

UNIVERSIDAD CENTRA DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

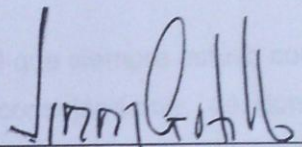


“ESTUDIO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL DE LAS FRACCIONES A<sub>1</sub> Y A<sub>2</sub> DE ASFALTENOS  
CARABOBO Y FURRIAL”

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por la Br. María  
de los A. Maza M., para  
optar por el título de  
Licenciado en Química.  
Tutor: Dr. Jimmy Castillo

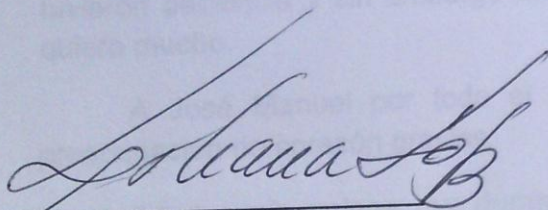
Caracas, Abril 2010.

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Estudio de la Tensión Interfacial de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de Asfaltos Furril y Carabobo". Presentado por la Br. María de los A. Maza M., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



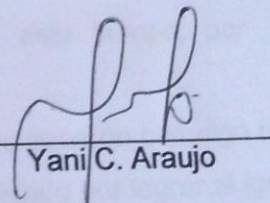
Jimmy Castillo

(Director)



Liliana López

(Jurado)



Yanis C. Araujo

(Jurado)

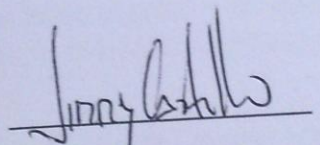
Yo Profesor(a) Jimmy Castillo, Investigador(a) del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“ESTUDIO DE LA TENSION INTERFACIAL DE LAS FRACCIONES A<sub>1</sub> Y A<sub>2</sub> DE ASFALTENOS CARABOBO Y FURRIAL”.**

Que presenta el Br. María de los Angeles Maza Muñoz, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio ó Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 20 de Abril de 2010



Jimmy Castillo (Tutor)

## **Agradecimientos**

Primeramente quiero agradecer a Dios por darme la dicha de vivir, y darme la fortaleza necesaria para seguir adelante cuando tantas veces quise dejarlo todo.

A mi mami linda, por apoyarme todos estos años y confiar en mí, por la paciencia que me ha tenido durante todos estos años de carrera, por estar ahí en las dificultades, mami gracias por creer en mí esto es por ti.

A mi papá, por brindarme su ayuda, paciencia y tolerancia cuando lo necesite, por su cariño y por sobre todo las cosas también por creer en lo que hago.

A mis hermanos, Virgi por hacerme reír tanto cuando a veces no quiero, Maikel porque me das ánimos y eres optimista en pensar que todo me va a ir bien, los quiero muchísimo.

A una persona muy especial que siempre estuvo conmigo en las buenas y en las malas, durante muchos años aconsejándome, dándome apoyo, confianza, amor, estando ahí para mí y por sobre todas las cosas creyendo en mí, en lo que hago, sin importar el tiempo, amorcito gracias tqm.

A toda mi familia que se están orgullosos de este logro y que al igual que todos tuvieron paciencia y sin embargo ahí están siempre con una palabra de aliento, los quiero mucho.

A José Manuel por todo el apoyo durante este tiempo, por tu cariño y preocupación de corazón gracias.

A todos mis amigos, que durante muchos años pasaron conmigo cosas buenas y malas también, se han esforzado y aun lo están haciendo por lograr al igual que yo esto que durante tanto tiempo hemos anhelado, los quiero mucho, gracias por hacerme reír,

llorar, compartir, gracias por haberlos conocidos, forman una parte importante en mi vida.

A mi tutor, profesor Jimmy por sus enseñanzas, su paciencia, y por todo el interés y apoyo prestado durante la elaboración de este proyecto.

Al laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, por permitirme realizar mis ensayos en esas instalaciones, por todo el personal, gracias por su amabilidad, en especial a la profesora María Antonieta, por ser tan especial, y por su preocupación y apoyo incondicional, gracias profe.

Finalmente quiero agradecer a todas aquellas personas, que de una u otra forma estuvieron conmigo, brindándome lo mejor de sí, gracias por su apoyo.

## Resumen

En este trabajo se determinó la tensión superficial de los asfaltenos Furrial y de Carabobo así como de sus subfracciones ( $A_1$  y  $A_2$ ), empleando el método de la gota en reposo. Para ello se desarrolló y empleo una metodología que consistió en la adsorción de asfaltenos y sus subfracciones, a partir de soluciones de 10000ppm de las mismas sobre superficies sólidas, en este caso vidrio. El equipo utilizado para estas medidas se desarrolló en el laboratorio de Espectroscopía Láser en la Facultad de Ciencias, UCV.

Los resultados obtenidos demuestran que los asfaltenos del crudo Carabobo, presentan los mayores valores de ángulo de contacto es decir presentan mayor carácter hidrofóbico. Para las muestras del crudo Furrial se encontró menor carácter hidrofóbico, por lo que debe poseer mayor cantidad de compuestos polares del tipo puente de hidrógeno.

Las subfracciones presentaron menores ángulos de contacto, esto se debe a que al fraccionar a los asfaltenos, existe una distribución de compuestos que exhiben centros activos a su interacción con el solvente conduciendo a un mayor carácter hidrofílico.

Se realizaron medidas de espesores de capa adsorbida (asfaltenos y subfracciones) sobre vidrio, encontrando evidencias de que  $A_1$  se agrega mucho más posiblemente por el tipo de estructura que presenta esta fracción, ya que está conformada por anillos aromáticos que están enlazados entre sí, haciendo una estructura rígida, que no permite una buena interacción con el solvente, a diferencia de  $A_2$  donde sus anillos están unidos por cadenas alifáticas que le confiere flexibilidad y una mejor interacción con el solvente. Por otro lado las diferencias entre Furrial y Carabobo se basan en la mayor tendencia de agregación de los asfaltenos de Furrial debido a un aumento en el número de agregados, mientras que Carabobo tiende a aumentar es en el tamaño de los agregados ya que mostraron mayor espesor de capa.

## Símbolos y Abreviaturas

$A_1$ : Fracción de los asfaltenos insoluble en tolueno

$A_2$ : Fracción de los asfaltenos solubles en tolueno

API: Instituto Americano de Petróleo

Mn: Masa molar promedio en número

PNF: p-nitrofenol

S.A.R.A: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos

THF: Tetrahidrofurano

$\theta$ : Angulo de contacto

$\gamma$ : Tensión superficial

$\gamma_{SL}$ : Tensión superficial sólido-líquido

$\gamma_{LV}$ : Tensión superficial líquido-vapor

$\gamma_{SV}$ : Tensión superficial sólido-vapor

## Indice General

1. INTRODUCCION.....	1
2. REVISION BIBLIOGRAFICA .....	7
2.1 Estructura de los Asfaltenos.....	12
2.2 Tensión Interfacial.....	20
2.2.1 Adhesión, Cohesión y Mojado .....	25
2.2.2 Angulo de Contacto $\theta$ .....	28
2.3 Fuerzas Intermoleculares.....	30
2.4 Estudio de Asfaltenos y Tensión Superficial .....	34
3. OBJETIVOS.....	36
3.1 Objetivo General .....	36
3.2 Objetivos Específicos .....	36
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	37
4.1 Materiales .....	37
4.1.1 Solventes .....	37
4.1.2 Crudos .....	38
4.1.3 Superficies Sólidas Empleadas .....	38
4.1.4 Equipos.....	39

4.2	Metodología Experimental.....	42
4.2.1	Precipitación y Obtención de Asfaltenos.....	42
4.2.2	Fraccionamiento de los Asfaltenos con PNF .....	44
4.2.3	Extracción de las Fracciones de $A_1$ y $A_2$ .....	45
4.2.4	Cinética de Extracción del PNF $A_1$ y $A_2$ .....	46
4.2.5	Adsorción de Asfaltenos Sobre Vidrio.....	47
4.2.6	Medidas de Ángulos de Contacto .....	49
4.2.7	Medidas de Espesores de Películas de Asfaltenos, $A_1$ y $A_2$ .....	52
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	53
5.1	Precipitación y Obtención de Asfaltenos.....	53
5.2	Fraccionamiento de Asfaltenos.....	54
5.3	Medidas de Ángulos de Contacto .....	56
5.4	Medidas de Espesores de Películas de Asfaltenos, $A_1$ y $A_2$ .....	64
6.	CONCLUSIONES .....	65
7.	RECOMENDACIONES.....	66
8.	BIBLIOGRAFIA.....	67

## Índice de Figuras

Figura 1. Parafinas, Isoparafinas y Naftenos <sup>(4)</sup> .....	2
Figura 2. Hidrocarburos Aromáticos <sup>(4)</sup> .....	3
Figura 3. Representación esquemática de una molécula de resina.....	3
Figura 4. Representación esquemática de una molécula de asfalteno. ....	8
Figura 5. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos en el crudo, estabilizados por resinas.....	9
Figura 6. Agregación y precipitación de asfaltenos. (A) Asfaltenos en estado coloidal peptizados por resinas. (B) Las resinas comienzan a abandonar las moléculas de asfaltenos. (C) Agregación de asfaltenos. (D) Precipitación. ....	10
Figura 7. Estructura propuesta por Strausz y colaboradores para los asfaltenos de Athabasca (1977).....	13
Figura 8. Estructuras moleculares promedio propuestas por Acevedo y colaboradores para asfaltenos del crudo El Pao.....	14
Figura 9. Estructura propuesta por Strausz para asfaltenos de Athabasca. ....	15
Figura 10. Estructura modelo para la fracción A <sub>1</sub> , propuesta por Acevedo y colaboradores <sup>(13)</sup> .....	16
Figura 11. Estructura modelo para la fracción A <sub>2</sub> , propuesta por Acevedo y colaboradores <sup>(13)</sup> .....	17
Figura 12. Estructura propuesta para la fracción A <sub>1</sub> por Acevedo y colaboradores <sup>(14)</sup> en 2007. ....	18

Figura 13. Estructura propuesta para la fracción $A_2$ por Acevedo y colaboradores <sup>(14)</sup> en 2007. ....	19
Figura 14. Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie libre.....	20
Figura 15. Diagrama de un sistema bifásico hipotético conformado por las fases $\alpha$ y $\beta$ . ....	23
Figura 16. Representación esquemática de la cohesión de una fase $\alpha$ . ....	25
Figura 17. Representación esquemática de la adhesión de dos fases $\alpha$ y $\beta$ .....	26
Figura 18. Representación esquemática del mojado de una fase $\beta$ por un líquido $\alpha$ . ...	27
Figura 19. Representación de un diagrama de fuerzas en el punto de coexistencia de las tres fases al formarse la gota donde $\gamma$ es la tensión superficial (o energía libre de superficie), y los símbolos SV, SL, y LV corresponden a las fases sólido-vapor, sólido-líquido, y líquido-vapor, ( $\theta$ ) ángulo de contacto.....	29
Figura 20. Representación esquemática de un dipolo a) Interacciones dipolo-dipolo b) dispersión de London c) puente de hidrógeno d) .....	31
Figura 21. Equipo de medición de ángulos de contacto.....	39
Figura 22. Espectrofotómetro utilizado para monitorear la concentración de PNF en la extracción ácido-base. ....	40
Figura 23. Esquema de obtención de asfaltenos sin resinas. ....	43
Figura 24. Esquema de precipitación de crudos b) separación de asfaltenos y resinas. ....	43
Figura 25. Esquema de fraccionamiento de asfaltenos con PNF.....	44
Figura 26. Extracción ácido base de las fracciones $A_1$ y $A_2$ . ....	45

Figura 27. Procedimiento aplicado para la cinética de la extracción ácido base y contenido de PNF en la misma, mediante la medición de absorbancia. ....	46
Figura 28. Adsorción en placas de vidrio. ....	48
Figura 29. Ejemplo de adsorción en placas.....	48
Figura 30. Imagen de una gota de agua sobre una superficie de teflón.....	49
Figura 31. Angulo de contacto de una gota de agua en contacto con una superficie de teflón. ....	50
Figura 32. Software Lab View utilizado para controlar condiciones y generar la gota....	51
Figura 33. Programa Mat Lab utilizado para medir ángulo de contacto. ....	51
Figura 34. Ejemplo de imágenes tomadas del interferómetro. a) Imagen bidimensional de una película de Asfalteno a alta resolución b) imagen bidimensional con variación en espesores c) imagen 3D de película de asfalteno.....	52
Figura 35. Medidas de ángulos de contacto para crudo Furrial a) $A_1$ b) $A_2$ c) Asfalteno ....	59
Figura 36. a) Molécula de Tetralina b) molécula de Bencil Benzoato.....	62

## Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los Crudos Según la Gravedad API.....	4
Tabla 2. Características de los Asfaltenos. ....	11
Tabla 3. Tensión Superficial de Líquidos a 20°C.....	22
Tabla 4. Solventes y Reactivos Empleados en la Metodología Experimental. ....	37
Tabla 5. Características de los Crudos Empleados.....	38
Tabla 6. Porcentaje de Asfaltenos Obtenidos. ....	53
Tabla 7. Rendimientos obtenidos del Fraccionamiento de Asfaltenos. ....	54
Tabla 8. Concentración de PNF en las Fracciones A <sub>1</sub> y A <sub>2</sub> . ....	55
Tabla 9. Medidas de Ángulos de Contacto para Etilencicol en Superficies de Teflón y Vidrio. ....	56
Tabla 10. Medidas de Ángulos de Contacto para Superficie de Vidrio y Teflón.....	56
Tabla 11. Valores de Tensión Superficial Reportadas para las Superficies de Teflón y Vidrio. ....	57
Tabla 12. Medidas de Ángulos de Contacto Obtenidas para Asfaltenos, A <sub>1</sub> y A <sub>2</sub> . ....	58
Tabla 13. Valores Calculados de Tensión Superficial de los Asfaltenos, A <sub>1</sub> y A <sub>2</sub> Adsorbidos Sobre Vidrio.....	61
Tabla 14. Medidas de Ángulo de Contacto y Tension Superficial de Moléculas Tetralina y Bencilbenzoato <sup>[28]</sup> .....	62
Tabla 15. Medidas de Espesor de Películas de Asfaltenos A <sub>1</sub> y A <sub>2</sub> Furrial Y Carabobo. ....	64

## 1. INTRODUCCION

La importancia del petróleo radica en que es utilizado como uno de combustibles más importantes del mundo. Contiene en su composición una cantidad de productos de gran valor agregado que se obtienen a partir de su refinación y son utilizados como materia prima para la industria química y petroquímica. Debido a esta realidad, su comercialización y manejo, se ha convertido en el motor fundamental de la economía mundial.

El petróleo es una mezcla mixta de compuestos orgánicos, predominantemente de carbonos e hidrógenos, contiene hidrocarburos y compuestos orgánicos de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O), así como también elementos metálicos tales como vanadio (V), hierro (Fe) y níquel (Ni) en bajas proporciones. El término petróleo hace referencia a todas las formas en que se presenta, sólida (bitumen), líquida (crudo) y gaseosa (gas natural) <sup>[1][2]</sup>.

El bitumen se refiere a los hidrocarburos u otros compuestos orgánicos generados *in situ* y que son extraídos de las rocas sedimentarias, estos son solubles en solventes orgánicos <sup>[3]</sup>.

El gas natural también se puede generar *in situ*, siendo el metano el hidrocarburo de menor peso que se encuentra en mayor proporción, otros hidrocarburos como el etano, propano, butano pueden estar presentes; en cuanto a gases no hidrocarburos se encuentran el nitrógeno (N<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) <sup>[3]</sup>.

El crudo, el constituyente líquido del petróleo, es la materia prima de mayor interés ya que a partir de este se obtienen numerosos productos comerciales. Se define como una mezcla de hidrocarburos (saturados y aromáticos) y de compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos y de alto peso molecular (resinas y asfaltenos), que contienen nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O) <sup>[3]</sup>.

Los hidrocarburos saturados comprenden todos aquellos compuestos orgánicos lineales y ramificados como los n-alcanos (parafinas) y los cicloalcanos (naftenos). La figura 1 muestra diversos tipos de hidrocarburos tales como parafinas, isoparafinas y naftenos.

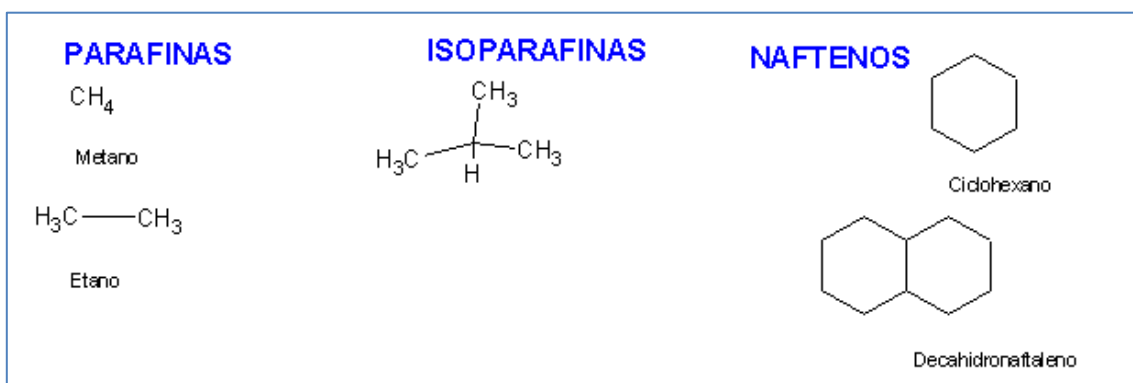


Figura 1. Parafinas, Isoparafinas y Naftenos.

Los hidrocarburos aromáticos incluyen solo moléculas de aromáticos, cicloalcanos aromáticos (naftenoaromáticos) y usualmente compuestos cíclicos sulfurados. Los últimos generalmente son derivados de los benzotiofenos. Su abundancia total puede ser evaluada a través del contenido de azufre en este tipo de hidrocarburos <sup>[3]</sup>. En la figura 2 se muestran diversos tipos de compuestos aromáticos.

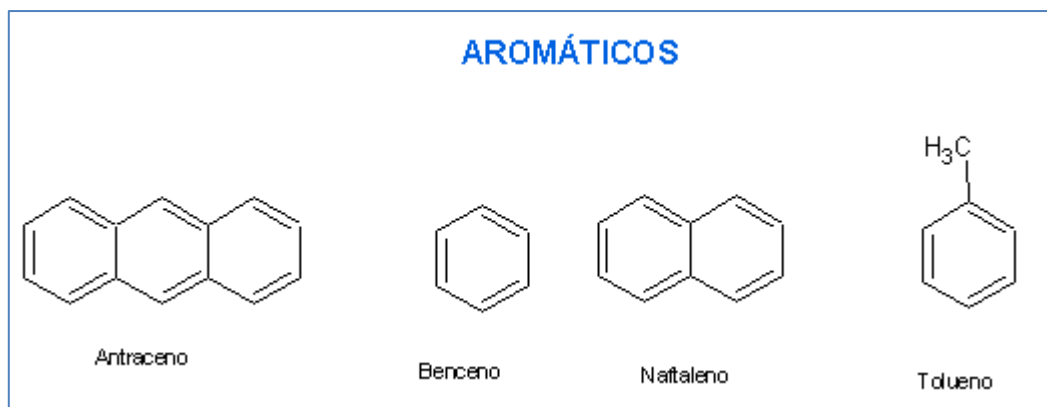


Figura 2. Hidrocarburos Aromáticos.

Las resinas son aquellas que se solubilizan cuando el crudo o el bitumen se disuelve en un n-alcano, pero se adsorbe en un material activo superficialmente. Tienen como características de ser semisólidas, oscuras y muy adhesivas, de alto peso molecular y su composición depende del agente precipitante empleado. Algunos afirman que las resinas son las encargadas de proveer una transición entre los asfaltenos (fracción polar) y las no polares del crudo, previniendo de esta manera la formación de agregados que no se dispersan en el medio, la figura 3 muestra la representación de una molécula de resina.

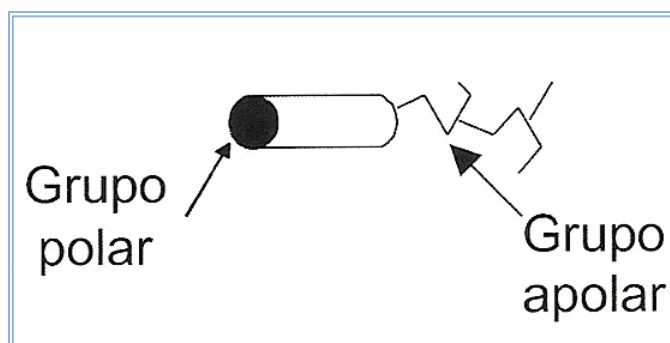


Figura 3. Representación esquemática de una molécula de resina [6].

Los asfaltenos en conjunto con las resinas, metales y heteroátomos contribuyen a las características físicas que poseen algunos crudos como lo es la viscosidad. El Instituto Americano de Petróleo (American Petroleum Institute) creó una escala de medidas de densidad que describen que tan pesado o liviano es el crudo comparándolo respecto al agua, en relación a ello se ha establecido un parámetro denominado gravedad API, esta parámetro es utilizado para comparar densidades de fracciones extraída del petróleo. Esta compara la masa de una sustancia con un volumen igual de agua pura a 4°C y 1 atm de presión. En la escala API el agua tiene 10° API, un crudo menos denso que el agua tiene más de 10° API y uno con densidad mayor que el agua tiene menos de 10° API <sup>[4]</sup>. En la tabla 1 se muestra la clasificación del crudo según la gravedad API.

Tabla 1. Clasificación de los Crudos según la Gravedad API.

<b>TIPO DE CRUDO ° API</b>	
<b>Extrapesados</b>	≤10
<b>Pesados</b>	10 a 22
<b>Medianos</b>	22 a 30
<b>Liviano</b>	30 a 42
<b>Condensados</b>	≥42

Durante el proceso de producción, los asfaltenos pueden experimentar una serie de fenómenos fisicoquímicos (cambios en la presión), estos cambios generan una serie de fenómenos de fase (paso de líquido a sólido y a gas), con la correspondiente segregación y sedimentación de sus partículas. Estas partículas se solidifican, pudiendo adherirse a las paredes de la roca almacenadora, a las paredes del pozo, o al equipo superficial de producción. Consecuencia de esto se forman obstrucciones que pueden afectar seriamente el proceso de extracción.

Durante la extracción, los asfaltenos se adhieren a las paredes del ducto impidiendo de esta forma la obtención del hidrocarburo debido a los cambios en presión y temperatura principalmente que cambia las propiedades del sistema haciéndolo más inestable. Las compañías petroleras pierden grandes cantidades de dinero las cuales se incrementan cuando ocurre el taponamiento del pozo por la formación de depósitos por la precipitación del asfalteno.

En el transporte, ocurren problemas de sedimentación en las tuberías de los mismos, así como precipitación en el interior de los tanqueros, lo cual ocasiona gastos y retrasos en la industria.

En cuanto al proceso de refinación los asfaltenos pueden causar problemas debido a la tendencia a precipitar a altas temperaturas. Además los metales presentes son responsables del envenamiento de catalizadores utilizados en procesos de refinación como craqueo térmico, procesos de adición de hidrógeno, hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidrometilación, por último los asfaltenos son altamente refractarios, por lo que son difícilmente refinables.

Con la aparición del petróleo se han realizado numerosos estudios para tratar de optimizar y mejorar procesos durante la extracción, producción, transporte y refinación del mismo. Es por ello que se considera necesario el estudio y ensayo de nuevas investigaciones que permitan resolver los inconvenientes ya mencionados.

Finalmente el comportamiento coloidal de los asfaltenos en el crudo, es una herramienta valiosa en el estudio de la floculación de los asfaltenos. La tendencia a la floculación es una medida de la estabilidad de los crudos y representa un factor de suma importancia para la industria petrolera, por lo cual invierte mucho tiempo y dinero.

También el conocer mejor su comportamiento permite entender su inestabilidad y su tendencia a precipitar, producto de la formación de agregados.

Las medidas de ángulos de contacto aportan información valiosa ya que estas permiten encontrar diferencias que pudiesen existir en los asfaltenos,  $A_1$  y  $A_2$  que puede ser relacionado con la formación de agregados.

## 2. REVISION BIBLIOGRAFICA

Los asfaltenos son definidos como la fracción del crudo insoluble en solventes alifáticos o parafinas líquidas de bajo peso molecular, como n-heptano y n-pentano, pero solubles en tolueno. Otros consideran que los asfaltenos son moléculas planas, poliaromáticas y policíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas las cuales actúan como agentes peptizantes, no son puros, ni son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica, y se piensan que son polidispersos <sup>[5]</sup>.

Anteriormente se consideraba que los asfaltenos eran macromoléculas de peso molecular de varias decenas de miles y que poseían una estructura formada por una matriz aromática muy condensada, rodeada por anillos nafténicos y cadenas alifáticas, con incorporación de grupos multifuncionales, tales como alcoholes, aminas primarias y secundarias, ácidos, éteres, esterres, cetonas y grupos mas complejos como las porfirinas. Se ha determinado que los heteroátomos encontrados en los asfaltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N), y oxígeno (O), los cuales se encuentran organizados en grupos como carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, etc. Los metales como vanadio (V) y níquel (Ni) aunque han sido detectados en las fracciones asfalténicas en cantidades importantes son difíciles de integrar a la estructura de estos <sup>[6]</sup>.

Las moléculas de asfaltenos muestran que son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y grupos funcionales y partes apolares (figura 4) constituida por las cadenas alifáticas, lo cual permite una dualidad polar-apolar dándole propiedades interfaciales <sup>[6]</sup>.

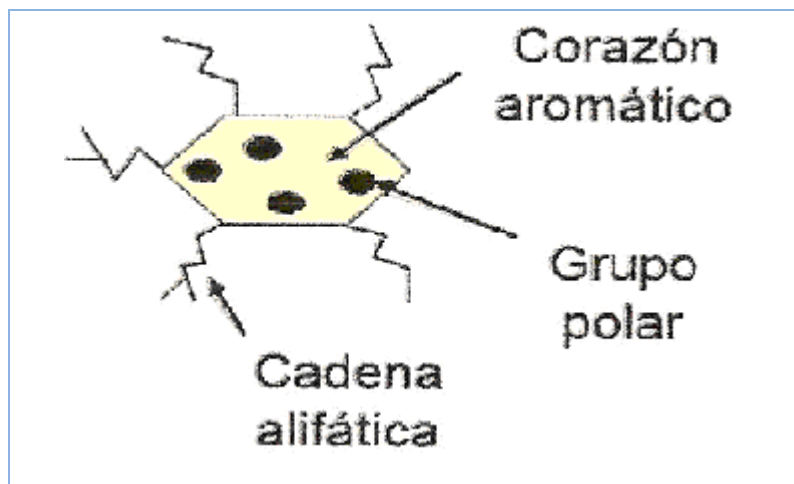
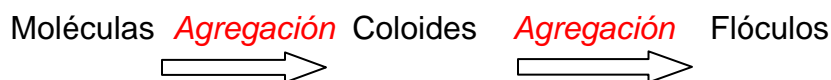


Figura 4. Representación esquemática de una molécula de asfalto<sup>[6]</sup>.

Los asfaltos son catalogados como macromoléculas complejas, y por ende solo se conocen sus estructuras promedios. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltos es de aproximadamente 40-60%, con una relación atómica H/C de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón presentan formas aplanadas las moléculas de asfaltos<sup>[6]</sup>.

Los coloides son dispersiones de pequeñas partículas sólidas en un líquido y cuyo diámetro es aproximadamente igual o menor a 500nm. En general, constituyen agregados de numerosos átomos o moléculas. Por otra parte las micelas son agregados de moléculas de un coloide por lo que presentan grandes tamaños<sup>[7]</sup>.

Desde el punto de vista de la complejidad y al tamaño es importante recalcar que las especies que se encuentran presentes en el crudo van desde moléculas hasta flóculos, pasando por las partículas coloidales<sup>[8]</sup>.



El comportamiento de los asfaltenos en solución ha sido tema de discusión durante muchos años, por lo que, ciertos investigadores han formulado hipótesis en las que se debate el comportamiento coloidal y micelar de los asfaltenos [6].

Esta hipótesis refleja que las moléculas de asfaltenos tienden a asociarse entre sí, para formar partículas coloidales, o agregados de moléculas. Los asfaltenos se encuentran dispersos en el crudo, como partículas muy pequeñas y están rodeadas por las resinas, que actúan como agente dispersante, estabilizando al asfalteno y manteniéndolo disperso en solución (figura 5).

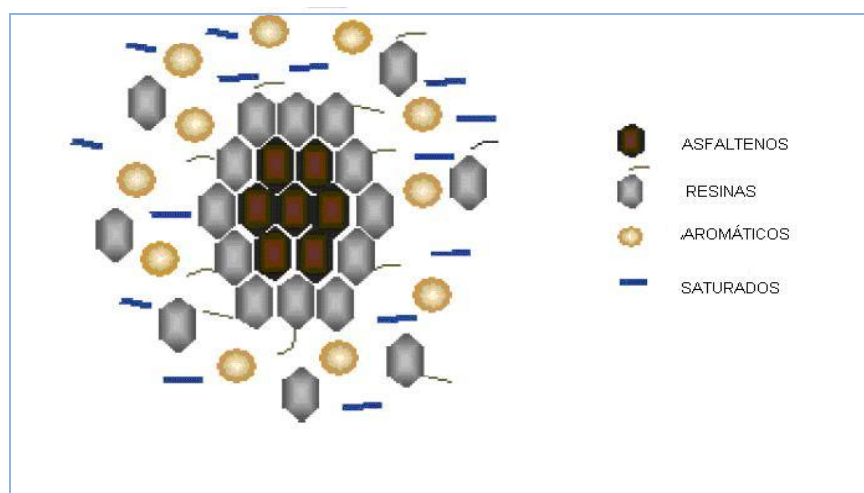


Figura 5. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos en el crudo, estabilizados por resinas.

Las resinas son consideradas como agentes peptizantes, es decir se adsorben rodeando a los agregados de los asfaltenos, permitiendo un equilibrio molecular con el resto de los componentes del crudo, al ocurrir alguna perturbación, ya sea por condiciones de presión, temperatura, composición etc., hacen que las resinas que se encuentran adsorbidas a la superficie de los asfaltenos, se transfieran a las fases

líquida y cambie su concentración en el medio, ya que algunas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas las cuales al quedar desprotegidas pueden agregarse y eventualmente flocular, estas se siguen asociando hasta formar agregados de tamaño grande y precipitan, en la figura 6 se observa un modelo esquemático del proceso de floculación <sup>[6]</sup>.

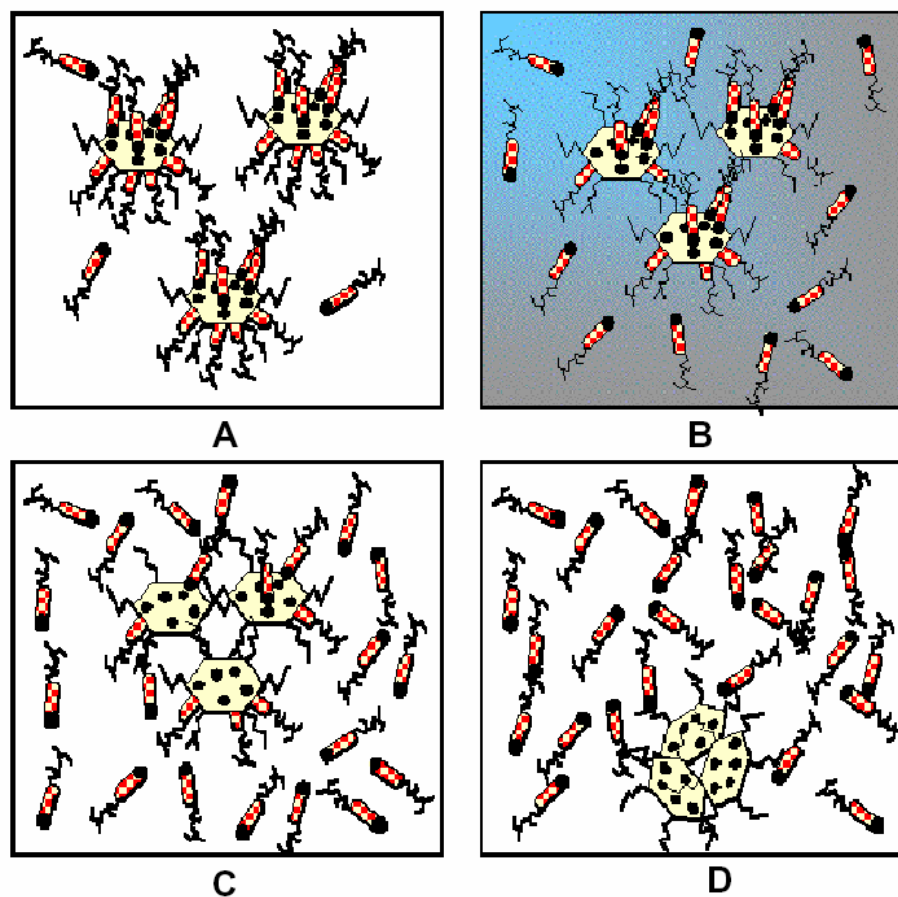


Figura 6. Agregación y Precipitación de asfaltenos. (A) Asfaltenos en estado coloidal peptizados por resinas. (B) Las resinas comienzan a abandonar las moléculas de asfaltenos. (C) Agregación de asfaltenos. (D) Precipitación <sup>[6]</sup>.

Las principales características de los asfaltenos se resumen en la tabla 2

Tabla 2. Características de los Asfaltenos<sup>[6]</sup>.

<b>CARACTERISTICAS DE LOS ASFALTENOS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apariencia: sólido marrón o negro.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Representan entre el 0,5 y el 20% del total del crudo.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poseen una relación H/C promedio de 1,15.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poseen alto peso molecular.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presentan alto carácter aromático.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Son polidispersos; es decir que el peso molecular promedio en peso es mayor que el peso molecular en número.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• El grado de asociación molecular depende de la naturaleza del solvente, temperatura y concentración de los asfaltenos.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insoluble en n-pentano, n-hexano y n-heptano.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tamaño promedio de microestructuras de 5-40 nm y en macroestructura de 40-100 nm.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compuestos altamente polarizables.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Establecen interacciones tipo Van der Waals entre ellos y otros compuestos presentes.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Naturaleza coloidal, tienden a formar agregados en solución.</li> </ul>

## 2.1 Estructura de los Asfaltenos

Los asfaltenos son una fracción compleja del crudo, donde generalmente se presentan una serie de interacciones entre las moléculas que forman parte de éste, es por esto que solo se puede proponer estructuras promedio. Evidentemente comparten semejanzas, pero manteniendo su identidad, ya que cada asfalteno es único y sus características están asociadas al crudo original y al ambiente que propició su formación.

Para estudiar la estructura de los asfaltenos es necesario realizar experimentos, que permitan conocer la composición de éstos, cómo se comportan etc.; por ejemplo se debe realizar análisis elemental con el fin de conocer la composición elemental, contenido de carbono (C), hidrogeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O). Otros ensayos son realizados como métodos espectroscópicos de infrarrojo IR y resonancia magnética nuclear de protones y carbono RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ . Otras técnicas pueden ser la espectrometría de masas con ionización por desorción láser (MS-LDI) y osmometría de presión de vapor para determinar de esta manera la masa molecular promedio del asfalteno. Finalmente, con la información obtenida se propone una estructura molecular promedio.

Como consecuencia de las características expuestas anteriormente y teniendo en cuenta las diferentes interacciones presentes en las macromoléculas, se presentan una serie de estructuras propuestas por diversos autores para los asfaltenos y sus subfracciones.

En 1977 Ignasiak y Strausz <sup>[10]</sup> estudiaron la estructura molecular de asfaltenos provenientes de Athabasca basándose en procesos de oxidación y reducción mediante la utilización del ión radical naftalina de potasio. Ignasiak propuso una estructura con un PM=6000D, en la cual los segmentos de anillos aromáticos, estaban unidos entre sí por átomos de azufre, la estructura propuesta se puede observar en la figura 7.

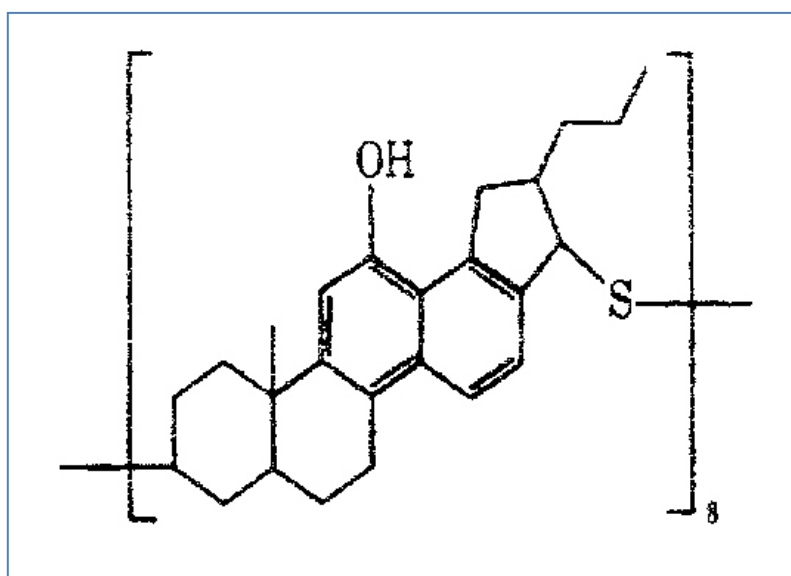


Figura 7. Estructura Propuesta por Ignasiak y colaboradores para los Asfaltenos de Athabasca <sup>[10]</sup>.

Posteriormente, en el año 1982 Acevedo y Gutierrez <sup>[11]</sup>, producto de estudios realizados con los asfaltenos de El Pao, propusieron una estructura basándose en los resultados de mediciones de pesos moleculares obtenidos de los productos de las reacciones de metilación y octilación de los asfaltenos, así como en los resultados obtenidos por métodos espectroscópicos (Figura 8).

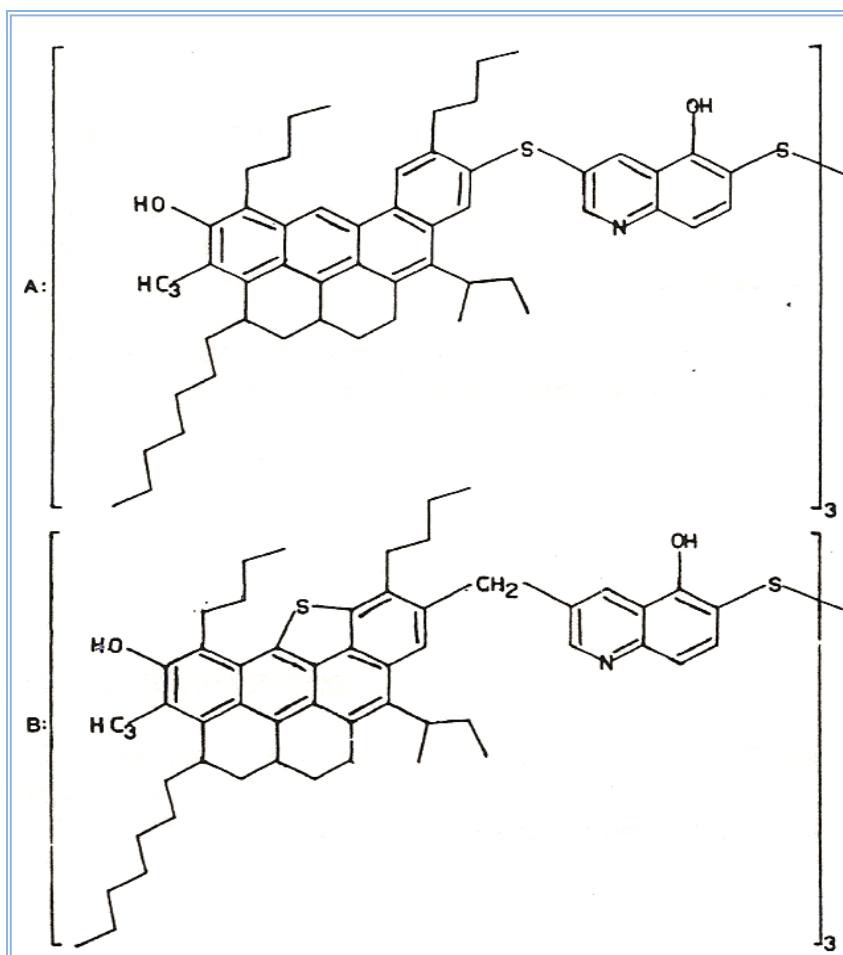


Figura 8. Estructuras moleculares promedio propuestas por Acevedo y Gutiérrez para asfaltenos del crudo El Pao <sup>[11]</sup>.

Recientemente una de las estructuras propuesta más aceptada para los asfaltenos es la conocida como la estructura tipo archipiélago propuesta por Strausz y citada por Murgich <sup>[12]</sup>, en 2002. En este modelo, los asfaltenos poseen características en las cuales la estructura de condensación aromática no supera los cinco anillos, los cuales están unidos entre sí por cadenas alquílicas (figura 9).

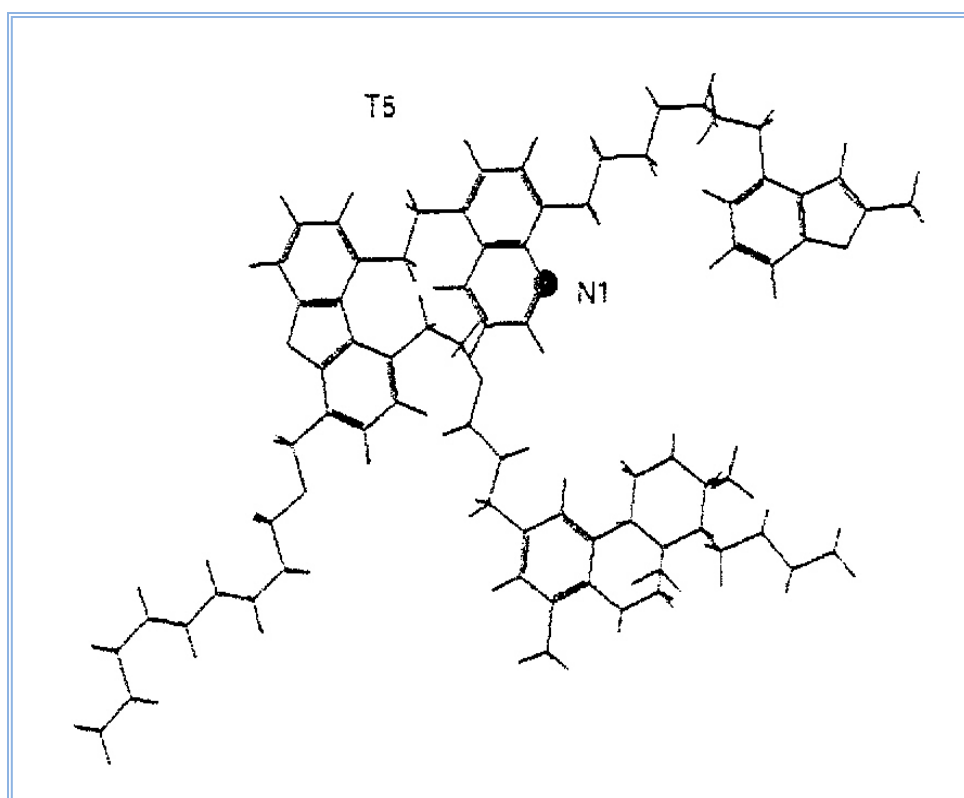


Figura 9. Estructura propuesta por Strausz para asfaltenos de Athabasca <sup>[12]</sup>.

En el 2001, Gutiérrez y colaboradores <sup>[13]</sup>, demostraron que el comportamiento coloidal de los asfaltenos, es producto de las diferencias de solubilidad de las dos fracciones. La fracción llamada A<sub>1</sub>, es la fracción mayoritaria (más del 60%), la cual es prácticamente insoluble en tolueno (solubilidad de 90 mg/L), esta estructura modelo se presenta en la figura 10.

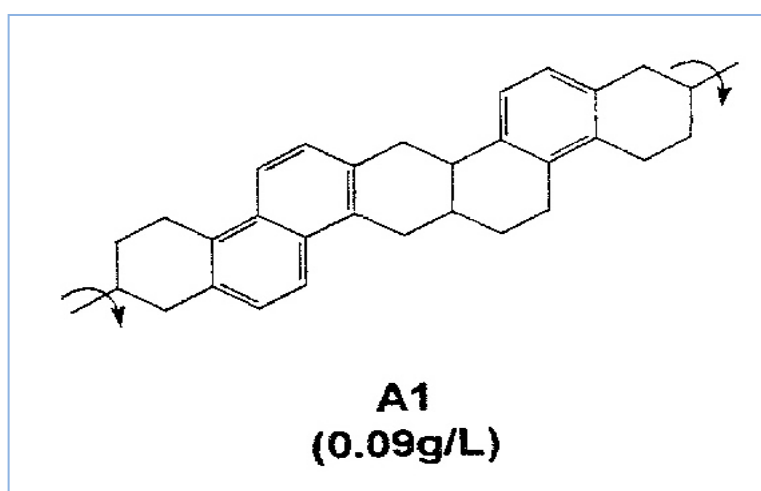


Figura 10. Estructura modelo para la fracción A<sub>1</sub>, propuesta por Acevedo y colaboradores <sup>(13)</sup>.

La fracción A<sub>2</sub> (figura 11) está en menor proporción, posee una alta solubilidad (57 g/L) y la misma actúa como dispersante de la fracción A<sub>1</sub>. Dichas fracciones fueron separadas del asfalto por contacto con soluciones saturadas de p-nitrofenol (PNF).

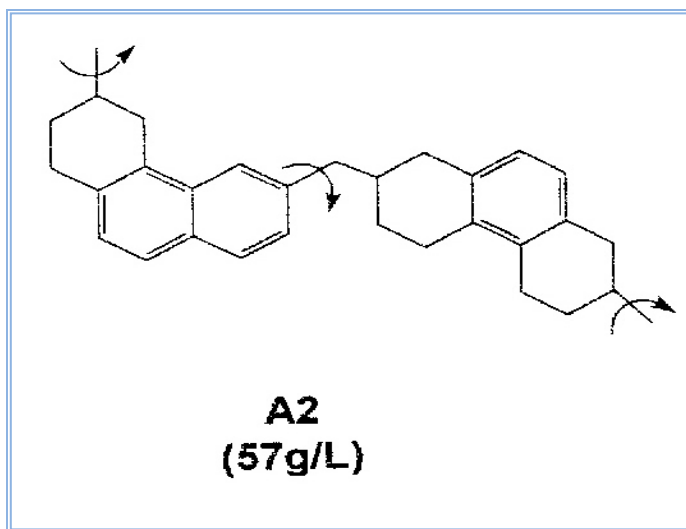


Figura 11. Estructura modelo para la fracción A<sub>2</sub>, propuesta por Acevedo y colaboradores <sup>(13)</sup>.

En su estudio Gutiérrez y colaboradores <sup>[13]</sup> propusieron que la fracción A<sub>2</sub> se adsorbe sobre la fracción A<sub>1</sub>, formando una superficie porosa y permeable que permite una interacción más efectiva entre la estructura y el solvente. Los investigadores consideraron que la diferencia de solubilidades entre las dos fracciones se debía a la estructura de las mismas, dado que A<sub>1</sub> posee unos pocos anillos que no se encuentran en A<sub>2</sub>. Esto causa un aumento de la planaridad de la estructura, lo que favorece la agregación y conduce al comportamiento coloidal.

Posteriormente en el 2007, Acevedo y colaboradores <sup>[14]</sup> presentaron una nueva propuesta para las estructuras de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. En estos estudios mostraron que la fracción A<sub>1</sub> presenta poca solubilidad debido a una gran cantidad de anillos aromáticos y no aromáticos unidos entre sí, dándole a la estructura rigidez y planaridad lo cual promueve la interacción consigo mismo (figura 12).

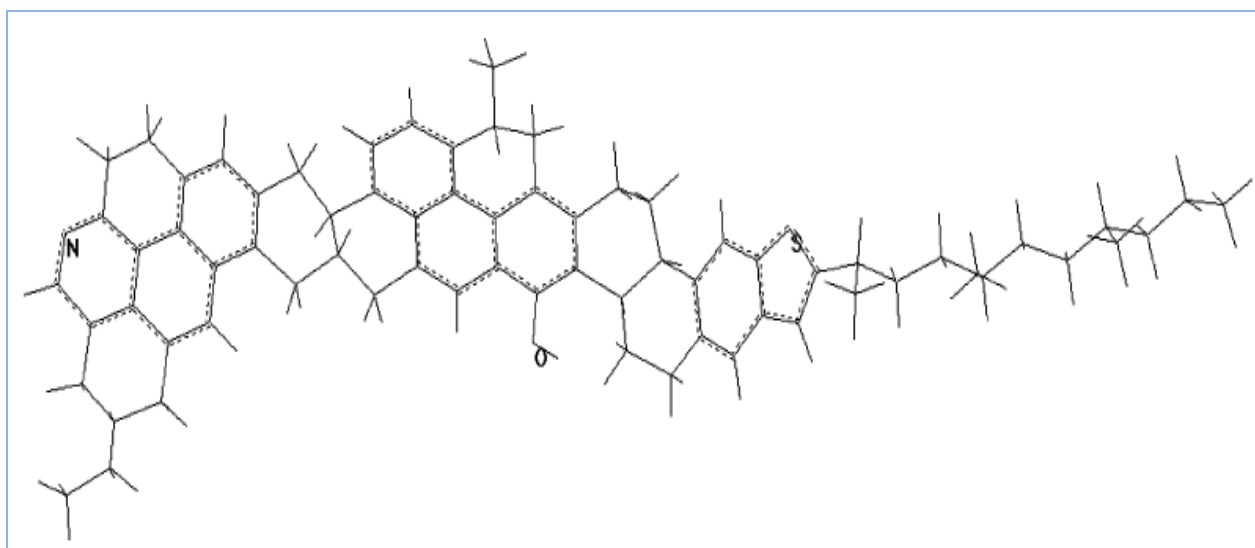


Figura 12. Estructura propuesta para la fracción A<sub>1</sub> por Acevedo y colaboradores <sup>(14)</sup> en 2007.

Para  $A_2$  las unidades de anillos policíclicos y aromáticos están unidos entre sí por cadenas alifáticas (figura 13) que le dan gran flexibilidad, lo cual hace que la interacción entre ellas sea poco eficiente, además que esta flexibilidad permite que moléculas de solvente puedan quedar ocluidas o atrapadas en ella, interaccionando más eficientemente, lo que le da su solubilidad característica.

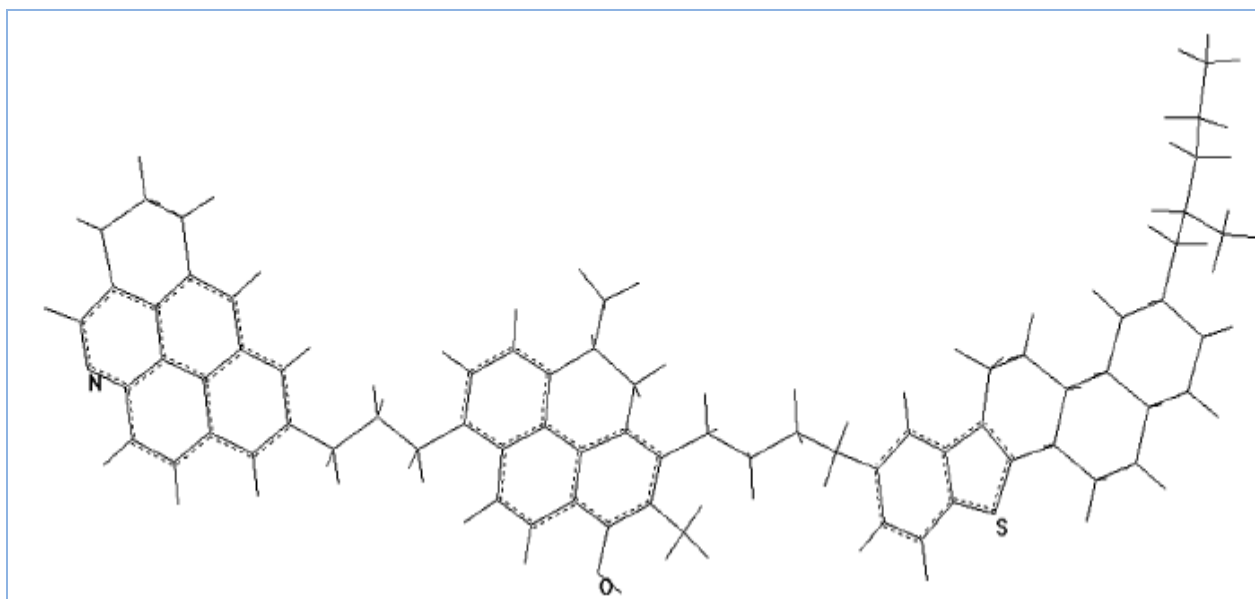


Figura 13. Estructura propuesta para la fracción  $A_2$  por Acevedo y colaboradores <sup>(14)</sup> en 2007.

## 2.2 Tensión Interfacial

Las fuerzas de atracción que existen entre moléculas de un líquido, son de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada, las moléculas en el líquido como tal se hallan considerablemente cerca, pero en la zona superficial las moléculas no están rodeadas por otras, por lo que no hay un equilibrio, esto hace que se forme un efecto neto hacia el seno del líquido. Esta fuerza neta es normal a la superficie y será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie <sup>[15]</sup>. Es decir, para una superficie de un líquido tiende a contraerse y el efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que le da origen a la tensión superficial, permitiendo además que la superficie sea estable (figura 14).

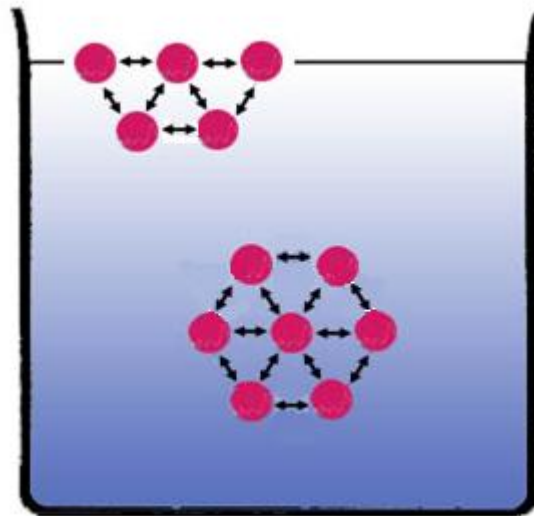


Figura 14. Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie libre.

Las interacciones atractivas se pueden clasificar en dos tipos: las *fuerzas cohesivas* que son las correspondientes a las atracciones intermoleculares que operan en el seno del líquido y las *fuerzas adhesivas* que se hallan presentes entre las moléculas del líquido y moléculas pertenecientes a una fase sólida como puede ser el vidrio o la superficie de un metal <sup>[16]</sup>. El efecto de las fuerzas intermoleculares es de orientar las moléculas hacia el interior de la superficie de un líquido, manteniéndolas unidas y formando una superficie lisa. La tensión superficial mide las fuerzas internas que hay que vencer para poder expandir el área superficial de un líquido. La energía necesaria para crear una nueva área superficial, trasladando las moléculas de la masa líquida a la superficie de la misma. A mayor tensión superficial, mayor es la energía necesaria para transformar las moléculas interiores del líquido a moléculas superiores. El agua tiene una alta tensión superficial, debido a los puentes de hidrógeno. La tensión superficial viene dada por la siguiente ecuación:

$$W = \gamma \Delta A$$

(1)

**Ecuación 1. Definición de Tensión Superficial.**

donde la tensión superficial es el trabajo por unidad de área. La actividad superficial es un fenómeno dinámico, puesto que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre la tendencia a la adsorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas.

En la tabla 3 se observa la tensión superficial de algunos líquidos.

Tabla 3. Tensión Superficial de líquidos a 20°C.

<b>Líquido</b>	<b>Tensión Superficial (T.S.) (Dinas/cm ó mN/m)</b>
<b>Acetona</b>	23,70
<b>Benceno</b>	28,85
<b>Mercurio</b>	485,00
<b>Alcohol Etilico</b>	32,50
<b>Metanol</b>	22,61
<b>Agua</b>	72,75
<b>Cloroformo</b>	27,13
<b>n-Hexano</b>	18,43
<b>Tolueno</b>	28,50

Una superficie es aquella que se encuentra en contacto con un gas y una fase condensada ya sea líquido o sólido. Por otro lado una interfase es aquella superficie de contacto entre dos fases condensadas; estos pueden ser dos líquidos o un líquido y un sólido.

Si se considera un sistema de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en contacto (figura 15), es evidente que cada fase no es homogénea en toda su extensión. Las moléculas que se encuentran en la zona de contacto entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  o muy próximas a ellas, tienen claramente un entorno molecular distinto al de las moléculas que se encuentran en el

interior de cada una de las fases. La región tridimensional de contacto entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , en la cual las moléculas interactúan con moléculas de ambas fases, se denomina **capa interfacial, capa superficial o interfase**.

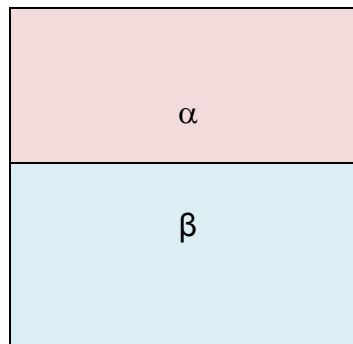


Figura 15. Diagrama de un sistema bifásico hipotético conformado por las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

Debido a las diferencias en las interacciones moleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción molecular distinta a la de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase. Por lo tanto un cambio adiabático en el área de la superficie interfacial existente entre  $\alpha$  y  $\beta$  cambiará la energía interna  $U$  del sistema. Las moléculas de la interfase entre dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos. Adicionalmente, estos tendrán interacciones del tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la interfase tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los líquidos condensados.

Sea  $a$  el área de la superficie interfacial comprendida entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . El número de moléculas contenidas en la región interfacial es proporcional a  $A$ . El aumento en el número de moléculas en la región de la interfase es proporcional a  $dA$  y, por ende el trabajo para aumentar el área interfacial es proporcional a  $dA$ .

Si se emplea una constante de proporcionalidad  $\gamma^{\alpha\beta}$ , donde los superíndices indican que el valor de la constante depende de la naturaleza de las fases en contacto. El trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial es entonces  $\gamma^{\alpha\beta} dA$ . La magnitud  $\gamma^{\alpha\beta}$  se denomina tensión superficial o tensión interfacial.

El término tensión superficial del líquido  $\alpha$  se refiere a la tensión interfacial  $\gamma^{\alpha\beta}$  de un sistema compuesto por un líquido en equilibrio con su vapor  $\beta$ . La tensión interfacial tiene unidades de trabajo por unidad de área ( $\text{J/m}^2 = \text{N/m}$ ), en el sistema CGS son  $\text{erg/cm}^2 = \text{dinas/cm}$  <sup>[17]</sup>.

### 2.2.1 Adhesión, Cohesión y Mojado

Para definir estos términos es conveniente designar dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  sin especificar sus estados físicos. La superficie de contacto entre una y otra es  $\alpha\beta$ ; sus superficies con su propio vapor o aire son designadas como  $\alpha$  y  $\beta$ , se puede considerar los siguientes procesos como si ellos afectan una unidad de área:

a. **Cohesión:** No hay superficies  $\rightarrow 2\alpha$  (ó  $2\beta$ ) superficies.

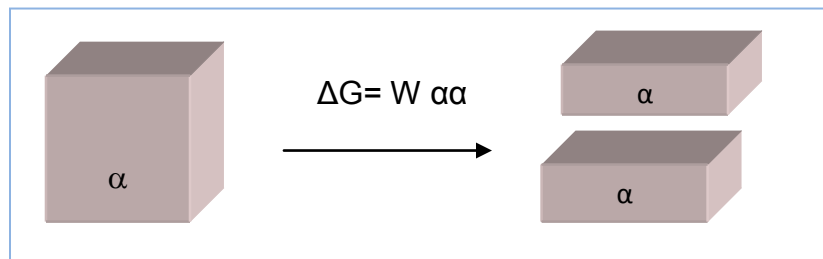


Figura 16. Representación esquemática de la cohesión de una fase  $\alpha$ .

El proceso observado en la figura 16, que se aplica a un líquido puro, consiste en formar dos interfaces nuevas, por lo tanto el proceso de separación viene dado por la expresión:

$$\Delta G = 2\gamma_{\alpha\alpha} = W_{\alpha\alpha} \quad (2)$$

Ecuación 2. Energía en función de la cohesión.

La cantidad  $W_{\alpha\alpha}$  es conocida como el trabajo de cohesión.

**b. Adhesión:**  $1\alpha\beta \rightarrow 1\alpha + 1\beta$

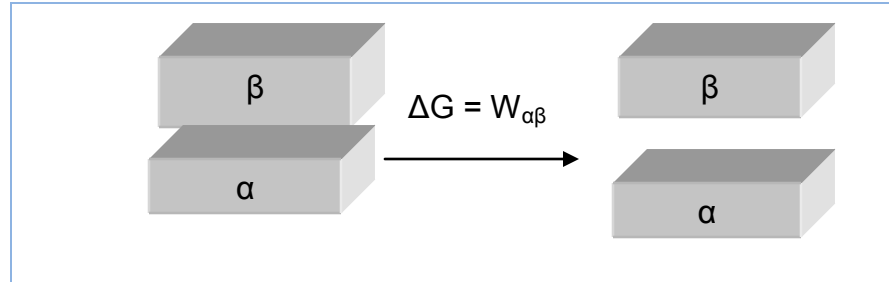


Figura 17. Representación esquemática de la adhesión de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

Si se considera el  $\Delta G$  para la separación de  $\alpha$  y  $\beta$ , como se muestra en la figura 17, se escribe como las diferencias de las energías libres finales menos las iniciales:

$$\Delta G = W_{\alpha\beta} = \gamma_{\text{final}} - \gamma_{\text{inicial}} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (3)$$

Ecuación 3. Energía libre en función de la adhesión.

Esta cantidad es conocida como trabajo de adhesión y mide la atracción entre dos fases diferentes <sup>[18]</sup>. El trabajo de adhesión entre un sólido y un líquido se define como:

$$\Delta G = W_{\text{SL}} = \gamma_{\text{S}^{\circ}} + \gamma_{\text{LV}} - \gamma_{\text{SL}} \quad (4)$$

c. **Mojado** ( $\alpha$  en  $\beta$ ):  $1\beta$  superficie  $\rightarrow 1\alpha\beta + 1\alpha$

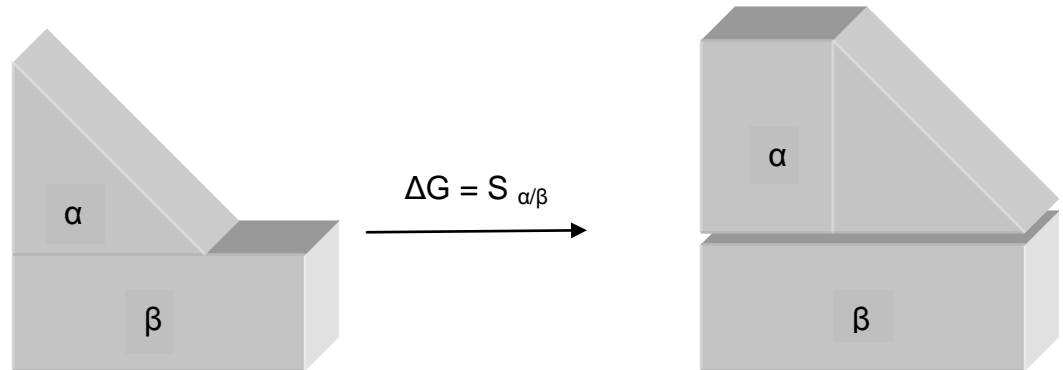


Figura 18. Representación esquemática del mojado de una fase  $\beta$  por un líquido  $\alpha$ .

Finalmente si se toma la diferencia entre los estados finales e iniciales para el proceso de mojado de  $\alpha$  sobre  $\beta$ , mostrado en la figura, se obtiene:

$$\Delta G_{\alpha/\beta} = W_{SL} = \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta}$$

(5)

### 2.2.2 Angulo de Contacto $\theta$

Cuando un líquido es colocado sobre una superficie, en la mayoría de los casos, no moja la superficie, sino que queda una gota, que forma un ángulo denominado ángulo de contacto ( $\theta$ ), definido entre el líquido y la fase de la superficie <sup>[19]</sup>. El ángulo  $\theta$  es el formado por la recta que tiene como origen el punto donde coexisten las tres fases (sólido-líquido-vapor) y es tangente a la superficie de la gota y la superficie del sólido.

Las superficies de baja energía atraen las moléculas del líquido con menos fuerza que aquella con la que las moléculas del líquido se atraen entre sí; por lo tanto, las moléculas en el líquido que están cercanas a la superficie tienen una fuerza de contacto más débil que en la superficie del líquido. Las moléculas del líquido en la interfase son atraídas con mayor fuerza al seno de la solución que hacia la superficie. Existe una tensión en la capa adyacente a la superficie, y las moléculas del líquido son separadas aparentemente como producto de esta fuerza <sup>[19]</sup>. Young fue el primero en describir esto.

En un sistema de coordenadas se puede representar las fuerzas ejercidas por las tres fases en el equilibrio, donde el centro del eje de coordenadas representa el punto donde coexisten las tres fases: vapor, líquido y sólido <sup>[18]</sup>, figura 19.

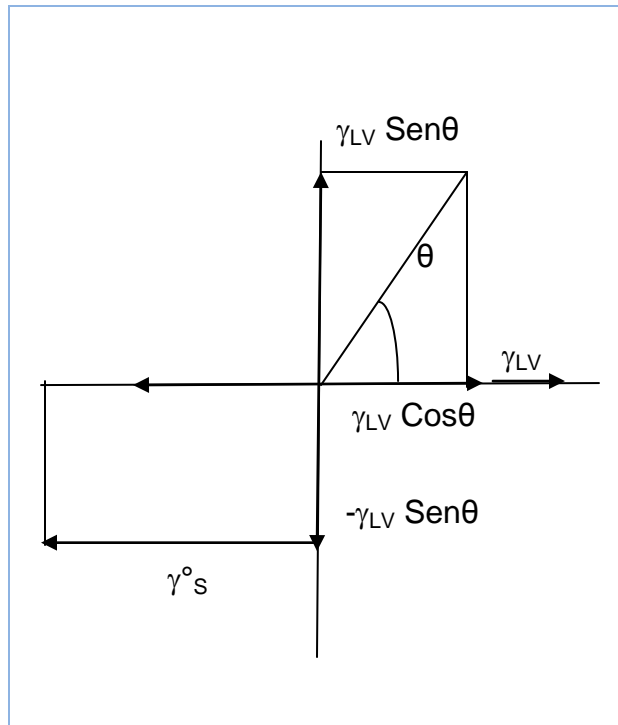


Figura 19. Representación de un diagrama de fuerzas en el punto de coexistencia de las tres fases al formarse la gota. donde  $\gamma$  es la tensión superficial (o energía libre de superficie), y los símbolos SV, SL, y LV corresponden a las fases sólido-vapor, sólido-líquido, y líquido-vapor, ( $\theta$ ) ángulo de contacto [18].

Si en el equilibrio se igualan las componentes del eje x a cero, entonces:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta - \gamma_{SV} = 0 \quad (6)$$

que puede reescribirse como (Ecuación de Young)

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (7)$$

## 2.3 Fuerzas Intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares son las causantes de los estados condensados de la materia. Es decir, los estados líquido y sólido existen debido a fuerzas atractivas que operan entre moléculas.

Ya que el problema bajo estudio se centra en conocer el comportamiento de los asfaltenos se requiere conocer las fuerzas de interacción que hacen o mantienen las moléculas de asfaltenos asociadas entre sí.

Para determinar las fuerzas que actúan en los asfaltenos, se realizó un análisis del origen de las interacciones intermoleculares de los mismos <sup>[20]</sup>. El resultado mostró que las fuerzas presentes en los agregados de asfaltenos originan fuerzas intermoleculares en las cuales se destacan: la interacción tipo puente de hidrógeno, interacción dipolo-dipolo, transferencia de carga, interacción  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de van der Waals <sup>[20]</sup>.

### Interacciones Dipolo-Dipolo

Este tipo de interacciones se origina entre moléculas neutras polares, con presencia de algún átomo más electronegativo que carbono e hidrogeno. Este átomo mas electronegativo causará un dipolo permanente el cual atraerá otra molécula diferente de ella, es decir las moléculas polares se atraen cuando cuan dipolo parcialmente positivo es atraído por otro parcialmente negativo, esto se ilustra en la figura 20.

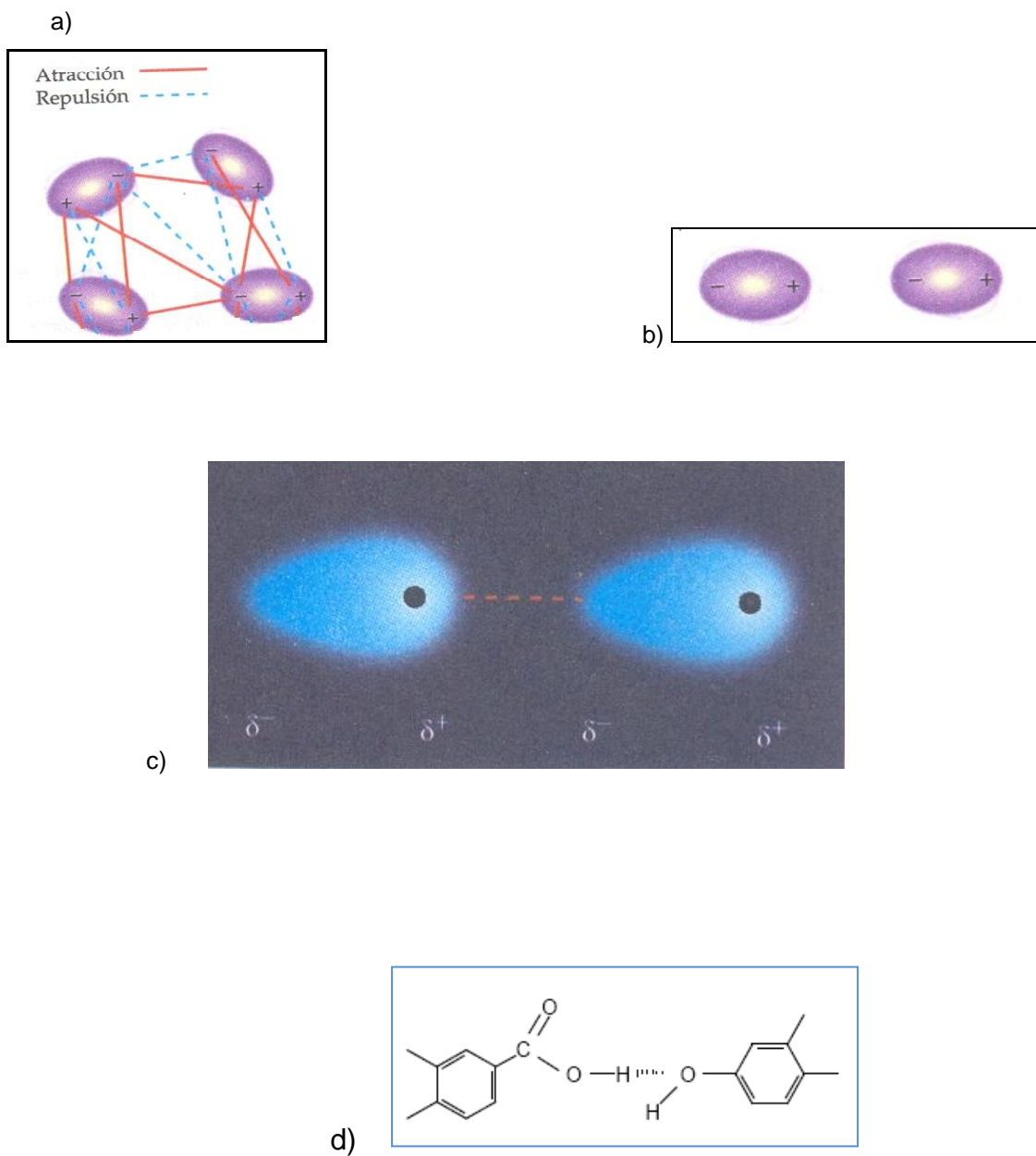


Figura 20. Representación esquemática de un dipolo a) Interacciones dipolo-dipolo b) dispersión de London c) puente de hidrógeno d)

## **Puentes de Hidrógeno**

Este es un tipo de atracción que aparece cuando un átomo de hidrogeno que se encuentra en una molécula, forma una especie de enlace con un heteroátomo que puede estar ubicado en la misma o en otra molécula. Para que se forme el enlace se requiere la participación de un átomo dador y otro aceptor, por otro lado el enlace tipo puente de hidrógeno ocurre cuando el átomo de hidrogeno involucrado esta unido a un átomo de oxígeno o de nitrógeno (figura 20).

## **Fuerzas de Dispersión de London**

Estas operan en todo tipo de moléculas, es importante decir que las fuerzas atractivas crecen cuando aumenta la masa molar de la parafina. El origen de estas fuerzas es de origen electrónico, los electrones de cualquier molécula o átomo están en constante movimiento a una frecuencia características, tal movimiento crea dipolos que fluctúan de tal forma que se crean campos eléctricos alternos que atraen a las moléculas unas a otras.

Es claro que no puede haber fuerzas dipolo-dipolo, entre moléculas no polares, y en este caso también debe existir algún tipo de interacción de atracción entre moléculas o átomos de la sustancia que permita la existencia de una fase condensada, por ejemplo en el heptano. Este tipo de fuerza se asocia al movimiento natural de los electrones en un átomo o molécula, que puede crear un momento dipolar instantáneo. En un momento dado, si se pudiera congelar la distribución de carga en un átomo o molécula, este momento dipolar instantáneo se podría observar como una zona con densidad de carga positiva y otra con densidad de carga negativa (figura 20). Dado que los electrones se repelen, los movimientos de los electrones en un átomo o molécula influirán en el movimiento de los electrones de sus vecinos cercanos. Así, el dipolo

instantáneo de una especie puede inducir un dipolo similar en una especie cercana y hacer que las especies se atraigan.

Si una molécula posee uno o más átomos que sean diferentes al carbono e hidrógeno, puede dar origen a la formación de un dipolo permanente, estos dipolos tienden a alinearse mediante atracciones de carácter electrostático. El conjunto de fuerzas bipolares y de dispersión de London se conoce como fuerzas de Van der Waals [8].

## 2.4 Estudio de Asfaltenos y Tensión Superficial

Los asfaltenos son extremadamente complejos, su estructura no es bien conocida, hasta ahora solo se han reportado estructuras promedios. La naturaleza coloidal es lo que produce la coagulación de los asfaltenos, es por ello que el estudio de la tensión superficial es un parámetro fisicoquímico que está vinculado a los procesos de coagulación. Este parámetro se puede relacionar con la estabilidad de los asfaltenos, si hipotéticamente se tienen dos fases inmiscibles 1 y 2 con diferentes condiciones: a) cuando las tensiones interfaciales de las fases 1 y 2 son totalmente diferentes  $\gamma_1 \neq \gamma_2$ , las fases tienden a separarse, b) cuando las tensiones interfaciales de las fases 1 y 2 son cercanas  $\gamma_1 \approx \gamma_2$ , teniéndose el caso intermedio (suspensión coloidal). Los asfaltenos tenderán a coagular cuando su tensión superficial  $\gamma_1$  sea muy diferente a la tensión interfacial del medio  $\gamma_2$ . El conocimiento de la tensión superficial de los asfaltenos permite un mejor conocimiento del comportamiento de los mismos en los sistemas coloidales.

Fordedal y colaboradores <sup>[21]</sup> consideran que las propiedades interfaciales de los crudos son las responsables de la estabilización de las emulsiones, siendo el mecanismo principal la formación de una red tridimensional de gran rigidez mecánica.

En 1997 Amin y colaboradores <sup>[22]</sup> realizaron estudios sobre la aplicabilidad de las correlaciones utilizadas para la tensión interfacial, se basaron en resultados de otras investigaciones tales como tensión superficial de crudos que contienen gases disueltos, tensión superficial e interfacial de crudos ligeros en la región crítica, ellos concluyeron que la tensión interfacial en la región de alta presión (por debajo de la presión de saturación) permanece totalmente por debajo a pesar de la disminución de la presión. La tensión interfacial fue utilizada para evaluar el coeficiente de extensión como función de presión como reservorio de temperatura.

En 1999 Acevedo y colaboradores <sup>[23]</sup> utilizando el método de la gota colgante, realizaron medidas de tensión interfacial variando la temperatura a 23°, 50° y 70°. Estudiaron el comportamiento de la interfase agua-aceite de ácido oleico y soluciones al 90% de crudo Cerro Negro en xileno en condiciones alcalinas.

Li y colaboradores <sup>[24]</sup> en el año 2002 estudiaron las propiedades interfaciales de asfaltenos y resinas mediante medidas de viscosidad interfacial, el resultado del estudio muestra que la estructura de las películas de asfaltenos entre la interfase de agua y aceite cambia de dos a una red de tres dimensiones dependiendo del incremento de la concentración del asfalteno en la interfase.

En el año 2008 Wang y colaboradores <sup>[25]</sup> determinaron las fuerzas coloidales entre superficies que contenían asfalteno inmersas en una solución de tolueno por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM), ellos observaron que las fuerzas repulsivas de interacción entre los asfaltenos y el tolueno tienen una naturaleza estérica y pueden ser descritas por la teoría de macromoléculas, también la preparación de las superficies de asfalteno puede afectar la magnitud de las fuerzas.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo General**

Estudiar la Tensión Interfacial de las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  de los asfaltenos Furrial y Carabobo, utilizando el método de la gota colocada, empleando diversos solventes, con el propósito de determinar el tipo de interacciones que hay en cada una de estas y demostrar si hay diferencias entre las mismas.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Obtener de los asfaltenos provenientes de crudos venezolanos con diferente estabilidad.
- Fraccionar los asfaltenos utilizando el método de p-nitrofenol (PNF).
- Purificar las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  obtenidas.
- Calibrar el equipo de Tensión Superficial, utilizando solventes de tensión superficial conocida y utilizando superficies diferentes.
- Determinar la Tensión Superficial de las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  de los asfaltenos adsorbiendo estas sobre superficies de vidrio y utilizando solventes donde estos sean insolubles.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiales

#### 4.1.1 Solventes

Los solventes y reactivos utilizados para la extracción y fraccionamiento de asfaltenos se muestran en la tabla 4, igualmente se presentan sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla 4. Solventes y Reactivos Empleados en la Metodología Experimental.

Nombre	Fórmula Química	PM (g/mol)	PE (°C)	PF (°C)	Densidad	Casa Comercial
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,21	98	-90	0,68	Burdick & Jackson
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	119,4	62	-64	1,48	Riedel de Haën
Cumeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	152	31	0,802	Riedel de Haën
Hidróxido de Sodio	NaOH	40	1390	318	-	Riedel de Haën
p-Nitrofenol	PNF	139,11	214	44	-	Riedel de Haën
Hidróxido de Potasio	KOH	56,1	1324	380	-	Riedel de Haën
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32	65	-94	0,79	Burdick & Jackson
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,1	79	114	0,79	Riedel de Haën

#### 4.1.2 Crudos

Los asfaltenos se obtuvieron a partir de los crudos venezolanos que se muestran en la tabla 5, igualmente se presentan algunas de sus características más relevantes.

Tabla 5. Características de los Crudos empleados.

	<b>Furrial</b>	<b>Carabobo</b>
<b>Gravedad API (°)</b>	21	8,5
<b>Contenido de Asfalto (%p/v)</b>	7,6	13,8
<b>H/C</b>	0,97	1,17
<b>Aromaticidad</b>	Alto contenido	Baja
<b>Otros</b>	Tendencia a coagular	Menor tendencia a coagular

#### 4.1.3 Superficies Sólidas empleadas

Para la medición de ángulos de contacto se utilizaron placas de vidrio obtenidas comercialmente. Las placas de vidrio se tomaron de la misma matriz para serie (asfalto, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>), cada matriz fue cortada en cuatro pedazos (2X1 cm aprox.) esto con el fin de optimizar el proceso de adsorción y minimizar errores.

#### 4.1.4 Equipos

Durante el desarrollo del presente trabajo fueron utilizados los siguientes equipos:

- El equipo utilizado para medir ángulos de contacto fue diseñado y construido en el Laboratorio, de Espectroscopia Láser de la Escuela de Química, consiste en una microjeringa accionada con un motor el cual permite dispensar las gotas de líquido empleado para la medición, la cual se mantiene a 90 grados de la superficie de estudio (vidrio), esta superficie debe mantenerse cerrada, con paredes transparentes, esto para garantizar una atmósfera saturada del solvente a utilizar. Esta celda es iluminada con una lámpara de luz blanca provista de una pantalla difusora que permite iluminar de manera uniforme la celda, una lente permite el enfoque de la imagen de la celda, para ello se utiliza una cámara marca Intel PC Camera CS630#2. La imagen digitalizada es recogida por una computadora para ser procesada posteriormente mediante los programas Lab View y Mat Lab respectivamente. En la figura 21 se presenta un esquema del equipo.

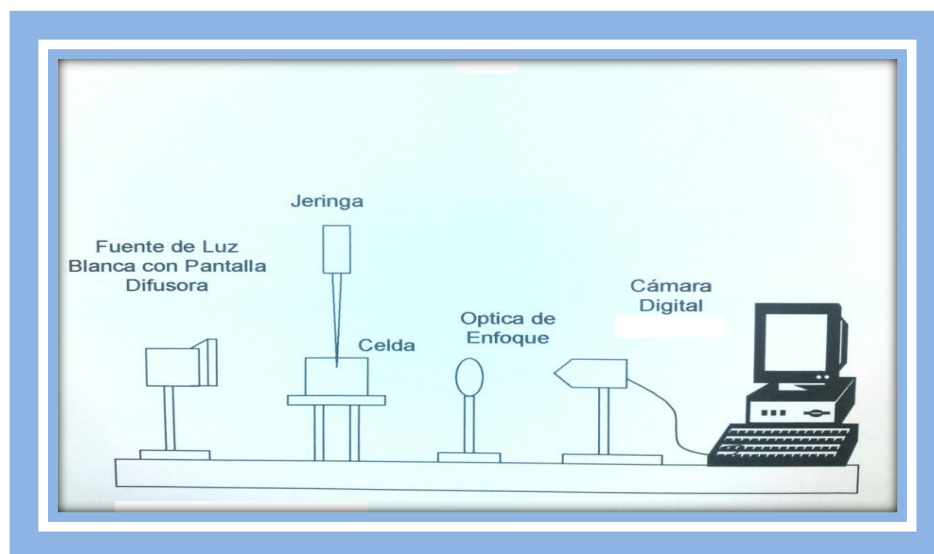


Figura 21. Equipo de medición de ángulos de contacto.

- Balanza analítica, marca Ohaus, la cual se utilizó para pesar las muestras en el laboratorio así como para la preparación de algunas soluciones. Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- Espectrofotómetro de doble haz marca Thermo E 300, modelo Nicolet Evolution, cuyas características son lámpara de Xenón y fotodiodo como detector. Laboratorio de Instrumental Analítico, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, este equipo fué utilizado para medir soluciones de PNF y así monitorear la extracción ácido base, la cual se realizó para quitar el exceso de PNF en las muestras de A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.



Figura 22. Espectrofotómetro utilizado para monitorear la concentración de PNF en la extracción ácido-base.

- Interferómetro de luz blanca de barrido modelo New View 600, el cual dispone de dos objetivos 10x y 50x, una fuente de luz integrada con una LED de luz blanca de larga duración, el software del equipo viene capacitado para el tratamiento de las imágenes, este software se llama ZYGO MetroPro para medidas de espesores de películas de  $A_1$ ,  $A_2$ , y asfaltenos. Laboratorio de Espectroscopia Láser de la Escuela de Química.

## 4.2 Metodología Experimental

### 4.2.1 Precipitación y Obtención de Asfaltenos

Los asfaltenos estudiados fueron tratados mediante la metodología de Fraccionamiento por Formación de Complejos con PNF<sup>[13]</sup>. Se trabajó con dos crudos; Carabobo (extrapesado) y Furrial (mediano). El crudo Carabobo descrito anteriormente como un crudo extrapesado fue calentado ligeramente antes de comenzar el procedimiento, esto con el propósito de disminuir la viscosidad y así facilitar su manejo.

Se tomaron aproximadamente 100 mL del crudo y se les añadió 4L de n-heptano, esta mezcla fue agitada mecánicamente durante 4 horas y luego se dejó reposar durante 24 horas, se filtró por succión, se obtuvieron de esta forma los asfaltenos más una porción de resinas que coprecipitan. La porción líquida obtenida se conoce como maltenos en donde se encuentran el resto de los componentes del crudo, tales como resinas, saturados y aromáticos.

Ya que las resinas no son de interés en este proyecto se realizó un proceso de lavado de los asfaltenos obtenidos, en un extractor soxleth utilizando n-heptano como solvente durante 5 días, luego fueron secados usando en una bomba de vacío, garantizando así la obtención de los asfaltenos limpios y secos. En la figura 23 y 24 se describe el plan de trabajo utilizado.

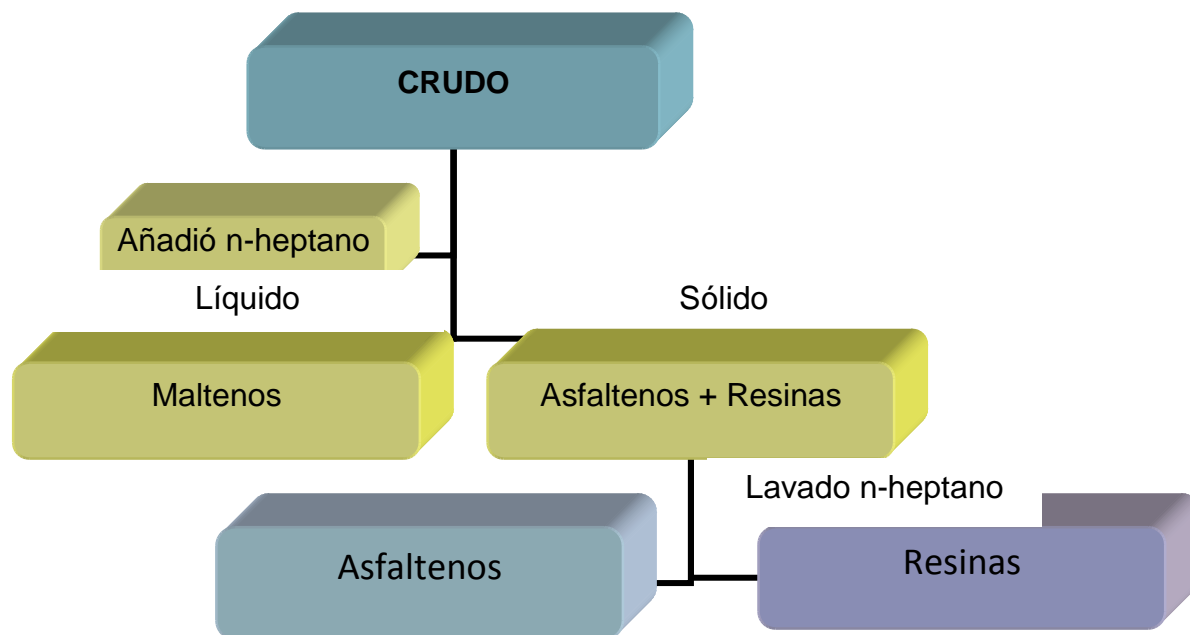


Figura 23. Esquema de obtención de asfaltenos sin resinas.

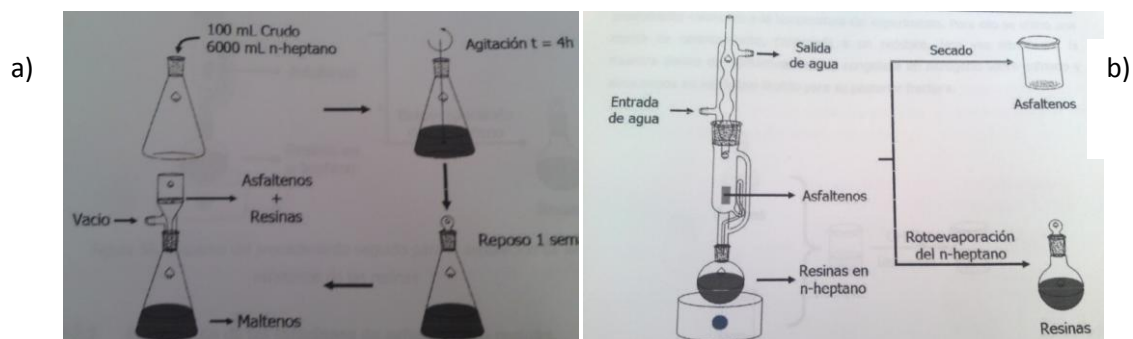


Figura 24. Esquema de precipitación de crudos b) separación de asfaltenos y resinas.

#### 4.2.2 Fraccionamiento de los Asfaltenos con PNF

Se pesaron 8 gramos de los asfaltenos obtenidos, y fueron disueltos en la mínima cantidad de cumeno necesaria, se colocó en el ultrasonido para obtener mayor homogeneidad, se llevó a un volumen de un litro utilizando para ello una solución saturada de PNF en cumeno, obteniéndose una solución de 8000 mg/L de asfaltenos en cumeno saturado con PNF.

La solución se dejó en reposo durante tres días, transcurrido este tiempo se filtró por succión y luego por una membrana milipore, obteniéndose una fracción insoluble  $A_1$ +PNF, y una fracción soluble ( $A_2$ ), ésta fue sometida a destilación a presión reducida para obtener la fracción  $A_2$ +PNF. En la figura 25 se presenta un esquema de la metodología experimental implementada.

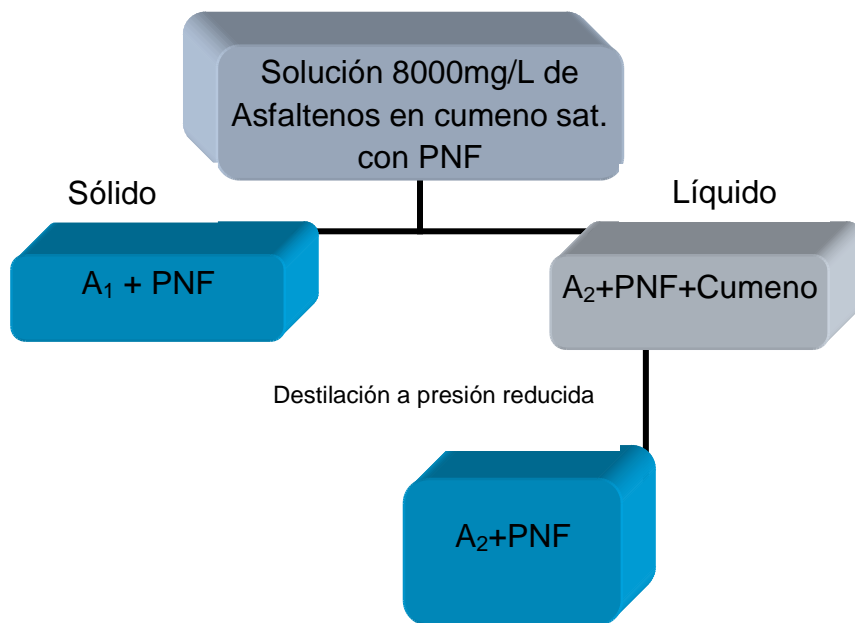


Figura 25. Esquema de Fraccionamiento de Asfaltenos con PNF.

### 4.2.3 Extracción de las Fracciones de A1 y A2

Para la obtención de las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  limpias y libres de PNF se realizaron extracciones ácido-base utilizando NaOH 5%, para ello se disolvieron las fracciones correspondientes en aproximadamente 150 mL de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), para garantizar la disolución total se utilizó el ultrasonido a  $40^\circ\text{C}$  durante 5 minutos, luego se dejó en reposo y nuevamente se agitó en el ultrasonido. Estas soluciones se transfirieron a embudos de separación. Inicialmente se realizaron extracciones con agua destilada para remover el exceso de PNF que tenía la solución, luego se añadió hidróxido de sodio 5%. La cinética de la extracción se siguió midiendo el contenido de PNF en la solución por medio de la técnica de fotolorimetría.

Al culminar las extracciones se les añadió Sulfato de Magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ) para secar y remover humedad que pudiese estar en las fracciones, luego fue sometida a destilación a presión reducida para evaporar el solvente, por último fue colocado en la bomba de vacío para garantizar que el producto obtenido estaba totalmente seco. En la figura 26 se muestra el procedimiento seguido.

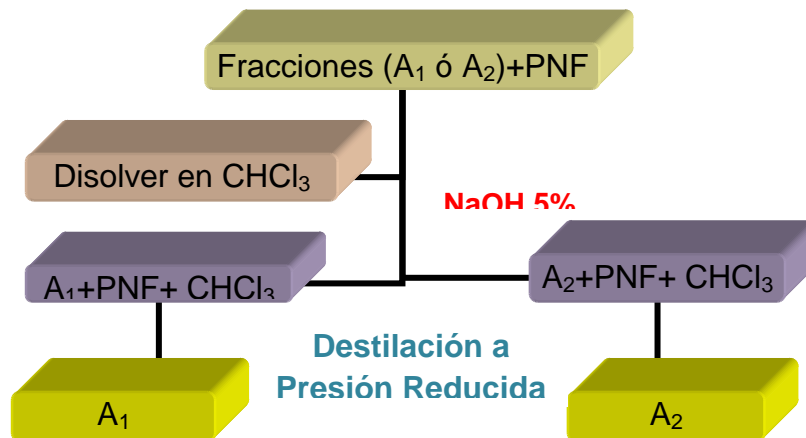


Figura 26. Extracción Ácido Base de las Fracciones  $A_1$  y  $A_2$ .

#### 4.2.4 Cinética de Extracción del PNF A<sub>1</sub> Y A<sub>2</sub>

Se tomaron pequeñas cantidades de la solución acuosa para determinar la absorbancia del PNF en forma de fenolato en función del tiempo de agitación. Para ello se preparó una solución madre de 150 ppm y se realizó un barrido de longitud de onda y se determinó la máxima absorbancia. Luego se prepararon una serie de patrones y finalmente se midieron las soluciones acuosas de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, para determinar así la concentración de PNF en las muestras y determinar la cantidad de PNF removido con las extracciones. Inicialmente la concentración de PNF es de 8000 mg/L, por lo que el objetivo en este caso es observar como en el tiempo esta cantidad disminuye y detener así las extracciones para continuar con la metodología. En la figura 27 se muestra el esquema de lo planteado anteriormente.

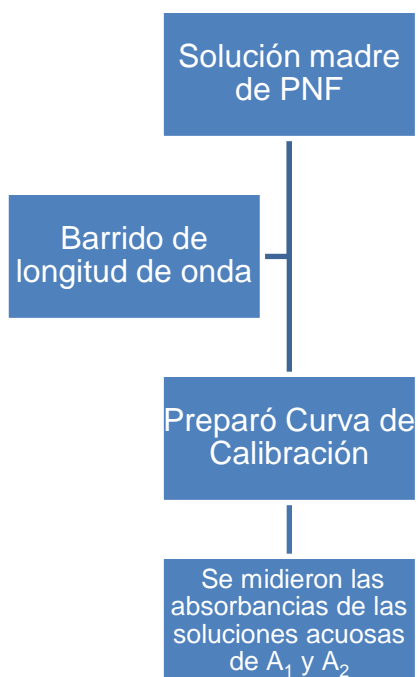


Figura 27. Procedimiento aplicado para la cinética de la extracción ácido base y contenido de PNF en la misma, mediante la medición de absorbancia.

#### 4.2.5 Adsorción de Asfaltenos Sobre Vidrio

Para la adsorción de los asfaltenos Furrial y Carabobo, las placas de vidrio se tomaron de la misma matriz para cada serie (asfalteno,  $A_1$  y  $A_2$ ). Cada matriz fue cortada en cuatro pedazos, de manera que la placa al ser dividida pudiese ser empleada para la adsorción de  $A_1$ ,  $A_2$  y asfaltenos respectivamente.

Las láminas de vidrio fueron tratadas con la finalidad de remover materia orgánica adherida, desmetalizar y activar las placas. Se preparó una solución de potasa alcohólica y se lavaron las placas con ésta, luego se lavaron con abundante agua destilada y se secaron en una estufa.

Para la adsorción de los asfaltenos se prepararon soluciones de 10000 ppm de  $A_1$ ,  $A_2$ , asfaltenos Furrial y Carabobo en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), para garantizar homogeneidad se colocaron en el ultrasonido durante 5 minutos, cada una de estas soluciones se transfirieron a frascos de color ámbar, se les añadió aproximadamente 15 ml de la solución, luego a cada frasco se le colocó una placa de las lavadas anteriormente, estos frascos fueron sellados con teflón y papel de aluminio comercial, esto se dejó durante 96 horas aproximadamente.

Las superficies de vidrio fueron puestas en contacto con asfaltenos,  $A_1$  y  $A_2$  durante 96 horas para permitir la adsorción de éstos, transcurridas las 96 horas se sacaron las placas y se sumergieron rápidamente en tolueno para remover el exceso adsorbido en las mismas y se dejaron secar. Posteriormente, se midió el ángulo de contacto formado entre las superficies de  $A_1$ ,  $A_2$  y asfaltenos con un solvente en el cual tanto Asfaltenos,  $A_1$  y  $A_2$  es insoluble, en la figura 28 y 29 se muestra el esquema seguido.

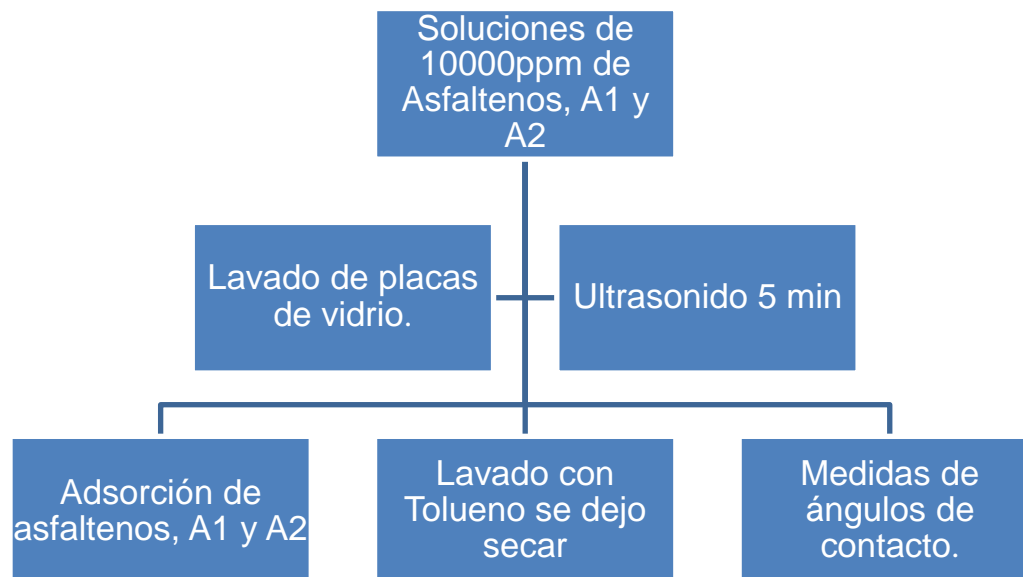


Figura 28. Adsorción en placas de vidrio.



Figura 29. Ejemplo de Adsorción en Placas.

#### 4.2.6 Medidas de Ángulos de Contacto

Para la manipulación del equipo se utilizó el programa llamado Lab View, el cual controla el motor que permite que la jeringa sea llenada o vaciada, también está el control del volumen, control de velocidad que permite controlar que tan rápido o lento se genera la gota etc., éste consta de una serie de pasos que permiten ajustar las condiciones, es decir se puede adquirir muestra, en este caso agua, luego hay una opción que permite desalojar el líquido de la jeringa sobre la superficie escogida, en este caso placas de vidrio, hasta que se logre generar la gota, al formarse la gota la cámara toma la imagen, la cual posteriormente será procesada con otro programa para la determinación de ángulos de contacto. La figura 30 muestra la imagen de una gota de agua, sobre una superficie de teflón.



Figura 30. Imagen de una gota de agua sobre una superficie de teflón.

Para las medidas de ángulos de contacto se utilizaron las imágenes tomadas en la parte anterior y con la ayuda del programa Mat Lab R2006a se procesaron, obteniendo así los ángulos de contacto para superficies de vidrio y teflón con agua así como las superficies de asfaltenos, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> Furrial y Carabobo. En la figura 31 se muestra la imagen tomada con los ángulos de contacto.

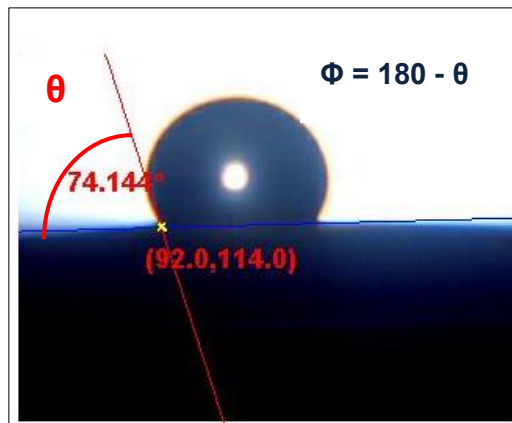


Figura 31. Angulo de contacto de una gota de agua en contacto con una superficie de teflón.

El ángulo medido en el equipo es  $\theta$  pero el ángulo de nuestro interés es el que está formado por la superficie agua-teflón que es  $180 - \theta$ .

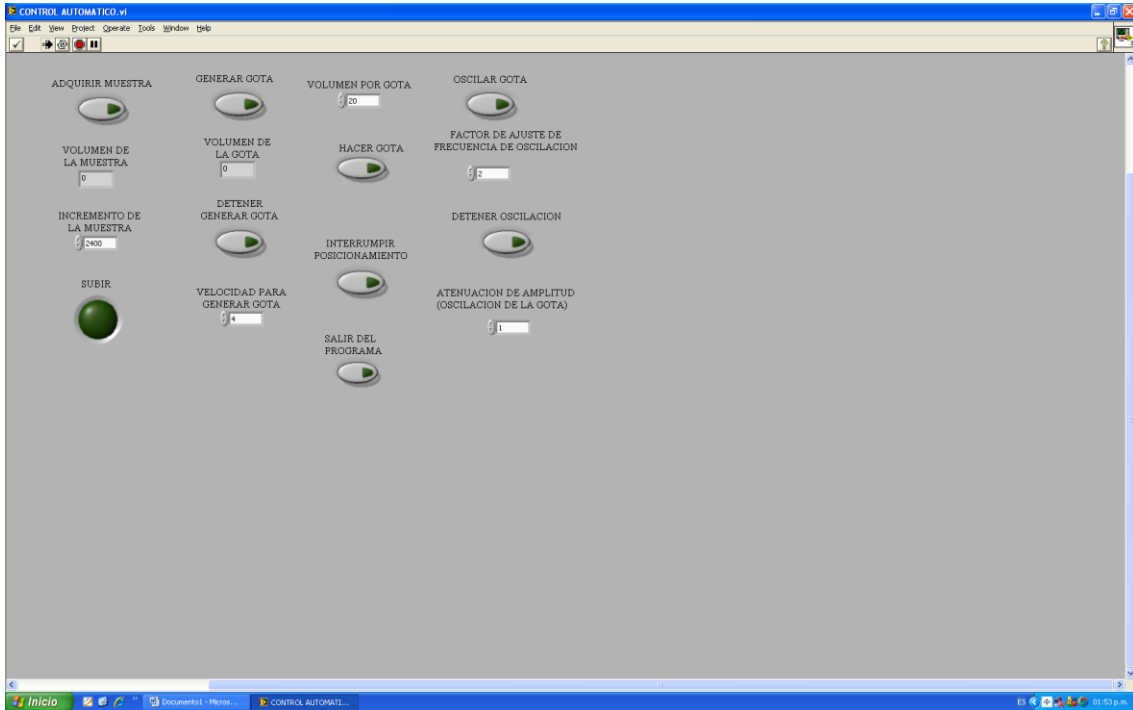


Figura 32. Software Lab View utilizado para controlar condiciones y generar la gota.

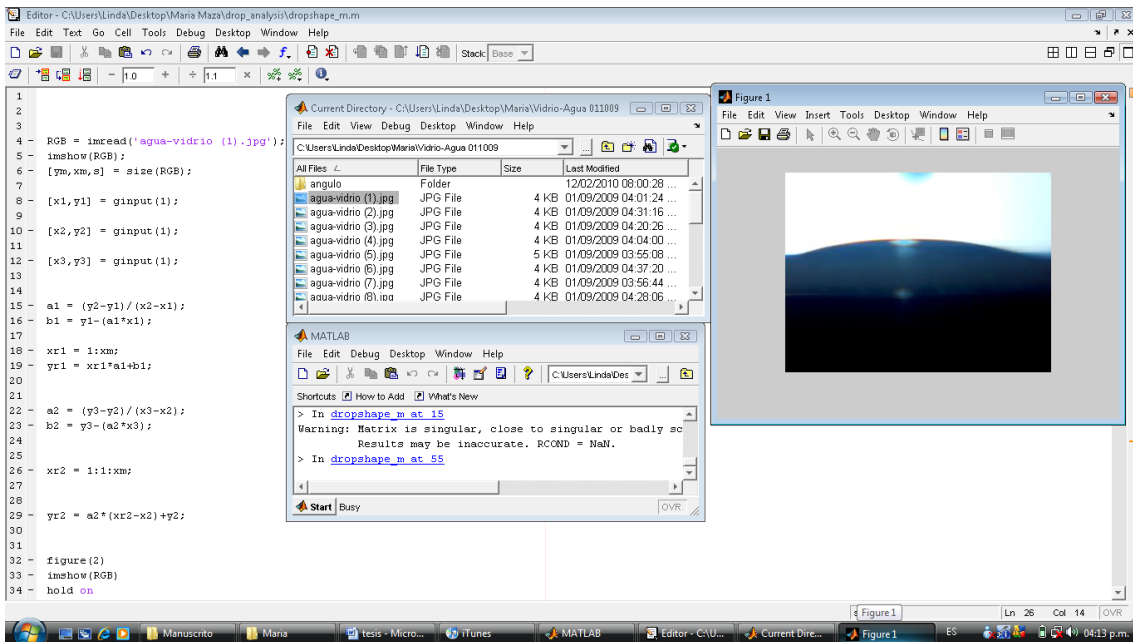


Figura 33. Programa Mat Lab utilizado para medir ángulo de contacto.

#### 4.2.7 Medidas de Espesores de Películas de Asfaltenos, $A_1$ y $A_2$

Para estas medidas se utilizó el interferómetro de luz blanca el cual permite medir espesores de películas, en este caso se midieron los espesores de las películas de asfaltenos,  $A_1$  y  $A_2$ , las cuales se formaron luego del proceso de adsorción descrito anteriormente, algunas de estas placas al culminar el proceso de adsorción se dejaron secar, mientras que a otras se les removió el exceso que pudiesen tener las placas sumergiéndolas en tolueno rápidamente y luego se dejaron secar para sus medidas (remoción mecánica), esto con el propósito de observar diferencias en espesores entre un método y otro. Se midió la diferencia de espesor de la película que se encuentra en la placa. Esto se realizó usando el software del equipo. En la figura 34 se muestra un ejemplo de las imágenes observadas en asfaltenos.

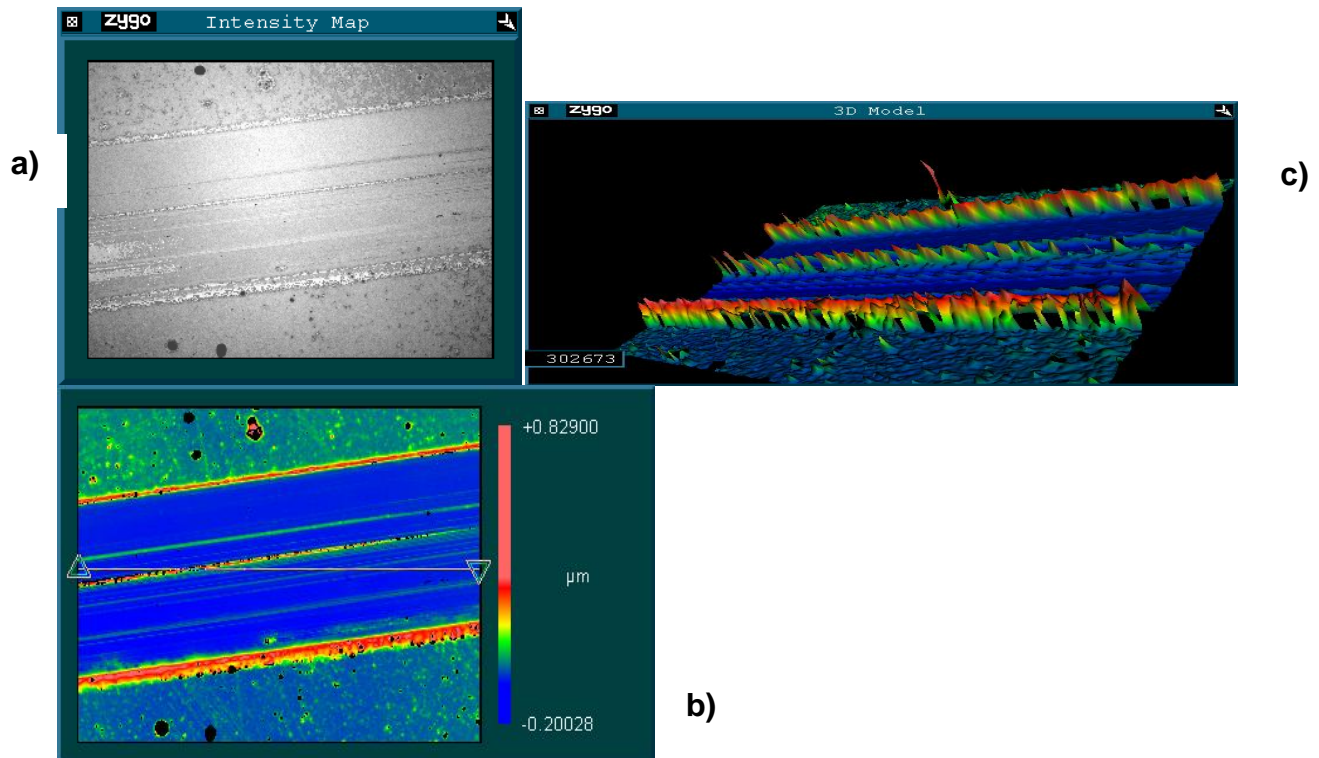


Figura 34. Ejemplo de imágenes tomadas del interferómetro. a) Imagen bidimensional de una película de Asfalteno a alta resolución b) imagen bidimensional con variación en espesores c) imagen 3D de película de Asfalteno.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Precipitación y Obtención de Asfaltenos

Si bien el objetivo de este proyecto no es cuantificar el contenido de asfaltenos en los crudos esta información se menciona a continuación en la tabla 6, como parte de los resultados obtenidos. Se puede observar que estos valores son muy similares a los valores reportados en la literatura, dejando en claro que la metodología empleada para la obtención de asfaltenos es confiable.

Tabla 6. Contenido de Asfaltenos Obtenidos.

<b>Crudo</b>	<b>% Asfaltenos Obtenidos</b>	<b>% Asfaltenos Reportado <sup>[13]</sup></b>
<b>Carabobo</b>	13,3	13,8
<b>Furrial</b>	7,4	7,6

La precipitación de ambos crudos tanto Furrial como Carabobo se realizó al menos por duplicado, con el fin de tener suficiente muestra a la hora de realizar el fraccionamiento para la obtención de  $A_1$  y  $A_2$ .

## 5.2 Fraccionamiento de Asfaltenos

En esta sección se muestra el rendimiento obtenido en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  de los asfaltenos Furrial y Carabobo. Se obtiene un alto rendimiento de las fracciones  $A_1$  para ambos crudos, y en rasgos generales se observa que casi todo el asfalteno que fue empleado, es decir los 8 gramos fueron repartidos en las fracciones  $A_1$  y  $A_2$  de manera eficiente.

Tabla 7. Rendimientos obtenidos del fraccionamiento de asfaltenos.

Asfalteno	$A_1$ (%Rendimiento)	$A_2$ (%Rendimiento)
Carabobo	66,3	33,7
Furrial	60,2	38,2

Como mencionó anteriormente Gutiérrez y colaboradores <sup>[13]</sup>, atribuyen el alto rendimiento de  $A_1$  con respecto a  $A_2$  al hecho de que los asfaltenos son mezclas complejas y a su vez indican que estas soluciones en solventes aromáticos están constituidos por una fase coloidal donde  $A_1$  la cual es menos soluble esta dispersada por la fracción  $A_2$  que es más soluble. Utilizado el método de fraccionamiento con PNF precipitó como se observa en la tabla7 un 66% para Carabobo y 60% para Furrial.

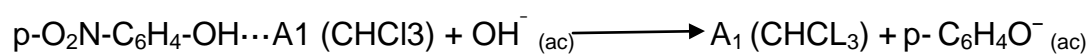
### 5.2.1 Cinética de Extracción de PNF A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>

Esto se realizó con la finalidad de monitorear la salida del PNF en las subfracciones (A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>) de los asfaltenos (Furrial y Carabobo) a través de las extracciones ácido-base y así determinar la culminación de la misma, en la tabla 8 se muestra la concentración en las fracciones acuosa de A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

Tabla 8. Concentración de PNF en las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

Asfalteno	A <sub>1</sub> C <sub>PNF</sub> (mg/L)	A <sub>2</sub> C <sub>PNF</sub> (mg/L)
Carabobo	5	5
Furrial	2	2

Al comenzar el fraccionamiento la cantidad de PNF fue de 8000 ppm (mg/L) ya que esa fue la cantidad de PNF utilizada para saturar la solución, lo que quiere decir que luego de las extracciones ácido-base esta concentración disminuyó considerablemente, esto se debe a que el PNF es removido de las fracciones en forma de fenolato, la concentración de éste en las fracciones es menos de 1% lo que indicó que la extracción terminó en este punto. Se tiene así que las fracciones obtenidas estaban prácticamente limpias, el remanente de PNF en las fracciones para el caso de los análisis no ocasionan variaciones apreciables en el caso de adsorción de las películas, medidas de espesores. La reacción que explica este hecho es:



## 5.3 Medidas de Ángulos de Contacto

### 5.3.1 Validación de la Técnica

Para la validación de la técnica de medición de ángulos de contacto se utilizaron una serie de líquidos con valores de tensión superficial conocida, por cada placa se realizaron 10 medidas obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 9. Medidas de ángulo de contacto para Etilenglicol en superficies de teflón y vidrio.

	$\theta^\circ \pm(s)$ Promedio por placa	$\theta^\circ \pm(s)$ Promedio de tres placas
<b>Vidrio</b>	41±2	46±3
<b>Teflón</b>	95 ± 2	100±3
<b>Total de 10 medidas</b> $\theta^\circ$ : Angulo de contacto (grados) s: Desviación Estándar.		

Es importante destacar que antes de hacer las mediciones de ángulos de contacto en la superficies adsorbidas con películas de asfaltenos, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> se realizaron medidas de ángulos de contacto en superficies de vidrio y superficies con películas de teflón, ya que estos valores están reportados en la literatura, igualmente permite observar la reproducibilidad de la técnica empleada, en la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 10. Medidas de ángulos de contacto para superficie de vidrio y teflón.

Superficie	$\theta^\circ \pm(s)^*$	$\theta^\circ \pm(s)$ Reportado
<b>Teflón</b> ©	89 ± 1	105 ± 6 <sup>[26]</sup>
<b>Vidrio</b> ^	45 ± 4	49 ± 2 <sup>[26]</sup>

$\theta$ : Angulo de contacto. (s)\*: Desviación Estándar  
 ^ Para un total de 10 medidas. © Se realizaron 20 medidas.

En la tabla 11 se muestran los valores calculados de tensión superficial para estas superficies utilizando la ecuación:

$$\cos\theta = -1 + 2 \gamma_{SV} / \gamma_{LV} \quad (8)$$

La cual proviene de la ecuación de Young que se representa mediante la expresión:

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (9)$$

Combinando la ecuación 9 con la ecuación 10, la cual sugiere una ecuación de estado, que relaciona las tres tensiones interfaciales, se obtiene la ecuación 8 que es la utilizada para este trabajo, ya que nos permite hallar el valor de la tensión superficial de los asfaltenos y sus subfracciones ( $\gamma_{SV}$ ) mediante las medidas de ángulo de contacto, y conociendo la tensión del líquido ( $\gamma_{LV}$ ) en este caso agua.

$$\gamma_{SL} = \left| \gamma_{LV} - \gamma_{SV} \right| \quad (10)$$

Tabla 11. Valores de tensión superficial reportadas para las superficies de teflón y vidrio.

$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )	
<b>Teflón</b>	42,6 ± 0,7
<b>Vidrio</b>	64 ± 2

$\gamma_s$ : Tensión superficial

Las superficies utilizadas en este proyecto son diferentes a las empleadas en otros trabajos, ya que hay que tomar en cuenta factores como la rugosidad, composición del tipo de mineral que compone la superficie, así como la forma en la que

fueron preparadas las películas, los valores indican que la superficie en el sistema agua-vidrio es más hidrofílico, es decir las moléculas presentes en el solvente (agua) tienen una buena interacción con las moléculas presentes en la superficie de vidrio, en este tipo de interacciones están presentes los puentes de hidrógeno por eso su alto valor de tensión superficial.

Para el caso del teflón este presenta un mayor carácter hidrofóbico, es decir las moléculas que están presentes en el agua prefieren interactuar entre ellas mismas que con la superficie de teflón es por ello que repelen más el agua, por eso su valor de tensión superficial es menor con respecto a la superficie vidrio-agua.

### 5.3.1 Medidas de Angulos de Contacto Sobre Asfaltenos A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>

En la tabla 12 se presentan los ángulos de contacto obtenidos al colocar una gota de agua sobre superficies de asfaltenos A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

Tabla 12. Medidas de ángulos de contacto obtenidas para Asfaltenos, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

	<b>Furrial</b>	<b>Carabobo</b>
	<b>θ°(s)*</b>	<b>θ°(s)</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	95±1	96±1
<b>A<sub>2</sub></b>	93±1	100 ±2
<b>Asfalteno</b>	97±1	103±1

θ°: Angulo de contacto (Grados). (s)\*: Desviación Estándar

Se realizaron un total de 15 medidas.

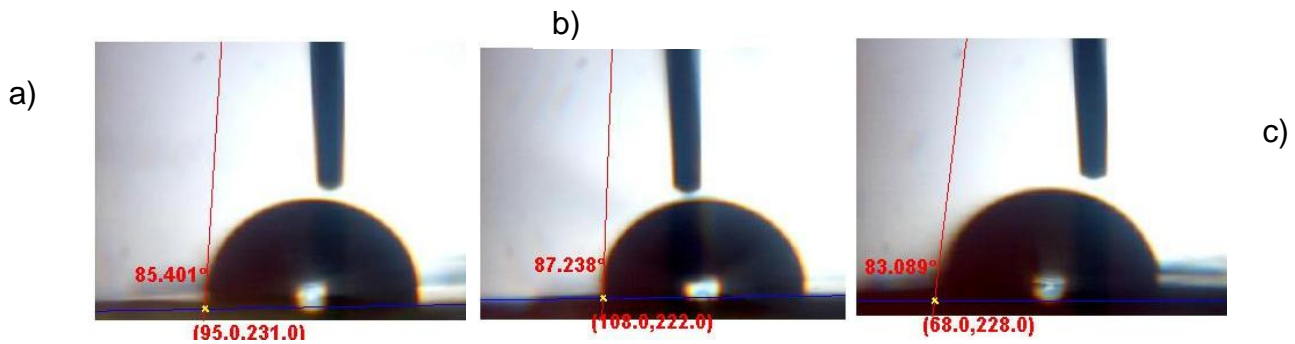


Figura 35. Medidas de ángulos de contacto para crudo Furrial a) A<sub>1</sub> b) A<sub>2</sub> c) Asfalteno

Como se puede observar en la tabla 12 los valores de ángulo de contacto obtenidos para los asfaltenos y sus fracciones son muy similares a los del sistema agua-teflón, sin embargo para los crudos los ángulos son mayores, es decir son más hidrofóbicos respecto a la superficie de teflón. En el caso de los asfaltenos provenientes de Furrial tienen los mayores valores de ángulos de contacto, seguido por la fracción A<sub>1</sub> y posteriormente la fracción A<sub>2</sub> que posee los menores ángulos.

En el caso de los asfaltenos Furrial presentan un mayor carácter hidrofóbico, debido a que las moléculas presentes en el solvente (agua) tienen mayor afinidad con moléculas de su mismo entorno, lo que no permite una interacción con la superficie de asfalteno, igualmente las moléculas presentes en la película de asfalteno prefieren interactuar con ellas en vez del solvente. Adicionalmente, existen 8-10% de compuestos hidrofóbicos en los asfaltenos que son los últimos en adsorberse y presentan ese carácter hidrofóbico.

Para las subfracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> los valores de ángulos de contacto están alrededor del mismo orden, lo que le confiere un mayor carácter hidrofílico respecto a los asfaltenos, esto se debe a que los grupos polares presentes en cada fracción están más expuestos por lo que interactúan fuertemente dejando de esta forma a los menos polares que se adsorban de último.

. La figura 35 muestra los ángulos de contacto obtenidos para los Asfaltenos,  $A_1$  y  $A_2$  Furrial, donde se observa la diferencia de los ángulos, es importante señalar que el ángulo de nuestro interés viene dado por la  $180^\circ - \theta$ .

El comportamiento en el crudo Carabobo es similar a Furrial, presenta la misma tendencia, observándose así en los asfaltenos los mayores ángulos de contacto es decir al igual que Furrial tiene mayor carácter hidrofóbico, como se explicó anteriormente las moléculas presentes en el solvente interaccionan fuertemente entre ellas, igualmente las moléculas en las películas de asfaltenos interaccionan mejor con moléculas afines a ellas en la misma superficie en vez de interactuar con el solvente, esto debido a que existen compuestos polares que son los últimos en adsorberse por lo que al quedar expuestos presentan este comportamiento de repeler al agua.

Igualmente en las subfracciones provenientes del crudo Carabobo se observan los menores ángulos de contacto por lo que presentan mayor carácter hidrofílico, esto se debe a que al fraccionar a los asfaltenos, existe una distribución de compuestos que exhiben centros activos a su interacción con el solvente conduciendo a un mayor carácter hidrofílico.

El sistema estudiado es el de los asfaltenos, fracción  $A_1$  y  $A_2$  sobre vidrio, donde los ángulos de contacto medido en Furrial y Carabobo dan información importante, el comportamiento de Furrial en términos generales es mucho más hidrofílico, es decir que existen mayor cantidad de compuestos polares en este crudo por ello los valores de ángulos de contacto son menores que en Carabobo, también la naturaleza inestable de Furrial puede estar influyendo en los resultados. Carabobo presenta los mayores ángulos de contacto por lo que tiene mayor carácter hidrofóbico, es decir que durante el proceso de adsorción los compuestos polares fueron los últimos en adsorberse por ello no hay una buena interacción entre el solvente y las superficies de asfaltenos y sus subfracciones provenientes de Carabobo.

Tabla 13. Valores calculados de tensión superficial de los asfaltenos, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> adsorbidos sobre vidrio.

	$\gamma_s A_1$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s A_2$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ Asfalteno (mJ/m <sup>2</sup> )
<b>Furrial</b>	39,2 ± 0,8	40,4 ± 0,6	38,1 ± 0,8
<b>Carabobo</b>	38,7 ± 0,9	36,4 ± 0,8	34,7 ± 0,7

En la tabla 13 se muestran los valores de tensión superficial, para el crudo Furrial se observa que los mayores valores de tensión superficial son para las subfracciones lo cual es consistente con lo discutido anteriormente mientras mayor carácter hidrofílico presenta la superficie mayor es la tensión, por lo que para este caso la fracción A<sub>1</sub> tiene mayor tensión superficial, seguido de A<sub>2</sub> y finalmente asfalteno, siendo las subfracciones las que tienen mayores interacciones por lo que el trabajo o energía que habría que aplicar para estabilizar el sistema es mucho mayor, a diferencia de los asfaltenos que presentan mayor carácter hidrofóbico, por lo que no hay una buena interacción con el solvente por lo que conduce a una tensión superficial menor respecto a A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

Por otro lado para el crudo Carabobo las mayores tensiones se observan para A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> que están en el mismo orden, seguido de asfaltenos, por lo expuesto arriba. Entre ambos crudos los mayores valores de tensión se presenta para el crudo Furrial, donde por ser un crudo inestable y a su vez tener mayor cantidad de compuestos activos que están interaccionando con el solvente presenta esta tendencia lo cual permite que haya mayor disponibilidad para interacciones A<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>O y A<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O reflejando de esta forma sus valores en la tensión superficial.

Tavana <sup>[27]</sup> en su trabajo realizado en 2007 buscó diferencias en una serie de líquidos medidos sobre la misma superficie sólida, pero estos líquidos tenían diferencias a nivel estructural, por lo que debería existir variación en las medidas de ángulo de contacto, en la figura 36a y 36b se observa las moléculas que presentan un comportamiento similar a las subfracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

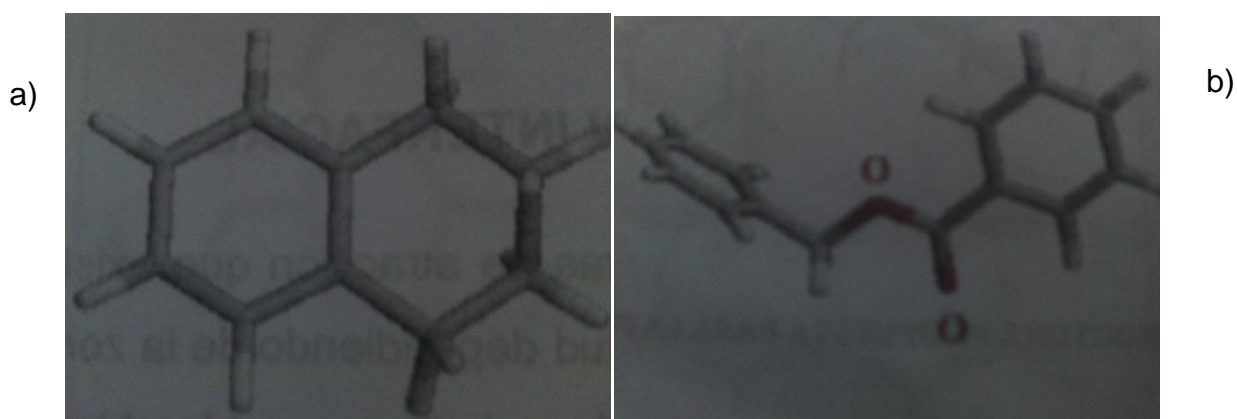


Figura 36. a) Molécula de Tetralina b) molécula de Bencil Benzoato.

Tabla 14. Medidas de ángulo de contacto y tensión superficial de moléculas tetralina y bencilbenzoato <sup>[28]</sup>

Molécula	$\theta^\circ$ (s)	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Tetralina	81,06 ± 0,20	13,58
Bencil Benzoato	89,20 ± 0,19	13,59

Estas moléculas presentan ángulos de contacto que están en el mismo de orden de magnitud que para las subfracciones, la primera es una molécula rígida como la fracción A<sub>1</sub>, mientras que la otra está conformada por anillos aromáticos que están interconectados mediante cadenas alquílicas, en este caso hay presencia de un elemento electronegativo, lo que hace que haya interacciones más fuertes, sin embargo es importante decir que las diferencias a nivel estructural repercuten en las medidas de ángulos de contacto.

#### 5.4 Medidas de Espesores de Películas de Asfaltenos, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>

En la tabla 15 se presentan las medidas de espesores de las superficies que contienen asfalteno A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> provenientes de los crudos Carabobo y Furrial, bajo diferentes condiciones.

Tabla 15. Medidas de espesor de películas de asfaltenos A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> Furrial Y Carabobo.

	Asfalteno (nm)	A1(nm)	A2(nm)
<b>Carabobo</b>	334,272 ± 0,005	382,021 ± 0,005	81,889 ± 0,005
<b>Furrial</b>	78,759 ± 0,005	105,241 ± 0,005	73,587 ± 0,005

Se realizaron medidas de espesores de capa adsorbida (asfaltenos y subfracciones) sobre vidrio, encontrando evidencias de que A<sub>1</sub> se agrega mucho más posiblemente por el tipo de estructura que presenta esta fracción, ya que está conformada por anillos aromáticos que están enlazados entre sí, haciendo una estructura rígida, que no permite una buena interacción con el solvente, a diferencia de A<sub>2</sub> donde sus anillos están unidos por cadenas alifáticas que le confiere flexibilidad y una mejor interacción con el solvente. Por otro lado las diferencias entre Furrial y Carabobo se basan en la mayor tendencia de agregación de los asfaltenos de Furrial debido a un aumento en el número de agregados, mientras que Carabobo tiende a aumentar es en el tamaño de los agregados ya que mostraron mayor espesor de capa.

## 6. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron de manera eficiente los asfaltenos provenientes de Crudo Carabobo y Furrial, así como sus subfracciones.
- El procedimiento utilizado para las medidas de ángulo de contacto permitió obtener valores dentro del error instrumental, por lo que el método fue preciso
- Los mayores valores de ángulo de contacto se observaron en Carabobo por lo que tienen mayor carácter hidrófóbico, mientras que Furrial presenta un mayor carácter polar, debido a que los grupos polares quedan expuestos y por ende hay una mayor interacción.
- Las diferencias en los ángulos de contacto en  $A_1$ ,  $A_2$  y asfaltenos se atribuyen a que las subfracciones al ser tratados por un proceso de lavado tienen mayor cantidad de centros activos disponibles que le permiten interactuar mejor con el solvente y por eso su alto valor de tensión superficial.
- Las medidas de espesores de película de capa adsorbida confirman la gran capacidad de  $A_1$  a agregarse, por otro lado los mayores valores presentados en Carabobo reflejan que la tendencia de este viene dado por un aumento en el tamaño del agregado, mientras que en Furrial su valor es menor debido a que hay un aumento en el número de agregados, esto a su vez se puede relacionar con los valores de ángulo de contacto donde los mayores valores presentados en Carabobo se da por este aumento, así como la presencia de compuestos no polares.

## 7. RECOMENDACIONES

- Es importante el uso de otros solventes con tensión superficial conocida que estén caracterizados para las medidas de ángulos de contacto, esto puede agregar información a la hora de realizar los cálculos de tensión superficial de sólidos.
- Se recomienda utilizar la metodología empleada a crudos que contengan asfaltenos ya que cada uno tiene características y pueden aportar una gran información y de esta forma existiría trabajos donde se puedan hacer comparaciones a futuro y resolver el problema de los asfaltenos.
- Se recomienda el uso de superficies sólidas que estén caracterizadas ya que el uso de láminas de vidrio y teflón comercial arrojan errores, por factores como rugosidad, composición de la superficie, etc., se recomienda superficies como silicio fundido y pulido, incluso superficies metálicas, y observar el comportamiento de estas.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. **SURVEY, US GEOLOGICAL.** "Wold petroleum assesment executive summary". 2002,10.
2. **Mullins, O; Sheu, E; Hammami, A; Marshall, A.** "Asphaltenes, Heavy oils and Petroleomics". New York : Springer, 2007.
3. **Tissot, B.P.; Welte, D.H.** "Petroleum Formation and Ocurrence". New York : Springer-Verlag, 1978.
4. **Killops, S.D; Killops, V.J.** "An Introduction to Organic Geochemistry". s.l. : Longman Scientific & Technical,Essex, UK and John Wiley & Sons, New York, 1993.
5. **Delgado, J.** *Módulo de Enseñanza en Fenomenos Interfaciales "Asfaltenos Ocurrencia y Floculacion"*. Mérida, Venezuela : Cuaderno Firp S369-A. ULA, 2006.
6. **Alayon, M.** *Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. "Asfaltenos Ocurrencia Y floculación"*. Cuaderno Firp S369-pp. ULA. Mérida, Venezuela : s.n., 2004.
7. **Acevedo, S.** "Peso Molecular, Solubilidad y Propiedades Coloidales de los Asfaltenos". s.l. : S.V.Q, V24, 3, 33, 2001.
8. **Acevedo, Sócrates.** "Asfaltenos Estudio Fundamental".UCV. 2007.
9. **Negrín, J.G.** "Estudio Sistemático de la Estructura Coloidal de los Asfaltenos en Solución". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV. 2006.
10. **Ignasiak, T.; Strausz, O.P.** "The Molecular Structure of Athabasca Asphaltene. Cleavage of the Carbon-Sulfur bonds by Radical Ion Electron Transfer Reactions". s.l. : Journal Organic Chemistry, 42,312, 1977.
11. **Acevedo, S.; Gutiérrez, L.** "Estudio de la Estructura Molecular de Asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco". s.l. : Acta Científica de Venezuela 33, 440, 1982.
12. **Murgich, J.; Merino, D.; Ivar, S.; Del Rio, J.; Lira, C.** "Molecular Mechanics and Microcalorimetric Investigations of the Effects of Molecular Water on the Agregation of Asphaltenes in Solutions". s.l. : Langmuir, 18, 9080-9086., 2002.

13. **Gutierrez, L.; Ranaudo, Ma.; Acevedo, S.** "Fractionation of Asphaltene by Complex with *p*-nitrophenol. A Method for Structure Studies and Stability of Asphaltene Colloids". s.l. : Energy & Fuel, 15, 624, 2001.
14. **Acevedo, S.; Castro, A.; Negrín, J.; Fernández, A.; Escobar, G.; Picitelli, V.** "Relations Between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure". s.l. : Energy & Fuels, 21. 2165-2175, 2007.
15. **de Salager, A.** "Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Tensión Interfacial". Mérida, Venezuela. : Cuaderno Firp S203-A. ULA, 2005.
16. **Cortes, L.** "Estados de la Materia". *Monografías de Química*, 76. s.l. : Miró, 1992.
17. **Levine, I.** "Fisicoquímica". Madrid, España. : Mc Graw-Hill, 4ta Edición, Vol1., 1996.
18. **Good, R.** "Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review". s.l. : K.L. Mittal, pp 3-36, 1993.
19. **H., Irbil.** "Surface Tension of polymers. In Handbook of Surface and Colloid Chemistry" Chapter 9. . Florida : Birdi, K.S., Ed.;CRC, 1999.
20. **J., Murgich.** "Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins". . s.l. : Petroleum science and technology. 20, 083-997., 2002.
21. **Fordedal, H.; Schildberg, Y.; Sjoblom, J.; Volle, J.** "Crude Emulsions in High Electric Field as Studied by Dielectric Spectroscopy. Influence of Interaction Between Commercial and Indigenous Surfactants". s.l. : Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 106, 33-47, 1996.
22. **Amin, R.; Smith, T.** "Interfacial Tension and Spreading Coefficient Under Reservoir Conditions". s.l. : Fluid Phase Equilibria, 142. 231-241, 1998.
23. **Acevedo, S.; Ranaudo, M.; Escobar, G.; Gutiérrez, X.** "Dynamic Interfacial Tension Measurement of Heavy Crude Oil-Alkaline Systems. The Role of the Counterion in the Aqueous Phase. s.l. : Fuel 78, 309-317, 1999.
24. **Li, M.; Xu, M.; Wu, Z.; Ma, Y.; Christy, A.** "Interfacial Film Properties of Asphaltenes and Resins". s.l. : Fuel, 2002. Vols. 81, 1847-1853.
25. **Wang, S.; Liu, J.; Zhang, L.; Xu, Z.; Masliyah, J.** "Colloidal Interactions Between Asphaltene Surfaces in Toluene". s.l. : Energy & Fuels., 2008.
26. **Rámirez, A.** "Determinación de la Tensión Superficial de Asfaltenos por Medio de la Medición de Angulos de Contacto.". Caracas, Venezuela. UCV. : s.n., 2002.

27. **Tavana, H.; Neumann, A.W.** *“Recent Progress in the Determination of Solid Surface Tensions From Contact Angles”*. s.l. : Advances in Colloid and Interface Science 132 (2007) 1-32, 2007.