

AGRADECIMIENTOS

Por su colaboración y apoyo a la presente investigación deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas:

Al profesor José Gregorio Delgado, quien me ha guiado durante el desarrollo de la presente investigación, por su tiempo y soporte técnico.

Al profesor Dr. Antonio Cárdenas, por prestarme su ayuda y valiosa colaboración.

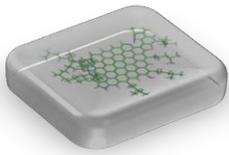
Al profesor Franklin Salazar, por asistirme incondicional durante el desarrollo de esta investigación

Al personal del Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial LMSSI, en donde pude desarrollar esta investigación, especialmente Julio Hernández y a Yajaira Araque por su apoyo en el área experimental.

Al personal del laboratorio de Análisis de los Alimentos, por prestarme sus instalaciones al igual que sus conocimientos para desarrollar parte de este trabajo.

A mi familia y amigos, por acompañarme durante este recorrido, ya que han estado a mi lado en todo momento y brindarme su apoyo incondicional.

A todas aquellas personas que de alguna u otra manera me han brindado su apoyo y contribuyeron en la realización de este trabajo.

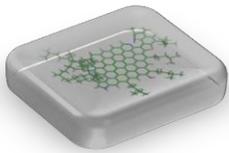


INTRODUCCIÓN

En Venezuela, la gran mayoría de los crudos encontrados, son pesados, lo que hace que su explotación, tratamiento y transporte sea más costoso, e igualmente más difícil, en comparación con los crudos más livianos y de otros lugares del mundo. En vista de esta dificultad, se han realizado muchos estudios, trabajos e investigaciones que han tratado de facilitar el procesamiento y transporte de los crudos pesados.

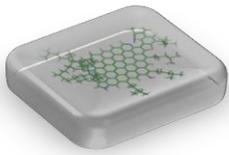
La fracción más pesada y polar del petróleo son los asfaltenos, son moléculas de gran tamaño y alto peso molecular, contentivas de heteroátomos como azufre, oxígeno y nitrógeno, e igualmente metales como vanadio y níquel. Los crudos venezolanos, (Ayacucho y Furrial), contienen gran cantidad de estas moléculas peptizadas por las resinas, encontrándose dispersas como coloides en su seno. Existen diversos factores que afectan la estabilidad de los asfaltenos dentro de los crudos, como: 1.- La composición del crudo; 2.- La temperatura a la que se trabaje el sistema, por ejemplo, una disminución de temperatura afecta directamente la estabilidad del mismo, originando la agregación de los asfaltenos y por lo tanto su deposición; 3.- La presión es otro factor de importancia que afecta la estabilidad de estas moléculas, al existir una disminución de presión, se perturba la densidad de la mezcla y a su vez la solubilidad de los asfaltenos en el crudo; 4.- La acidez de la fase acuosa, dependiendo de la composición del crudo con quien se ponga en contacto la fase acuosa a pH's bajos o altos, se verá afectada la estabilidad, siendo más estables o menos estables las emulsiones, ya que existen interacciones entre los grupos funcionales de las dos fases que alteran la actividad interfacial entre ellas y por consiguiente su estabilidad. Estos y otros muchos factores conllevan a la precipitación de los asfaltenos, creándose partículas sólidas agrupadas en grandes cantidades y que determinan su tratamiento posterior.

En procesos de producción y recuperación de crudo los asfaltenos son responsables de la formación de emulsiones agua en aceite, es por esto que es de suma importancia analizar las propiedades de estas moléculas en solución y de esta forma prevenir, o desestabilizar las emulsiones no deseadas en estos procesos. La finalidad de este trabajo fue estudiar el efecto de la variación de parámetros fisicoquímicos de las emulsiones W/O utilizando asfaltenos del crudo Ayacucho como surfactantes.



La investigación desarrollada en el presente trabajo se orientó hacia la evaluación del efecto de la composición de la fase oleica de las emulsiones así como también la aplicación de un pre-tratamiento de los sistemas estudiados variando la acidez de la fase acuosa, la temperatura y el tiempo de contacto entre las fases, sobre la estabilización de las emulsiones W/O empleando asfaltenos, del crudo Ayacucho, como surfactantes.

www.bdigital.ula.ve



CAPÍTULO I

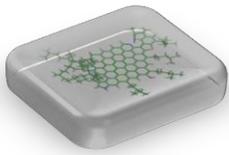
OBJETIVOS

I.1. Objetivo General

Estudiar la estabilidad de las emulsiones del tipo W/O, utilizando asfaltenos del crudo Ayacucho como surfactantes.

I.2. Objetivos Específicos

- ✓ Estudiar el efecto que tiene sobre la estabilidad de emulsiones W/O con asfaltenos como surfactantes, la variación de la aromaticidad de la fase aceite (mezclas heptano- tolueno), que forma la fase continua de la emulsión.
- ✓ Estudiar el efecto del tratamiento ácido y alcalino de los asfaltenos, sobre las emulsiones W/O.
- ✓ Estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre los asfaltenos, sobre la estabilidad de las emulsiones W/O
- ✓ Estudiar el efecto del tiempo de contacto de las fases oleica y acuosa, sobre la estabilidad de las emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos



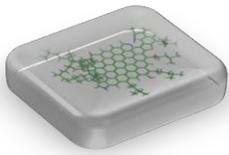
JUSTIFICACIÓN

Los asfaltenos son responsables de la formación de emulsiones W/O en los diversos puntos de procesamiento del crudo, gracias a esto el costo de bombeo y separación de fases de estas emulsiones se eleva, es por ello que es de suma importancia determinar en qué punto se encuentra su menor estabilidad y de esta forma diseñar métodos que permitan romper más fácilmente tales emulsiones.

La deposición de los asfaltenos en equipos, tuberías, entre otras instalaciones de la industria petrolera e igualmente sobre los yacimientos de crudo, hace las pérdidas económicas sean enormes, por esto es necesario evitar este fenómeno.

La finalidad de esta investigación es estudiar el efecto sobre la estabilidad de las emulsiones W/O en presencia asfaltenos, en función de la variación de algunas propiedades fisicoquímicas del sistema: la relación de composiciones de la fase oleica (Heptano-Tolueno) de dichas emulsiones, de igual forma, se estudia el efecto del tratamiento (adición de NaOH y/o HCl) en la fase acuosa, y observar su efecto sobre la estabilidad de las emulsiones mencionadas anteriormente. Otro factor en estudio en el presente trabajo de investigación, es el efecto sobre las emulsiones W/O estabilizadas con asfaltenos, al variar el tiempo de contacto entre sus fases, así como también la temperatura a las cuales se ponen en contacto estas fases.

Con estos resultados se logrará una mejor comprensión del fenómeno de estabilización de emulsiones con asfaltenos, lo que permitirá en un futuro diseñar procesos y procedimientos que minimicen los impactos negativos de la formación de emulsiones W/O en la industria petrolera.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1 EL PETROLEO

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos y no hidrocarburos de origen natural, de constitución líquida viscosa, y punto de ebullición que varía entre un amplio rango de temperaturas, el término petróleo proviene del latín petro (piedra) y oleum (aceite), por tener aspecto de aceite y encontrarse en yacimientos de rocas porosas y permeables.

El origen del petróleo se trata de explicar mediante diversas teorías, entre las cuales se nombran: de origen inorgánico y de origen orgánico.

La teoría inorgánica sostiene que el petróleo se formó en depósitos de carbón profundos que datan de la formación de la tierra, donde se produjeron reacciones geoquímicas entre el agua y dióxido de carbono, esta teoría abiogénica fue propuesta primeramente por el químico ruso Demetri Mendeleiev y por el químico francés Marcellin Berthollet [1], con el transcurrir del tiempo y el avance del análisis geológico y químico, se ha logrado descartar esta teoría y de esta manera dar cabida a la teoría de origen orgánico.

La teoría de origen orgánico describe la formación del petróleo en tres etapas, la diagénesis, la catagénesis y la metagénesis [1]. Como se observa en la figura II.1 la *diagénesis* consiste en la deposición de materia vegetal, en la superficie terrestre, donde el principal agente de transformación es la actividad microbiana. Los microbios y bacterias actúan sobre la materia vegetal descomponiendo los constituyentes carbohidratos en gases y materias solubles en agua, el agua y los gases son desalojados del depósito, y en este permanecen los constituyentes de tipo ceras, grasas y otras materias estables, solubles en aceite, al final de esta etapa se obtiene principalmente querógeno, denominado como el precursor del petróleo.

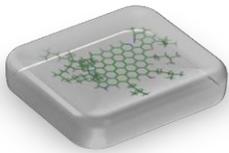
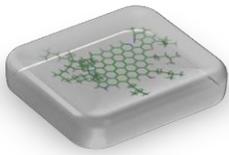


Figura II.1 Lugar de deposición de materia vegetal (Catagénesis). [1]



Figura. II.2. Enterramiento de sedimentos en la formación del petróleo. [1]

Debido al soterramiento o enterramiento (Obsérvese la figura II.2 y II.3) se aumenta la temperatura y la presión en las lagunas de deposición, produciéndose de esta manera la denominada *catagénesis*, la cual consiste en la degradación térmica del querógeno originándose las olefinas (protopetroleo). También se desprende dióxido de carbono y agua de los ácidos carboxílicos y alcoholes que se encuentran en la cuenca, dejando un residuo bituminoso.



El último paso de la formación del petróleo es la *metagénesis* [1], en donde los compuestos no saturados se polimerizan y ciclizan en presencia de catalizadores naturales, formándose una fase gas (metano) y un residuo de carbono (antracita).

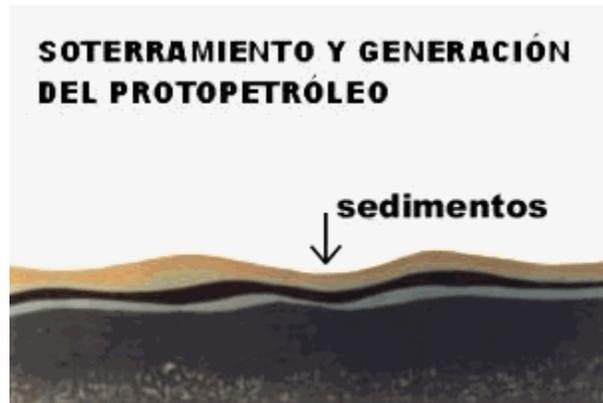


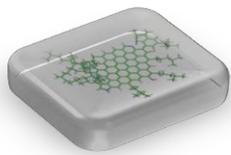
Figura II.3. Generación de olefinas en la metagénesis. [1]

II.1.1 Composición del petróleo

El petróleo está constituido por cuatro grupos principales de compuestos, como son los Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, conocidos como SARA [2], el petróleo puede considerarse como un líquido aceitoso que contiene en su mayoría elementos como carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno y nitrógeno, la relación entre estos compuestos, depende del lugar de donde se extraiga el crudo, y cuáles son las condiciones del yacimiento en donde este se encuentre. La presencia de los heteroátomos mencionados anteriormente, permiten la formación de compuestos de alto peso molecular, compuestos altamente complejos, que se encuentran dispersos y en forma de coloides denominados asfaltenos, estos a su vez son estabilizados por otras moléculas de menor peso molecular, pero igualmente complejas como son las resinas.

II.2 ASFALTENOS

Los asfaltenos son moléculas de gran peso molecular cuya estructura consta de cadenas carbonadas parafínicas, cíclicas y aromáticas, al igual que un heteroátomo de azufre, oxígeno o nitrógeno por molécula. Los asfaltenos son la fracción más pesada de los crudos y son característicos por su solubilidad en sustancias de cadena aromática como el tolueno y totalmente insolubles en cadenas carbonadas parafínicas de bajo peso molecular como por ejemplo el n-heptano y el pentano.



II.2.1. Asfaltenos y su composición

Los asfaltenos son un grupo de compuestos orgánicos, formados por carbono e hidrogeno, igualmente, estos, son considerados moléculas planas, poli aromáticas, y poli cíclicas, de alto peso molecular, contienen heteroátomos y algunos metales como vanadio y níquel, su composición depende del crudo de donde se extraiga, así como también del agente precipitante que se emplee con tal fin.

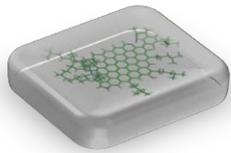
Los asfaltenos tienen una composición variada y cuya estructura es desconocida, sus pesos moleculares se encuentran desde los 800 y hasta sobrepasar los 3000 UMA, como se dijo anteriormente, esto depende de su origen, su método de recuperación e historia de extracción. [3]. En la tabla II.1 se presenta la composición elemental de varios asfaltenos dependiendo de la localización que tengan

Tabla II.1. Composición elemental de varios asfaltenos [4]

ORIGEN	AGENTE PRECIPITANTE	COMPOSICIÓN (%PESO)					RELACIONES ATÓMICAS			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
CANADA	n - pentano	79.5	8	1.2	3.8	7.5	1.21	0.013	0.036	0.035
	n - heptano	78.4	7.6	1.4	4.6	8	1.16	0.015	0.044	0.038
IRAN	n - pentano	83.4	7.5	1.4	2.3	5	1.07	0.014	0.021	0.022
	n - heptano	84.2	7	1.6	1.4	5.8	1.00	0.016	0.012	0.026
IRAQ	n - pentano	81.7	7.9	0.8	1.1	8.5	1.16	0.008	0.01	0.039
	n - heptano	80.7	7.1	0.9	1.5	9.8	1.06	0.01	0.014	0.046
KUWAIT	n - pentano	82.4	7.9	0.9	1.4	7.4	1.14	0.009	0.014	0.034
	n - heptano	82.0	7.3	1.0	1.9	7.8	1.07	0.01	0.017	0.036

El análisis mostrado anteriormente, es únicamente para asfaltenos tratados con n-heptano como agente precipitante, cabe destacar que los altos contenidos de azufre y oxígeno, suelen deberse a la adición de heptano y decano al pozo. [4]

El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos se encuentra entre 40 y 60%, con una relación atómica H/C entre 1 y 1.2 [5]



La forma molecular aplanada de estos compuestos se debe primeramente a que la mayoría de los anillos aromáticos, están conectados en la estructura intermolecular.

La primera definición sobre asfaltenos fue, que estas eran macromoléculas de pesos moleculares de varias decenas de miles y que su estructura era una matriz aromática rodeada de anillos nafténicos, además de otros grupos funcionales, como alcoholes, aminas, éteres, esterres, entre otros. Análisis recientes confirman, que estas “macromoléculas” poseen pesos moleculares entre 800 y 3000, y una matriz aromática, limitada a 4 o 5 anillos bencénicos, entrelazados por naftenos y prolongados por grupos alquílicos.

Algunos de los estudios realizados determinar los grupos funcionales, heteroátomos y tipos de carbono e hidrogeno y fundamentalmente para establecer la estructura de los asfaltenos son: la espectrofotometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y la difracción de rayos X, además del análisis elemental, resonancia magnética nuclear de protones (RMN 1H) y de carbono 13 (RMN 13C).

Generalmente la mayoría de los heteroátomos encontrados en asfaltenos de diferentes crudos, son azufre (S), oxígeno (O) y nitrógeno (N). La distribución de estos compuestos difiere en la estructura de los asfaltenos, como por ejemplo, el nitrógeno, se encuentra contenido como parte de los aromáticos, mientras que el azufre y el oxígeno forman entre ellos, estructuras lineales o cíclicas, por fuera del condensado aromático. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirroólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirroólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico y éter.

En algunos crudos se han determinado átomos metálicos, principalmente níquel (N) y vanadio (V). Como ejemplo tenemos el crudo Boscán venezolano, en el cual se han encontrado proporciones de 1200 ppm en Vanadio y 150 ppm en Níquel. [4]

La estructura de las moléculas de asfaltenos muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares debido a los anillos aromáticos y los grupos funcionales y partes apolares constituidas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar-apolar dándole propiedades interfaciales de gran importancia. En la tabla II.2 se presenta la composición típica de los elementos presentes en moléculas de asfaltenos.

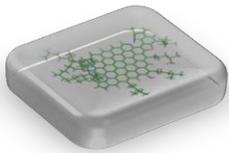


Tabla II.2 Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfalto [4]

Elemento (%)	Rango	Valores Típicos
Carbón	78-90	82-84
Hidrogeno	6.1-10.3	6.5-7.5
Nitrógeno	0.5-3	1.0-2.0
Azufre	1.9-10	2.0-6.0
Oxígeno	0.7-6	0.8-2.0
Vanadio (ppm)	0-1200	100-300
H/C	0.8-1.5	1.0-1.2

En las figuras II.4 y II.5 mostradas a continuación se observa la imagen de la estructura aproximada de dos modelos de moléculas de asfaltenos.

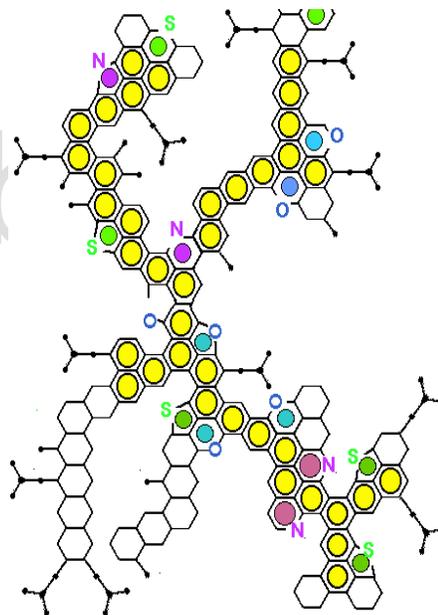


Figura II.4. Estructura molecular de asfalto propuesto para crudo Maya (México) [6]

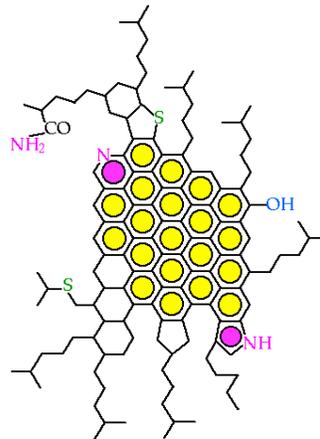
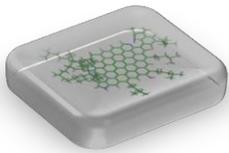


Figura II.5. Representación de la estructura molecular de Asfaltenos para residuos de un crudo venezolano por Carbognani. [6]

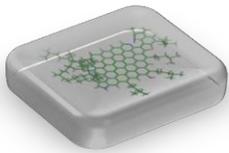
II.3. Resinas y su composición

Quando se habla de asfaltenos es inevitable conseguir el termino *resinas* dentro del contexto, es por esto que es de suma importancia conocer, su composición, sus características generales y sobre todo su efecto sobre los asfaltenos.

Las resinas son aquella fracción del crudo, que se disuelve en un n-alcano, como por ejemplo el n-heptano o pentano, su composición depende del agente precipitante usado sobre estas, son de alto peso molecular, de color oscuro, semisólidas y muy adhesivas.

Inicialmente se postuló que la estructura de moléculas de resina es la de una cadena parafínica con anillos nafténicos entremezclados completamente. A pesar de la falta de estudios experimentales sobre la estructura de resinas, se ha sugerido recientemente que las resinas son de más bajo peso molecular que los asfaltenos, frecuentemente contienen hidrocarburos aromáticos, y además contienen otros elementos como grupos de carbonilos formados al final de la estructura [7]

Las resinas cumplen la función de peptizar los asfaltenos, dándoles la estabilidad necesaria, para evitar la acumulación de agregados polares sin poder dispersarse en el crudo, las resinas ofrecen a los asfaltenos (moléculas polares), la propiedad de no depositarse en el crudo. En la figura II.6 se muestra la estructura molecular de una



resina, puede observarse que son de menor cantidad de átomos de carbono, por lo tanto su peso molecular, es notablemente más pequeño que el de los asfaltenos.

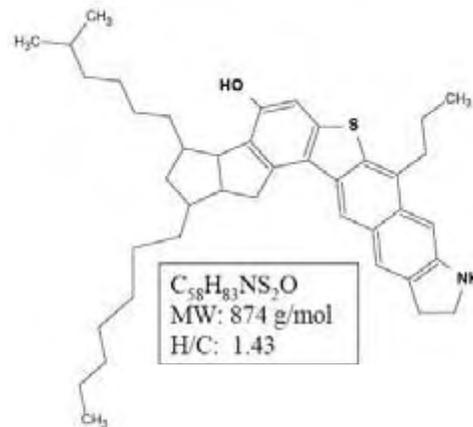
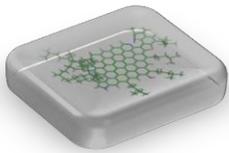


Figura II.6. Estructura molecular de un modelo de resina. [6]

II.4. ¿Cómo se encuentran los asfaltenos en los crudos?

Los asfaltenos debido a su dualidad de polaridades, se encuentran en el crudo en estado coloidal, de manera dispersa en el seno del mismo. Una solución coloidal, es un sistema físico-químico compuesto por dos fases: una *continua*, normalmente fluida (crudo), y otra *dispersa* en forma de partículas; por lo general sólidas, de tamaño mesoscópico. Así, se trata de partículas que no son apreciables a simple vista, pero mucho más grandes que cualquier molécula, en nuestro caso las micelas de asfaltenos. Para definir este último término, se puede decir, que las micelas son un conjunto de moléculas, unidas entre sí por enlaces químicos, formando conglomerados o agregados. Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar[6]. Estudios realizados, han desarrollado con mucho éxito un modelo estructural, el cual explica muchas de las propiedades de los asfaltenos. En este modelo, los asfaltenos consisten en láminas planas de sistemas aromáticos condensados los cuales pueden ser interconectados por sulfuro, éter, o cadenas alifáticas. Un promedio de cinco de esas láminas son acumuladas por interacciones π - π . Los puentes de hidrogeno y las interacciones dipolo-



dipolo causan la agregación de asfaltenos en micelas cuando la concentración de estos es suficientemente alta, este fenómeno se puede observar en la figura II.7. Debido a estos factores mencionados anteriormente, es de suma dificultad determinar el peso molecular de una sola molécula de asfalteno, generalmente, se obtienen valores para micelas de asfaltenos aglomeradas. [7]

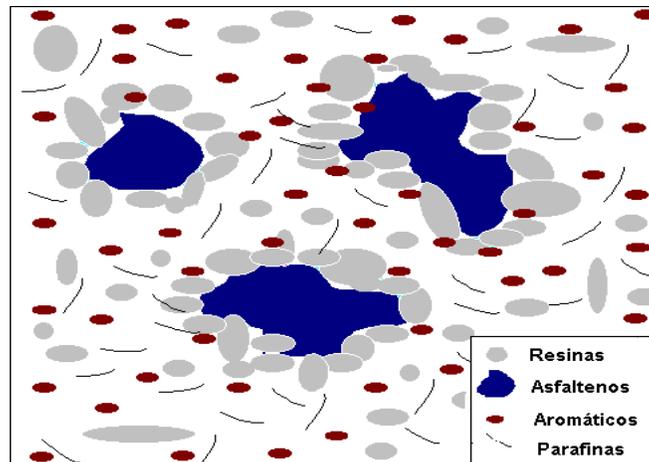
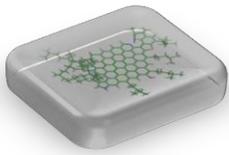


Figura II.7. Estructura coloidal de los Asfaltenos en el Crudo] [7]

II.5. Agregación y deposición de los asfaltenos

Los asfaltenos al estar distribuidos en suspensión coloidal en el petróleo se difunden en el mismo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento browniano (Ver figura II.8.a). Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema estable, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfalténicas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalteno con movimiento browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfalténico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfalténicos de



tamaño variable que se encuentren en el aceite (Ver figura II.8.b y c). A este fenómeno se le conoce como *agregación*. En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan.

Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se conjuntan para formar agregados asfálticos más grandes y pesados. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse a las paredes de las tuberías. A este fenómeno se le conoce como deposición orgánica (Ver figura II.8 d).
[2]

www.bdigital.ula.ve

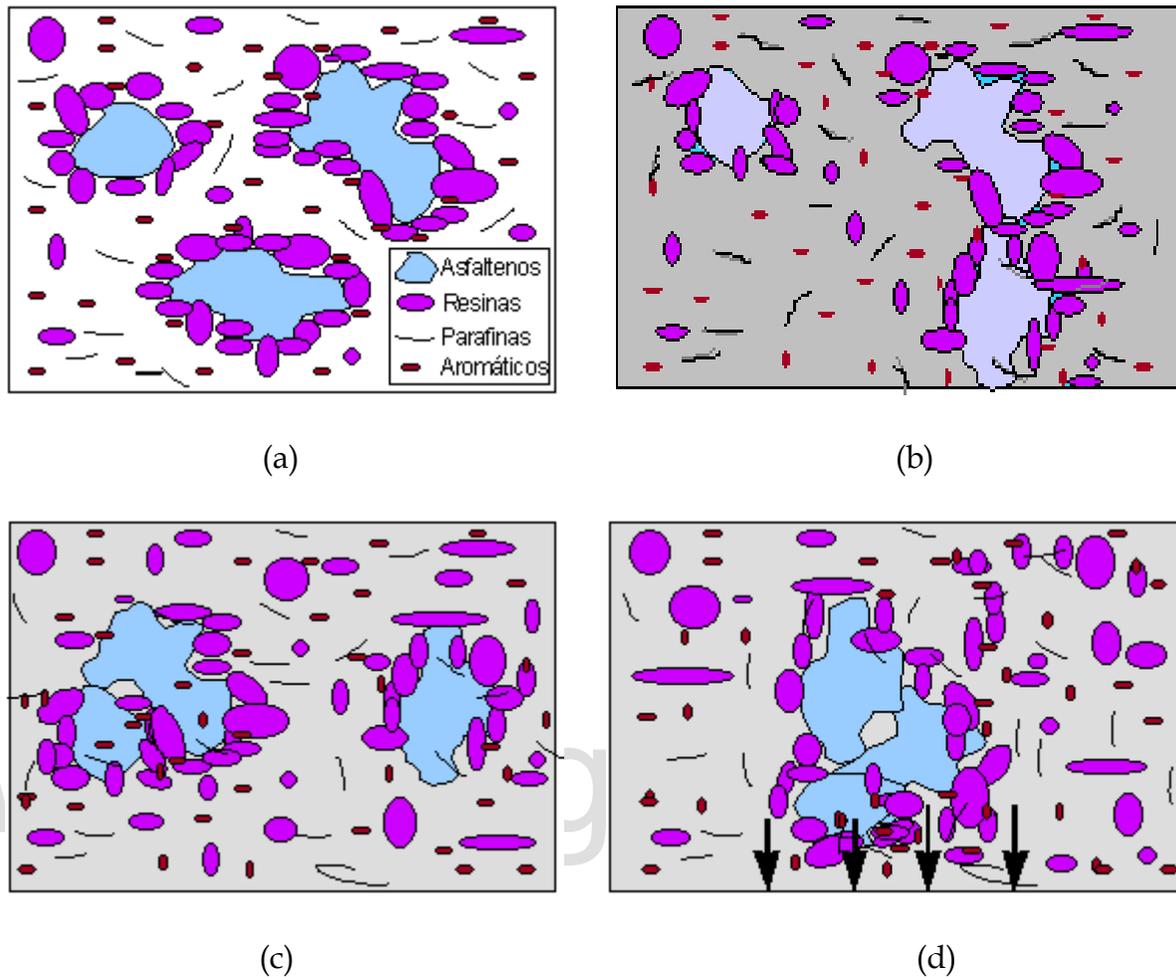
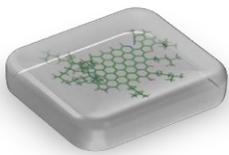
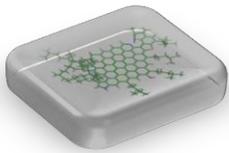


Figura II.8 Movimiento Browniano de los asfaltenos (Fenómeno de Agregación de Asfaltenos) (a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo. [2]



Para tener una idea del tamaño de los agregados de asfaltenos, en la figura II.7, se puede observar el tamaño aproximado de un agregado de asfaltenos de acuerdo a estudios realizados por Tanaka y colaboradores [20] empleando difracción de rayos X y SAXS (Small-Angle X-ray Scattering)

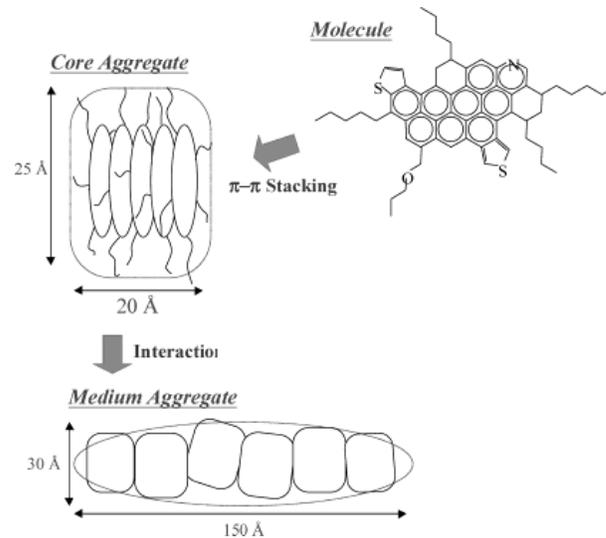


Figura II.9. Modelo de tamaño de agregado de asfaltenos por Tanaka y col. [20]

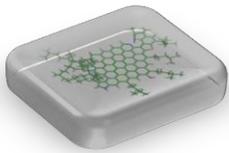
II.5.1. Factores que alteran la agregación de los asfaltenos

Los principales factores que alteran la agregación de los asfaltenos son:

- ✓ La composición del petróleo
- ✓ La temperatura a la que se encuentre el crudo
- ✓ La presión a la que se encuentre el crudo.

Alguna perturbación en el medio que modifique alguna de estas tres variables, se traducirá en el aumento de la agregación de los asfaltenos y que a su vez dará como resultado la formación de un material insoluble en el crudo líquido.

La composición del crudo se refiere a las características y concentración de asfaltenos y resinas, a la naturaleza de los componentes del petróleo excluyendo a los asfaltenos, y al tipo y proporción de solvente suministrado al crudo. La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la



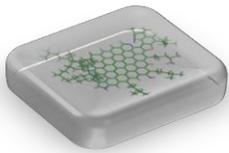
afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas de la micela resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos.

Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos.

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre las moléculas de la fase líquida y las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. El efecto de energía libre de Gibbs es tal que algunas micelas de resina-asfalteno, que inicialmente se difunden en el espacio de manera independiente, debido a las altas densidades y presiones, se agregan formando grandes cúmulos al disminuir la presión y la densidad. [16]

Existen otros factores que también influyen en la agregación y precipitación de los asfaltenos, como lo son los factores químicos (inyección de CO₂ al pozo de extracción, tratamientos de estimulación con ácidos, solventes, surfactantes y alcalis, entre otros) igualmente, los asfaltenos contenidos en los crudos al pasar a través de un medio poroso generan un campo eléctrico que puede ser causante de su precipitación (factores eléctricos).

La precipitación de asfaltenos varía en cantidad de acuerdo al tratamiento realizado sobre el crudo en el cual se esté trabajando, o bien sea en la producción, transporte o procesamiento del mismo, en alguno de estos casos, ese fenómeno puede causar daños mayores sobre el proceso, ya sea por taponamiento de equipos, en pozos, bloqueo de líneas, desactivación de catalizadores entre otros, es por ello que se debe hacer hincapié en la prevención de esta agregación. [16]



II.6. Precipitación de asfaltenos con parafinas lineales

La tendencia de precipitar los asfaltenos contenidos en los crudos con parafinas lineales se debe a estudios realizados por Speight [2]. Se conoce que los asfaltenos son insolubles en parafinas de cadena lineal, estos estudios mostraron el efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles en el crudo -porcentaje precipitado- (véase figura II.10) En ésta figura se puede observar como la cantidad de precipitado se incrementa cuando disminuye el número de carbonos del agente precipitante, y también que a partir del n-heptano, la cantidad precipitada presenta muy poca diferencia con respecto a aquella producida por los alcanos más pesados, lo cual indica que los componentes más polares y, por lo tanto, los más insolubles, precipitan con n-heptano. Por tal razón los asfaltenos se definen generalmente como **la fracción del crudo que precipita con el n-heptano**.

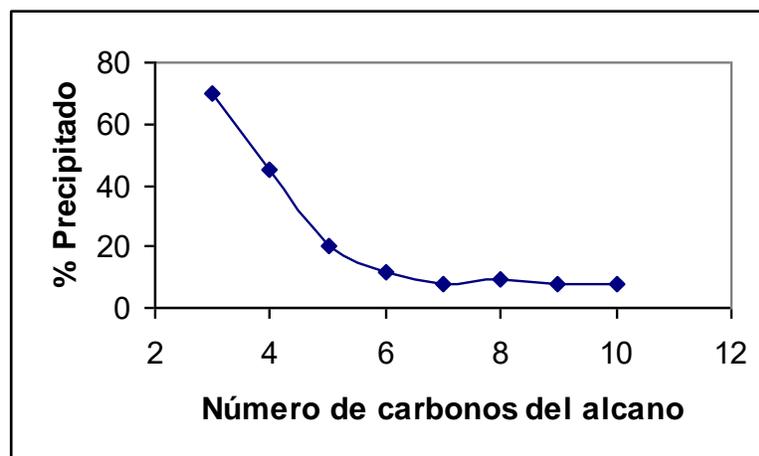
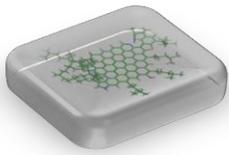


Figura II.10. Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles [8]



II.7 EMULSIONES

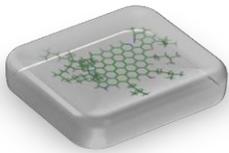
Las emulsiones, son sistemas que contienen dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales, llamada fase interna o discontinua, está dispersa en una segunda llamada fase externa o continua. La estabilidad de estos sistemas está condicionada por la naturaleza de los componentes, y puede ser aumentada por la adición de un tercer componente llamado emulsionante, por lo general un surfactante. [12]

El tamaño de las gotas dispersas en la fase continua es de gran importancia en la estabilidad de una emulsión, las gotas de la fase dispersa están sometidas a fuerzas atractivas y repulsivas, las fuerzas atractivas resultan de la generación de fuerzas de Van der Waals entre dos moléculas, y dependen del volumen de las gotas vecinas, mientras que las fuerzas repulsivas dependen de las propiedades interfaciales que el surfactante adsorbido les confiere y por lo tanto su magnitud es determinada por la superficie expuesta de la gota, es decir del área superficial de esta. Suponiendo gotas esféricas del mismo diámetro, podemos calcular el volumen como $\frac{4}{3}\pi r^3$, mientras que el área interfacial es $4\pi r^2$. Como consecuencia el área por unidad de volumen de una emulsión de gotas idénticas es

$$\sigma = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R} \quad (1)$$

Esta relación indica que el área específica de una emulsión aumenta cuando su diámetro disminuye, por lo tanto una disminución en el tamaño de gota favorece a las fuerzas repulsivas que aseguran la estabilidad de la emulsión, ya que las fuerzas atractivas favorecen la aglutinación de las gotas, lo que tiende a desestabilizar la emulsión. [9]

Las emulsiones con un tamaño de gota que está entre 1 y 100 μm son denominadas macroemulsiones, estas gotas son observables con un microscopio óptico y generalmente son afectadas por la gravedad, pues las gotas sedimentan de acuerdo con la ley de Stokes, siempre y cuando la diferencia de densidad entre las fases no sea despreciable. Las gotas con tamaño menor a 1 μm conforman coloides, estos sistemas no



se separan por la acción de la gravedad natural, pues el tamaño de partícula es tan pequeño que la velocidad de sedimentación resulta despreciable.

II.7.1. Tipos de emulsiones

En una emulsión se distingue una fase interna o dispersa y una fase externa o continua. Hay varios tipos de emulsiones dependiendo de cómo la fase polar y apolar estén localizadas en la emulsión.

II.7.1.1. Emulsiones simples

Son las emulsiones básicas, están compuestas por una fase acuosa, una fase oleosa y un emulsionante. Según la naturaleza química del emulsionante se obtienen emulsiones de aceite en agua (O/W) o de agua en aceite (W/O), obsérvese la figura II.11.



Figura II.11. Emulsiones Simples. [17]

II.7.1.2. Emulsiones Múltiples

Las emulsiones múltiples son sistemas líquido - líquido disperso en los cuales la fase interna es en su turno una emulsión. Una emulsión múltiple contiene en realidad solo dos fases pero una porción de la fase externa esta dispersada en forma de pequeñísimas gotas dentro de las gotas de la fase interna, se utiliza el símbolo W/O/W para una emulsión múltiple del tipo agua en aceite en agua y O/W/O para la emulsión aceite en agua en aceite, como se muestra en la figura II.12.

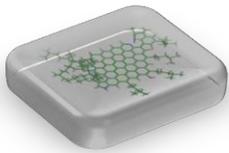


Figura II.12. Emulsiones Múltiples. [17]

II.7.1.3. Biemulsiones

Son los resultados de mezclar dos emulsiones con fase externa idéntica o compatible. Desde el punto de vista práctico se trata de una emulsión en la cual se encuentran dos tipos de gotas dispersos en la misma fase externa.

II.7.2. Propiedades de las emulsiones.

A continuación se describen diferentes propiedades de las emulsiones.

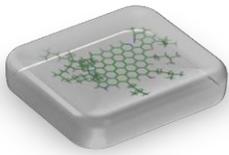
II.7.2.1 Conductividad

La conductividad es la capacidad de un cuerpo de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de sí. La conductividad de una emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que esta es la fase que va a transportar las cargas, pues la fase discontinua no tiene continuidad entre los electrodos.

Por lo tanto una emulsión de fase continua agua O/W posee, en general, una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad. [12]

II.7.2.2. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a desplazarse. La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores, tanto físicos como físico-químicos [12], como son:



- ✓ Viscosidad de la fase externa
- ✓ Proporción volumétrica de la fase interna
- ✓ Tamaño de gotas de la fase interna
- ✓ Viscosidad de la fase interna
- ✓ Efecto de la formulación.

II.7.3. Estabilidad de las Emulsiones

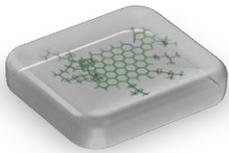
Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable, y tarde o temprano debe separarse en dos fases. La estabilidad se refiere a la resistencia presentada por las emulsiones a la coalescencia de la fase dispersa [17]. La ruptura de una emulsión es un proceso multi-etapa y basta con inhibir uno de los fenómenos involucrados para aumentar considerablemente su estabilidad.

La estabilidad de una emulsión depende de los siguientes factores: el tamaño de partícula, la diferencia de densidad entre ambas fases, la viscosidad de la fase continua y de la emulsión general, las cargas de las partículas, la naturaleza, eficacia y cantidad del emulsionante, y las circunstancias de almacenamiento, es decir, las temperaturas, agitaciones, vibraciones, diluciones o evaporaciones a las que se someta la emulsión durante su almacenamiento o uso. [12]

II.7.4. Papel de los surfactantes sobre la estabilidad de las emulsiones.

La presencia de surfactantes permite controlar diferentes fenómenos involucrados en la ruptura de una emulsión, alargando el intervalo de tiempo para que ocurra la rotura de una emulsión que puede variar desde una fracción de segundo, hasta varios años o más en un sistema perfectamente metaestable.

Un surfactante puede afectar las fuerzas repulsivas de dos maneras, con fuerzas electrostáticas, contribuyendo con la carga eléctrica donde es absorbido ya sea neutralizándola o bien, aumentándola, o puede afectar con fuerzas estéricas, cuando son utilizados surfactantes de alto peso molecular que afecta las interacciones de las fases, aumentando el efecto estérico y a menudo ayuda a aumentar la estabilidad de la emulsión. [17] El comportamiento del surfactante en la interfase es por lo tanto un factor determinante en la estabilización de emulsiones.



II.7.5. Medición de la estabilidad de las emulsiones.

La única medición realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota con el tiempo, pero tal medición perturba o destruye la integridad de la muestra por lo tanto no puede efectuarse sobre la misma en tiempos diferentes. Como consecuencia de esta dificultad, la estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo, el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada).

La figura II.13 indica la fracción de volumen coalescido en función del tiempo. Esta grafica representa el comportamiento de un proceso de varias etapas. Durante un cierto periodo inicial no se separa ningún tipo de volumen, este periodo de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas se encuentran separadas por una delgada película de fase externa. [12]

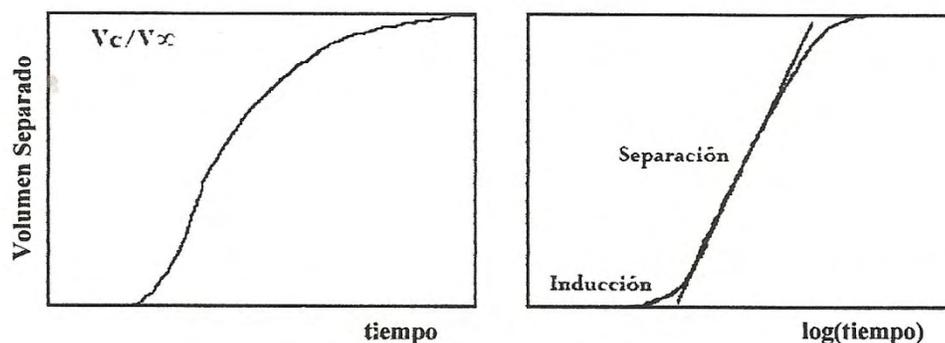
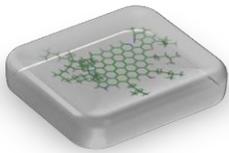


Figura II.13. Fracción de Volumen Coalescido o Clarificado en Función del Tiempo [12]

Cuando las películas alcanzan un espesor del orden de 200\AA , son susceptibles de romperse formando así la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen separado. Esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva.



Existen dos maneras de cuantificar la noción de estabilidad a partir de datos de volumen separado como se indica en la figura II.14 donde el volumen coalescido V_c se representa en función del tiempo para dos emulsiones llamadas A y B.

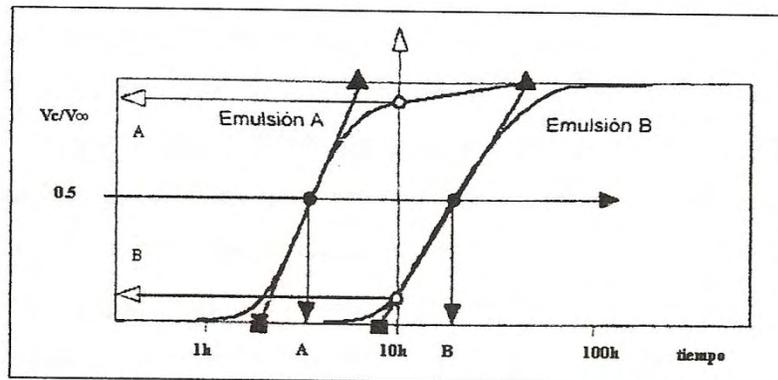
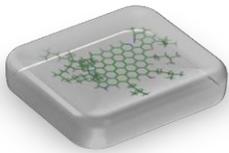


Figura II.14. Comparación de la estabilidad de dos emulsiones (A y B) [12]

De acuerdo a la figura, la emulsión A es menos estable que la emulsión B. la manera de cuantificar este concepto es interceptando las dos curvas con una línea vertical. La flecha blanca ubicada a un tiempo fijo de 10 horas intercepta ambas curvas en dos puntos cuyas ordenadas indican el volumen coalescido para ese tiempo. Este volumen es mayor para la emulsión A que para la emulsión B.

El segundo método, el más generalizado, es la intercepción de las curvas con una línea horizontal, en la figura II.14 está representada como la flecha negra localizada a $V_c/V_\infty = 0,5$. Los interceptos correspondientes indican el tiempo requerido por ambas emulsiones para alcanzar la mitad del volumen total separado. [12]



II.8. Influencia de los asfaltenos en la estabilidad de emulsiones de agua en aceite.

En los yacimientos petrolíferos, es común encontrar además de crudo, grandes cantidades de agua y gas, y gracias a los procesos de recuperación, tratamiento y transporte de crudos es recurrente la formación de emulsiones agua en aceite (W/O). Estas emulsiones deben romperse para lograr la completa separación de las fases acuosa y oleica.

Se ha establecido que los asfaltenos y las resinas son componentes del crudo, que debido a su actividad interfacial y estructura, se acumulan en la interfase agua-aceite e influyen los procesos de estabilización y ruptura de las emulsiones.

Las moléculas de asfaltenos al poseer grupos funcionales polares, tienden a formar agregados debido a la fuerza de atracción entre ellos, así mismo, se absorben en su superficie una capa de moléculas de resinas, que rodean estos agregados, permitiendo solubilización dentro del seno del crudo. Estas interacciones resinas-asfaltenos se ilustran en la figura II.15. [13]

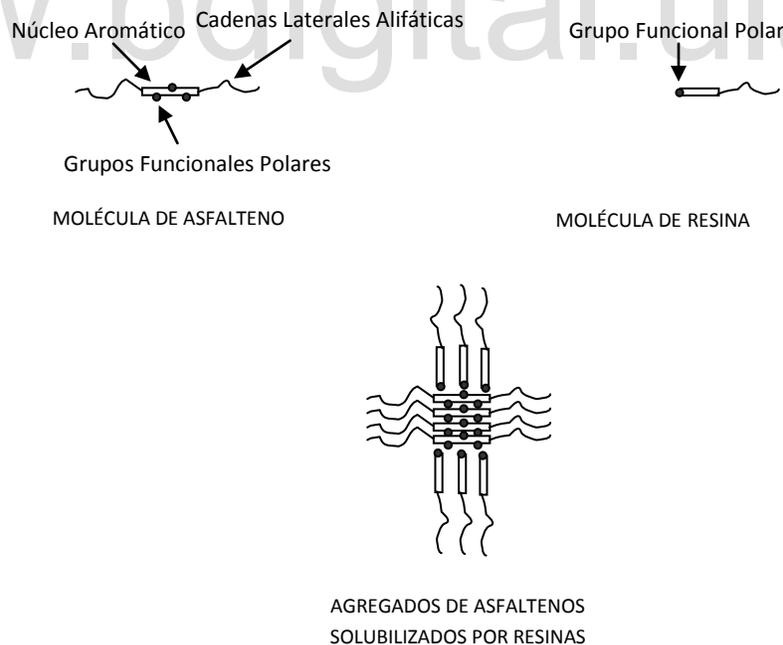
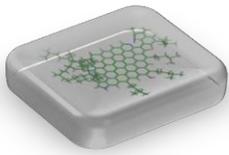


Figura II.15. Esquema del mecanismo de interacción entre asfaltenos y resinas



Varios estudios han demostrado que la estabilidad de las emulsiones de crudo que contienen moléculas de asfaltenos, disueltas en fase oleica en forma de solución molecular, es menor que la estabilidad de las emulsiones con asfaltenos dispersos en forma coloidal [4, 5].

Los factores que determinan la estabilidad de las emulsiones con asfaltenos como surfactantes son:

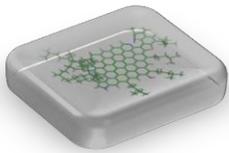
- ✓ La composición química de los asfaltenos y resinas
- ✓ La aromaticidad
- ✓ La disminución de la longitud de las cadenas alquílicas laterales
- ✓ la reducción de ramificaciones en las cadenas alifáticas

El aumento de la cantidad de anillos aromáticos condensados, muestra una clara tendencia de los asfaltenos a formar emulsiones estables, de esta manera al incrementar la condensación de anillos se aumenta también el grado de sustitución de grupos alquilo y la ramificación de cadenas alifáticas en los anillos aromáticos, hecho que hace aumentar la estabilidad de la emulsión [11].

Estudios realizados, proponen un mecanismo para describir la estabilización de emulsiones de agua en crudo por asfaltenos y resinas, el cual se basa en la interacción de ambas moléculas entre sí y con el medio aceitoso. Como se sabe, las resinas ayudan a la solubilización de los asfaltenos, solvatando los agregados asfálticos, lo cual tiende a disminuir la naturaleza tensoactiva de los asfaltenos; sin embargo, tales coloides de asfaltenos deben disminuir su energía libre por desplazamiento de las resinas que los rodean, de uno de sus lados para formar agregados parcialmente solvatados que son interfacialmente activos y capaces de adsorberse en la interface aceite/agua, tal como se muestra en la figura II.16. [13]

La tendencia de resinas a solvatar asfaltenos se ve influenciada principalmente por dos factores:

- a) A medida que aumenta la aromaticidad del crudo, lo hace también la de los asfaltenos y por lo tanto la de las resinas, lo que ocasiona mayor tendencia de los asfaltenos a permanecer en estado molecular. [13]



- b) Las interacciones tipo puente de hidrógeno entre resinas y asfaltenos, induce el fenómeno de solvatación. Igualmente, la alta concentración de grupos funcionales polares (como por ejemplo grupos carbonilo $C=O$), y las fuertes interacciones entre ellos, refuerzan el recubrimiento de los agregados de asfaltenos por parte de las resinas, y disminuye sustancialmente su actividad interfacial. [13]

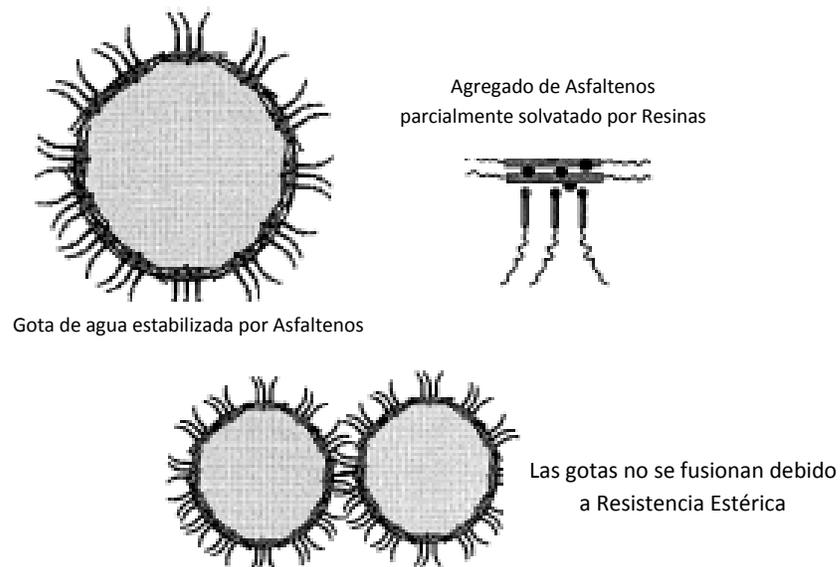
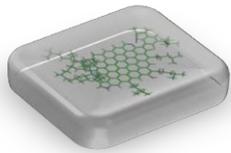


Figura II.16. Mecanismo de estabilización de emulsiones. Adsorción de agregados asfálticos [13]

Según McLean y colaboradores [13] la tendencia de los asfaltenos a adsorberse en la interfase de aceite/agua, estaría controlada por tres factores:

- 1) La relación resinas / asfaltenos
- 2) La aromaticidad del crudo, resinas y asfaltenos
- 3) La concentración de grupos funcionales polares (carbonilos, carboxilos, pirroles, amidas y fenoles) en los asfaltenos y las resinas.



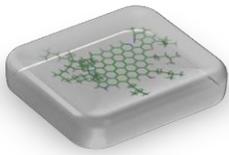
En la tabla II.3 se muestra de manera resumida el efecto, en la estabilidad de las emulsiones agua en crudo, de los cuatro factores enumerados, por ejemplo, para el primer factor: la relación resinas/asfaltenos, la estabilidad de las emulsiones aumenta cuando esta relación aumenta, y disminuye cuando la relación disminuye. Igualmente sucede para los demás factores enumerados. [13]. Nótese, que para cada factor existe una tendencia en cuanto a la estabilidad de sus emulsiones.

Tabla II.3. Factores que inducen la solvatación de los asfaltenos por resinas sobre la estabilidad de las emulsiones [13]

	Factor
1.	Relación Resinas/asfaltenos
2.	$\frac{\text{Carbonos Aromaticos de las Fracciones Aromaticas y Saturadas}}{\text{Carbonos Aromaticos de los Asfaltenos}}$
3.	$\frac{\text{Carbonos Aromaticos de las Resinas}}{\text{Carbonos Aromaticos de los Asfaltenos}}$
4.	Concentración de los grupos funcionales de las resinas y los Asfaltenos

Otro parámetro de gran influencia en la estabilidad de las emulsiones es el pH de la fase acuosa; si los asfaltenos y las resinas contienen alta concentración de grupos funcionales polares, éstos se ionizarán con valores extremos de pH. La ionización de tales grupos crea una alta densidad de carga superficial que cambia drásticamente las propiedades de la película interfacial, pues genera fuerzas repulsivas internas que destruyen las propiedades mecánicas que evitan la coalescencia de las gotas [12].

El pH puede modificarse en la fase acuosa agregando una base disociada completamente como el NaOH ó HCl, [14] estos compuestos reaccionan con los componentes ácidos en el crudo y los componentes activos interfacialmente de forma que se acumulan en el interfaz del aceite y del agua y facilita la formación de la emulsión aceite/agua. La estabilidad de las emulsiones depende de la concentración en el reservorio de surfactante álcali-aceite que se forma en la interfase. A su vez, dicha estabilidad, depende de la concentración de los componentes ácidos del crudo que forma una interfase activa entre el agua y el aceite.

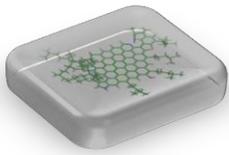


ANTECEDENTES

McLean y colaboradores [13, 18] estudiaron el efecto que produce la variación en la composición de la fase aceite sobre la solubilidad de los asfaltenos y el efecto que esto produce en la estabilidad de las emulsiones del tipo agua en aceite. Para investigar este fenómeno, realizaron estudios sobre diferentes tipos de crudo (Arab Berri (AB), Arab Heavy (AH), Alaska North Slope (ANS), y San Joaquin Valley (SJV)), sus resinas y asfaltenos, así como también el medio en los que se encontraban disueltos, una mezcla de heptano- tolueno, denominada por los autores como Heptol. Establecieron que las emulsiones con mayores estabilidades fueron aquellas en donde en la fase oleica se encontraban disueltos solo asfaltenos de los crudos mencionados anteriormente, y la relación de tolueno en heptano de 30% a 40%, esto verifica que los asfaltenos son mas estabilizadores cuando se encuentran cerca de su límite de solubilidad o punto de precipitación. De estos estudios realizados se concluyo que los compuestos interfacialmente activos que le confieren la estabilidad a los sistemas analizados fueron las fracciones mas polares o porciones condensadas de las resinas y los asfaltenos de los crudos.

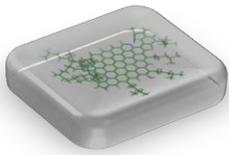
Además de esto, McLean y colaboradores [13, 18], estudiaron el efecto del pH de la fase acuosa sobre la estabilidad de las emulsiones mencionadas, obteniéndose para los crudos estudiados mejores estabilidades para pH's ácidos, confiriéndole este fenómeno a la ausencia de grupos polares que puedan ayudar a la formación de interacciones eléctricas que mejoren la estabilidad de las emulsiones. De igual manera durante sus estudios propusieron un mecanismo que explicaba la estabilización de las emulsiones gracias a la presencia de asfaltenos, el cual consiste en el movimiento que se produce en las resinas -contenidas en las moléculas asfaltenos-resinas- debido a la composición del medio en donde se encuentren (Fase oleica), gracias a esta desestabilización en las resinas, se produce una agrupación en las moléculas de asfaltenos, induciendo de esta manera la floculación y precipitación de los mismos, debido a su gran peso y tamaño.

Otros estudios fueron realizados por Rodríguez, C., y colaboradores [15], determinaron las propiedades de los asfaltenos derivadas de crudos de vacío venezolanos (Crudo Buscan) empleando diversos estudios como difracción de rayos X, calorimetría e infrarrojo. De igual forma determinaron el efecto de la concentración de asfaltenos en la fase oleica sobre la estabilidad de las emulsiones agua/aceite.



Guo L., y colaboradores [14], realizaron estudios que indican que los asfaltenos contribuyen a la formación de componentes activos interfacialmente. Muchos de sus resultados experimentales demuestran que la formación de una película interfacial de alta resistencia mecánica se debe a la reacción ocurrida entre la fracción asfáltica y un álcali, en su caso una solución de Na_2CO_3 . Igualmente se realizaron experimentos que determinaban que el contacto entre las fases agua-aceite era un factor determinante para la estabilidad de las emulsiones estudiadas, dando como resultado que las emulsiones que poseían mayor tiempo de contacto eran las que presentaban una mayor estabilidad.

A lo largo del tiempo se han realizado estudios sobre el efecto que produce la presencia de asfaltenos sobre emulsiones W/O en la Universidad de Los Andes, Aguilera [21] realizó estudios sobre los crudos Hamaca, Rosa Mediano y Lago Cinco, demostró que un aumento en la concentración de asfaltenos en la fase oleica puede incrementar la estabilidad de la emulsión. De igual forma determinó la influencia de la variación del pH de la fase acuosa el cual aumenta la estabilidad de las emulsiones, para pH's básicos, debido a la formación de carboxilatos de alta carga interfacial por la interacción del álcali con los asfaltenos. Otro punto de estudio, fue el efecto de la presencia de electrolitos en la estabilidad de emulsiones, en el cual se obtuvo que algunos crudos (Lago Cinco y Rosa Mediano), las emulsiones más estables se lograron a pH's ácidos en presencia de sales, y a pH's básicos, en ausencia de las mismas, mientras que para el caso de otros crudos (Hamaca) la presencia de electrolitos favoreció la estabilidad de las emulsiones para el medio básico y ácido.



CAPITULO III

III.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A continuación se enumeran los equipos y reactivos empleados:

III.1.1 Materiales y Equipos

- ✓ Buretas graduadas de 50ml y 25ml
- ✓ Pipetas volumétricas de 5ml y 1ml
- ✓ Agitador de vidrio
- ✓ Matraz aforado de 50 ml
- ✓ Vasos de precipitado de 50, 100 y 1000ml
- ✓ Tubos de ensayo de 50 y 25ml con tapón
- ✓ Varilla de vidrio
- ✓ Balones aforados de 50 ml y de 500 ml
- ✓ Gradilla
- ✓ Balanza "Mettler" AB204-S. Precisión ± 0.0001 gr
- ✓ Embudo de Buchner
- ✓ Equipo de extracción Soxhlet
- ✓ Dedales para el equipo de extracción Soxhlet, marca Whrtaman 33x80 mm
- ✓ Estufa de vacío marca Memmert
- ✓ Cronómetro marca Casio
- ✓ Agitador magnético Mag-mix Precision Scientific
- ✓ Agitador Eurostar power control-visc. Kika @- werke. Con turbina de agitación de tres aspas
- ✓ Picnómetro de 10ml
- ✓ Termostato TECAM® Rango 15°C-95°C.
- ✓ Centrifuga DAMON/IEC DIVISION. Modelo IEC HN-SII
- ✓ pH-Metro pHM210. Standard pH meter. Meterlab
- ✓ Bomba de vacío
- ✓ Tubos de vidrio de tipo zanahoria de 50 ml para centrifuga.

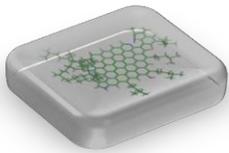


Figura III.1. Agitador magnético Mag-mix Precision Scientific



Figura. III.2. Termostato TECAM® Rango 15°C-95°C.

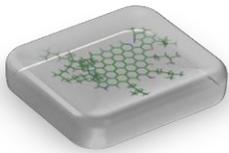
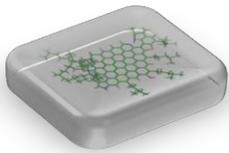


Figura III.3. Equipo de extracción Soxhlet (a)



Figura III.4. Equipo de extracción Soxhlet (b)



**Figura III.5. Dedales para el equipo de extracción Soxhlet, marca Whtaman
33x80 mm**



Figura III.6. Tubos de ensayo de 50 y 25ml con tapón

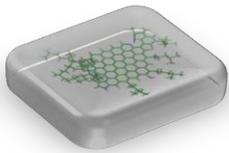


Figura III.7. pH-Metro pHM210. Standard pH meter. Meterlab



Figura III.8. Tubos de vidrio de tipo zanahoria de 50 ml para centrifuga

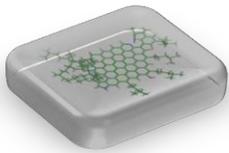
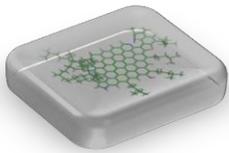


Figura III.9. Centrifuga DAMON/IEC DIVISION. Modelo IEC HN-SII (a)



Figura III.10. Centrifuga DAMON/IEC DIVISION. Modelo IEC HN-SII (b)



III.1.2. Sustancias empleadas.

- ✓ Tolueno (C_7H_8) 99.7% de pureza. PM=92.14 gr/grmol. Marca Riedel-de Haën.
- ✓ Heptano ($CH_3(CH_2)_5CH_3$) 99.7% de pureza. HPLC grade. PM=100.21. Marca Fisher Chem Alert®Guide.
- ✓ NaOH 98% de pureza. PM=40 gr/grmol. Científica Andina
- ✓ HCl 37% de pureza. PM= 36.46gr/grmol. Marca Riedel-de Haën.
- ✓ Crudo Ayacucho. (Ver tabla III.1)

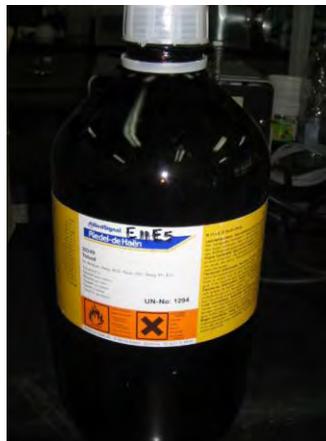


Figura III.11. Tolueno (C_7H_8) 99.7% de pureza. PM=92.14 gr/grmol. Marca Riedel-de Haën



Figura III.12. Heptano ($CH_3(CH_2)_5CH_3$) 99.7% de pureza. HPLC grade. PM=100.21. Marca Fisher Chem Alert®Guide.

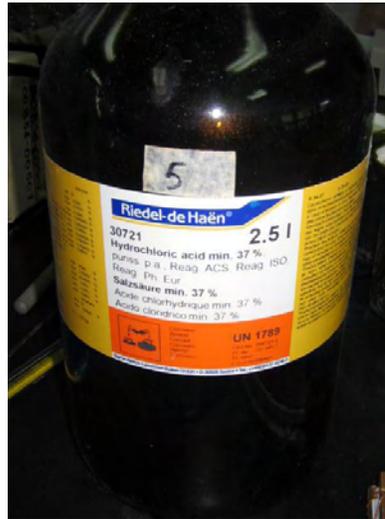
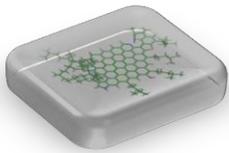


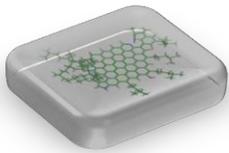
Figura III.13. HCl 37% de pureza. PM= 36.46gr/grmol. Marca Riedel-de Haën

Tabla III.1. Propiedades físicas del Crudo Ayacucho.

Crudo Ayacucho	
Propiedades	
API a 60°F	8.5 a 10
Gravedad Específica.	1.0107-0.9993
Viscosidad Cinemática a 122°F (cSt)	6.20E3-2.25E3
Viscosidad Cinemática a 100°F (cSt)	3.34E2-1.70E2

III.1.3. Condiciones Experimentales

Se trabajó a una presión atmosférica de 648mmHg y $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial (LMSSI). La Hechicera - Edo. Mérida.



III.1.4. Estudio de la estabilidad de las emulsiones W/O utilizando asfaltenos como surfactantes.

III.1.4.1. Efecto de la composición de la fase oleica.

Se realizaron diferentes experiencias, con las cuales se investigó el efecto que produce la variación de la aromaticidad del medio oleico o composición de heptol (heptano/Tolueno) de la fase aceite en la emulsión, de acuerdo a las composiciones mostradas en la tabla III.2 de la siguiente manera:

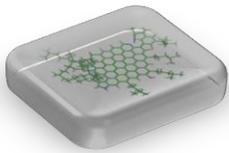
Tabla III.2. Relaciones volumétricas Heptano/Tolueno en la fase oleica.

Muestra	Relación Heptano/Tolueno	
	Heptano (%)	Tolueno (%)
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90

Ver protocolo experimental más adelante.

III.1.4.2. Efecto del pH de la fase acuosa.

Se estudió el efecto del pH de la fase acuosa, variando esta desde pH's ácidos y básicos, añadiendo HCl o NaOH según sea el caso, y midiendo esta variable con ayuda de un pH-metro. Para este apartado se emplearon unidades de pH's como: 3, 7, 10 y 12.



III.1.4.3. Efecto de la temperatura y tiempo de contacto de pre-equilibración entre la fase acuosa y la oleica.

Para determinar el efecto de la temperatura y tiempo de contacto entre las fases como pre-tratamiento sobre la estabilidad de las emulsiones se efectuaron diferentes cambios antes de realizar el protocolo de la emulsión, es decir, se realizó un pre-tratamiento del sistema, para luego proceder a la emulsión.

Para observar dichos efectos se efectuaron las emulsiones de acuerdo a la tabla III.3.

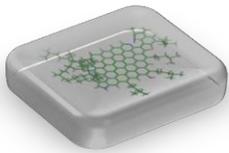
Tabla III.3. Esquema de pre-equilibración de emulsiones.

Tiempo de contacto Temperatura	1 Hora	3 Horas	5 Horas
21±1°C	X	X	X
40 °C	X	X	X
80 °C	X	X	X

III.2. Procedimiento Experimental

III.2.1 Extracción de los Asfaltenos

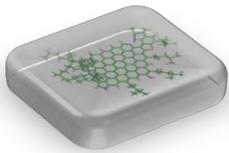
- ✓ Para lograr la extracción de los asfaltenos del crudo Ayacucho, primero se debe realizar la destilación a vacío (presión 200mmHg), según las normas ASTM D-1160
- ✓ Pesar 50 gr de Crudo Ayacucho del residuo destilado, añadir n-heptano hasta alcanzar una relación masa/volumen de 1:20, colocar en un vaso de precipitado y agitar constantemente durante 24 horas. Verificar si la dilución ha sido completa, si no, dejar en agitación por 24 horas más. Posteriormente dejar en reposo durante 24 horas
- ✓ Filtrar los asfaltenos depositados mediante el empleo de un embudo de Buchner, utilizando filtros de vidrio poroso, haciendo uso de una bomba de vacío.



- ✓ Lavar con n-heptano el residuo que resulta de la filtración, con la finalidad de separar las resinas que precipitan con los asfaltenos mediante el siguiente procedimiento:
 1. Colocar 2-3gr de residuo en el dedal de extracción Soxhlet, de manera compacta, añadir 250ml de n-heptano al balón del equipo e iniciar el lavado de los asfaltenos de forma continua con n-heptano caliente hasta observar una coloración ligeramente amarilla en dicho solvente. Repetir este procedimiento hasta purificar todos los asfaltenos precipitados
 2. El n-heptano remanente que se encuentra en los asfaltenos se elimina por evaporación en la estufa de vacío, donde se mantiene a 60 °C y 18mmHg, hasta alcanzar peso constante. Seguidamente triturar los residuos hasta reducirlos a un polvo ligeramente fino y se colocan en frascos color ámbar para evitar su oxidación, se debe desplazar el aire en el envase con una corriente de nitrógeno.
 3. El peso de los asfaltenos se determina por diferencia entre el peso constante de los asfaltenos (residuo salido de la estufa) y el peso de los asfaltenos obtenidos de la filtración.
 4. El n-heptano empleado en el proceso de extracción y purificación se recupera en el rotavapor a 65 °C y a presión de vacío

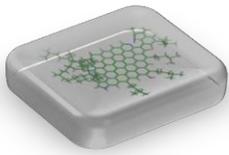
III.2.2. Preparación de Emulsiones W/O y medición de su estabilidad variando la composición de la fase oleica (heptol)

- ✓ Para verificar la influencia de la composición de la fase oleica en la estabilidad de las emulsiones W/O, se realiza un estudio de estabilidad variando sistemáticamente la composición de la fase oleica, manteniendo constante la composición de asfaltenos en la emulsión, para ello se debe seguir el siguiente procedimiento:
 1. Preparar la solución madre al 10% de asfaltenos en tolueno.
 2. Calcular los volúmenes necesarios de tolueno, heptano, solución de asfaltenos en tolueno al 10% y agua para preparar emulsiones con relaciones volumétricas de Heptano/Tolueno en el rango de 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 hasta 1:9, con un volumen total de 30ml. Manteniendo el porcentaje



de asfaltenos en 0.1% p/p de dicha emulsión. Las emulsiones deben contener una fracción másica de fase acuosa de 0,3 es decir el 30% de la emulsión es agua y la fase oleica debe contener un 0.7 de fracción másica.

3. Preparar las soluciones que contengan tolueno, heptano y solución madre, según los volúmenes determinados en el paso anterior, para esto se debe medir la cantidad de tolueno y heptano que se debe verter sobre la cantidad medida de solución madre al 10%
4. Preparar las mezclas mediante la adición de los volúmenes siguiendo este orden: medir el agua requerida para la mezcla y sobre esta verter la solución preparada en el paso 3.
5. Colocar el agitador en la interfase y proceder a agitar la mezcla a la máxima velocidad del mismo (2000rpm), por un periodo de 20 segundos. Luego verter la muestra rápidamente en un tubo de ensayo de 50ml, y tapar con el tapón previamente recubierto con papel de aluminio y tirro, para evitar fugas de solvente.
6. Una vez colocado el tapón encender el cronómetro y proceder a tomar nota de los volúmenes de agua separados en función del tiempo hasta observar que el volumen de agua liberada en la emulsión es constante (Aproximadamente de 24 a 72 horas)
7. Posteriormente se procede a determinar el agua liberada completamente de la emulsión, a través de la centrifugación de la muestra.
 - 7.1. Verter el contenido de los tubos en un tubo de centrifuga (Tipo zanahoria) de 50 ml.
 - 7.2. Colocar el tubo en la centrifuga y nivelarla con otro tubo pero cuyo contenido es agua.
 - 7.3. Cerrar la centrifuga y proceder a encenderla durante un periodo de 5 minutos a 2000rpm
 - 7.4. Se mide la cantidad de agua liberada luego de la centrifugación



III.2.3. Estudio de la estabilidad de las emulsiones W/O utilizando asfaltenos como surfactantes.

III.2.3.1. Efecto de la variación del pH de la fase acuosa.

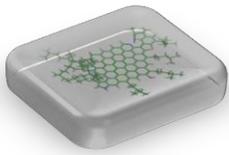
- ✓ Para verificar la influencia del pH en la fase acuosa, en la estabilidad de las emulsiones W/O, se realiza un estudio de estabilidad variando sistemáticamente el pH de la fase acuosa manteniendo constante la composición de asfaltenos en la fase aceite, para ello se debe realizar el siguiente procedimiento:
 1. Preparar soluciones de diferentes pH's, con agua destilada y soluciones de NaOH 1 M y HCl 1 M, para lograr los pH's deseados
 2. Posteriormente se realiza el estudio de estabilidad como se mencionó en el apartado anterior, pero como fase acuosa, se emplean las soluciones con diferentes pH's, y como fase oleica solo se tienen muestras de tolueno con 0.1% de asfaltenos.

III.2.3.2. Efecto de la temperatura y tiempo de contacto de pre-equilibración entre la fase acuosa y la oleica.

- ✓ Para verificar la influencia de la temperatura y el tiempo de contacto en que se encuentran en contacto las fases acuosa y oleica de las emulsiones W/O, se realiza el siguiente procedimiento:

Preparación de emulsiones W/O

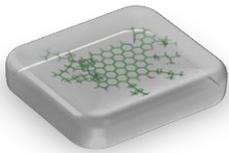
1. Preparar las emulsiones de acuerdo al protocolo mencionado en el apartado III.2.2, para cada muestra se debe emplear en su fase acuosa diferentes pH (3, 7, 10 y 12) y en su fase oleica solo se tienen muestras de tolueno con 0.1% de asfaltenos.
2. Luego que se tengan los sistemas W/O, se debe realizar el pre-tratamiento de los mismos a diferentes temperaturas y tiempos de contacto. Para lograr esto, se debe colocar suficiente cantidad de agua y un termostato en dos recipientes grandes, conformando dos baños de María.
3. Ajustar las temperaturas a los termostatos, para 40°C y 80°C.



4. Colocar los envases de vidrio con las muestras dentro de los baños de María, para cada temperatura, así como también algunas de las muestras se dejan a temperatura ambiente (21 °C).
5. Establecer el tiempo de contacto en el cual se deben dejar los sistemas sometidos a las temperaturas especificadas anteriormente (1 hora, 3 horas y 5 horas). Posteriormente se procede a la agitación de cada muestra.
6. Verter las emulsiones en tubos de ensayo de 50ml, y tapar con el tapón previamente recubierto con papel de aluminio y tirro, para evitar fugas de solvente.
7. Tomar nota del tiempo de separación de los volúmenes de agua separados las fases agua-aceite, para realizar el barrido de estabilidad
8. Proceder a realizar la centrifugación de las muestras y medir la cantidad de agua liberada en cada una.

Nota: cada experimento se realizó por duplicado, para asegurar la reproducibilidad de los mismos.





CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la parte experimental. En la sección IV.1 se presentan los resultados de la extracción de asfaltenos.

IV.1 Extracción de Asfaltenos del Crudo en estudio

En la tabla IV.1. Se presentan los resultados de la extracción de asfaltenos.

Tabla IV.1 Porcentaje de Asfaltenos contenidos en el Crudo Ayacucho

Tipo de Crudo	Crudo (g)	Asfaltenos Extraídos (g)	Asfaltenos en el Residuo (%)
Ayacucho	50	7.53	15.06

El potencial petrolífero de campo Ayacucho es de 60.000 millones de barriles de crudo extra-pesado el cual contiene un alto porcentaje de asfaltenos, según los estudios realizados en esta investigación dicho porcentaje es de 15,06. Estudios previos determinaron que este porcentaje debe estar entre 11 y 13% [21], esta desviación con respecto a lo teórico, puede ser causada por el tiempo en que se dejó en contacto las muestras de crudo con el n-heptano caliente en el equipo Soxlet, que pudo no haber sido suficiente para despojar totalmente la muestra de las resinas. Cabe mencionar, que esta experiencia fue realizada dos veces con el fin de obtener un promedio entre los resultados.

IV.2 Influencia de la variación de la composición de la fase oleica en emulsiones de tipo W/O

Para determinar la influencia de variar la composición de la fase oleica en emulsiones de tipo W/O se realizó un estudio de estabilidad, seguido a su vez por la centrifugación de las muestras para determinar el agua completamente coalescida, estos resultados se muestran en la figura IV.1.

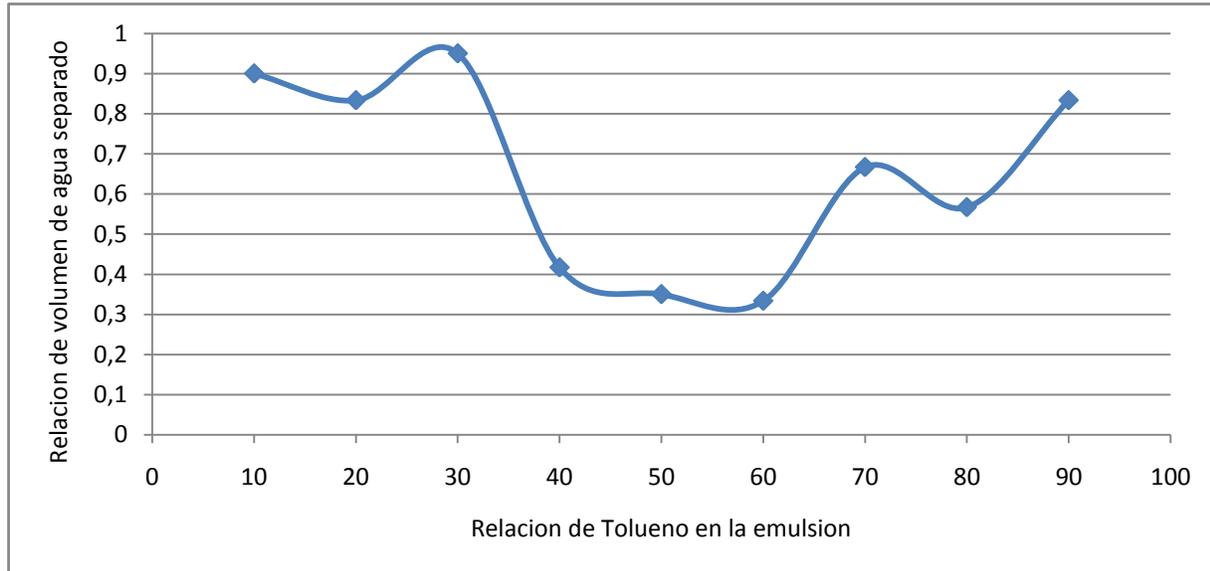
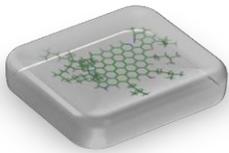
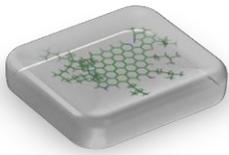


Figura IV.1. Fracción de agua liberada en función de la relación de tolueno en la fase oleica para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos.

Según McLean y colaboradores [18], las emulsiones pueden ser estabilizadas por asfaltenos sólo cuando estos se encuentran cerca del límite de solubilidad en la fase oleica, es decir, en estado coloidal o en palabras más sencillas, en forma de finos conjuntos de partículas, cuando su solubilidad en el medio oleico disminuye entonces se forman agregados (cúmulo de moléculas de asfaltenos de gran peso molecular) que debido a su gran tamaño y peso precipitan, ahora bien, si la solubilidad de los asfaltenos aumenta en el medio oleico, estos dejan de ser coloides, y se desagregan en el medio. En la figura IV.1. Se puede observar para los primeros puntos (Relación de Tolueno de 10, 20 y 30%) una gran cantidad de agua liberada de las emulsiones, esto se puede explicar por el estado de agregación en que se encuentran los asfaltenos para estas relaciones, como se sabe los asfaltenos son las fracciones del crudo insolubles en alcanos lineales, cuando la fracción de aromáticos en el solvente es muy baja, y se encuentran en su mayoría alcanos lineales, los asfaltenos disminuyen su solubilidad en el medio, se unen formando agregados que flocculan y precipitan, por lo tanto disminuye significativamente la estabilidad de las emulsiones.

Para relaciones altas de tolueno (70, 80 y 90%) estudios realizados explican que los asfaltenos al estar altamente disueltos en solventes aromáticos, no estabilizan las



emulsiones de manera efectiva, ya que se encuentran en estado molecular y por lo tanto no tienen esta capacidad, en consecuencia se observa una alta cantidad de agua liberada en las emulsiones luego de la centrifugación.

Para relaciones intermedias de tolueno dentro de la fase oleica de las emulsiones (40, 50 y 60%), existe menos cantidad de agua liberada, que indica la alta estabilidad que le confieren los asfaltenos a las mismas, este fenómeno se explica gracias a que los asfaltenos se ubican en la interfase como agregados manteniendo su parte polar cerca de las moléculas de agua, y su parte apolar, en el seno de la fase oleica, igual como sucedería con un surfactante convencional, esto le confiere una disminución de la tensión interfacial y por consiguiente una mayor estabilidad comparando estos resultados con relaciones mayores y menores de tolueno dentro de la fase oleica. Obsérvese en la figura IV.2.b, que además de este fenómeno, se tiene un efecto estérico entre las colas de los asfaltenos, y debido a esto existe un impedimento a la coalescencia de las gotas de agua de la fase interna.

V Para mostrar en forma esquemática estos fenómenos, obsérvese la figura IV.2.a, IV.2.b. y IV.2.c, donde los autores muestran el comportamiento de los asfaltenos de acuerdo a la variación en composición (aromaticidad) de la fase oleica. e

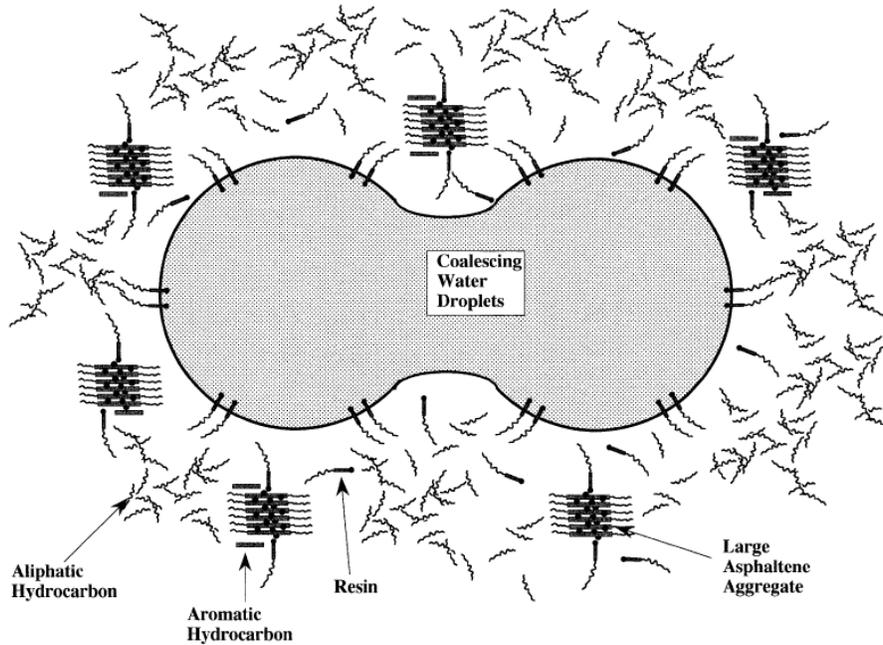
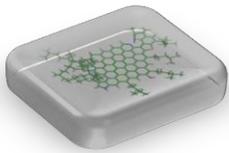


Figura IV.2.a. Papel de la aromaticidad de la fase oleica en el estado de agregación de asfaltenos y la consiguiente actividad interfacial: aromaticidad bajo (<20% de tolueno en heptol) [18]

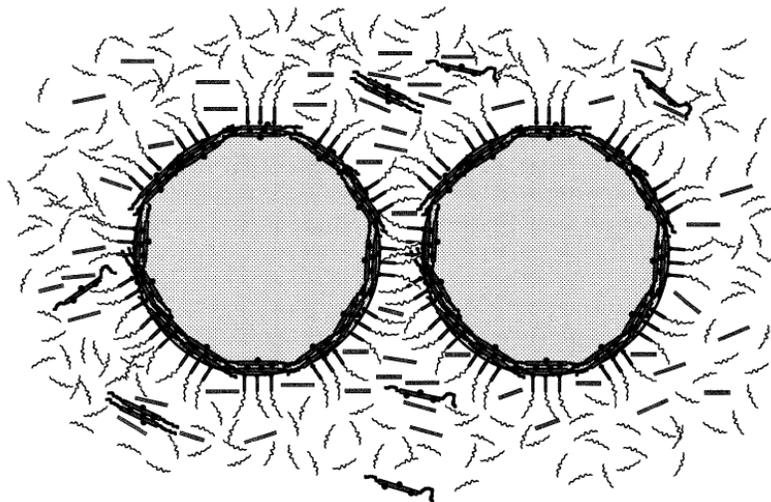


Figura IV.2.b. Papel de la aromaticidad de la fase oleica en el estado de agregación de asfaltenos y la consiguiente actividad interfacial: aromaticidad mediana (20-50% de tolueno en heptol) [18]

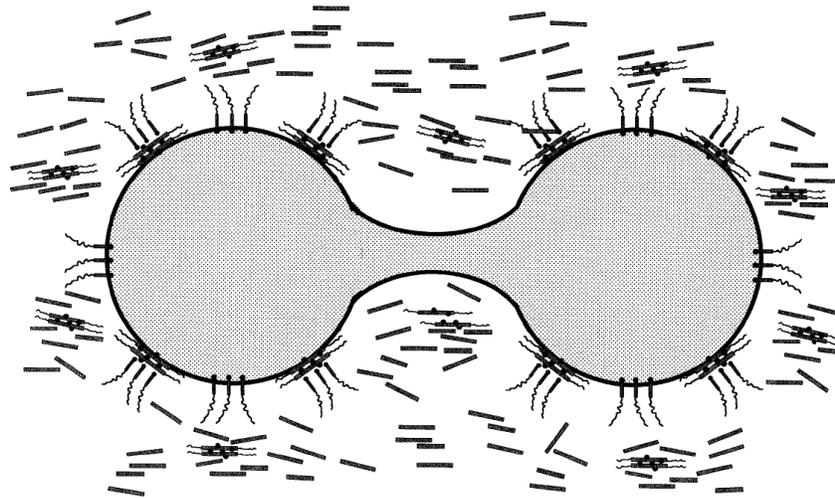
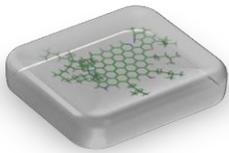
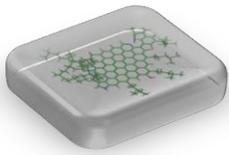


Figura IV.2.c. Papel de la aromaticidad de la fase oleica en el estado de agregación de asfaltenos y la consiguiente actividad interfacial: aromaticidad alto (50% de tolueno en heptol) [18]

V III.3. Influencia del pH en la fase acuosa sobre la estabilidad de las emulsiones W/O

La solución de NaOH agregada en la fase acuosa, reacciona con los grupos ácidos del asfalteno y forman compuestos interfacialmente activos que se acumulan en la interfase y facilitan la formación de emulsiones del tipo W/O, pero la estabilidad de las emulsiones dependen de la cantidad de grupos ácidos (-COOH) y amínicos (-NH₃) que posea el asfalteno que forme la emulsión. [14]

En la figura N° IV.3 se observa la gráfica correspondiente al estudio de estabilidad de las emulsiones con respecto al tiempo, nótese que para un pH igual a 10 la emulsión tiende a ser inestable, ya que se observa una mayor separación de agua de la emulsión que para los pH inferiores y para un pH de 12. Cabe destacar, que para el pH de 10, se observa una gran inestabilidad a lo largo del tiempo, véase que aun y cuando la inestabilidad es notable con respecto a los otros pH's, éste no representa al 50% de la emulsión, es decir, no se acerca al valor de V/V_{inf} de 0.5, con el fin de obtener una mejor separación de fases agua-aceite, se realizó la centrifugación de cada una de las muestras.



Se debe observar que para las emulsiones cuya fase acuosa es ácida, se presenta una línea horizontal, sin ninguna fluctuación a lo largo del tiempo, esto hace que la emulsión sea completamente estable para estos sistemas cuya separación agua-aceite por medio de gravedad es muy pequeña alrededor de 0.05, ahora bien, para el pH de 12, se observa un pequeño aumento para los tiempos de 1000 y 10000 segundos, pero no presenta ningún pico representativo que demuestre una inestabilidad visible en la emulsión.

La gráfica N° IV.4, demuestra que igualmente, para un pH de 10 unidades se separó mayor cantidad de agua (luego de la centrifugación) con respecto a aquellas muestras cuyos pH's son mayores o menores al mismo, esto se debe a que para pH ácidos, se forman películas rígidas de asfaltenos alrededor de las gotas de emulsión, lo que las hacen sumamente estables, la polaridad de los asfaltenos es uno de los factores de mayor importancia en cuanto a la estabilidad de la emulsión. Para pH's ácidos, los grupos amínicos (Grupos nitrogenados) de los asfaltenos se protonan y existen mayores interacciones con las moléculas de agua, lo que evita la coalescencia de gotas de fase acuosa; para el pH de 12, los grupos carboxílicos y fenólicos de las moléculas de asfaltenos se disocian o ionizan cargándose negativamente y forman mayores interacciones con las moléculas de agua, esto trae como consecuencia que la solubilidad de los mismos disminuya en tolueno [15] y por lo tanto promueve la adsorción de los asfaltenos en la interfase, lo que dificulta la coalescencia de las gotas, haciendo de esta manera más estable la emulsión.

La emulsión cuya fase acuosa posee un pH de 10, es la más inestable, esto puede deberse a que los asfaltenos empleados del crudo Ayacucho contienen gran cantidad de grupos polares (Ácidos) que reaccionan con la base agregada en la fase acuosa lo que evita la formación de una emulsión estable, esta concentración de iones NaOH disociados completamente pueden afectar las películas que se forman en las gotas de emulsión, haciéndolas más débiles, esto puede deberse a que existe una especie de neutralización de cargas eléctricas, este fenómeno sucede para casi todos los casos presentados en este trabajo de investigación en donde la emulsiones cuya fase acuosa contienen un pH de 10 se muestran como las más inestables y por lo tanto se puede separar más fácilmente el agua del crudo con las consecuencias económicas favorables que esto trae.

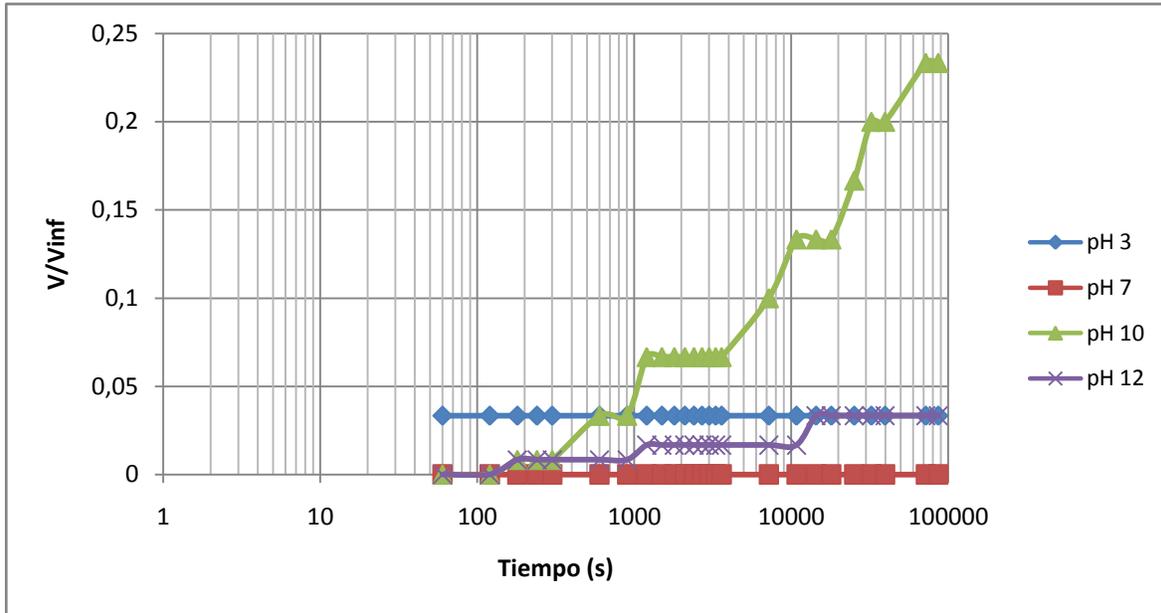
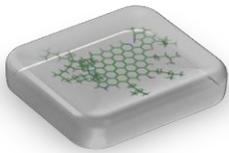


Figura IV.3. Fracción del agua liberada en función del tiempo para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa.

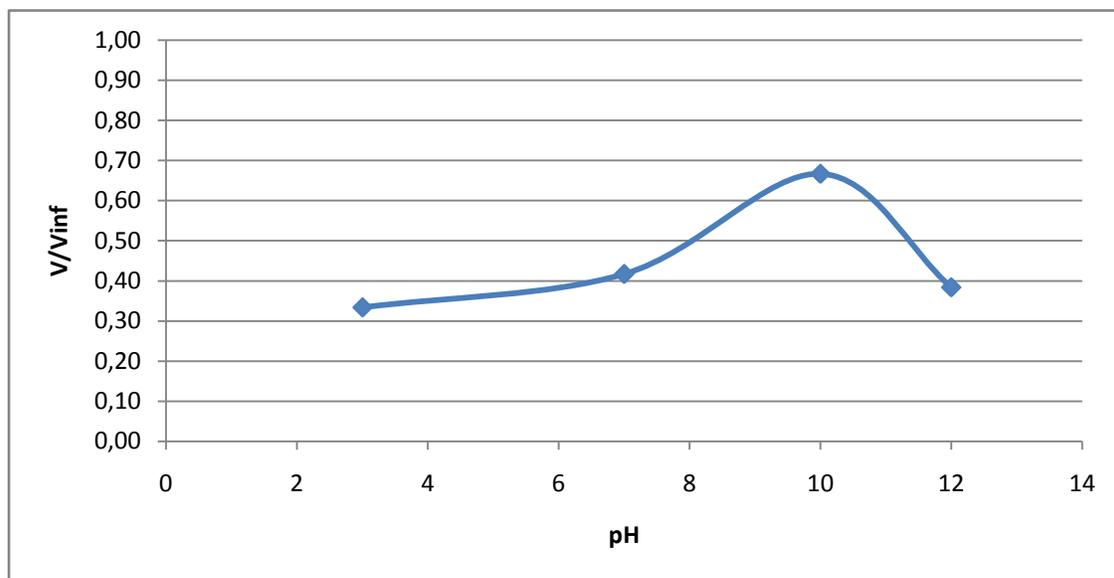
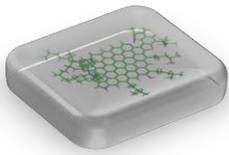


Figura IV.4. Fracción del agua liberada en función del pH para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, luego de la centrifugación de las muestras.



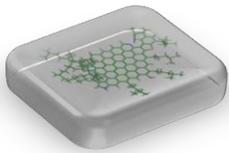
III.4. Influencia del pre-tratamiento del sistema sobre la estabilidad de las emulsiones de W/O

El pre-tratamiento aplicado a los sistemas estudiados ejercen cambios sobre la estabilidad de las emulsiones W/O empleando asfaltenos del crudo Ayacucho como surfactantes, al variar sistemáticamente la temperatura así como también el tiempo a los cuales se ponen en contacto las fases antes de formar las emulsiones.

III.4.1. Efecto del tiempo de contacto.

Estudios realizados por Guo y colaboradores [14]; indican que mientras mayor sea tiempo de contacto entre las fases de una emulsión, se hacen más estables las emulsiones, gracias a dos procesos, el primero, las moléculas de asfaltenos, se ubican en la interfase agua-aceite y son los responsables de la estabilidad inicial de la emulsión. El segundo proceso consiste, en la ionización de estas moléculas. La ionización o no ionización de grupos ácidos pueden formar enlaces de hidrogeno y traer consigo una especie de saponificación de estas moléculas, la saponificación consiste en una reacción química entre un ácido graso y una base, haciendo una analogía, los ácidos grasos están contenido en las moléculas de asfaltenos y la base contenida en la fase acuosa con la cual está en contacto la fase oleica. Esta formación de moléculas saponificadas, o “jabones”, en la interfase del sistema agua-aceite podría ser la razón de la mejora en la estabilidad del mismo.

Según lo observado en la figura IV.5. se puede decir que cuando el sistema se somete a una temperatura de 21 °C, se obtuvo una mayor estabilidad para un tiempo de contacto de 5 horas, una explicación a este comportamiento en la grafica es que los asfaltenos al ser moléculas sumamente grandes y pesadas deben tener mayor tiempo de contacto entre las fases para que se difundan a la interfase, lo que permite obtener mayores estabilidades, se debe esperar un mayor tiempo para que estos se difundan a la interfase agua-aceite, se puede notar que para tiempos inferiores el sistema posee estabilidades menores, según Mingyuan y colaboradores [23] para tiempos de contacto entre fases pequeños, menores serán las estabilidades de las emulsiones para pH's básicos, confirmando de esta manera que la disociación de los acidos carboxílicos presentes en los asfaltenos presentan menor poder interfacial a menor tiempo de contacto de los mismos con la fase acuosa .



En la línea de tiempo de 5 horas, obsérvese un máximo para un pH de 7, esto puede deberse a que los asfaltenos (moléculas polares) se neutralizan a este pH, presentando una carga eléctrica muy baja o en su defecto nula, lo que hace que hayan menores interacciones entre estas moléculas y disminuya la fuerza de atracción entre ellas, haciendo de esta emulsión mucho menos estable que para pH's diferentes a este valor.

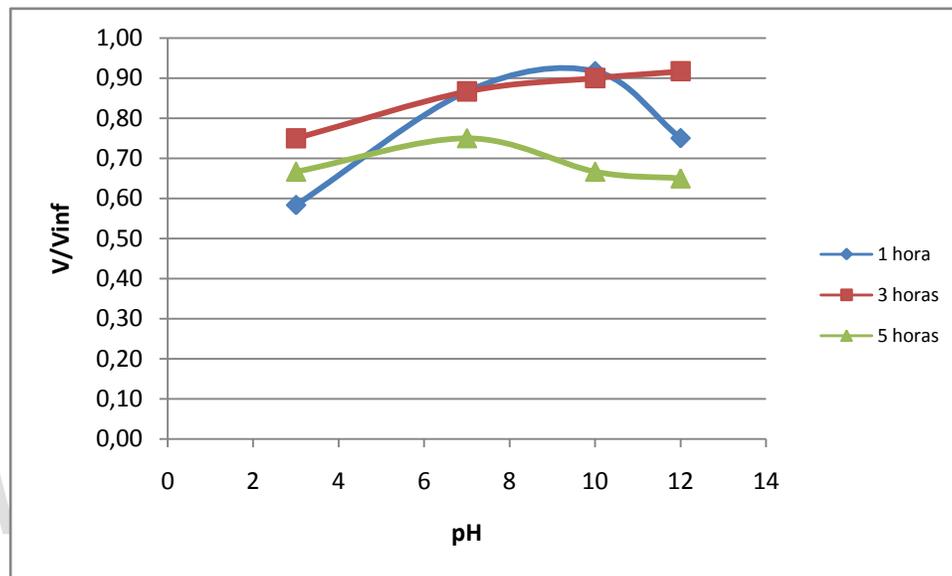
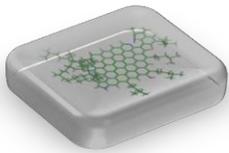


Figura IV.5. Fracción del agua liberada en función del pH para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, luego de la centrifugación de las muestras, para su pretratamiento a Temperatura ambiente ($21^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$).

Como se explicó en la figura anterior, la formación de moléculas interfacialmente activas requieren un tiempo de contacto entre las fases involucradas, esta reacción de saponificación, se puede ver afectada debido a la temperatura en que se encuentre el sistema, como se observa en la figura IV.6. las emulsiones cuya estabilidad es mayor, son aquellas en la que se pusieron en contacto sus fases durante el periodo de tiempo de 1 hora, pero nótese que en este sistema, la temperatura a la cual estuvieron en contacto la fase agua y la fase aceite, fue mayor e igual a 40°C ; esto es una variante que implica la aceleración de este proceso de saponificación, y por lo tanto se necesita de menor tiempo de contacto entre las fases para lograr conseguir una estabilidad mayor. Otra hipótesis que se podría manejar, es que al aumentar la temperatura y el tiempo de contacto de las fases se presenta la difusión de las moléculas de asfaltenos hacia el seno



de la fase oleica, lo que implica que no existe una verdadera tendencia de los asfaltenos a permanecer en la interfase. Para 1 hora de tiempo de contacto se observa una desviación del comportamiento encontrado para los demás experimentos a la misma temperatura del sistema, esto podría deberse a que los pH's ácidos en la fase acuosa le confieren a las emulsiones un carácter más estable, cuando existe poco tiempo de contacto entre las mismas.

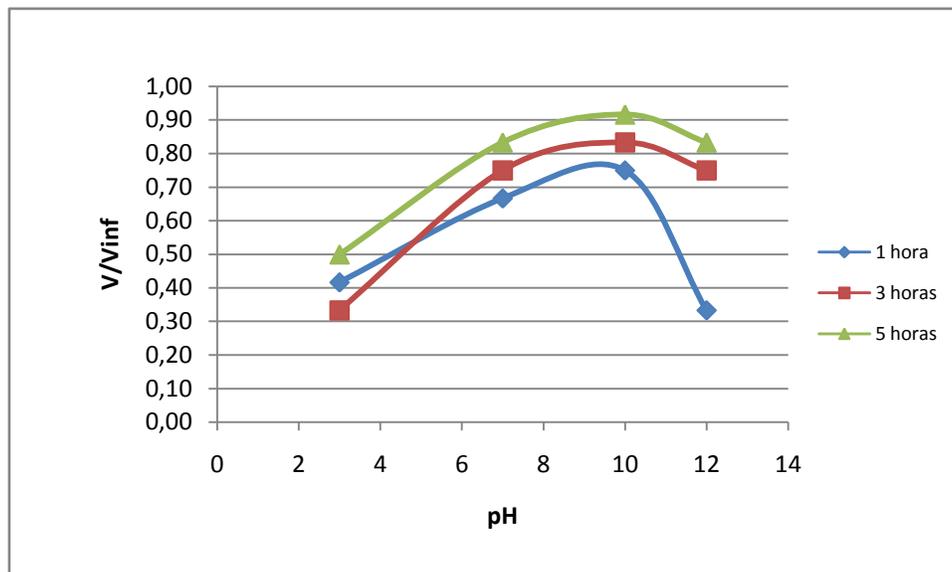
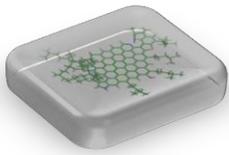


Figura IV.6. Fracción del agua liberada en función del pH para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, luego de la centrifugación de las muestras, para su pretratamiento a Temperatura de 40°C

El punto en el cual se observa una disminución en la estabilidad de la emulsión debido a la mayor liberación de agua del sistema, fue para 10 unidades de pH, esto parece indicar que para pH's ácidos, las interacciones eléctricas de los iones y la formación de enlaces de hidrogeno generan películas rígidas alrededor de las gotas lo cual previene la coalescencia de las gotas [18], para un pH alcalino, igualmente las interacciones eléctricas entre los iones juega un papel importante en la estabilización de las emulsiones, ya que al encontrarse la fase acuosa altamente básica, los grupos acidos contenidos en los asfaltenos de la fase oleica se ionizan o disocian, y disminuye su solubilidad en tolueno ubicándose de esta forma en la interfase y aumentando la estabilidad de la emulsión. En cuanto al máximo presentado en las curvas (pH= 10), se asume una neutralización de cargas en la interfase o una difusión de las moléculas de



asfaltenos desde la interfase hacia el seno del líquido orgánico, lo que produce una disminución en su actividad interfacial, y de esta manera la estabilidad de las emulsiones decae.

Para la temperatura de 80°C, se puede observar en la figura IV.7, que contrario a lo observado en la figura anterior, la estabilidad de las emulsiones es mayor para un tiempo de contacto entre las fases de 5 horas, era de esperarse que para mayores temperaturas, la difusión de las moléculas de asfaltenos se diera más rápidamente debido al aumento de la energía cinética molecular, pero no es la tendencia que muestran las curvas, una posible explicación a este fenómeno sería, que la difusión es un fenómeno bidireccional, la cual puede verse favorecida o no, de acuerdo a las condiciones del medio, es decir para este sistema (Temperatura 80°C), los asfaltenos tienden a mantenerse alejados de la interfase, evitando la formación de ácidos grasos, que facilitarían la formación de emulsiones altamente estables, excepto para el tiempo de 5 horas. Shue y colaboradores [19], determinaron que uno de los fenómenos físicos que afectan de manera significativa la tensión interfacial entre el sistema aire-aceite-asfaltenos, e indirectamente la estabilidad de las emulsiones, es la desorción o difusión de los asfaltenos de la interfase hacia su medio de dilución. En otras palabras, a medida que aumenta la temperatura de pre-equilibrio del sistema, se da un incremento en la energía cinética molecular del mismo, y por lo tanto se producen fenómenos como la adsorción - desorción de los agregados de asfaltenos de la interfase, lo que hace que se disminuya la rigidez de la película interfacial e induce a la inestabilidad de la emulsión.

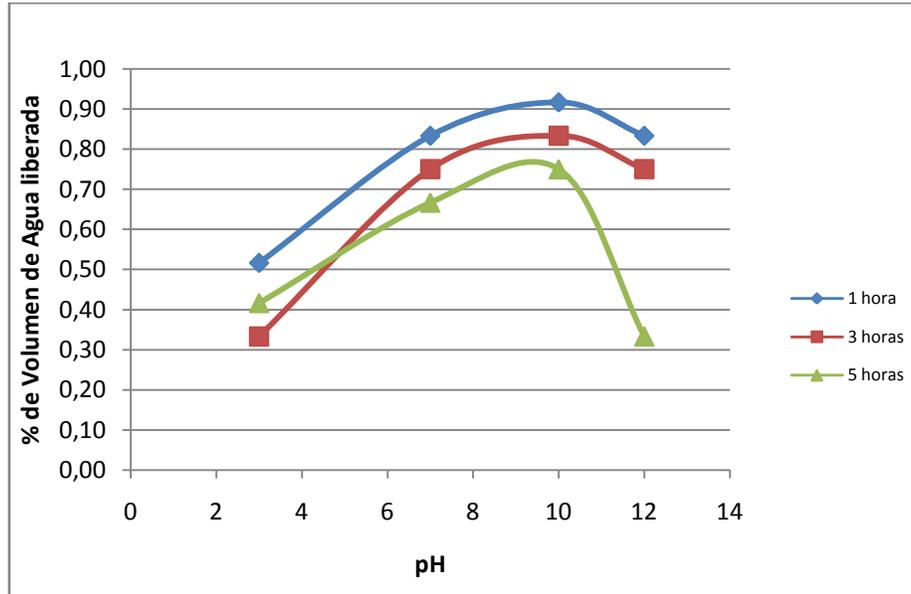
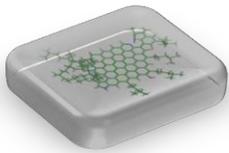
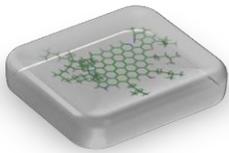


Figura IV.7. Fracción del agua liberada en función del pH para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, luego de la centrifugación de las muestras, para su pretratamiento a Temperatura de 80°C.

De igual forma, Sheu y colaboradores [19], determinaron la existencia de dos factores que pueden ser causa de la estabilidad de las emulsiones, el factor reactivo (de los grupos ácidos de los asfaltenos con la fase acuosa alcalina) y el factor difusivo de las moléculas de los asfaltenos desde la interfase hacia el seno de la fase orgánica. El comportamiento de la estabilidad de las emulsiones observado en las figuras anteriores, pueden deberse a la competencia que existe entre los factores mencionados anteriormente, es decir, de acuerdo a la temperatura y el tiempo de pre-equilibración a los que estén sometidas las muestras, puede existir una preponderancia en alguno de estos factores.

III.4.2. Efecto de la temperatura.

Karacan y colaboradores [22], determinaron el efecto de la aplicación de un tratamiento alcalino sobre las propiedades térmicas de los asfaltenos estableciendo que para sistemas medianamente alcalinos las temperaturas de reacción de los asfaltenos, disminuye. Con este precedente y haciendo una traspolación a lo encontrado en la presente investigación se obtiene que para los tiempos de 1 y 3 horas de pre-equilibración, se observa una mayor estabilidad para las temperatura de 40 °C, figuras



IV.8 y IV.9, este comportamiento puede deberse a la preponderancia del factor difusivo de los asfaltenos hacia la interfase de la emulsion debido a las condiciones del medio, y de esta manera se ve mejorada la reacción de los grupos acidos de los asfaltenos con la fase acuosa alcalina. Posiblemente para temperaturas inferiores (Temperatura ambiente), la difusión de los asfaltenos desde el seno del liquido hacia la interfase no se ha completado, mientras que para temperaturas superiores (80°C) este fenómeno físico, se da en dirección contraria, es decir, de la interfase de la emulsion hacia el seno del liquido, debido a las altas energias cineticas moleculares presentadas en el sistema, viéndose disminuida considerablemente la estabilización de las emulsiones en estos dos casos.

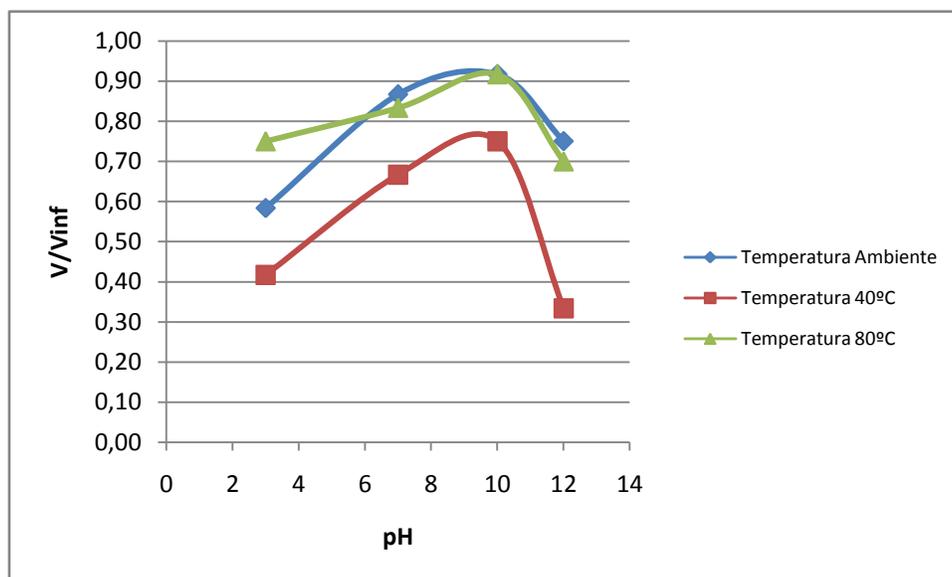
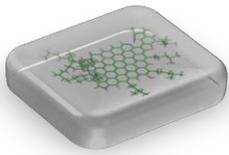


Figura IV.8. Fracción del agua liberada en función del pH para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, luego de la centrifugación de las muestras, para su pre-tratamiento de tiempo de contacto de 1 hora.

Como se explicó para las experiencias previas, cuando las emulsiones contienen fases acuosas ácidas las moléculas amínicas de los asfaltenos se protonan, aumentando las interacciones con las moléculas de agua, por el contrario para pH's básicos, los grupos acidos de los asfaltenos se ionizan pasando a ser mas electronegativas, aumentando las fuerzas electrostáticas entre las fases, estas interacciones pueden observarse gracias al aumento de la estabilidad en las emulsiones en estos pH's, de igual forma, en las figuras mencionadas anteriormente puede observarse una



estabilidad inferior para el pH de 10 para todas las temperaturas estudiadas en ambos casos (1 hora y 3 horas de tiempo de contacto entre las fases), lo que indica una posible neutralización de cargas y por lo tanto una disminución en sus propiedades interfaciales.

Cuando el tiempo de contacto entre las fases es de 3 horas, y las temperaturas de pre-equilibración son de 21°C y 80°C, no se observa un máximo en las curvas, lo que afirma que para estas condiciones el sistema no ha completado ninguna reacción química o proceso físico (Saponificación y difusión de los asfaltenos respectivamente), que pueda mejorar la estabilidad de las emulsiones, en consecuencia, estos resultados, no son concluyentes para determinar el punto de menor estabilidad de esos sistemas en las condiciones mencionadas.

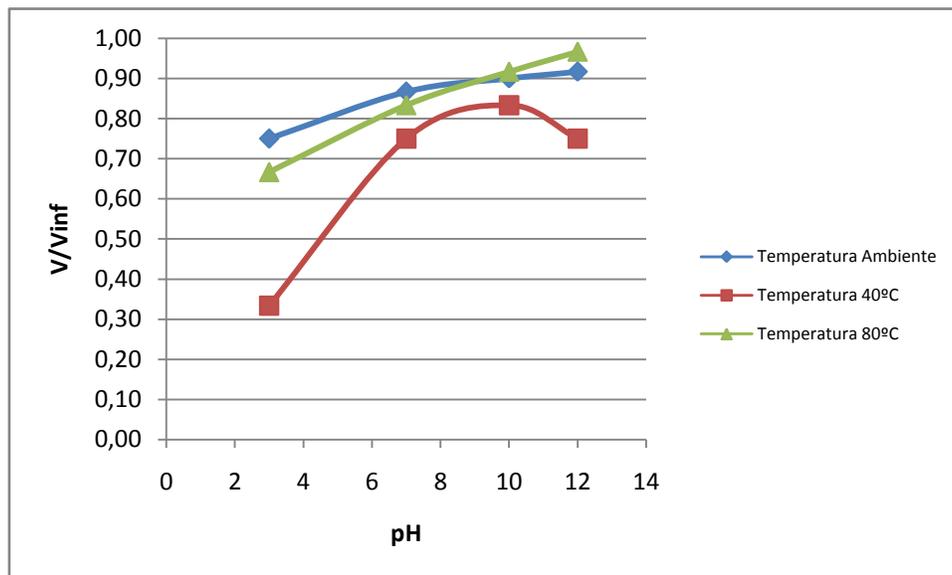
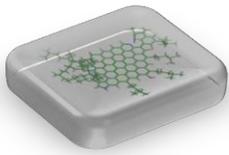


Figura IV.9. Fracción del agua liberada en función del pH para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, luego de la centrifugación de las muestras, para su pre-tratamiento de tiempo de contacto de 3 horas.

Un comportamiento totalmente diferente se presenta cuando el tiempo de contacto entre las fases es superior (5 horas, Figura IV.10), se observa que para los diferentes pH's estudiados la estabilidad de las emulsiones varía, adviértase que la estabilidad superior en este sistema se presenta cuando la temperatura es baja (Temperatura ambiente) para la mayoría de los pH's (de neutros a básicos), excepto para pH igual a 3 unidades, donde se observa que la curva isotérmica que presenta una



mayor estabilidad es la de 40°C, nótese también en esta figura una menor estabilidad a la temperatura de 80°C, y para temperaturas intermedias la curva de estabilidad del sistema presenta un máximo de inestabilidad para un pH de 10 unidades, al igual que para las experiencias anteriores. Este comportamiento en los resultados, puede deberse al tiempo de contacto entre las fases, ya que no es el suficiente para que las moléculas de asfaltenos se difundan a la interfase, sin embargo presentan algunas variaciones, comparándose estos resultados con los de tiempos inferiores y mostrados en las figuras previas.

En la figura IV.10, puede observarse un pico de inestabilidad en la isoterma de menor temperatura, a diferencia de las graficas anteriores para un pH de 7 unidades, este cambio de inestabilidad con respecto al pH se explica posiblemente a que las interacciones entre las moléculas de asfaltenos y la fase acuosa para este pH son menores que para pH's muy básicos o muy ácidos, en estos extremos las interacciones eléctricas entre las moléculas son superiores bien sea en el caso de acidez, de las moléculas amínicas protonadas, con la fase acuosa; y en el caso de la basicidad, las moléculas ionizadas (carboxilatos) con las moléculas de agua.

Cabe destacar, que cualquier cambio realizado sobre el sistema, bien sea en cuanto a temperatura de pre-equilibración, tiempo de contacto de las fases o pH de la fase acuosa, le puede conferir diferentes propiedades interfaciales a las emulsiones agua-aceite estabilizadas con asfaltenos, el campo de investigación es amplio en cuanto a estos fenómenos, pero igualmente existen muchas interrogantes que pueden ser resueltas en el camino de la investigación, todo con el fin, de obtener una recuperación mejorada de los campos petrolíferos que exhiben problemas de este tipo, que representa a la industria petrolífera un costo de producción significativo.

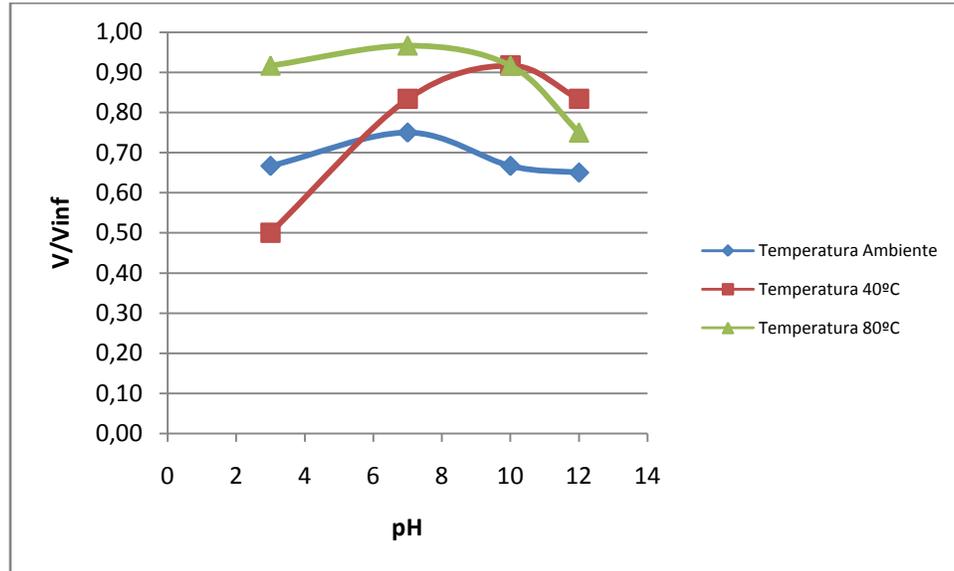
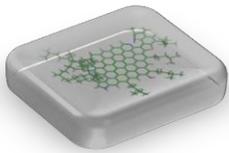
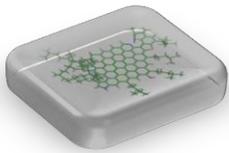
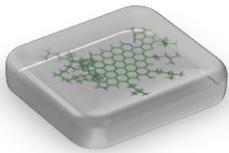


Figura IV.10. Fracción del agua liberada en función del pH para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, luego de la centrifugación de las muestras, para su pretratamiento de tiempo de contacto de 5 horas.



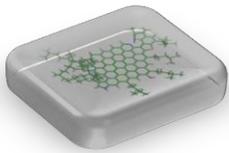
CONCLUSIONES

- ✓ El crudo Ayacucho posee una cantidad de asfaltenos de 15.06% en peso de su masa total.
- ✓ La variación de la composición en la fase oleica con que se disuelven los asfaltenos en las emulsiones W/O es determinante sobre la estabilidad de este tipo de emulsiones.
- ✓ Para el rango de composición en el heptol de 40 a 60% de tolueno, se obtienen emulsiones más estables.
- ✓ El estado en que deben encontrarse los asfaltenos para obtener estabilidades superiores debe ser en su límite de solubilidad, es decir en forma de agregados.
- ✓ El tiempo de contacto, así como también la temperatura son factores determinantes en el estudio de la estabilidad del sistema agua-aceite-asfaltenos.
- ✓ La difusión de los asfaltenos es un fenómeno físico determinante en la estabilidad de las emulsiones W/O.

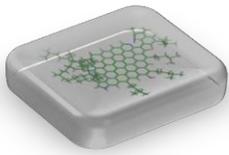


REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Azcona J., <http://www.monografias.com/trabajos11/cuadun/cuadun.shtml#ORIG>
fecha de consulta: 21 de Septiembre. Hora: 3:23pm
- [2] Speight J., "Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues,"
Symposium International, pp. 32 - 41, Éditions Technip, Paris, 1984
- [3] Sheu E., "Petroleum asphaltene- Properties, Characterization and Issues". Energy
and Fuels. Vol 16. Pag 74-82. Septiembre 2001.
- [4] Speight J., "The Chemistry and Technology of Petroleum", Marcel Dekker, pp 401-
471, New York (1991)
- [5] Alayon M., "Asfaltenos Ocurrencia y Floculación", Cuaderno FIRP 369, Escuela de
Ingeniería Química, Universidad de los Andes (2004)
- [6] Jhonson P., <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecul.html>. fecha de
consulta: 21 de Septiembre. Hora: 3:30pm
- [7] Yen, Eric. Sheu, Maureen M., De Tar, Dave., Storm y Stephen J. De Canio.
"Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents", Fuel. Vol 71. Mayo, 299
(1992)
- [8] Dávila A., "Floculación de Asfaltenos Parte III", Tesis de Pregrado, Universidad de
Los Andes, 1997.
- [9] Mackay G., McLean A., Betancourt O., Johnson B., J. "Effects of asphaltene content
on the heavy oil viscosity at different temperatures" Inst. Petrol. 59, 568(1973), 164.
- [10] Waarden M., Kolloid Z.Z. "Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and
their subfractions". Polymer, 156, 2(1958), 116.
- [11] Khadim m., Sarbar M., "Influence of water-soluble and water-insoluble natural
surface active components on the stability of water-in-toluene-diluted bitumen
emulsion". Journal of Petroleum Science and Engineering, 23(1999), 213.

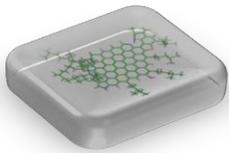


- [12] Salager J. L., "Emulsion Properties and Related Know-how to attain them". Marcel Dekker, New York (2000).
- [13] McLean J., Kilpatrick P., "Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions". Journal of Colloid and interface Science 189, pag 242-253, Enero 1997
- [14] Guo J., Qing L., Li M., Wu Z., Christy A., "The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions". Colloids and Surfaces A: Pshysicochem Eng. Aspects 273, pag 213-218. Diciembre 2005.
- [15] Rodriguez-A. C., Delgado J., Bullón J., "Properties of Venezuelan Asphaltenes in the Bulk and dispersed State". Journal of Oleo Science. Venezuela. 2006
- [16] Hischberg A., de Jong L., Schipper B., Soc. Petrol Eng. J., "Influence of Temperature and Pressure on asphaltene Flocculation", SPE J., Vol 24, N°3, pp 283-293 (1984)
- [17] Salager J. L., "Emulsiones". Cuaderno FIRP 232, Escuela de Ingenieria Química, Universidad de los Andes. Merida - Venezuela. (1993)
- [18] McLean J., Kilpatrick P., "Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions". Journal of Colloid and interface Science 196, pag 23-34. Septiembre 1997.
- [19] Sheu E., Storm A., Sheilds M., "Adsorption kinetics of asphaltenes at toluene/acid solution interface". Fuel Vol. 74 No. 10, pp. 1475-1479, 1995.
- [20] Tanaka R., Sato E., Hunt J., Winans R., Sato S. y Toshimasa T., "Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering". Energy and Fuels. Mayo 2004.
- [21] Aguilera B., "Estabilización de Emulsiones utilizando Asfaltenos como surfactantes", Tesis de Pregrado, Universidad de los Andes, 2007.
- [22] Karacan O., Versan M., Karaaslan U., "Changes in termal porperties of crude oil asphaltenes by NaOH treatment". Fuel Processing Technology. Febrero 1999.



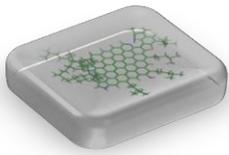
[23] Li M., Lin M., Wu., Christy A., "The influence of NaOH on the Stability of Paraffinic Crude Oil emulsion". Fuel Vol 84. Pag 183-187. Septiembre 2004.

www.bdigital.ula.ve



ANEXOS

www.bdigital.ula.ve



A.1. MUESTRA DE CÁLCULO

A.1.1 Cálculo de la masa de asfalteno para la solución madre (10% p/p) del crudo Ayacucho

$$\% \text{ peso de Asfalteno en tolueno} = \frac{\text{masa de Asfalteno}}{\text{masa de asfalteno} + \rho_{\text{tolueno}} * \text{Volumen}_{\text{tolueno}}}$$

La masa de Asfalteno necesaria para la preparación de 50ml de solución al 10% de asfalteno en tolueno se determina de la siguiente manera:

$$10\% = \frac{\text{masa de Asfalteno}}{\text{masa de asfaltenos} + (0.87219 \text{ g/ml} * 50\text{ml})} * 100$$

$$\text{Masa de Asfalteno} = 4.8455\text{g}$$

Se determinó la densidad de esta solución como requisito para cálculos anteriores, por medio, del empleo de un picnómetro, obteniéndose el siguiente resultado:

$$\rho_{\text{sol madre}} = 0.8914 \text{ g/ml}$$

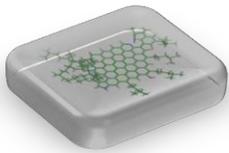
A.1.2. Cálculo de los volúmenes de solución madre, tolueno, heptano y agua agregados para la preparación de las emulsiones

Determinación del agua necesaria para cada emulsión

$$V_{\text{agua}} = \% \text{ agua en la emulsion} * \text{Volumen total de Emulsion}$$

$$V_{\text{agua}} = 0.3 * 20\text{ml} = 6\text{ml}$$

Luego de que se obtiene el volumen de agua se calcula la cantidad de orgánico necesario para la emulsión:



$$V_{org} = 20ml - V_{agua}$$

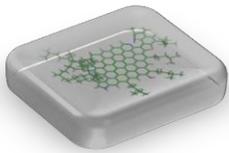
$$V_{org} = 20ml - 6ml = 14ml$$

✓ Cálculo de masa de asfalto en la emulsión

La cantidad de asfalto, se establece como un 1% de la cantidad de heptol adicionado a la emulsión. Primero que nada se determinaron las densidades de las diferentes relaciones de heptol, haciendo uso de un picnómetro y diferencias de pesos. Obteniéndose las siguientes densidades:

Tabla A.1. Densidades de Mezclas Heptol para diferentes relaciones volumétricas

Relación de heptol (heptano/tolueno)	Densidad de la mezcla
9:1	0.7030
8:2	0.7210
7:3	0.7348
6:4	0.7550
5:5	0.7714
4:6	0.7926
3:7	0.8072
2:8	0.8285
1:9	0.8461

**Para la relación Volumétrica de Heptol 9:1 (Heptano/Tolueno)**

De esta forma se procede al cálculo de la cantidad de asfaltenos en la emulsión:

$$\text{masa de Asfaltenos} = 0.1\% * \rho_{\text{heptol}} * V_{\text{org}}$$

$$\text{masa de Asfaltenos} = 0.1\% * 0.7030 \frac{\text{g}}{\text{ml}} * 14\text{ml} = 0.0099\text{g}$$

- ✓ Cálculo del volumen a agregarse de solución madre, para cada emulsión:

$$V_{\text{sol madre}} = \frac{\text{masa de Asfaltenos} * \rho_{\text{sol madre}}}{10\%}$$

$$V_{\text{sol madre}} = \frac{0.0099\text{g} * 0.8914 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{10\%} = 0.110\text{ml}$$

- ✓ Cálculo del Volumen de Heptano a añadirse en la emulsión:

$$V_{\text{heptano}} = V_{\text{org}} * \frac{\text{Relacion de Heptano por emulsion}}{10}$$

$$V_{\text{heptano}} = 14 \text{ ml} * \left(\frac{9}{10}\right) = 12.6\text{ml}$$

- ✓ Cálculo de Volumen de Tolueno a agregarse en la emulsión:

$$V_{\text{tolueno}} = V_{\text{org}} - V_{\text{sol madre}} - V_{\text{heptano}}$$

$$V_{\text{tolueno}} = 14\text{ml} - 0.110\text{ml} - 12.6 = 1.3\text{ml}$$

Nota: se realizan todos los cálculos para cada relación volumétrica de heptol

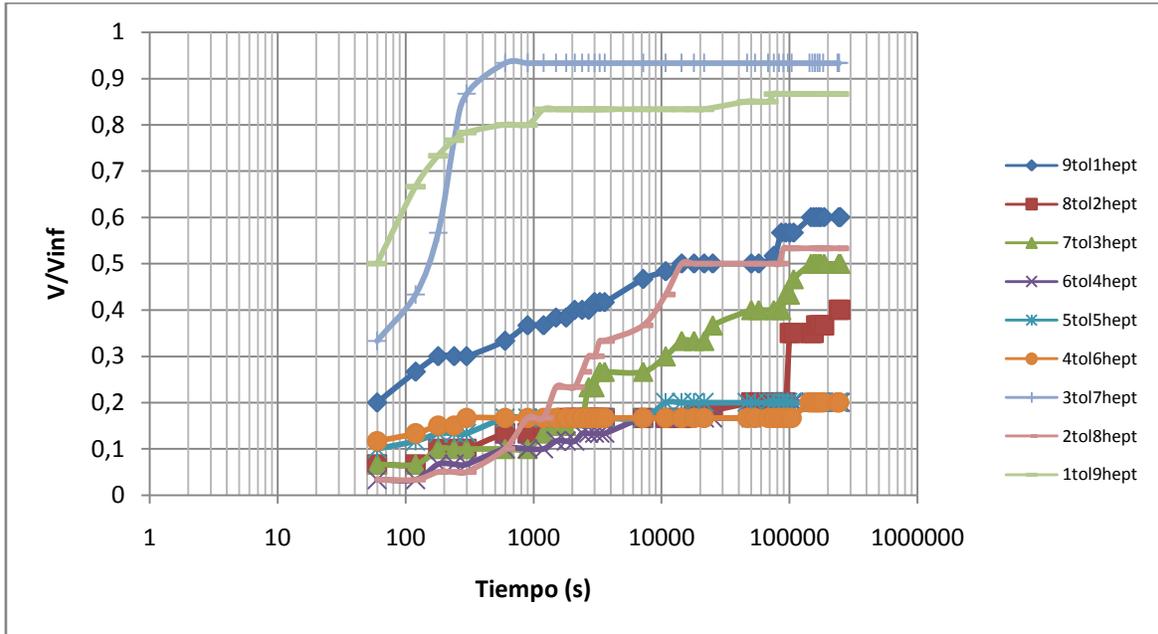
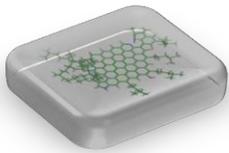


Figura A.1. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferentes relaciones de heptano-tolueno en la fase oleica.

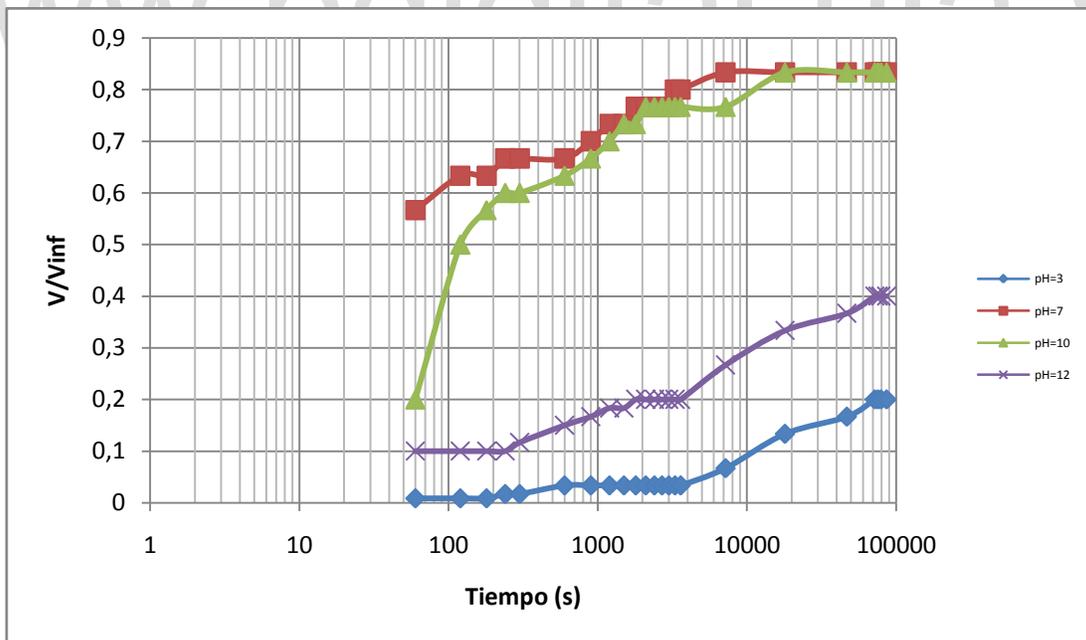


Figura A.2. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a temperatura ambiente y 1 hora de tiempo de contacto entre las fases.

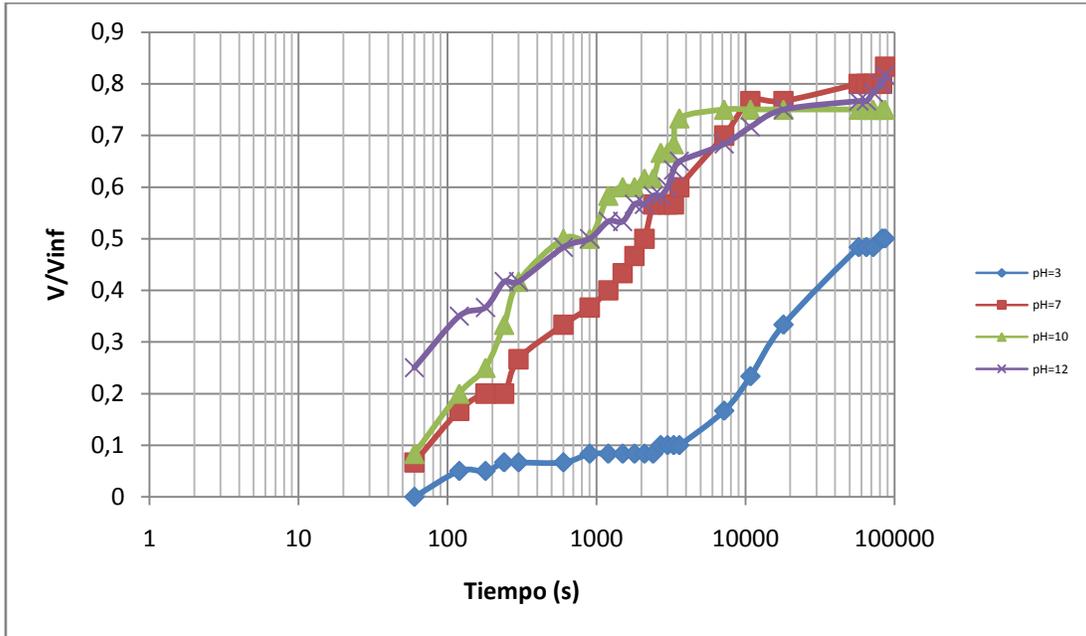
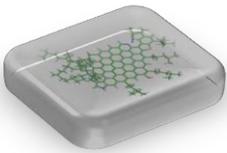


Figura A.3. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a temperatura ambiente y 3 horas de tiempo de contacto entre las fases.

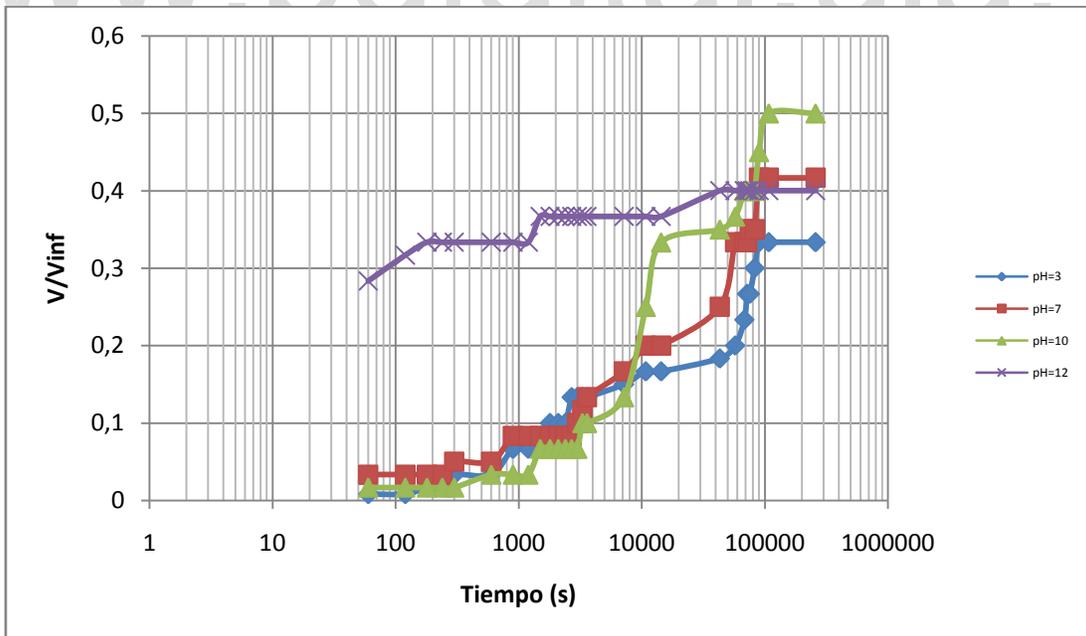


Figura A.4. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a temperatura ambiente y 5 horas de tiempo de contacto entre las fases.

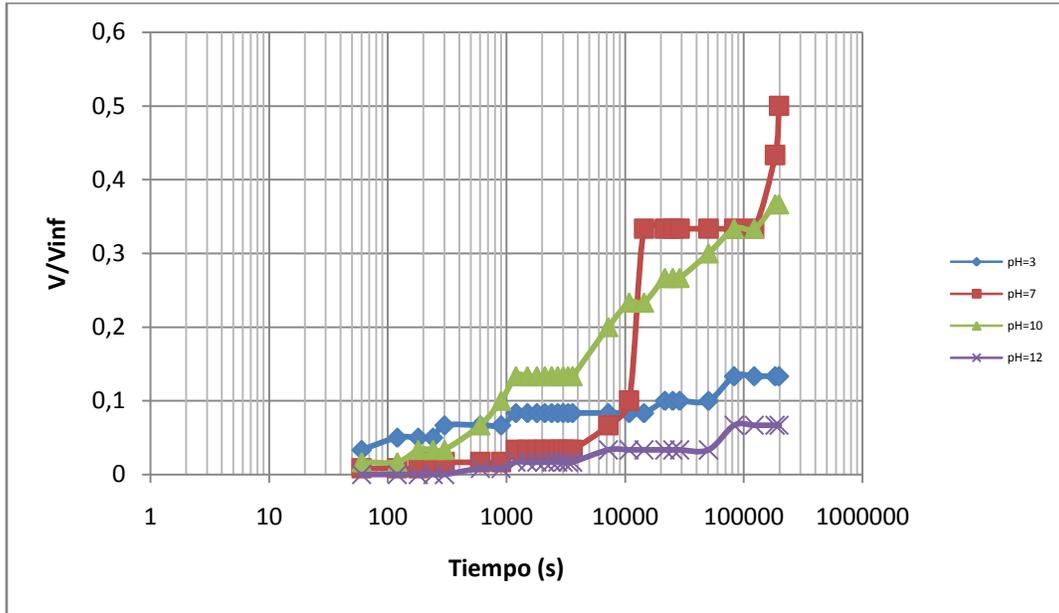
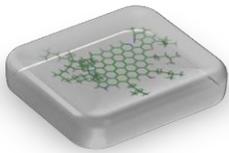


Figura A.5. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a 40°C y 1 hora de tiempo de contacto entre las fases.

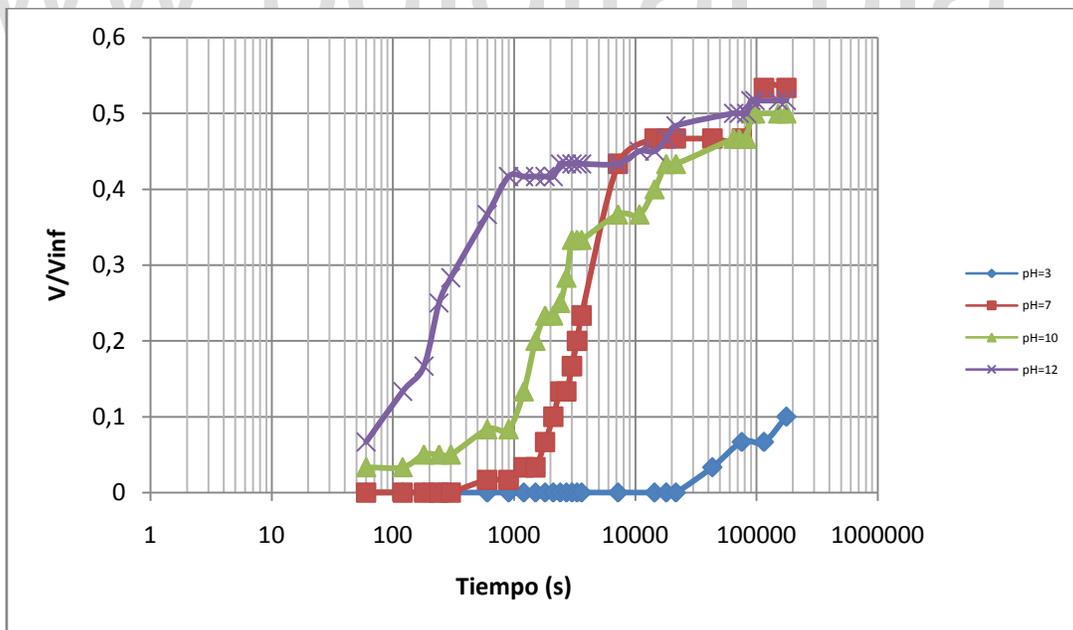


Figura A.6. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a 40°C y 3 horas de tiempo de contacto entre las fases.

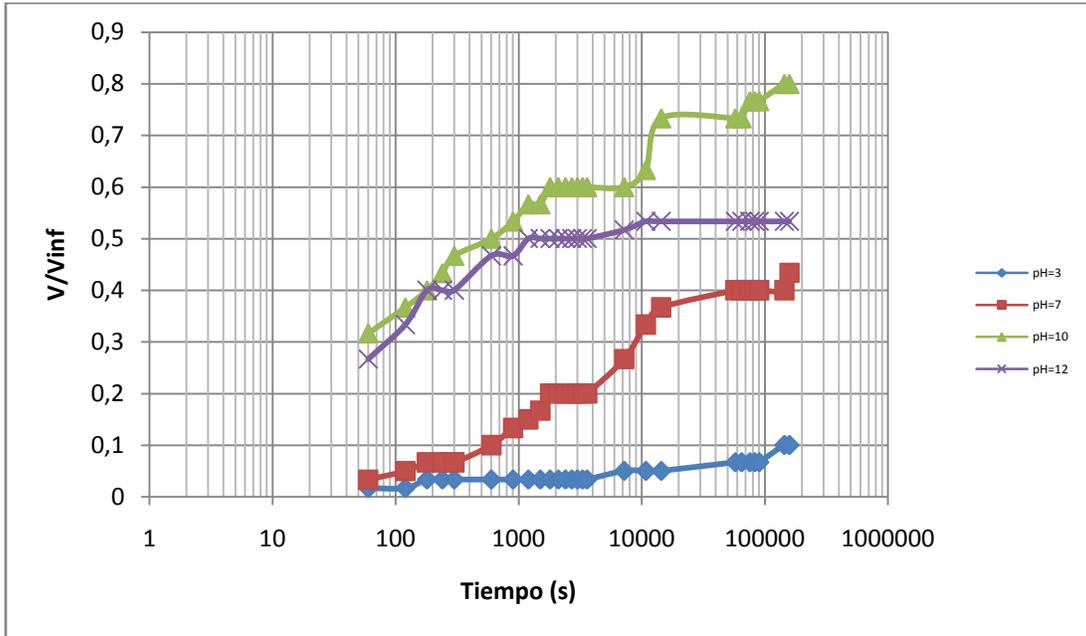
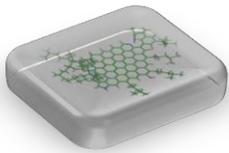


Figura A.7. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a 40°C y 5 horas de tiempo de contacto entre las fases.

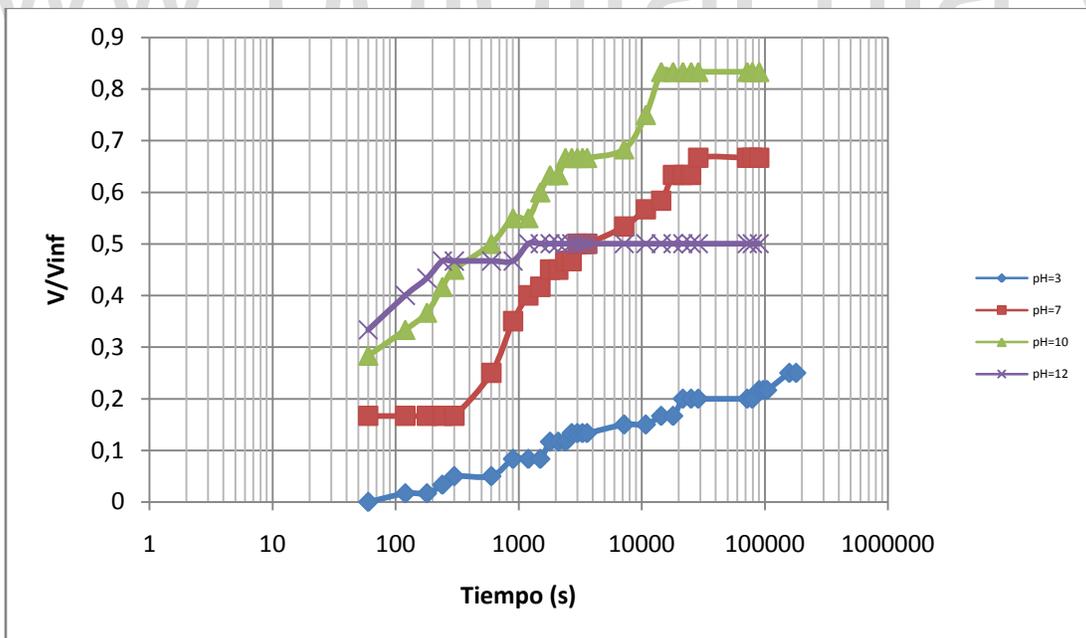


Figura A.8. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a 80°C y 1 hora de tiempo de contacto entre las fases.

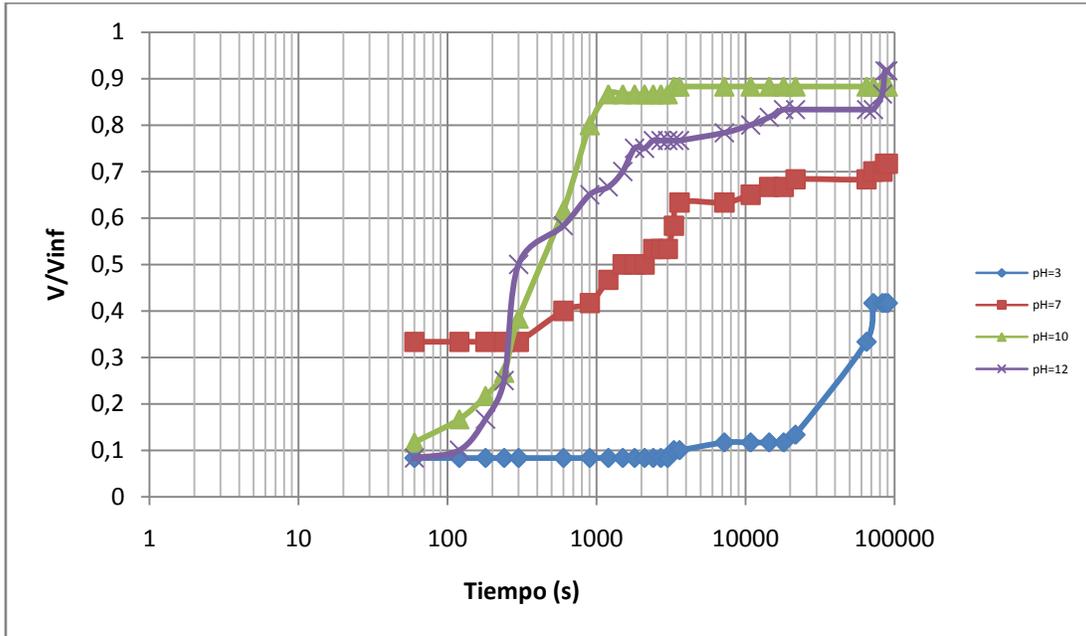
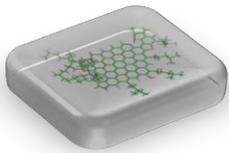


Figura A.9. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a 80°C y 3 horas de tiempo de contacto entre las fases.

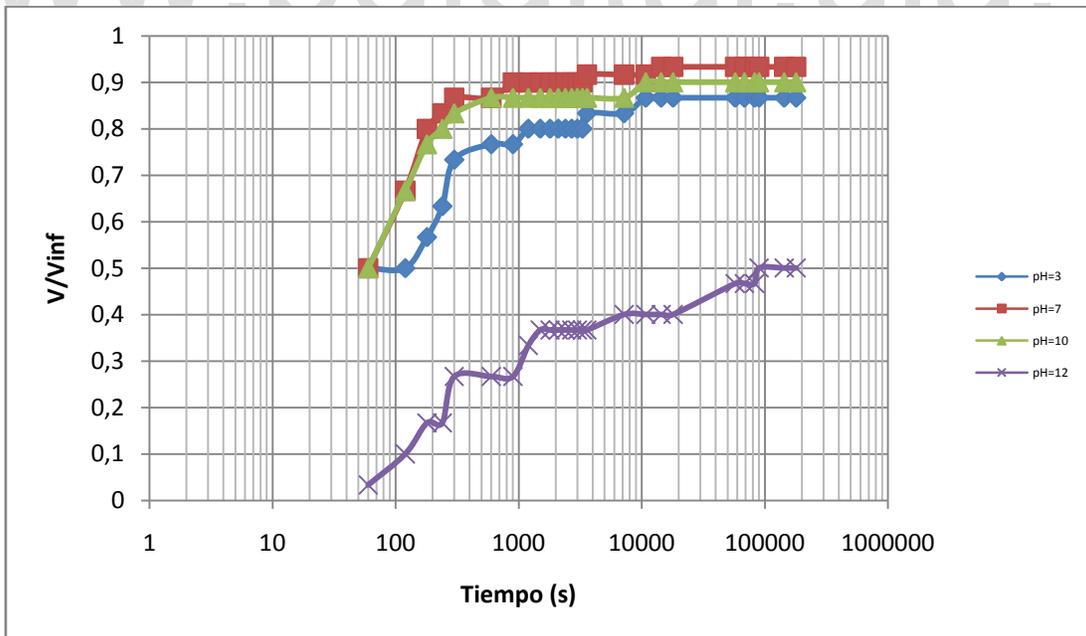


Figura A.10. Barrido de estabilidad para las emulsiones estabilizadas con asfaltenos, para diferente pH en fase acuosa a 80°C y 5 horas de tiempo de contacto entre las fases.