsión inestable (Marfisi, 2005).

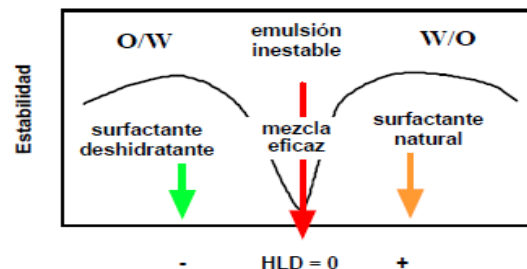


Figura 9. Estabilidad de la emulsión vs. Formulación, aplicado a la deshidratación de crudo.
(Marfisi, 2005)

Por lo general, los agentes deshidratantes disponibles a nivel comercial son mezclas de varios componentes que tienen estructuras químicas diferentes y una amplia distribución de peso molecular. Están conformados por un 30 a 50% de materia activa (surfactantes) más la adición de solventes adecuados, tales como nafta aromática y alcoholes (Marfisi & Salagar, 2006).

Entre los surfactantes más empleados para este fin se encuentran los bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, las resinas alquil-fenol formaldehídas, las poliaminas, alcoholes grasos, aminas oxialquiladas y poliesteraminas y sus mezclas.

Agentes deshidratantes en el rompimiento de emulsiones petroleras

Las emulsiones petroleras se forman en el aparataje de producción del pozo debido al cizallamiento provisto por la maquinaria del proceso y los surfactantes naturales presentes en el crudo, entre los que destacan los asfaltenos. Para lograr la desestabilización de las mismas por coalescencia y ruptura de la capa interfacial se usa la química deshidratante (Pradilla y col., 2017). La ventaja de los agentes químicos para deshidratación es que estos pueden ser agregados no solo para romper la emulsión sino prevenir la formación de la misma.

El uso de agentes químicos se ha posicionado como la estrategia número uno para solventar los problemas de emulsiones W/O. Tal método implica el uso de moléculas anfifílicas con propiedades tensoactivas que son capaces de acelerar y promover la coalescencia de las gotas. (Balsamo & Lancia, 2017).

Si bien aún no existe un método específico que permita predecir las interacciones que tendrán lugar en la interfase agua-aceite, se sabe de manera general que estos aditivos compiten en la interfase con los surfactantes naturales presentes en el crudo hasta que logran desplazarlos (Pradilla y col., 2017). La presencia de los agentes deshidratantes acelera la floculación de las gotas de agua y mejora el drenaje de la película antes de la ruptura de la emulsión. Por su parte, los surfactantes naturales en el crudo hacen posible que se establezca un gradiente de tensión interfacial, el cual presenta mayor tensión en la parte interna y menor tensión en la parte externa de la película. En este sentido, los desmulsificantes invierten el gradiente debido a que tienen mayor actividad tensoactiva y promueven el drenaje de la película intergota, lo cual conduce a su vez a la coalescencia de las gotas de agua (Daniel-David y col., 2005).

Los agentes deshidratantes desestabilizan las emulsiones por medio de tres mecanismos fundamentales: En primer lugar, al tener una mayor actividad interfacial en comparación con las especies estabilizadoras naturales (asfaltenos) pueden penetrar la película formada y adsorberse en interfase agua-crudo. De esta manera, obligan a los agregados de asfaltenos a desplazarse y ocupar un área interfacial más pequeña, lo cual rompe la red organizada de estas moléculas que se sitúa en la interface. Además de ello, los agentes deshidratantes son capaces de romper y suavizar la capa interfacial (disminuyendo a viscosidad de la misma); y finalmente, pueden reducir los gradientes de tensión interfacial que son los responsables de la estabilización de las emulsiones (Pensini y col., 2014; Hou y col., 2012).

Se ha llegado a la generalización de que los desmulsificantes efectivos tienen un peso molecular alto y que la dosificación excesiva de éstos, causa la formación de emulsiones inversas a las del sistema donde se aplican.

En este sentido, se sabe que los agentes deshidratantes deben ser capaces de desempeñar cuatro acciones básicas (Manning & Thompson, 1995):

Una fuerte atracción a la interfase agua – aceite. Deben desplazar y neutralizar a los agentes emulsificantes que rodean la interfase de la gota.

Floculación. Deben neutralizar cualquier carga de repulsión eléctrica entre las gotas dispersas que no permitan que las gotas se acerquen.

Coalescencia. Deben permitir que las gotas pequeñas se combinen y den lugar a la formación de gotas de mayor tamaño. Para que eso ocurra, resulta imperativo que la película que rodea y estabiliza a las gotas dispersas desaparezca.

Humectación de sólidos. Se debe tener en consideración que en los crudos están presentes partículas sólidas, por lo cual, parte del agente deshidratante mojará la superficie de las partículas y no migrará a la interfase agua-aceite.

II.7 Extractos naturales y metabolitos secundarios

Las plantas son fuentes de un gran número de productos metabólicos de importancia comercial que son usados en las industrias farmacéutica, alimenticia y cosmética.

Los *metabolitos secundarios* son compuestos derivados del metabolismo secundario y de limitada distribución en el reino de las plantas, restringidos a un grupo taxonómico particular. Muchos de estos poseen altos rendimientos y tienen múltiples funciones en las plantas: defensa contra herbívoros, virus, hongos, bacterias, como sustancias alelopáticas, fitoalexinas, entre otros (Naivy & Elio, 2011).

Los metabolitos secundarios pueden agruparse en cuatro grupos principales (Avalos García & Pérez-Urria Carril, 2009):

Terpenos: En esta clasificación se incluyen hormonas, pigmentos, aceites esenciales (proporcionan el olor y el sabor característico de las plantas), esteroides (ergosterol, sitosterol, colesterol), derivados de los esteroides (glicósidos cardiacos), látex, entre otros. Conforman el grupo más grande de metabolitos, con más de 40.000 moléculas diferentes. Derivan de la fusión de unidades de cinco carbonos llamada isopreno (C₅) y se clasifican de acuerdo al número de unidades de isopreno que los forman. Son insolubles en agua.

Compuestos fenólicos: Las plantas sintetizan una gran variedad de productos secundarios que contienen un grupo fenol. Estas sustancias reciben el nombre de compuestos fenólicos, polifenoles o fenilpropanoides. Se trata de especies con estructura química diversa que incluye polímeros complejos como los taninos y la lignina. Dentro de los compuestos fenólicos también se encuentran los flavonoides, los cuales se encargan de la defensa y pigmentación de la planta. Estos contienen 15 carbonos ordenados en dos anillos aromáticos que a su vez se encuentran unidos por más carbonos.

Glicósidos: Son metabolitos de gran importancia. Dentro de este grupo destacan tres grupos de glucósidos de interés: saponinas, glicósidos cardiacos, glicósidos cianogénicos y glucosinolatos. Particularmente las saponinas tienen propiedades surfactantes y estas se encuentran como glicósidos esteroideos, glicósidos esteroideos alcaloides o glicósidos triterpenos.

Alcaloides: Son compuestos heterocíclicos que generalmente se sintetizan a partir de aminoácidos como lisina, tirosina y triptófano, aunque algunos como la nicotina y compuestos relacionados derivan de la ornitina. Conforman una gran familia de más de 15.000 metabolitos secundarios que tienen en común tres características: son solubles en agua, contienen al menos un átomo de nitrógeno en la molécula, y exhiben actividad biológica

II.8 Especies vegetales a utilizar en la investigación

Ocimum basilicum (Albahaca)

Es una planta aromática perteneciente a la familia de las liliáceas. Es de ciclo anual, muy valiosa en la huerta ya que repele a muchos insectos (en especial del tomate) además de tener diversos usos culinarios y medicinales. Esta planta crece en lugares soleados y cálidos, es sensible a climas fríos y necesita agua en abundancia. Contiene aceites esenciales ricos en diferentes constituyentes, como linalol, geraniol, citral, alcanfor, eugenol, timol, entre otros.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 2. Taxonomía de la albahaca

Reino	Plantae
Familia	Lamiaceae
Género	Ocimum

Fuente: Fonnegra, 2007.



Figura 10. Estructura de la albahaca. (Hernández & Vázquez, 2010).

Crece en forma de arbusto en regiones tropicales de Asia, África, América Central y América del sur, aunque también es cultivada con frecuencia en Europa y América del Norte. Esta planta puede alcanzar entre 30 y 50 cm de altura. Sus hojas miden entre 2 y 5 cm las cuales se caracterizan por una textura suave y forma ligeramente dentada.

La composición química de la albahaca es la siguiente:

Tabla 3. Composición química de la albahaca

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
<i>Agua</i>	6,4
<i>Proteínas</i>	14,4
<i>Grasas</i>	4,0
<i>Hidratos de carbono</i>	60,9
<i>Fibra dietética</i>	40,5
<i>Cenizas</i>	14,3

Fuente: Hernández y Vázquez (2010)

Además, contiene compuestos tales como: monoterpenoides, sesquiterpenoides, triterpenoides y flavonoides.

Palacios (2012) en su estudio de caracterización del aceite esencial de albahaca, demostró que el componente mayoritario de *Ocimum basilicum*, fue el eugenol (59,87%), seguido de cariofileno (12,03%), eucaliptol (4,40%), linalol (2,46%), b elemeno (3,69%), a cariofileno (2,21%), además realizó el tamizaje fitoquímico donde se evidenció la presencia de alcaloides, flavonoides, resinas, azúcares reductores, fenoles y taninos, lactonas, triterpenos y esteroides.

Origanum vulgare (Orégano)

Es originario de la región mediterránea de Europa y del sudeste asiático. El orégano pertenece a la familia *Labiaceae*, y se trata de una planta herbácea vivaz muy aromática. Se ha demostrado que su estructura contempla la presencia de aceites esenciales, por lo que además de ser benéfico para la salud humana, puede sustituir los aditivos sintéticos de los alimentos. En estos aceites esenciales se han identificado flavonoides como la apigenina y la luteolina, agliconas, alcoholes alifáticos, compuestos terpénicos y derivados del fenilpropano. (Acevedo y col., 2013).

Tabla 4. Taxonomía del orégano

<i>Reino</i>	<i>Plantae</i>
<i>Familia</i>	Labiaceae
<i>Género</i>	Origanum

Fuente: Kintzios, 2002

De acuerdo a la investigación presentada por Arcila y colaboradores (2004), los principales componentes químicos del orégano son: Ácido o-cumárico, ácido ferúlico, ácido cafeico, ácido r-hidroxibenzoico, ácido vainillínico, γ -terpineno r-cimeno, g-terpineno, timol, carvacrol, B-cariofileno.



Figura 11. Estructura del orégano. (Pezzani y col., 2017).

***Annona muricata* (Guanábana)**

La guanábana es originaria de América tropical y del Caribe, lugares en los que su cultivo es bastante amplio. Se trata de un árbol pequeño, de 3 a 8 m de alto con hojas alargadas. Posee flores grandes que se forman en los extremos de las ramas principales. El fruto es de gran tamaño, concha verde con pequeñas espinas y pulpa blanca (Geilfus, 1994).

Tabla 5. Taxonomía de la guanábana

Reino	Plantae
Familia	Annonaceae
Género	Annona

Fuente: Geilfus, 1994

Esta planta es de interés actual por sus propiedades medicinales por lo que se han hecho estudios para comparar la actividad antioxidante de la pulpa, semillas y hojas. En lo que respecta a estas últimas, su estructura contiene flavonoides, polifenoles y proteínas (Vit y col., 2014)

Meccia y colaboradores (2015), realizaron un estudio sobre el aceite esencial de hojas frescas de *Annona muricata* obtenido por hidrosdestilación. Así, se comprobó la presencia de 38 compuestos, de los cuales trans-cariofileno (21,3%), germacreno A (14,2%), germacreno D (8,8%) y alfa-bergamoteno (7,9%) se encontraron en mayor proporción.

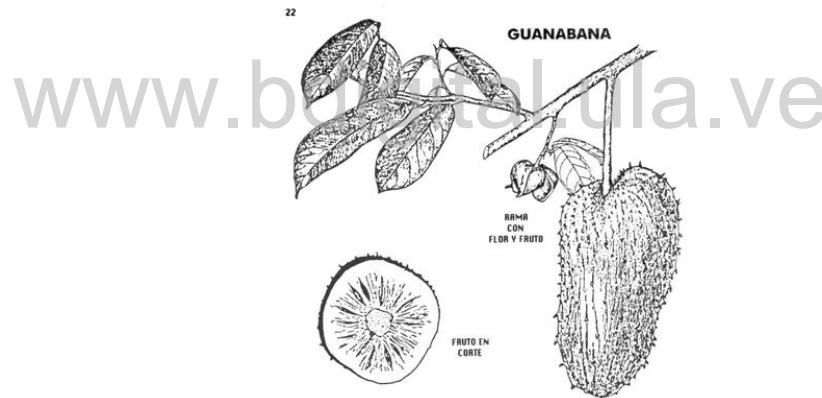


Figura 12. Guanábana (Geilfus, 1994)

Capítulo III

Marco metodológico

III.1 Tipo de investigación

La investigación hace referencia al proceso de obtención de información, fiable y concisa, que resulta de la aplicación de unas series de pasos metódicos y sistemáticos conocidos bajo el nombre de “método científico” (Tamayo, 2004).

El objetivo general que persigue el investigador con el estudio que está realizando es el factor determinante en lo que se refiere al tipo de investigación. Este hecho le confiere a cada una características y procesos propios (Hurtado de Barrera, 1998).

La presente investigación es del tipo cualitativa, lo cual significa que los resultados que se obtienen no provienen de mediciones cuantitativas realizadas ni son analizados a un nivel estadístico (Rojas de Escalona, 2014). Por este motivo, la investigación cualitativa se considera un proceso activo y sistemático en términos de una indagación orientada en la cual constantemente se toman decisiones sobre el tema que se está investigando (Pérez Serrano, 1994). En otras palabras, puede decirse que este paradigma de investigación tiene una estructura flexible que involucra la toma de decisiones mientras se está en el proceso y que por ende no contempla normas rígidas (Rojas de Escalona, 2014).

Los estudios cualitativos cuentan con la particularidad de ser fundamentalmente interpretativos, ya que se centran en la descripción y análisis del fenómeno en estudio (Rojas de Escalona, 2014). Sin embargo, aun cuando la metodología cualitativa se caracteriza por gozar de cierta flexibilidad, los postulados emergentes del análisis cualitativo son resultado de una serie de etapas que comprenden la identificación de temas y conceptos, reducción y codificación de los datos y finalmente la relativización de los conocimientos que conlleva a obtención de conclusiones (Taylor & Bogdan, 1987).

En este sentido, puede decirse que el análisis cualitativo consiste en ordenar, clasificar, reducir, comparar y dar significado a los datos obtenidos de la consulta de diferentes fuentes bibliográficas. Otro aspecto característico de este tipo de análisis es la retroalimentación que se establece entre el proceso de recolección de información y la interpretación de la misma. Ambos tienen lugar de manera simultánea y son complementarios (Vázquez Navarrete y col., 2006). De

esta manera, el análisis cualitativo debe enfocarse como un proceso continuo que inicia desde el planteamiento de las interrogantes de la investigación (Rojas de Escalona, 2014).

Dentro de esta modalidad investigativa se contempla la implementación de herramientas que permitan su abordaje y así poder obtener, recolectar y procesar toda la información necesaria para alcanzar el propósito de la investigación. Entre esos recursos se encuentran la observación, entrevista, encuestas y la investigación documental. La escogencia de dicha herramienta debe coincidir y ser coherente con el tema de interés (Ariza, 2007).

En el presente estudio se utilizó la modalidad documental ya que dicha investigación se fundamentó en la búsqueda, recolección, clasificación, análisis e interpretación de información obtenida por otros autores que fue reportada en diversas fuentes documentales. A su vez corresponde a la categoría de tipo correlacional, ya que a partir de datos procedentes de diferentes consultas bibliográficas se realizó la comparación entre la estructura de los metabolitos secundarios presentes en los extractos etanólicos vegetales y los agentes deshidratantes empleados a nivel industrial (Arias, 2012).

III.2 Etapas involucradas en el desarrollo de la investigación

III.2.1 Revisión bibliográfica

En esta fase se llevó a cabo la búsqueda, recolección y revisión de diversas fuentes bibliográficas como libros, proyectos de grado, tesis doctorales, artículos y publicaciones científicas, ponencias e informes que pudiesen servir de apoyo en el estudio de los eventos vinculados con la investigación.

III.2.2 Clasificación de los datos e información

En esta etapa de la investigación se procedió a realizar una lectura evaluativa y clasificación del material recolectado con el fin de establecer un contexto claro del campo de estudio y sentar las bases requeridas para relacionar los eventos vinculados con la investigación.

III.2.3 Análisis e interpretación de la información recolectada

En función del material seleccionado, se procedió con el análisis de los datos obtenidos de las diferentes fuentes bibliográficas relacionados con la caracterización de los crudos Hamaca, Pilón y Furrial, así como la fitoquímica y composición de los extractos etanólicos procedentes de la materia vegetal de *Ocimum basilicum* (Albahaca), *Origanum vulgare* (Orégano) y *Annona muricata* (Guanábana).

III.2.4 Elaboración del informe final

Una vez se procesó la información relevante para la investigación, se procedió finalmente con la redacción del manuscrito final donde se incluyeron las conclusiones y recomendaciones pertinentes.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo IV

Análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la revisión exhaustiva de diversas fuentes bibliográficas de acuerdo con la metodología documental adoptada en la presente investigación.

IV.1 Caracterización de los crudos Hamaca, Furrial y Pilón.

El proceso de caracterización se hace con la finalidad de determinar las propiedades físicas y químicas asociadas al crudo. Dicho proceso se lleva a cabo siguiendo ensayos de laboratorio normalizados, generalmente estipulados por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, también conocida por sus siglas en inglés como ASTM (American Society of Testing Materials) (Carbognani y col., 1999).

Estas propiedades influyen tanto en el precio de venta del crudo como también en la selección de la maquinaria requerida para el procesamiento del mismo. Generalmente las características comparadas son la densidad API, contenido de azufre, contenido de asfaltenos, porcentaje en volumen de agua y sedimentos y viscosidad (De la Cruz Amador, 2016).

IV.1.1 Crudo Hamaca

Este crudo proviene de la Faja Petrolífera del Orinoco, la cual se divide en cuatro zonas: Machete, Zuata, Hamaca y Cerro Negro (actualmente Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo). El petróleo encontrado en los yacimientos de la Faja es asfáltico, de color negro y de una gravedad menor de 12° API (Villaruel y col., 2013).

Los crudos más pesados se caracterizan por presentar una alta viscosidad, elevada densidad (baja gravedad API) y alta concentración de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales pesados (Attanasi & Meyer, 2007).

A continuación, se presentan las propiedades del crudo Hamaca:

Tabla 6. Características del crudo Hamaca

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>°API</i>	8,5 - 10
<i>Peso Molecular (Kg/Kmol)</i>	601,5
<i>Viscosidad cinemática a 140°F (cSt)</i>	2,25-6,20 x 10 ³
<i>Viscosidad cinemática a 180°F (cSt)</i>	1,70-3,34 x 10 ²
<i>Viscosidad a 60°F (cp)</i>	2955
<i>Asfaltenos (%p/p)</i>	12,5 - 18,2
<i>Azufre (%p/p)</i>	2,8-3,7
<i>Resinas (%p/p)</i>	20,7- 54,7
<i>Carbón Conradson (%p/p)</i>	14,2

El rango de gravedad API reportado para este crudo por Carnahan y colaboradores (1999) (tabla 6), lo permite clasificar como extrapesado ya que los valores para esta propiedad son inferiores a 10°API (Hsu y Robinson, 2007). Otros autores (Vielma y col., (s.f.); Venturini y col., 2003; de Mirabal y col., 1996; Valbuena y col., 2012; González Arreaza y col., 2008) reportaron valores que se encuentran dentro del rango presentado por Carnahan y colaboradores (1999). La desventaja de estas magnitudes de gravedad API es que se traducen en mayor viscosidad la cual influye notoriamente en los costos de recuperación, manejo y transporte (Jamaluddin y col., 2018).

Por otro lado, los valores de viscosidad cinemática (Carnahan y col., 1999) son elevados, así como el valor reportado para la viscosidad dinámica (González Arreaza y col., 2008), lo cual es de esperar al tratarse de un crudo extrapesado. Esta condición, a su vez, dificulta y hace más costoso su transporte a los centros refinadores (Pereira y col., 1999).

La viscosidad que caracteriza a este tipo de crudo se debe a una alta concentración de moléculas de gran tamaño y de naturaleza aromática como es el caso de los asfaltenos y poca presencia de moléculas más pequeñas y de naturaleza parafínica (Jamaluddin y col., 2018). Mientras más viscoso es el crudo y mayor es su gravedad específica, su complejidad será más elevada y por lo tanto más difícil resulta su análisis (Carbognani y col., 1999).

El porcentaje de asfaltenos en el crudo es de importancia en la investigación debido a que muchos estudios asocian la estabilidad de las emulsiones petroleras con la presencia de estas macromoléculas. Debido a su estructura compleja y variable, entre mayor sea el contenido de asfaltenos junto con la complejidad del crudo, las emulsiones petroleras serán más estables y difíciles de romper, lo cual supone complicaciones en el proceso de deshidratación (Cerrada, 2017; Delgado, 2005).

Diversos valores reportados por la bibliografía (González Arreaza y col., 2008; Valbuena y col., 2012; Riveros y col., 2006; de Mirabal y col., 1996) sugieren porcentajes altos de asfaltenos que no discrepan mucho entre sí. Por su parte, Carnahan y colaboradores (1999) reportaron el valor más elevado de 18,2%. Esas diferencias pudieron estar ocasionadas por las condiciones y el tipo de muestra empleada en el estudio, aunque de igual manera, los valores concuerdan con la naturaleza del crudo. Además del alto contenido de asfaltenos, otra característica de los crudos pesados y extrapesados es su gran concentración de carbón residual (Speight, 2013), lo cual coincide con el porcentaje de Carbón Conradson presentado en la tabla 6 (González Arreaza y col., 2008).

En lo que respecta al contenido de resinas del crudo, el valor más alto reportado fue por Riveros y colaboradores (2006) de 54,7%. Finalmente, el contenido de azufre también es importante tomarlo en cuenta pues éste no metal es indeseable en las fases de procesamiento del petróleo ya que ocasiona problemas de corrosión y contamina los catalizadores usados en la refinación de algunos crudos. En este sentido, los crudos “dulces” o con poco azufre, exhiben concentraciones cercanas a 0,5% y los crudos “ácidos” o de alto contenido de azufre reportan niveles entre 1% y 2%. No obstante, se han encontrado registros que superan 4% de concentración (Demirbas y col., 2015). Así, Carnahan y colaboradores (1999) reportaron un rango para el contenido de azufre entre 2,8%-3,7%. Por otra parte, González Arreaza y colaboradores (2008), también reportaron un valor que se encuentra en ese rango lo cual coincide con lo esperado para crudos pesados y extrapesados que tienen alto contenido de heteroátomos.

IV.1.2 Crudo Pílon

El Distrito Morichal está conformado por los campos Pílon, Jobo, Morichal y Cerro Negro. Los Campos Morichal y Jobo se caracterizan por tener un crudo más pesado (8,5° - 11°API) mientras que el campo Pílon tiene un crudo más liviano en comparación con los anteriores (Marfissi, S., Lujan, A. s.f).

A continuación, se presentan las propiedades del crudo Pílon:

Tabla 7. Características del crudo Pílon

Propiedad	Valor
°API	10 - 13
Viscosidad cinemática a 100°F (cSt)	906 - 1660
Viscosidad cinemática a 122°F (cSt)	329 - 631
Viscosidad (cPs)	766
Agua y sedimentos (%v/v)	1 - 1,3
Asfaltenos (%p/p)	7 - 7,9
Azufre (%p/p)	1,92 - 2,66
Carbón Conradson (%p/p)	10,29 - 10,89

El rango de valores correspondiente a la gravedad API reportado por Blann y colaboradores (1999) para el crudo Pílon, permiten clasificarlo como un crudo pesado, los cuales corresponden a crudos con una gravedad API entre 10 y 20 grados (Hsu y Robinson, 2007). Del mismo modo, los valores reportados por PDVSA (2000) coinciden con el intervalo mostrado en la tabla 7.

Por otra parte, al tratarse de un crudo pesado se espera que tenga una viscosidad elevada junto con un alto porcentaje de carbono residual tal y como lo reportan los valores extraídos de la bibliografía (PDVSA, 2000), presentadas en la tabla 7. El contenido de asfaltenos, principales responsables de la estabilidad de las emulsiones petroleras, también exhibe un valor alto (PDVSA, 2000), característico de los crudos con un mayor contenido de elementos pesados.

IV.1.3 Crudo Furrial

Procede del Campo El Furrial en el norte del Estado Monagas. La zona conocida bajo el nombre de "Formación Naricual", perteneciente a dicho campo, constituye una de las mayores reservas de *petróleo mediano* del área (Rodríguez, 2011).

A continuación, se presentan las propiedades del crudo Furrial:

Tabla 8. Características del crudo Furrial

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>°API</i>	21 - 29,5
<i>Viscosidad cinemática a 100°F (cSt)</i>	11,1
<i>Viscosidad cinemática a 122°F (cSt)</i>	8,4
<i>Viscosidad (cPs)</i>	107,83 - 148,20
<i>Agua y sedimentos (%v/v)</i>	0,50
<i>Asfaltenos (%p/p)</i>	2,18 - 9
<i>Azufre (%p/p)</i>	1,12
<i>Resinas (%p/p)</i>	32
<i>Carbón Conradson (%p/p)</i>	5,13

Diversos autores (Medina-Villamizar y col., 2018; Pereira y col., 2011; Ocanto y col., 2009; Goncalves y col., 2004) reportan el mismo valor de 21 °API para el crudo Furrial. No obstante, otras fuentes bibliográficas (PDVSA, 2000; Marín y col., 2016) incluyen valores más altos que se encuentran reflejados en la tabla 8.

En función de las magnitudes presentadas para la gravedad API del crudo Furrial, éste puede clasificarse como un crudo mediano, los cuales se caracterizan por tener una gravedad API comprendida entre 20 y 32 grados (Hsu y Robinson, 2007).

Por tratarse de un crudo más liviano, es de esperar que su viscosidad cinemática, contenido de azufre, contenido de asfaltenos, contenido de agua y sedimentos, así como el porcentaje de carbón Conradson sean inferiores a las magnitudes que estas propiedades presentaron para los dos crudos anteriores. Dichos valores se encuentran reflejados en la tabla 8 (PDVSA, 2000).

Particularmente en lo que respecta al contenido de asfaltenos, Ocanto y colaboradores (2009) reportaron un porcentaje de 9%, lo cual dista del valor estipulado por PDVSA, (2000). Tales diferencias pudieron estar ocasionadas por las condiciones de la muestra usada, así como las técnicas de análisis.

El rango de viscosidad dinámica para muestras de crudo Furrial reportado por Velásquez y colaboradores (2015) concuerda con lo esperado para un crudo mediano, pues es menor que los

valores de viscosidad de los crudos anteriores. No obstante, variables importantes que influyen en esta propiedad como la temperatura no fueron reportados.

Finalmente, el porcentaje de resinas reportado por Pereira y colaboradores (2011) concuerda con lo esperado para un crudo mediano pues se trata de un valor inferior a las magnitudes del crudo Hamaca que es extrapesado.

IV.2 Caracterización de los extractos etanólicos de *Ocimum basilicum* (Albahaca), *Origanum vulgare* (Orégano) y *Annona muricata* (Guanábana)

Se revisó la composición de los extractos etanólicos procedentes de *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y hojas de *Annona muricata*. En diferentes investigaciones se presentan los resultados de estudios fitoquímicos, los cuales mediante la realización de pruebas colorimétricas dan indicios de la presencia de ciertos grupos de metabolitos secundarios y permiten establecer un perfil de la composición química del extracto. No obstante, estas son pruebas de naturaleza cualitativa y por tal motivo también se consultaron investigaciones en las cuales se aplicaron técnicas mucho más específicas, como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía de gases, las cuales permiten establecer con claridad la proporción y el tipo de compuesto que se encuentra en cada extracto vegetal.

Es importante mencionar que se propone el uso de etanol como agente extractor porque se ha demostrado que los compuestos alcohólicos como éste son capaces de romper la membrana celular y así extraer grandes cantidades de material endocelular. Además de ello, es un disolvente que puede solubilizar un amplio rango de metabolitos (Morán Sevillano, 2018).

IV.2.1 Extracto etanólico de *Ocimum basilicum* (Albahaca)

Estudios fitoquímicos sobre los extractos etanólicos de *Ocimum basilicum* han comprobado la presencia de taninos, esteroides, terpenoides y flavonoides (Sekar y col., 2009; Hanjaya y col., 2019). Otros tamizajes realizados evidencian también la presencia de compuestos terpénicos (triterpenos) y azúcares, principios amargos junto con saponinas (escasa) y aceites esenciales. Coinciden en la presencia de esteroides (abundante) (Sánchez y col., 2000). A su vez se ha probado la presencia de alcaloides y compuestos fenólicos (Inbaneson y col., 2012).

En el estudio realizado por de León y colaboradores (2012), la cromatografía de capa fina del extracto etanólico de esta especie vegetal reveló una mayor concentración de fenoles (230,91 mg/mL), seguido de alcaloides (60,0 mg/mL) y de flavonoides (51,36 mg/ml).

La composición específica de los compuestos fenólicos presentes en el extracto de *Ocimum basilicum* fue proporcionada por la investigación desarrollada por Rezzoug y colaboradores (2019). En este estudio, 15 compuestos fenólicos fueron determinados a través de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Así, se evidenció que dicho extracto tenía altas cantidades de rutina, epicatequina y ácido vanílico: 476,28 µg /g, 225,01 µg/g y 138,24 µg/g, respectivamente. Por su parte, los compuestos fenólicos quercetina (0,36 µg/g) y ácido cafeico (6,48 µg/g), se encontraron en concentraciones bajas.

Tabla 9. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para los extractos etanólicos de *Ocimum basilicum*.

<i>Compuestos fenólicos</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>Concentración (µg/g)</i>
Ácido gálico	6,8	17,61
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico	10,7	21,56
Ácido 4-dihidroxibenzoico	15,7	46,29
Ácido 2,5-dihidroxibenzoico	17,2	52,14
Ácido clorogénico	18,2	25,11
Ácido vanílico	19,2	138,24
Epicatequina	21,3	225,01
Ácido cafeico	22,7	6,48
Ácido p-cumárico	26,1	12,83
Ácido ferúlico	30,1	25,00
Rutina	45,6	476,28
Ácido elágico	47,7	27,64
Naringina	49,7	21,02
Quercetina	70,4	0,36
Ácido cinámico	71,1	54,68

Fuente: Rezzoug y col., 2019

Otra investigación desarrollada por Vlase y colaboradores (2014) en la que también se llevó a cabo la cromatografía líquida de alta resolución de extractos etanólicos de *Ocimum basilicum*, se

encontró, de manera similar, que el análisis de los compuestos fenólicos contenía una proporción alta de rutina ($425,71 \pm 2,15 \mu\text{g/g}$), seguida por isoquercitrina ($179,19 \pm 1,93 \mu\text{g/g}$). Del mismo modo, los flavonoides quercetina y luteolina fueron detectados en pequeñas cantidades ($3,39 \pm 0,09$ y $6,06 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$). Ácido cafeico, ácido catártico y ácido clorogénico se encontraron en muy baja proporción como para ser cuantificados.

Tabla 10. Compuestos fenólicos en los extractos etanólicos de la especie *Ocimum basilicum*.

<i>Compuestos fenólicos</i>	<i>Tiempo de retención (min) ± SD</i>	<i>Concentración (μg/g ± SD)</i>
Ácido caftárico	$3,54 \pm 0,05$	$< 0,2$
Ácido gentísico	$3,52 \pm 0,04$	$< 0,2$
Ácido cafeico	$5,60 \pm 0,04$	$< 0,2$
Ácido clorogénico	$5,62 \pm 0,05$	$< 0,2$
Ácido p-cumárico	$9,48 \pm 0,08$	$21,26 \pm 0,63$
Ácido ferúlico	$12,8 \pm 0,10$	$7,09 \pm 0,07$
Isoquercitrina	$19,60 \pm 0,10$	$179,19 \pm 1,93$
Rutina	$20,20 \pm 0,15$	$425,71 \pm 2,15$
Ácido rosmarínico	$20,80 \pm 0,10$	$< 0,2$
Quercitrina	$23,64 \pm 0,13$	$50,39 \pm 0,85$
Quercetina	$26,80 \pm 0,15$	$3,39 \pm 0,09$
Luteolina	$29,10 \pm 0,19$	$6,06 \pm 0,05$

Fuente: Vlase y col., 2014

IV.2.2 Extracto etanólico de *Origanum vulgare* (Orégano)

Ensayos fitoquímicos llevados a cabo por Salazar Bell y colaboradores (2019) sobre el extracto etanólico de hojas procedentes de la especie vegetal *Origanum vulgare* evidenciaron la presencia de cumarinas, alcaloides y poca presencia de saponinas y aminoácidos libres. También se detectó taninos pirocatecolicos (Antocianidinas). Otro estudio corroboró la presencia de alcaloides, aminoácidos libres (en mayor proporción) y por el contrario no evidenció la presencia de saponinas. Del mismo modo, dicho estudio también contempla la presencia de otros metabolitos secundarios como catequinas, agrupamiento lactónico, compuestos fenólicos, azúcares reductores, flavonoides, quinonas/benzoquinonas y antocianinas (Gavilanez Montesdeoca, 2020).

Vite-Vallejo y colaboradores (2018) desarrollaron ensayos similares donde se evidenció la presencia de taninos, alta presencia de flavonoides y poca presencia de saponinas. A diferencia de las pruebas realizadas en las investigaciones anteriores, no hubo presencia de alcaloides ni cumarinas.

Diversos estudios se han realizado sobre la estructura química de los extractos etanólicos de *Origanum vulgare*. Bulfon & Galeotti (2014) determinaron que los principales metabolitos presentes eran carvacrol, timol, γ -terpineno, p-cimeno, limoneno, linalool y borneol.

La cuantificación de los componentes fenólicos presentes en los extractos etanólicos de *Origanum vulgare* realizada a través de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) arrojó las siguientes proporciones: ácido rosmarínico, quercetina, apigenina y carvacrol corresponden a un 25,5%; 6,1%, 2,3%, y 66,1% del total de compuestos identificados en el extracto etanólico (Chuang y col., 2018).

Otro estudio en el cual se determinaron cuantitativamente los compuestos fenólicos presentes en el extracto corroboró, a través de una cromatografía de gases, que el carvacrol es el componente mayoritario (59,47%). Luego se encuentra el timol (25%) y p-cumeno (6,9%) (Coccimiglio y col., 2016).

Tabla 11. Composición del extracto etanólico de Origanum vulgare obtenido por cromatografía de gases

Compuesto	Tiempo de retención (min)	% Área
<i>p-cumeno</i>	8,959	6,9
<i>γ-terpineno</i>	9,664	1,904
<i>Creosol</i>	13,113	2,110
<i>Timol</i>	14,072	25,008
<i>Carvacrol</i>	14,263	59,468
<i>Fitol</i>	19,327	0,560
<i>1-octacosanol</i>	25,600	4,050

Fuente: Coccimiglio y col., 2016

No obstante, otras investigaciones han mostrado que es el ácido rosmarínico el componente mayoritario. Otros componentes encontrados fueron ácido cafeico, naringenina, quercetina, ácido clorogénico y ácido cicórico (Koldaş y col., 2015; Radušienė y col., 2008).

IV.2.3 Extracto etanólico de *Annona muricata* (Guanábana)

La caracterización fitoquímica de los extractos etanólicos de las hojas de *Annona muricata* reveló la presencia de flavonoides, taninos, alcaloides y saponinas (Dueñas Cely, 2019; Ezirim y col., 2013). Otras investigaciones arrojaron los mismos resultados para los metabolitos mencionados y además evidenciaron la presencia de glicósidos (Vijayameena y col., 2013), terpenoides, compuestos fenólicos (Ekere y col., 2019) y esteroides (Ojezele y col., 2016).

Un estudio más detallado sobre la estructura fitoquímica de estos extractos cuantificó la proporción presente de saponinas, flavonoides y taninos. De esta manera, se encontró que la concentración de saponinas fue la mayor (7,40%), seguida por los flavonoides (3,10%) y taninos (1,6%) (Ojezele y col., 2016).

A través de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se ha podido dilucidar la composición de los extractos etanólicos de *Annona muricata*, verificando así la presencia de compuestos polifenólicos. De esta manera, los componentes identificados fueron: ácido clorogénico, ácido cafeico, ácido tánico, ácido ferúlico, rutina y ácido elágico (Arnaud y col., 2020).

*Tabla 12. Componentes identificados en los extractos etanólicos de hojas de *Annona muricata* a través de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)*

Compuesto	Tiempo de retención (min)	% Área
Ácido gálico	3,30	0,75
Ácido clorogénico	6,92	2,59
Ácido cafeico	8,32	0,12
Ácido tánico	10,71	0,55
Ácido ferúlico	11,95	0,02
Rutina	17,61	4,76
Ácido elágico	18,18	7,27

Fuente: Arnaud y col., 2020

De manera análoga, empleando la cromatografía líquida de alta resolución (UPLC, *ultra performance liquid chromatography*) para determinar componentes bioactivos en extractos de hojas de *Annona muricata*, se corroboró la presencia de quercetin-3-rutinósido (rutina) (Kim y col., 2016).

IV.3 Metabolitos secundarios frente a las formulaciones comerciales

A continuación, se contrastan las estructuras de los metabolitos presentes en los extractos etanólicos procedentes de las plantas *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata* frente a la estructura esperada de los agentes deshidratantes empleados en la industria petrolera.

Dicha comparación se realizó en base a los principales metabolitos reportados en las fuentes bibliográficas consultadas. No obstante, es importante tomar en cuenta que la composición de estas plantas puede variar ya que se encuentra directamente influenciada por las condiciones climáticas, orígenes geográficos, población de muestreo, fases vegetativas de la planta y por supuesto los métodos de extracción y cuantificación empleado en cada investigación (Teixeira y col., 2013).

En lo que respecta a los extractos de *Ocimum basilicum* (Albahaca), investigaciones señalan que uno de los principales componentes es la rutina (Rezzoug y col., 2019). Se trata de un flavonoide del tipo glucósido en el cual la parte fenólica de la molécula está asociada a una molécula de azúcar. Esta sección de la molécula constituye la parte hidrofílica del compuesto que le otorga cierta capacidad de solubilizarse en agua (Nabavi & Silva, 2018).

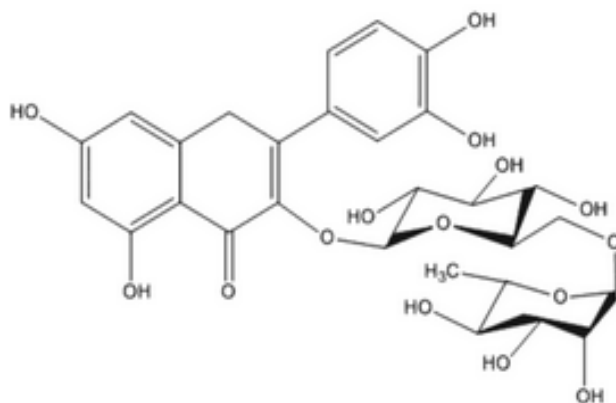


Figura 13. Estructura de la rutina. (Nabavi & Silva, 2018)

En la misma investigación (Rezzoug y col., 2019) se señala también la presencia de epicatequina y ácido vanílico como compuestos principales. El primero de ellos es un flavonoide del tipo flavonol, muy abundante en diferentes frutas y especies vegetales. Este polifenol cuenta con varios grupos hidroxilo en su estructura y forma parte del grupo de los flavonoides más complejos. (Watson & Preedy, 2019).

Los flavonoides son compuestos fenólicos que actúan como pigmentos naturales en los vegetales. Contienen en su estructura química un número variable de grupos hidroxilo fenólicos y excelentes propiedades de quelación del hierro y otros metales de transición, lo que les confiere una gran capacidad antioxidante (Martínez-Flórez y col., 2002).

Por su parte, el ácido vanílico es un compuesto derivado del ácido benzoico que se utiliza como aromatizante. Este ácido fenólico se encuentra en diferentes plantas y es una forma oxidada de la vainillina (Kim y col., 2010). Como es de esperar para los ácidos de este tipo, su estructura contempla la presencia del anillo bencénico junto al grupo carboxílico (García & Solís, 2007).

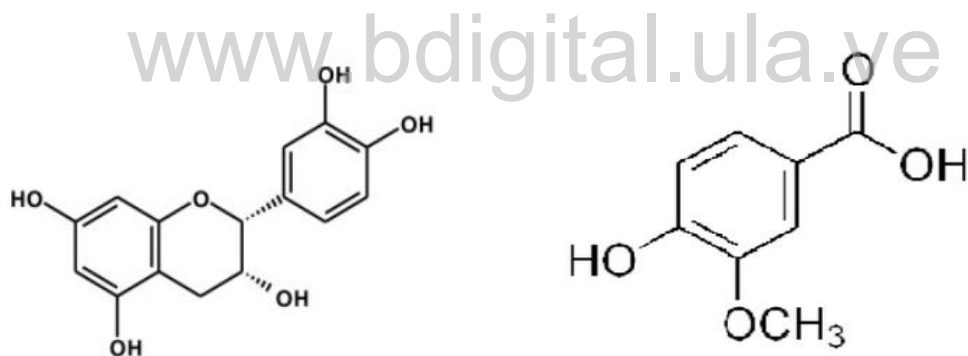


Figura 14. Estructura de la epicatequina.
(Hurst y col., 2011).

Figura 15. Estructura del ácido vanílico.
(Dhananjaya y col., 2009).

Otra investigación (Vlase y col., 2014) reportó la presencia de isoquercitrina, la cual es un flavonoide que se encuentra comúnmente en hierbas medicinales, frutas, verduras y alimentos y bebidas de origen vegetal. Este compuesto, junto con la rutina, son una de las principales formas glucosídicas del flavonoide natural conocido como *quercetina*. En la molécula de isoquercitrina, también se halla una molécula de glucosa asociada.

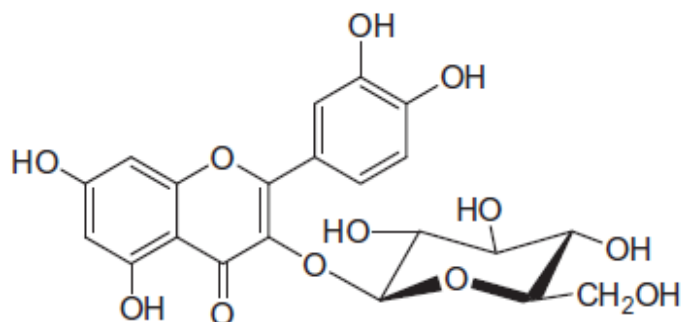
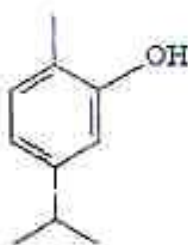


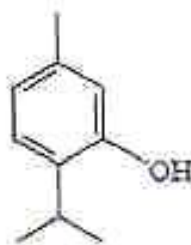
Figura 16. Estructura de la isoquercitrina. (Valentová y col., 2014).

En el caso de los extractos de *Origanum vulgare* (Orégano), diversas investigaciones señalan que el carvacrol y timol son los principales componentes activos (Chuang y col., 2018; Coccimiglio y col., 2016). Estas sustancias son monoterpenoides representativos de un pequeño grupo de compuestos aromáticos (Müller González y col., 2008).

Los monoterpenoides (terpenoides de 10 carbonos) son compuestos volátiles con olores intensos. Son además los responsables de las fragancias y las sensaciones de olor y sabor de muchas plantas. Estructural y biológicamente son muy diferentes, llegándose a clasificárseles en diferentes grupos (Arcila-Lozano y col., 2004).



Carvacrol



Timol

Figura 17. Estructura química del Carvacrol y del Timol. (Arcila-Lozano y col., 2004)

Otras investigaciones demuestran que es el ácido rosmarínico el componente principal (Koldaş y col., 2015; Radušienė y col., 2008). Se trata de un ácido polifenólico bioactivo natural

presente en numerosas especies vegetales, destacando, por su alto contenido, en plantas como la melisa (*Melissa officinalis*), el romero y el orégano (*Origanum vulgare*) (Sánchez Darías, 2018).

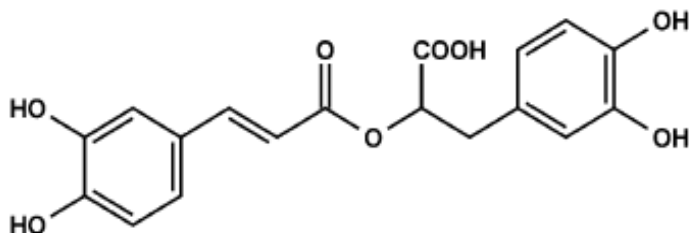


Figura 18. Estructura química del ácido rosmarínico. (Petersen & Simmonds, 2003)

Finalmente, en lo que respecta a la composición de los extractos etanólicos de *Annona muricata* (Guanábana), se comprobó que los principales compuestos son la rutina y el ácido elágico (Arnaud y col., 2020).

El ácido elágico es una molécula de naturaleza fenólica que puede estar presente en forma libre en algunas especies vegetales como producto del metabolismo de las mismas. Es un derivado de un gran grupo de compuestos polifenólicos conocidos como taninos (Ascacio-Valdés y col., 2013).

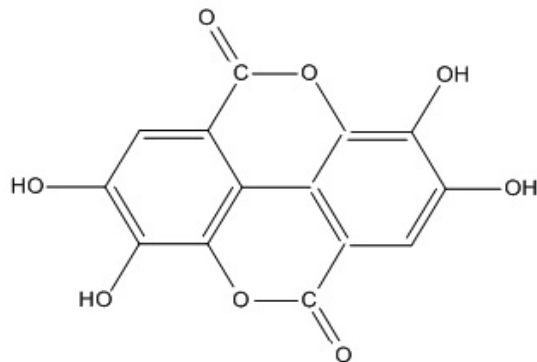


Figura 19. Estructura química del ácido elágico. (Ascacio-Valdés y col., 2013)

Estas estructuras pertenecientes a las diferentes especies vegetales propuestas en la investigación son las que se presumen podrían tener propiedades anfifílicas y actuar como agentes deshidratantes de crudo.

Los demulsionantes sintéticos que han tenido gran acogida dentro de la industria petrolera son una mezcla de varios componentes de estructuras químicas diferentes y materiales poliméricos. Cuentan además con una amplia distribución de peso molecular. De esta manera, se trata de surfactantes hidrofílicos de peso promedio que se dosifican de tal manera que el resultado sea una emulsión inestable.

Como se ha mencionado anteriormente, entre los agentes deshidratantes más usados se encuentran los copolímeros de bloques de óxido de etileno y polipropileno, resinas alquil-fenol formaldehídas, las poliaminas, alcoholes grasos, aminas oxialquiladas y poliesteramianas y sus mezclas (Salager & Marfisi, 2006).

Por razones de confidencialidad, muchas casas comerciales no revelan la composición exacta de estos agentes deshidratantes. En lo que respecta a los desmulsificantes poliméricos, son macromoléculas que incluyen una parte hidrofílica y una hidrofóbica. Particularmente los copolímeros que contienen óxido de etileno como la parte hidrofílica y óxido de propileno como parte hidrofóbica son ampliamente usados. Para este tipo de agentes deshidratantes se ha logrado demostrar que aquellos surfactantes con una mayor carga hidrofílica son más eficientes que aquellos con un menor contenido hidrofílico (Shehzad y col., 2018; Kailey y col., 2013).

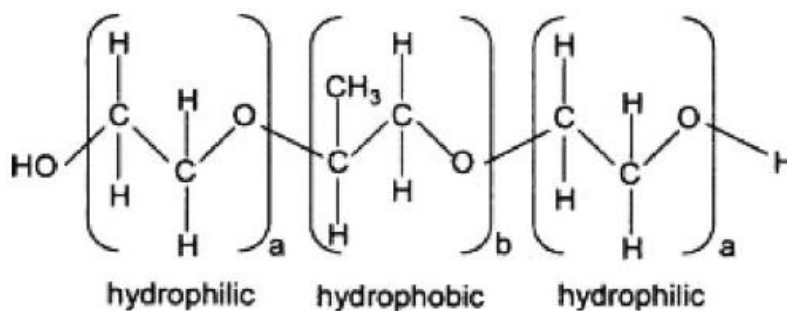


Figura 20. Estructura típica los copolímeros de bloques de óxido de etileno y propileno (Shehzad y col., 2018)

Además de lo anteriormente mencionado, el estudio realizado por Kailey y colaboradores (2013), demostró que la eficiencia en términos de la acción deshidratante de estos compuestos poliméricos estaba directamente relacionada con el peso molecular. Las formulaciones con un alto valor de esta propiedad exhibieron una mayor capacidad de remover agua emulsionada. Tal comportamiento tiene sentido pues para promover la desestabilización a nivel interfacial, uno de los factores claves y necesarios es que el desemulsionante se adsorba y compita en la interface con los surfactantes presentes en el crudo (Salager & Forgiarini, 2012).

Por otro lado, surfactantes biodegradables de tipo polimérico como la “etil celulosa” han sido usados en la deshidratación de crudo. Esta molécula de naturaleza anfifílica es el polímero lineal más investigado en lo que a ruptura de emulsiones petroleras se refiere y consta de anillos de seis carbonos unidos entre sí por un átomo de oxígeno (Shehzad y col., 2018).

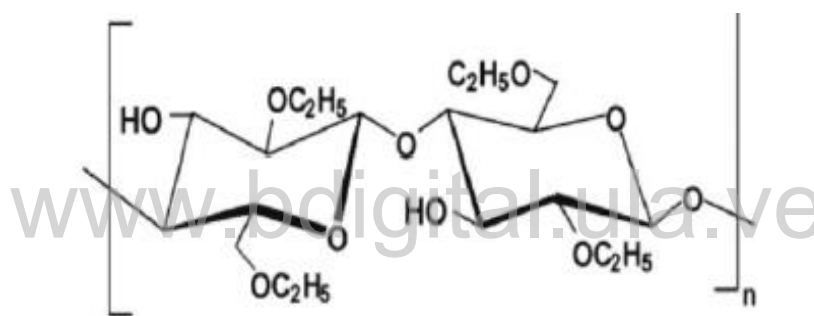


Figura 21. Estructura de la etil celulosa. (Shehzad et al.2018)

Aunque la variedad de agentes deshidratantes disponibles a nivel comercial es bastante amplia y como se evidenció anteriormente estos pueden llegar a tener estructuras diversas, comparten ciertas características en común: exhiben valores de HLB cercanos y superiores a 10, lo cual certifica su carácter hidrofílico (Marfisi, 2005). Además, presentan un tamaño considerable que les permita adsorberse en la interfase.

Al contrastar estas características con los metabolitos secundarios presentes en los extractos etanólicos de *Origanum vulgare* (Orégano), es evidente que compuestos fenólicos como el carvacrol y su isómero, el timol, son estructuras con doble afinidad debido a la presencia de grupos no polares y el grupo hidroxilo. Sin embargo, no se definen propiamente como surfactantes pues es importante aclarar que no todas las especies anfifílicas poseen actividad interfacial. Para que esto suceda es

necesario que la molécula tenga propiedades equilibradas, es decir, que no sea ni muy hidrofílica ni muy hidrófoba (Salager, 2002).

En función de lo explicado, la hidrofiliidad así como la estructura sencilla de ambas moléculas podría no ser la adecuada para provocar un cambio en la formulación del sistema en estudio (emulsiones W/O de agua en crudo). Por su parte, la estructura del ácido rosmarínico, no solo es de mayor complejidad, aspecto que se verifica por su peso molecular (tabla 13) sino que la molécula presenta grupos hidrófobos y grupos hidrofílicos.

En cuanto a los metabolitos secundarios presentes en los extractos etanólicos de *Ocimum basilicum* (Albahaca), la rutina y la isoquercitrina son moléculas que presentan una estructura con mayor complejidad, lo cual también se ve reflejado en sus pesos moleculares (tabla 13). De igual manera, contienen grupos polares y apolares que, podría decirse, les confieren una doble afinidad. Esta característica fue confirmada en estudios realizados con extractos de semillas de la planta, donde se verificó la existencia de cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas que generaban actividad interfacial (Naji-Tabasi, S. y col., 2016).

Sin embargo, en ambos compuestos, la cantidad de grupos hidroxilo y enlaces con átomos de oxígeno puede ser un factor determinante, ya que la afinidad de las moléculas tendrá una tendencia marcada hacia especies químicas polares, principalmente en la isoquercitrina. Por tal motivo, no estarían definidas propiamente como surfactantes.

En lo que respecta al ácido vanílico, que se encuentra conformado por un anillo bencénico y grupos hidroxilo y carbonilo, su estructura es bastante sencilla. Por otro lado, la presencia de estos grupos hidrofílicos desplaza la afinidad del compuesto hacia moléculas polares. Con relación a la epicatequina, si bien es un compuesto polifenólico con diversos sustituyentes hidroxilo, no se puede considerar propiamente como surfactante por las razones anteriormente explicadas, aun cuando exhibe doble afinidad debido a los grupos polares y no polares presentes en su estructura.

Finalmente, en los extractos etanólicos de *Annona muricata* (Guanábana), no sólo se demostró la presencia de rutina sino también de ácido elágico. Este compuesto polifenólico también es de naturaleza anfifílica pues cuenta con cuatro anillos que representan la parte lipofílica de la molécula y cuatro grupos fenólicos y dos lactonas que representan la parte hidrofílica. Sin embargo, por la configuración de la molécula, ésta no puede definirse como surfactante. En lo que respecta a

las características de la rutina, un estudio evidencia no sólo su naturaleza hidrofóbica sino también una elevada actividad interfacial (Lin y col., 2006).

No obstante, es importante acotar que las variedades de estructuras químicas correspondientes a metabolitos secundarios son enormes y van en constante aumento conforme se refinan las técnicas analíticas y se investiga a fondo cada especie (Luckner, 2013). Los procesos vinculados al metabolismo secundario de las plantas comprenden mecanismos de reacción diversos que pueden dar lugar a la formación de estructuras complejas (Taiz & Zeiger, 2006). Por ejemplo, hay evidencia de que ciertos compuestos terpénicos como los sesquiterpenos (terpenos con 15 átomos de carbono) se pueden ciclar y dar lugar a una gran variedad de especies químicas. Por otro lado, los taninos exhiben una gran capacidad de unirse a proteínas y alcaloides. Además de ello, la polimerización de estas unidades fenólicas da lugar a la obtención de moléculas de mayor complejidad tal y como se muestra en la figura 18 (García & Solís, 2007).

Por tal motivo, para atribuir o descartar propiedades surfactantes del extracto etanólico procedente de una especie vegetal, es necesario realizar pruebas pertinentes con los crudos propuestos. Se ha demostrado que mientras disminuye el contenido de asfaltenos en el crudo, menor concentración del agente deshidratante será necesario para romper la emulsión (Rondón y col., 2008; Del Carpio y col., 2018). Por tal motivo, se esperarían resultados poco notorios al usar una baja dosificación de demulsionante con crudos extrapesados como Hamaca, el cual tiene un alto contenido de asfaltenos, en contraposición del comportamiento que podría obtenerse al usar los formulados vegetales con crudos que tienen una menor concentración de asfaltenos como Pilón y Furrial.

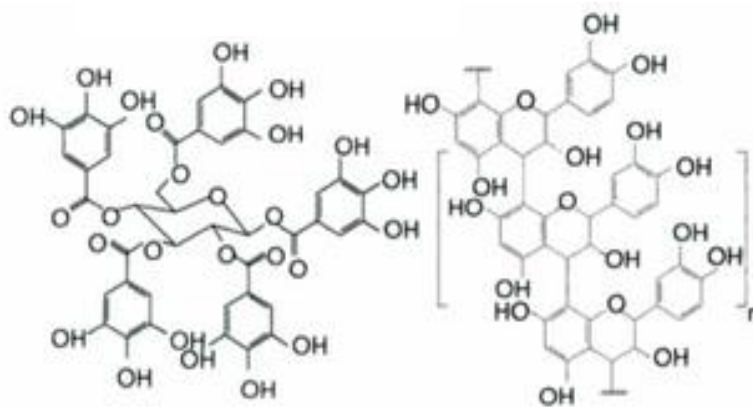


Figura 22. Polimerización de taninos. (García & Solís, 2007)

En este sentido, si se comprueba que dichos extractos pueden desestabilizar las emulsiones w/o, esta capacidad solo podría justificarse como la sinergia de todas las estructuras químicas presentes en las formulaciones ecológicas, ya que para garantizar que tal efecto se debe a un compuesto en específico sería necesario aislarlo y estudiar por separado su capacidad como agente deshidratante.

Tabla 13. Propiedades de los principales compuestos metabolitos hallados en los extractos etanólicos de Ocimum basilicum, Origanum vulgare y Annona muricata

<i>Especie vegetal</i>	<i>Nombre</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Peso molecular</i>
<i>Ocimum basilicum</i> (<i>Albahaca</i>)	Rutina	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610,5175
	Epicatequina	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	290
	Ácido vanílico	C ₈ H ₈ O ₄	168,1467
	Isoquercitrina	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	464,38
<i>Origanum vulgare</i> (<i>Orégano</i>)	Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	150,2176
	Timol	C ₁₀ H ₁₄ O	150,2176
	Ácido rosmarínico	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	330,318
<i>Annona muricata</i> (<i>Guanábana</i>)	Ácido elágico	C ₁₄ H ₆ O ₈	302,197
	Rutina	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610,5175

Fuentes: National Institute of Standards and Technology (NIST); Li y col., 2001; Valentová y col., 2014; Swamy y col., 2018; Derosa y col., 2016.

IV.4 Propuesta de formulaciones ecológicas procedentes de los extractos etanólicos de Ocimum basilicum, Origanum vulgare y Annona muricata

En vista de que se ha comprobado en diversas investigaciones (Yaakob & Sulaimon, 2017; Cerrada, 2017; Chuiza Rojas, 2019) que los extractos etanólicos de procedentes de materia vegetal tienen propiedades tensoactivas capaces de desestabilizar las emulsiones de agua en crudo, se propusieron diferentes formulaciones tomando en consideración la metodología adoptada por los autores mencionados.

Luego de la selección y maceración en etanol de las diferentes especies vegetales contempladas en la investigación: *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata*, el

extracto obtenido debe concentrarse con ayuda de un rotavapor o estufa (Yaakob & Sulaimon, 2017; Cerrada, 2017; Chuiza Rojas, 2019).

A continuación, se presentan en la tabla 14 los porcentajes y características sugeridas para las formulaciones vegetales, las cuales se realizaron en base a la revisión bibliográfica de diferentes investigaciones (Cerrada, 2017; Timuño Pérez, 2019; Saat y col., 2020; Abad Burgos, 2015). De acuerdo con Salager & Marfisi (2006), los agentes deshidratantes generalmente están conformados por un 30 a 50% de materia activa (surfactantes) más solventes adecuados, los cuales generalmente son nafta aromática y alcoholes. En este caso, el extracto que constituye la materia activa, se mezcla con un alcohol como etanol y un solvente aromático el cual puede ser xileno o tolueno. El primer aditivo puede actuar como co-surfactante (Galindez y col., 2012) y el segundo contribuye a desestabilizar la emulsión (Saat y col., 2020). No existe una regla que dictamine en que porcentaje debe añadirse cada uno (Abad Burgos, 2015), por lo cual se presentan porcentajes en función de las consultas teóricas realizadas y revisión de formulaciones.

Se propuso además la posibilidad de estudiar la capacidad desestabilizante que se podría obtener al mezclar diferentes extractos de materia vegetal como se realizó en la investigación desarrollada por Yaakob & Sulaimon (2017), para así determinar el efecto de sinergia ante la presencia de metabolitos que se hayan en las diversas especies vegetales consideradas en la investigación.

No obstante, es necesario que se realicen los ensayos respectivos con cada formulación, como pruebas de botella, para evaluar su capacidad deshidratante. El proceso de selección del demulsionante adecuado dependerá del desempeño del mismo en términos de la cantidad de agente dosificada, el volumen de agua coalescida y la calidad de la misma.

Tabla 14. Propuesta de formulaciones verdes a partir de los extractos etanólicos de *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata*

<i>Nombre del formulado</i>	<i>Materia vegetal (%p/p)</i>	<i>Etanol (%p/p)</i>	<i>Solvente Aromático (%p/p)</i>
OB1	20 – 30 % OB	30 – 40	50 – 30
OV1	20 – 30% OV	30 – 40	50 – 30
AM1	20 – 30% AM	30 – 40	50 – 30
OBV2	10-15% OB + 10-15% OV	30 – 40	50 – 30
OBA2	10-15% OB + 10-15% AM	30 – 40	50 – 30
OVA2	10-15% OV + 10-15% AM	30 – 40	50 – 30

Donde:

OB: Materia vegetal procedente del extracto etanólico de *Ocimum basilicum*

OV: Materia vegetal procedente del extracto etanólico de *Origanum vulgare*

AM: Materia vegetal procedente del extracto etanólico de *Annona muricata*

www.bdigital.ula.ve

Capítulo V

Conclusiones

Al finalizar la presente investigación, se pudo concluir que:

- En función de la información recabada, se pudo corroborar que el crudo Hamaca es un crudo extrapesado con un elevado contenido de asfaltenos, mientras que el crudo Pilón y Furrial son pesado y mediano respectivamente. El contenido de asfaltenos de estos dos últimos fue mayor en las investigaciones que reportaron las características del crudo Pilón.
- En los extractos etanólicos de *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata* efectivamente se encuentran compuestos bioactivos de naturaleza anfifílica y que por ende presentan doble afinidad. No obstante, los metabolitos presentes en mayor proporción no se categorizan como “surfactante”.
- Para determinar la capacidad desmulsificante de los formulados ecológicos propuestos, es necesaria la realización de pruebas experimentales a nivel de laboratorio que permitan evaluar la propiedad deshidratante de cada uno de ellos.

www.bdigital.ula.ve

Recomendaciones

En base a las conclusiones planteadas y toda la información consultada se elaboraron las siguientes recomendaciones para un futuro desarrollo experimental de la investigación:

- Debido a que la composición de las plantas se ve influenciada por diversos factores como condiciones climáticas, geografía y población de muestreo, se sugiere que las especies vegetales a estudiar como posibles agentes deshidratantes de crudo, provengan de una misma zona que se haya delimitado previamente. Esto con el fin de evitar variaciones que puedan alterar los resultados de la investigación.

- Se recomienda que además de un tamizaje fitoquímico, el estudio de los extractos etanólicos procedentes de la materia vegetal de *Ocimum basilicum*, *Origanum vulgare* y *Annona muricata* incluya técnicas de análisis como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con el objetivo de establecer con claridad los metabolitos presentes en dichos extractos y su proporción. Además de ello, se sugiere variar la polaridad del solvente usado para así obtener un perfil completo de los componentes presentes en las especies vegetales.
- Se sugiere estudiar la capacidad desestabilizante de cada extracto vegetal, incluyendo también las mezclas de los mismos, las cuales se propusieron previamente con el objetivo de evaluar el efecto de sinergia que se podría obtener al combinar diferentes grupos de metabolitos secundarios en una misma formulación.

www.bdigital.ula.ve

Referencias bibliográficas

- Abad Burgos, B. G. (2015). *Selección y formulación de un agente desemulsificante para la deshidratación del grupo proveniente de la plataforma Albacora*. (Trabajo de grado, Universidad Nacional de Piura, Piura, Perú)
- Abdel-Raouf, M. E. S. (2012). Factors affecting the stability of crude oil emulsions. *Crude oil emulsions—composition, stability and characterization. Croatia: Intech*, 183-204.
- Acevedo, D., Navarro, M., & Monroy, L. (2013). Composición química del aceite esencial de hojas de orégano (*Origanum vulgare*). *Información tecnológica*, 24(4), 43-48.
- Alayon, M. (2004). *"Asfaltenos: Ocurrencia y floculación."*. Cuaderno FIRP S369-PP. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Al-Sabagh, A. M., Kandile, N. G., & Noor El-Din, M. R. (2011). Functions of demulsifiers in the petroleum industry. *Separation Science and Technology*, 46(7), 1144-1163.
- Alvarez-Ramírez, F., & Ruiz-Morales, Y. (2013). Island versus archipelago architecture for asphaltenes: polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies. *Energy & fuels*, 27(4), 1791-1808.
- Ancheyta, J., & Speight, J. G. (2007). *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. CRC Press.
- Arcila-Lozano, C. C., Loarca-Piña, G., Lecona-Uribe, S., & González de Mejía, E. (2004). El orégano: propiedades, composición y actividad biológica de sus componentes. *Archivos Latinoamericanos de nutrición*, 54(1), 100-111.
- Arias, F. G. (2012). El proyecto de investigación: Introducción a la metodología científica (Sexta Edición). *Caracas: Episteme*.
- Ariza, M. B. (2007). *Abordaje hermenéutico de la investigación cualitativa. Teorías, procesos, técnicas*. Universidad Cooperativa de Colombia.
- Arnaud, K., Nicodème, C., Durand, D. N., Martial, N., Basile, S., Haziz, S., Christine, N., Christian, K., Halfane, L., Victorien, D., Noumavo, B. & Lamine, B. M. (2020). Antioxidant, Anti-

Inflammatory Efficacy and HPLC Analysis of *Annona muricata* Leaves Extracts from Republic of Benin. *American Journal of Plant Sciences*, 11(6), 803-818.

Ascacio-Valdés, J. A., Aguilera-Carbó, A., Rodríguez-Herrera, R., & Aguilar-González, C. (2013). Análisis de ácido elágico en algunas plantas del semidesierto Mexicano. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 44(2), 36-40.

Attanasi, E. D., & Meyer, R. F. (2007). Natural bitumen and extra-heavy oil. Eastern Energy Resources Science Center, Energy Resources Program

Avalos García, A., & Pérez-Urria Carril, E. (2009). Metabolismo secundario de plantas. *Reduca (Biología)*, 2(3).

Balsamo, M., Erto, A., & Lancia, A. (2017). Chemical demulsification of model water-in-oil emulsions with low water content by means of ionic liquids. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(1), 273-282

Blann, J. R., Garcia, R., Guaramata, F., & Lozano, P. (1999, January). Advances in heavy oil lifting in the morichal area of venezuela. In *SPE Mid-Continent Operations Symposium*. Society of Petroleum Engineers.

Bulfon, C., Volpatti, D., & Galeotti, M. (2014). In vitro antibacterial activity of plant ethanolic extracts against fish pathogens. *Journal of the world aquaculture society*, 45(5), 545-557.

Carbognani, L., Méndez, A., & Sánchez, V. (1999). Caracterización de crudos venezolanos: Orígenes, razones y necesidades. *Acta Científica Venezolana*, 50(1), 11-17.

Carnahan, N. F., Salager, J. L., Antón, R., & Dávila, A. (1999). Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils. *Energy & Fuels*, 13(2), 309-314.

Cerrada, N. (2017). *Evaluación de extractos etanólicos vegetales aplicados a la deshidratación de crudos*. (Trabajo de grado, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela).

Chuiza Rojas, M. R. (2019). Estudio comparativo de la deshidratación de emulsiones agua en aceite (w/o) en crudos medianos y pesados usando extractos de hojas de mora y corteza de pino.

Coccimiglio, J., Alipour, M., Jiang, Z. H., Gottardo, C., & Suntres, Z. (2016). Antioxidant, antibacterial, and cytotoxic activities of the ethanolic *Origanum vulgare* extract and its major constituents. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2016.

Dalmazzone, C., & Noik, C. (2001, January). Development of New "green" Demulsifiers for Oil Production. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.

Daniel-David, D., Pezron, I., Dalmazzone, C., Noik, C., Clause, D., & Komunjer, L. (2005). Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 270, 257-262.

De la Cruz Amador, E. G. (2016) *Análisis de las propiedades de calidad de un crudo*. (Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México)

Del Carpio Garcia, E. H. (2011). *"Estabilidad de Emulsiones Agua-Crudo Boscán. Efectos de Sales Polivalentes, Alcoholes y Glicoles"*. (Trabajo de Grado presentado ante la ilustre Universidad Simón Bolívar para optar al grado de Magister en Química). Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Del Carpio, E., Rodríguez, S. & Borges, B. (2018). *Efecto del pH y del demulsificante en la estabilidad y en la tensión interfacial de las emulsiones w/o* (Jornadas de Investigación, Universidad Central de Venezuela, Caracas.).

de León, N. R., Sanabria, M. E., Rodríguez, D., & Ulacio, D. (2012). Efecto del extracto etanólico de albahaca genovesa (*Ocimum basilicum* var. *Genovese*) sobre *Cercospora apii* Fresen y el tizón temprano del celery (*Apium graveolens*). *Revista Científica UDO Agrícola*, 12(2), 472-478.

Delgado, J. (2005). *Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán* (Trabajo especial de grado, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela).

Delgado, J. (2006). *"Asfaltenos: Composición, agregación y precipitación."*. Cuaderno FIRP S369-A. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

de Mirabal, M., Gordillo, R., Rojas, G., Rodriguez, H., & Huerta, M. (1996, January). Impact of foamy oil mechanism on the Hamaca oil reserves, Orinoco belt-Venezuela. In *SPE Latin America/Caribbean Petroleum Engineering Conference*. Society of Petroleum Engineers.

Demirbas, A., Alidrisi, H., & Balubaid, M. A. (2015). API gravity, sulfur content, and desulfurization of crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 33(1), 93-101.

Derosa, G., Maffioli, P., & Sahebkar, A. (2016). Ellagic acid and its role in chronic diseases. In *Anti-inflammatory Nutraceuticals and Chronic Diseases* (pp. 473-479). Springer, Cham.

Dhananjaya, B. L., Nataraju, A., Gowda, C. R., Sharath, B. K., & D'souza, C. J. M. (2009). Vanillic acid as a novel specific inhibitor of snake venom 5'-nucleotidase: a pharmacological tool in evaluating the role of the enzyme in snake envenomation. *Biochemistry (moscow)*, 74(12), 1315-1319.

Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I. J., Sjöblom, J., & Pelizzetti, E. (2001). Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. *Colloid and Polymer Science*, 279(3), 232-239.

Dueñas Cely, D. P. (2019). *Estudio fitoquímico y evaluación de la actividad citotóxica de un extracto de hojas de Annona muricata (Guanábana) frente a las líneas celulares MCF-7, 4T1, B16 y 3T3*. (Tesis de Grado, Bogotá, Pontificia universidad Javeriana)

Ekere, O. U., Monago-Ighorodje, C. C., & Ogunka-Nnoka, C. U. (2019). Nutrient, Bioactive components and Effects of ethanol extracts of Annona muricata leaves and Fagara zanthoxyloide roots on Zidovudine-induced oxidative stress in Wistar rats. *Journal of Applied Life Sciences International*, 1-11.

Ezirim, A. U., Okochi, V. I., James, A. B., Adebeshi, O. A., Ogunnowo, S., & Odeghe, O. B. (2013). Induction of apoptosis in myelogenous leukemic k562 cells by ethanolic leaf extract of Annona muricata L. *Global Journal of Research on Medicinal Plants & Indigenous Medicine*, 2(3), 142.

Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2009). *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier.

- Fonnegra, F. G. (2007). *Plantas medicinales aprobadas en Colombia*. Universidad de Antioquia.
- Galindez, L., Pereira, J., & Blanco, R. (2012). Efecto de los alcoholes sobre la tensión interfacial agua-asfaltenos en tolueno. *Revista INGENIERÍA UC*, 19(2), 54-60.
- García, E. C., & Solís, I. M. (2007). *Manual de fitoterapia*. Elsevier Doyma.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (2007). *Petroleum refining: technology and economics*. CRC press.
- Gavilanez Montesdeoca, S. A. (2020). *Optimización del proceso de extracción hidroalcohólica a partir del orégano (Origanum vulgare L.)* (Tesis de grado, Ecuador, Latacunga: Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC)).
- Geilfus, F. (1994). *El árbol al servicio del agricultor: Guía de especies* (Vol. 2). Bib. Orton IICA/CATIE.
- Goncalves, S., Castillo, J., Fernandez, A., & Hung, J. (2004). Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene–toluene solutions. *Fuel*, 83(13), 1823-1828.
- González Arreaza, J. L., & Núñez Márquez, C. R. (2008). *Mejoramiento de los crudos extra pesados Carabobo y Ayacucho mediante hidrotratamiento utilizando catalizadores CoMoS/y-Al₂O₃ y FeNiNbS mäsicos en un reactor por carga* (Tesis de Licenciatura, Universidad de Carabobo).
- Hanjaya, E. G., Nasution, A. N., & Lie, S. (2019). Effectiveness of antioxidant and anticoligenase activity of 70% ethanolic extracts of Kemangi leaves (*Ocimum Basilicum*). *Journal of Inventions in Biomedical and Pharmaceutical Sciences*. 4(4), 12-17
- Hernández Reyes, J. L., & Vázquez Arroyo, D. R. (2010). *Aceite de albahaca (Ocimum Basilicum l.) y su potencial de producción sustentable para uso medicinal* (No. Monografía laguna sb317. B25. H47 2010).
- Hiemenz, P. C., & Rajagopalan, R. (Eds.). (2016). *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded*. CRC press.
- Hou, J., Feng, X., Masliyah, J., & Xu, Z. (2012). Understanding interfacial behavior of ethylcellulose at the water–diluted bitumen interface. *Energy & fuels*, 26(3), 1740-1745.

Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (Eds.). (2007). *Petroleum Science and Technology*. Springer Science & Business Media.

Hurst, W. J., Krake, S. H., Bergmeier, S. C., Payne, M. J., Miller, K. B., & Stuart, D. A. (2011). Impact of fermentation, drying, roasting and Dutch processing on flavan-3-ol stereochemistry in cacao beans and cocoa ingredients. *Chemistry Central Journal*, 5(1), 1-10.

Hurtado de Barrera, J. (1998). Metodología de la investigación holística. *Fundación-SYPAL. Caracas*.

Hyne, N. (2014). *Dictionary of petroleum exploration, drilling & production*. PennWell Corporation.

Inbaneson, S. J., Sundaram, R., & Suganthi, P. (2012). In vitro antiplasmodial effect of ethanolic extracts of traditional medicinal plant *Ocimum* species against *Plasmodium falciparum*. *Asian Pacific Journal of tropical medicine*, 5(2), 103-106.

Israelachvili, J. (1994). The science and applications of emulsions—an overview. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 91, 1-8.

Jamaluddin, A., Law, D. H. S., Taylor, S. D., & Andersen, S. I. (2018). *Heavy oil exploitation*. PennWell Corporation.

Jeffreys, G. V., & Davies, G. A. (1971). Coalescence of liquid droplets and liquid dispersion. In *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction* (pp. 495-584). Pergamon.

Jiménez, G. S., Ducoing, H. P., & Sosa, M. R. (2003). La participación de los metabolitos secundarios en la defensa de las plantas. *Revista mexicana de fitopatología*, 21(3), 355-363.

Kailey, I., & Feng, X. (2013). Influence of structural variations of demulsifiers on their performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(2), 785-793.

Kaiser, A. (2013, April). Environmentally friendly emulsion breakers: vision or reality?. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.

Kim, G. T., Tran, N. K. S., Choi, E. H., Song, Y. J., Song, J. H., Shim, S. M., & Park, T. S. (2016). Immunomodulatory efficacy of standardized *Annona muricata* (Graviola) leaf extract via activation

of mitogen-activated protein kinase pathways in RAW 264.7 macrophages. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2016.

Kim, S.J., Kim, M. C., Um, J. Y., & Hong, S.-H. (2010). The Beneficial Effect of Vanillic Acid on Ulcerative Colitis. *Molecules*, 15(10), 7208–7217.

Kintzios, S. E. (Ed.). (2002). *Oregano: the genera Origanum and Lippia*. CRC press.

Koldaş, S., Demirtas, I., Ozen, T., Demirci, M. A., & Behçet, L. (2015). Phytochemical screening, anticancer and antioxidant activities of *Origanum vulgare* L. ssp. *viride* (Boiss.) Hayek, a plant of traditional usage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(4), 786-798.

Lee, R. F. (1999). Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin*, 5(2), 117-126.

Li, C., Meng, X., Winnik, B., Lee, M. J., Lu, H., Sheng, S., Buckley, B. & Yang, C. S. (2001). Analysis of urinary metabolites of tea catechins by liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. *Chemical research in toxicology*, 14(6), 702-707.

Lin, X. Q., He, J. B., & Zha, Z. G. (2006). Simultaneous determination of quercetin and rutin at a multi-wall carbon-nanotube paste electrodes by reversing differential pulse voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(2), 608-614.

Manning, F. S., & Thompson, R. E. (1995). *"Oilfield Processing Volume Two: Crude Oil"*.Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company.

Marfisi, S. (2005). Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. *Mérida: Universidad de los Andes*.

Marfissi, S., & Lujan, A. (s.f). Inyección de gas caliente como sistema de levantamiento artificial utilizando una completación de tuberías concéntricas en un pozo de crudo pesado, en la faja petrolífera del Orinoco. *PDVSA E&P*.

Marín, T., Marcano, S., & Febres, M. (2016). Evaluación del aceite de *Jatropha curcas* como aditivo dispersante de asfaltenos en un crudo del campo el Furrial, Venezuela. *Revista Ingeniería*, 20(2), 99-107.

- Martínez-Flórez, S., González-Gallego, J., Culebras, J. M., & Tuñón, M. (2002). Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutrición hospitalaria*, 17(6), 271-278.
- McLean, J. D., & Kilpatrick, P. K. (1997). Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189(2), 242-253.
- Meccia, G., Vit, P., Rojas, L. B., Carmona, J., Santiago, B., & Usubillaga, A. (2015). Composición química del aceite esencial de hojas frescas de *Annona muricata* L., de Mérida, Venezuela. *Revista de la Facultad de Farmacia*, 57(2), 2-8.
- Medina-Villamizar, E., Jimenez-Paute, R., & Ranaudo, M. (2018). Efecto estabilizante de las resinas I y II en la precipitación de asfaltenos en solución, a partir de crudos venezolanos. *Revista de Investigación Talentos*, 5(1), 75-83.
- Mena Palacios, C. E. (2012). Aislamiento y caracterización del aceite esencial de albahaca, *Ocimum basilicum* L.
- Morán Sevillano, D. X. (2018). *Efecto in vitro anticobiano de la albahaca (Ocimum Basilicum) sobre estreptococcus mutans* (Tesis de maestría, Universidad Regional Autónoma de los Andes).
- Müller González, A., Espinoza, C. & Soto, E. (2008). THC y Carvacrol son compuestos activos de la marihuana y el orégano común, respectivamente, y tienen usos farmacéuticos y/o industriales. Universidad Tecnológica de Chile
- Mullins, O. C. (2011). The asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4, 393-418
- Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (2007). *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. Springer Science & Business Media.
- Möbius, D., Miller, R., & Fainerman, V. B. (2001). *Surfactants: chemistry, interfacial properties, applications*. Elsevier.
- Naivy, P. A., & Elio, J. (2011). Producción de metabolitos secundarios de plantas mediante el cultivo in vitro. *Biotecnología Vegetal*, 11(4), 195-211.
- Nabavi, S. M., & Silva, A. S. (Eds.). (2018). *Nonvitamin and nonmineral nutritional supplements*. Academic Press.

Naji-Tabasi, S., Razavi, S. M. A., Mohebbi, M., & Malaekheh-Nikouei, B. (2016). New studies on basil (*Ocimum bacilicum* L.) seed gum: Part I–Fractionation, physicochemical and surface activity characterization. *Food Hydrocolloids*, 52, 350-358.

Newbery, J. A., Solanas, F. E., Herrero, F., & Thierry, J. C. (2007). *El petróleo* (No. 17). Ediciones Colihue SRL.

National Institute of Standards and Technology (NIST). <https://webbook.nist.gov/>

Ocanto, O., Marcano, F., Castillo, J., Fernández, A., Caetano, M., Chirinos, J., & Ranaudo, M. A. (2009). Influence of experimental parameters on the determination of asphaltene flocculation onset by the titration method. *Energy & fuels*, 23(6), 3039-3044.

Ojezele, O. J., Ojezele, M. O., & Adeosun, A. M. (2016). Comparative phytochemistry and antioxidant activities of water and ethanol extract of *Annona muricata* Linn Leaf, seed and fruit. *Advances in Biological Research*, 10(4), 230-235.

PDVSA. (2000). [Manufactura y mercadeo]

Pensini, E., Harbottle, D., Yang, F., Tchoukov, P., Li, Z., Kailey, I., Behles, J., Masliyah, J., & Xu, Z. (2014). Demulsification mechanism of asphaltene-stabilized water-in-oil emulsions by a polymeric ethylene oxide–propylene oxide demulsifier. *Energy & fuels*, 28(11), 6760-6771.

Pereira, J. C., Delgado-Linares, J., Briones, A., Guevara, M., Scorzza, C., & Salager, J. L. (2011). The effect of solvent nature and dispersant performance on asphaltene precipitation from diluted solutions of instable crude oil. *Petroleum science and technology*, 29(23), 2432-2440.

Pereira, P., Machín, I., Salerno, G., Cotte, E., Higuerey, I., Andriollo, A., Cordova, J., Zacarias, L., Marzín, R., y Rivas, G. (1999). La investigación y desarrollo en mejoramiento de crudos extrapesados en PDVSA-INTEVEP: Aquaconversion. *Acta Científica Venezolana*, 50(1), 48-53.

Pérez Serrano, G. (1994). *Investigación Cualitativa. Retos e interrogantes. I. Métodos*. La Muralla

Petersen, M., & Simmonds, M. S. (2003). Rosmarinic acid. *Phytochemistry*, 62(2), 121-125.

Pezzani, R., Vitalini, S., & Iriti, M. (2017). Bioactivities of *Origanum vulgare* L.: an update. *Phytochemistry reviews*, 16(6), 1253-1268.

- Pillon, L. Z. (2007). *Interfacial properties of petroleum products*. CrC Press.
- Pradilla, D., Ramírez, J., Zanetti, F., & Álvarez, O. (2017). Demulsifier performance and dehydration mechanisms in colombian heavy crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, 31(10), 10369-10377.
- Radušienė, J., Ivanauskas, L., Janulis, V., & Jakštas, V. (2008). Composition and variability of phenolic compounds in *Origanum vulgare* from Lithuania. *Biologija*, 54(1), 45-49.
- Ramos, G. C. D. (2011). Petróleo, medio ambiente, cambio climático y seguridad: Macondo, otra advertencia más. *Nómadas. Critical Journal of Social and Juridical Sciences*, 30(2).
- Rezzoug, M., Bakchiche, B., Gherib, A., Roberta, A., Kiliñarşlan, Ö., Mammadov, R., & Bardaweel, S. K. (2019). Chemical composition and bioactivity of essential oils and Ethanolic extracts of *Ocimum basilicum* L. and *Thymus algeriensis* Boiss. & Reut. from the Algerian Saharan Atlas. *BMC complementary and alternative medicine*, 19(1), 146.
- Ríos Ruiz, F. (2016). *Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: Biodegradabilidad, toxicidad y ozonización*. Universidad de Granada.
- Riveros, L., Jaimes, B., Ranaudo, M. A., Castillo, J., & Chirinos, J. (2006). Determination of asphaltene and resin content in Venezuelan crude oils by using fluorescence spectroscopy and partial least squares regression. *Energy & fuels*, 20(1), 227-230.
- Rodríguez, O. J. (2011). *Evaluación de la productividad en el campo el Furrial posterior a las estimulaciones matriciales no reactivas*. (Trabajo de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela)
- Rojas de Escalona, B. (2014). *Investigación cualitativa fundamentos y praxis*. FEDUPEL.
- Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., & Salager, J. L. (2006). Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. *Energy & fuels*, 20(4), 1600-1604.

Rondón, M., Pereira, J. C., Bouriat, P., Graciaa, A., Lachaise, J., & Salager, J. L. (2008). Breaking of water-in-crude-oil emulsions. 2. Influence of asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action. *Energy & fuels*, 22(2), 702-707.

Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons.

Saat, M. A., Chin, L. H., & Wong, C. S. (2020). Treatment of crude oil emulsion using coconut oil and its derivative as green demulsifiers. *Materials Today: Proceedings*.

Salager, J. L. (1992). *"El mundo de los Surfactantes"*. Cuaderno FIRP S311-A. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

Salager, J. L. (1993). *"Surfactantes en solución acuosa"*. Cuaderno FIRP S201-A. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Salager, J. L. (1999). *"Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte parte B"*. Cuaderno FIRP S747-B. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Salager, J. L. (2002). *"SURFACTANTES. Tipos y Usos"*. Cuaderno FIRP S300-A. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Salager, J. L., y Fernández, A. (2004). *"Surfactantes III. Surfactantes aniónicos"*. Cuaderno FIRP S302-PP. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Salager, J. L., & Fernández, A. (2004). *"Surfactantes V. Surfactantes catiónicos. VI. Otros surfactantes"*. Cuaderno FIRP S304-PP. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

Salager, J. L., & Forgiarini, A. M. (2012). Emulsion stabilization, breaking, and inversion depends upon formulation: advantage or inconvenience in flow assurance. *Energy & fuels*, 26(7), 4027-4033.

Salager, J. L., & Marfisi, S. (2006). *"Deshidratación de Crudos. Principios y Tecnología"*. Cuaderno FIRP S853PP. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Salazar Bell, I., Rodríguez Bertot, R., Betancourt Hurtado, C., Martínez Aguilar, Y., & Guillaume, J. (2019). Análisis de los metabolitos secundarios del polvo de hojas de *Origanum vulgare* y *Ficus pandurata*. *Revista de Producción Animal*, 31(1), 61-63.

Sánchez Darías, I. (2018). *Separación y cuantificación del ácido rosmarínico en plantas medicinales*. (Tesis de fin de Grado, Universidad de la Laguna, Tenerife, España).

Sánchez Govín, E., Leal López, I. M., Fuentes Hernández, L., & Rodríguez Ferrada, C. A. (2000). Estudio farmacognóstico de *Ocimum basilicum* L.(albahaca blanca). *Revista Cubana de Farmacia*, 34(3), 187-195.

Sekar, K., Thangaraj, S., Babu, S. S., Harisaranraj, R., & Suresh, K. (2009). Phytochemical constituent and antioxidant activity of extract from the leaves of *Ocimum basilicum*. *Journal of Phytology*.

Sharapin, N. (2000). *Fundamentos de tecnología de productos fitoterapéuticos* (Vol. 78). Convenio andres bello.

Shehzad, F., Hussein, I. A., Kamal, M. S., Ahmad, W., Sultan, A. S., & Nasser, M. S. (2018). Polymeric surfactants and emerging alternatives used in the demulsification of produced water: A review. *Polymer Reviews*, 58(1), 63-101.

Sjoblom, J. (2001). *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. CRC press.

Speight, J. G. (2016). *Handbook of petroleum refining*. CRC press

Speight, J. G. (2013). *Heavy and extra-heavy oil upgrading technologies*. Gulf Professional Publishing

Speight, J. G., & Ozum, B. (2001). *Petroleum refining processes*. CRC Press.

Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., Trail, C. B., & Kilpatrick, P. K. (2003). Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 220(1-3), 9-27.

Swamy, M. K., Sinniah, U. R., & Ghasemzadeh, A. (2018). Anticancer potential of rosmarinic acid and its improved production through biotechnological interventions and functional genomics. *Applied microbiology and biotechnology*, 102(18), 7775-7793.

Tadros, T. F. (2016). *Emulsions: Formation, stability, industrial applications*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Taiz, L., & Zeiger, E. (2006). *Fisiología vegetal* (Vol. 10). Universitat Jaume I.

Tamayo, M. (2004). *El proceso de la investigación científica*. Editorial Limusa.

Taylor, S.J. & Bogdan, R. (1984). *Introducción a los métodos cualitativos de investigación*. Paidós.

Teixeira, B., Marques, A., Ramos, C., Serrano, C., Matos, O., Neng, N. R., Nogueira, J., Saraiva, J. A. & Nunes, M. L. (2013). Chemical composition and bioactivity of different oregano (*Origanum vulgare*) extracts and essential oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(11), 2707-2714.

Timuño Pérez, D. (2019). *Evaluación y formulación de demulsificante para el petróleo ecuatoriano* (Tesis de Grado, Quito: UCE.).

Valbuena, V., De Lima, L., & Ranaudo, M. A. (2012). Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos. *Revista Ingeniería UC*, 19(2), 25-34.

Valentová, K., Vrba, J., Bancířová, M., Ulrichová, J., & Křen, V. (2014). Isoquercitrin: pharmacology, toxicology, and metabolism. *Food and Chemical Toxicology*, 68, 267-282.

Vázquez Navarrete, M. L., Ferreira da Silva, M. R., Mogollón Pérez, A. S., Fernández de Sanmamed Santos, M. J., Delgado Gallego, M. E., & Vargas Lorenzo, I. (2006). *Introducción a las técnicas cualitativas de investigación aplicadas en salud: cursos GRAAL 5* (Vol. 168). Universidad Autónoma de Barcelona.

Velásquez, Y. B. B., Guzmán, J. R. M., Darío, T., & Velásquez, M. (2015). Análisis comparativo de la eficiencia dispersora de asfaltenos de productos a base de aceite de coco (*Cocus nucifera*) como componente activo y dispersantes comerciales aplicados a muestras de petróleo del Campo el Furrial, Estado Monagas, Venezuela. *Revista Tecnológica Espol-RTE*, 28(2), 51-61.

Venturini, G. J., & Mamora, D. D. (2003, January). Simulation studies of steam-propane injection for the Hamaca heavy oil field. In *Canadian International Petroleum Conference*. Petroleum Society of Canada.

Vielma, G., Varillas, R. y Belandria, J.I. (s.f.). Diagramas y tablas termodinámicas de crudos pesados de la faja del Orinoco

Vijayameena, C., Subhashini, G., Loganayagi, M., & Ramesh, B. (2013). Phytochemical screening and assessment of antibacterial activity for the bioactive compounds in *Annona muricata*. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci*, 2, 1-8.

Villarroel, T., Zambrano, A., & Garcia, R. (2013). New progress and technological challenges in the integral development of the Faja Petrolifera del Orinoco, Venezuela.

Viloria, J. R. (2013). *Energías renovables. Lo que hay que saber*. Ediciones Paraninfo, SA.

Vit, P., Santiago, B., & Pérez-Pérez, E. M. (2014). Composición química y actividad antioxidante de pulpa, hoja y semilla de guanábana *Annona muricata* L. *Interciencia*, 39(5), 350-353.

Vite-Vallejo, O., Barajas-Fernández, M. G., Saavedra-Aguilar, M., & Cardoso-Taketa, A. (2018). Insecticidal Effects of Ethanolic Extracts of *Chenopodium ambrosioides*, *Piper nigrum*, *Thymus vulgaris*, and *Origanum vulgare* against *Bemisia tabaci*. *Southwestern Entomologist*, 43(2), 383-393.

Vlase, L., Benedec, D., Hanganu, D., Damian, G., Csillag, I., Sevastre, B., Mot, A., Silaghi-Dumitrescu, R. & Tilea, I. (2014). Evaluation of antioxidant and antimicrobial activities and phenolic profile for *Hyssopus officinalis*, *Ocimum basilicum* and *Teucrium chamaedrys*. *Molecules*, 19(5), 5490-5507.

Watson, R. R., & Preedy, V. R. (Eds.). (2019). *Bioactive food as dietary interventions for arthritis and related inflammatory diseases*. Academic press.

Wauquier, J. P. (2004). *El refinado del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Ediciones Díaz de Santos.

Wu, J., Xu, Y., Dabros, T., & Hamza, H. (2003). Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion. *Energy & fuels*, 17(6), 1554-1559.

Yaakob, A. B., & Sulaimon, A. A. (2017). Performance assessment of plant extracts as green demulsifiers. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 60(4), 186-193.

www.bdigital.ula.ve