

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Física



ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA EN SOLUCIONES
ASFALTENO-TOLUENO Y MALTENO-TOLUENO DE
CRUDOS DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

Trabajo Especial de Grado presentado por José
Antonio Navia Golán ante la Facultad de Ciencias
de la ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al Título de:

Licenciado en Física.

Con la tutoría de: Dr. José Jorge.

Caracas - Venezuela
Mayo 2019

Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Física



ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA EN SOLUCIONES
ASFALTENO-TOLUENO Y MALTENO-TOLUENO DE
CRUDOS DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

Trabajo Especial de Grado presentado por José
Antonio Navia Golán ante la Facultad de Ciencias
de la ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al Título de:

Licenciado en Física.

Con la tutoría de: Dr. José Jorge.

Caracas - Venezuela

Mayo 2019



VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por **José Antonio Navia Golán**, Cédula de Identidad **V-20561568**, bajo el título **“Espectroscopía de impedancia en soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno, de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco”**, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de **Licenciado en Física**, dejan constancia de lo siguiente:

1. Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del Jurado, éste fijó el día 15 de abril de 2019, a Las 8:30 am, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la Sala de Seminarios Guillermo Ruggeri de la Escuela de Física, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo ello conforme a los artículos 20, 21, 22, 25, 26 y 28 de la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente.
2. Finalizada la defensa pública del trabajo, el jurado decidió declararlo aprobado por considerar que se ajusta a lo dispuesto y exigido en la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente en sus artículos 1, 5 y 6.

Se levanta la presente acta a los 15 días del mes de abril de 2019, dejándose también constancia de que, conforme a la normativa jurídica vigente, actuó como coordinador del jurado el tutor del Trabajo Especial de Grado Prof José Gregorio Jorge Alviarez.

Firma del jurado evaluador

Profa. Jackeline Josefina
Quiñones
UCV

Prof Humberto Luis Rojas
UCV

Prof José Gregorio Jorge
UCV



Agradecimientos

Primero que nada, quisiera agradecer a Dios por darme mucha paciencia, lucidez y coraje en este largo camino recorrido. Sin él, nada de lo logrado hubiese podido ser realizado.

También quiero agradecer a mis padres y a mí hermana, por todo el apoyo que me dieron en estos años de carrera. Ustedes siempre creyeron en mí aun cuando yo no creía, siempre me dieron su amor incondicional y su apoyo. Este logro no es sólo para mí, es también para ustedes, espero estén muy orgullosos. Gracias por estar a mi lado siempre.

A mis abuelas, tíos, primos, padrinos y sobrina, muchas gracias por todo. Ustedes nunca me abandonaron y siempre estuvieron ahí cuando los necesité, este logro también es para ustedes. Espero que también estén orgullosos.

A mis mejores amigos, a mis compañeros de incontables aventuras, en pocas palabras, a mis hermanos. Aunque hay un océano y muchos kilómetros de tierra separándonos, ustedes jamás dudaron de mi éxito y siempre me brindaron su apoyo. Los quiero y los extraño muchísimo.

A mi tutor, el Doctor José Jorge. Muchas gracias por su paciencia, sabiduría y todo el apoyo brindado en este tiempo.

Finalmente, a esos amigos y profesores de la universidad que marcaron mi vida de alguna manera. Ustedes, al igual que yo, saben lo difícil que es llegar a cumplir este gran objetivo, pero llegar a la meta con personas tan admirables a mi lado hizo el camino más fácil y divertido en muchos de los tramos complicados.

Gracias... totales

Resumen.

La espectroscopía de impedancia es una técnica que junto a la espectroscopía dieléctrica, facilita una caracterización rápida y no destructiva de fluidos. A través de estas dos técnicas, se observan efectos de relajación dieléctrica que pueden ser descritos a través de diferentes modelos de relajación como el de Cole-Cole o el de Debye. En la presente investigación, se llevó a cabo un estudio de espectroscopía de impedancia y de espectroscopía dieléctrica en soluciones de Asfalto-Tolueno y Malteno-Tolueno con diferentes concentraciones, preparadas a partir de dos muestras de crudo provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado, se midió el módulo de la impedancia y el ángulo de fase, y a partir de estas medidas se obtuvo la permitividad eléctrica y el módulo dieléctrico en función de la frecuencia. Para las medidas de impedancia se utilizó un amplificador Lock-In, un analizador de impedancia HP y una celda cilíndrica coaxial de acero inoxidable de fabricación casera. A partir de la graficación de los parámetros de impedancia, ángulo de fase, permitividad, y funciones dieléctricas, se confirmó que las soluciones de Asfalto-Tolueno fueron las menos resistivas; y que, tanto en el caso de los maltenos, como de los asfaltos, la resistividad disminuyó con el aumento de la concentración. Se realizó un ajuste de los datos experimentales basado en un circuito eléctrico RC en paralelo con una resistencia en serie; encontrándose buena correspondencia entre los valores experimentales y la línea de ajuste. Se graficaron los valores de conductividad AC y DC utilizando los datos obtenidos a través del ajuste realizado, observándose un aumento lineal de la conductividad DC en función de la concentración; y que, a bajas frecuencias, ambos valores de conductividad (AC y DC), fueron muy similares. Se encontró una diferencia notable en el comportamiento eléctrico entre las soluciones de maltenos de los dos crudos

Palabras clave: Espectroscopía, impedancia, permitividad, conductividad, concentración, crudos, soluciones, asfaltos, maltenos.

Contenido

Introducción.....	8
Capítulo 1: Marco Geológico.	13
1.1. Cuenca Oriental de Venezuela.....	13
1.2. Faja Petrolífera del Orinoco.....	14
1.1.1. Área Ayacucho	16
1.1.2. Área Carabobo.....	17
Capítulo 2: Marco Teórico.	19
2.1.1. Impedancia.....	19
2.1.2. Permitividad.	22
2.1.3. Conductividad.....	24
2.1.4. Módulo dieléctrico.....	24
2.2. Herramientas para el estudio de las funciones dieléctricas.....	25
2.2.1. Diagramas de Bode y Nyquist.....	25
2.3. Relajación dieléctrica:.....	26
2.3.1. Modelo de Debye	27
2.3.2. Modelo Cole-Cole.	28
2.4. Soluciones.....	31
2.4.1. Asfaltenos.	32
2.4.2. Maltenos.	35
2.5. Fraccionamiento SARA.....	36
Capítulo 3: Marco Metodológico.	38
3.1. Crudos.....	38
3.2. Separación SARA	39
3.3. Preparación de las Soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno.	40
3.4. Equipos de Medición.	41
3.4.1. Celda de medición.	41
3.4.2. Amplificador Lock-In.....	43

3.4.3. Analizador de Impedancia.....	45
Capítulo 4: Resultados y análisis.....	47
4.1. Soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo MFD-093.....	47
4.1.1. Asfaltenos.....	47
4.1.2. Maltenos.....	52
4.2. Soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo CDB-053.....	57
4.2.1. Asfaltenos.....	57
4.2.2. Maltenos.....	63
4.3. Comparación entre soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo MFD-093.....	68
4.3.1. Módulo de impedancia y Fase.....	68
4.3.2. Diagramas de Nyquist.....	70
4.3.3. Permitividad.....	71
4.4. Comparación entre soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo CDB-053.....	72
4.4.1. Módulo de impedancia y Fase.....	72
4.5. Comparación entre soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo MFD-093 y CDB-053.....	76
4.5.1. Módulo de la impedancia y Fase.....	76
4.5.2. Permitividad.....	77
4.5.3. Diagramas de Nyquist y conductividad.....	79
Capítulo 5: Conclusión.....	85
Referencias Bibliográficas.....	88

Índice de Figuras

Figura 1: Ubicación de las Cuencas petrolíferas de Venezuela. Cuenca de Oriente estructural ubicada en la zona centro-este del país, entre los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas, Delta Amacuro y Sucre.	13
Figura 2: Mapa representativo de la FPO y sus áreas Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo, anteriormente denominadas Machete, Zuata, Hamaca y Cerro Negro respectivamente.	16
Figura 3: Representación de datos de impedancia. [4]	20
Figura 4: Modelo equivalente de un condensador real y su respuesta en frecuencia para la impedancia.	21
Figura 5: Diagramas de Bode para un circuito RC en paralelo, donde $R = 1\text{ M}\Omega$, $C = 8.8\text{ pF}$. Circuito Modelado mediante el <i>software EIS analyzer</i>	26
Figura 6: Diagramas de Nyquist para un circuito RC en paralelo, donde $R = 1\text{ M}\Omega$, $C = 8.8\text{ pF}$. Circuito Modelado mediante el <i>software EIS analyzer</i>	26
Figura 7: Parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia normalizada, para el modelo de relajación de Debye. [5]	28
Figura 8: Diagramas de Nyquist para los modelos de relajación dieléctrica de Debye y Cole-Cole.	29
Figura 9: Parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica para el modelo de relajación Cole – Cole, considerando $\alpha = 0,3$, $\alpha = 0,5$ y $\alpha = 0,9$	30
Figura 10: Asfaltenos obtenidos a partir de la separación SARA de un crudo [25]	33
Figura 11: Estructura molecular de diferentes tipos de Asfaltenos [25].	34
Figura 12: Maltenos obtenidos a partir de la separación SARA.	36
Figura 13: Estructura química de una molécula de asfalteno. [25].	36
Figura 14: Separación SARA tradicional. [29]	37
Figura 15: Imagen del Rotaevaporador utilizado para el fraccionamiento SARA, antes de colocar el balón de fondo redondo con el crudo y el solvente.	39
Figura 16: Muestras de asfalteno y Malteno obtenidos a través de la separación SARA. ..	40
Figura 17: Celda cilíndrica coaxial vista desde diferentes posiciones (A) Celda completa lista para su uso (B) Celda sin la tapa superior (C) Celda con la tapa superior.	42
Figura 18: Diagramas de Bode de la celda con aire.	43
Figura 19: Modelo de circuito utilizado para obtener los valores de Z'' y Z' a través de un Lock-In. [34]	45
Figura 20: Disposición del Lock-In (Parte baja de la foto), Osciloscopio (Parte superior de la foto), Generador de ondas (Parte central de la foto, izquierda), condensador variable (Parte central de la foto, derecha) y celda de medición.	45

Figura 21: Analizador de impedancia HP 4192A LF Impedance Analyzer. <i>Display A</i> (Extremo izquierdo) módulo de la impedancia, <i>display B</i> (Centro) fase de la impedancia, último <i>display</i> (Extremo derecho) frecuencia.	46
Figura 22: Analizador de impedancia HP 4192A LF <i>Impedance Analyzer</i> conectado a la celda cilíndrica coaxial	46
Figura 23: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo MFD-093 y del Tolueno.....	48
Figura 24: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo MFD-093.	48
Figura 25: Diagramas de Nyquist de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo MFD-093.	49
Figura 26: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo MFD-093 y del Tolueno.....	50
Figura 27: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo MFD-093.	50
Figura 28: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo MFD-093.....	51
Figura 29: Parte imaginaria normalizada de la impedancia y parte imaginaria normalizada del Módulo dieléctrico en función de la frecuencia de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo MFD-093.	52
Figura 30: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093, y de Tolueno.	53
Figura 31: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.	53
Figura 32: Diagramas de Nyquist de las soluciones Maltenos-Tolueno del crudo MFD-093.	54
Figura 33: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.	55
Figura 34: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.	55
Figura 35: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.....	56
Figura 36: Parte imaginaria normalizada de la impedancia y parte imaginaria normalizada del Módulo dieléctrico en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.	57
Figura 37: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo CDB-053 y del Tolueno.	58
Figura 38: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfaltano-Tolueno del crudo CDB-053.....	58

Figura 39: Diagramas de Nyquist de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053.	59
Figura 40: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053 y del Tolueno solo.....	60
Figura 41: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053.....	61
Figura 42: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-093.	61
Figura 43: Parte imaginaria normalizada de la impedancia y parte imaginaria normalizada del Módulo dieléctrico en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053.	62
Figura 44: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.....	63
Figura 45: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.....	64
Figura 46: Diagramas de Nyquist de las soluciones Maltenos-Tolueno del crudo CDB-053.	65
Figura 47: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.....	66
Figura 48: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.....	66
Figura 49: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.	67
Figura 50: Parte imaginaria normalizada de la impedancia y parte imaginaria normalizada del Módulo dieléctrico en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.	68
Figura 51: Módulos de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-093.	69
Figura 52: Ángulo de fase de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-093.	70
Figura 53: Diagramas de Nyquist para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-093.	71
Figura 54: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.....	71
Figura 55: Permitividad real en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-093.	72
Figura 56: Módulos de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo CDB-053.....	73

Figura 57: Ángulo de fase de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalto-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo CDB-053.	73
Figura 58: Permitividad real en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalto-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo CDB-053.	74
Figura 59: Diagramas de Nyquist para las soluciones de Asfalto-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo CDB-053.	75
Figura 60: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones de Asfalto-Tolueno y Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.	75
Figura 61: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalto-Tolueno (A) y Malteno-Tolueno (B) de los crudos MFD-093 y CDB-053.	76
Figura 62: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalto-Tolueno y Malteno-Tolueno de los crudos MFD-093 (A) y CDB-053 (B).	77
Figura 63: Permitividad real en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalto-Tolueno (A) y Malteno-Tolueno (B) de los crudos MFD-093 y CDB-053.	78
Figura 64: Modelo de circuito eléctrico. Resistencia R_p en serie con circuito RC en paralelo, (R_p y C_p)	79
Figura 65: Diagramas de Nyquist para las soluciones de Asfalto-Tolueno y Malteno-Tolueno de los crudos MFD-093 y CDB-053, con su respectivo ajuste.	80
Figura 66: Conductividad AC para las soluciones de Asfalto-Tolueno y Malteno-Tolueno de los crudos MFD-093 y CDB-053 a partir del ajuste a los datos experimentales.	82
Figura 67: Conductividad DC obtenida del ajuste a los datos experimentales para cada una de las concentraciones de Asfalto de los crudos MFD-093 y CDB-053.	83

Índice de Tablas

Tabla 1: Composición elemental de varios asfaltenos provenientes de diferentes crudos del mundo. [25]	34
Tabla 2: Propiedades físicas de las muestras de crudo de los pozos MFD-093 y CDB-053.	38
Tabla 3: Contenido de las soluciones	41
Tabla 4: Dimensiones del cilíndrico coaxial.	41
Tabla 5: Máximos de impedancia. Crudo MFD-093.....	51
Tabla 6: Máximos de impedancia. Crudo MFD-093.....	56
Tabla 7: Máximos de impedancia. Crudo CDB-053.	62
Tabla 8: Máximos de impedancia. Crudo CDB-053.	67
Tabla 9: Valores de los elementos del modelo de circuito obtenidos a partir del ajuste a los datos experimentales.....	81
Tabla 10: Conductividad DC obtenida a partir del ajuste a los datos experimentales.	84

Introducción

Con el paso del tiempo, la industria petrolera se ha interesado en medir las propiedades físico-químicas del petróleo, a consecuencia de la dificultad que se presenta para determinar sus componentes y con el objetivo de llevar a cabo la planificación necesaria para el proceso de extracción, procesamiento y comercialización del mismo [1]. A pesar de los avances en el uso de las diferentes técnicas que existen para el análisis del petróleo [2], actualmente, es posible aplicar nuevos métodos que permitan acelerar la caracterización de los crudos y sus componentes de manera fácil, no destructiva y económica; enfocándose principalmente en sus propiedades dieléctricas [3].

La espectroscopía de impedancia, también conocida por sus siglas en inglés como EIS, se ha establecido en los últimos años como una de las técnicas más sencillas y efectivas en la investigación de materiales desde un punto de vista eléctrico. Parámetros como la conductividad eléctrica y la constante dieléctrica, se han estudiado con la idea de profundizar en el comportamiento de la degradación de asfaltenos, fenómeno problemático que genera consecuencias económicas importantes en la productividad de los pozos. [1] [3].

La EIS consiste en la aplicación de una diferencia de potencial alterna a una celda de medición, usualmente de placas plano-paralelas o cilíndricas, usada frecuentemente para abarcar un rango bajo de frecuencias. Este voltaje, a su vez, generará una corriente que circulará por todo el material y la celda. Determinando las partes real e imaginaria de la corriente que circula, y teniendo conocimiento del voltaje aplicado, se puede determinar el parámetro de la impedancia a través de la ley de Ohm. [4]

A partir de valores de impedancia puede determinarse las propiedades dieléctricas de los materiales. Este análisis mide dos propiedades ya mencionadas que son fundamentales en todo material: la permitividad eléctrica y la conductividad eléctrica, como funciones que dependen del tiempo, la temperatura y la frecuencia angular. La permitividad está relacionada con la capacidad que tiene el material para almacenar energía, mientras que la conductividad se relaciona con la facilidad que presta el mismo para transferir carga eléctrica. Ambos parámetros están relacionados a su vez con la actividad molecular intrínseca de la muestra. [5]

El análisis dieléctrico se caracteriza por la presencia de una permitividad compleja (ϵ^*), análoga a la impedancia compleja (Z^*). Tal como la impedancia compleja se representa por sus componentes reales e imaginarios, la permitividad compleja es una función de parámetros reales (denominada también como permitividad o constante dieléctrica) e imaginarios (factor de pérdida o *dielectric loss*). La permitividad eléctrica es la componente de almacenamiento de energía, representa los alineamientos dipolares y está asociada a la parte imaginaria de la impedancia. La parte imaginaria de la permitividad eléctrica representa fenómenos de conducción y está relacionada con la parte real de la impedancia. [6] [7]

La respuesta dieléctrica se basa en el concepto de almacenamiento de energía y su relajación, debido a la liberación de ésta por los componentes individuales del sistema. La relajación dieléctrica describe el tiempo requerido por las moléculas dipolares para la orientación reversible de las mismas como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico alterno externo. Cuando la frecuencia del campo eléctrico aumenta, se observa una disminución de la permitividad real y un aumento de la permitividad imaginaria, debido a que, a bajas frecuencias, las moléculas polarizadas están completamente alineadas con cada cambio de campo eléctrico mientras que, a frecuencias más altas, la polarización no puede seguir la inversión del campo. Es por ello que las moléculas entran en un proceso de relajación, donde no pueden alinearse, por lo cual no almacenan energía y provocan un aumento de la permitividad imaginaria. Las moléculas grandes no polares, por lo general pierden su orientación con el campo a bajas frecuencias en el orden de los Hz y poseen tiempos de relajación τ en el orden de los segundos. Las especies iónicas más pequeñas y más polares sufren relajación con tiempos de milisegundos a microsegundos, en frecuencias que van en el orden de kHz a MHz.

La dependencia de las propiedades de materiales dieléctricos con la frecuencia puede expresarse por medio de modelos de relajación dieléctrica como el de Debye, el cual se distingue por tener un solo tiempo de relajación. Este modelo se considera principalmente en polímeros altamente resistivos donde la conducción es muy pequeña o no existe. Materiales de baja permitividad eléctrica y de mayor complejidad molecular, como los asfaltenos y maltenos, emplean como modelo de relajación el de los hermanos Cole

(Modelo Cole-Cole), el cual considera diferentes procesos de polarización; y, como consecuencia, se tiene una distribución de tiempos de relajación. Dependiendo del material investigado y la frecuencia de la aplicación del campo eléctrico, la polarización determinada puede ser: electrónica y atómica (pequeño desplazamiento de la nube electrónica en el rango de frecuencias THz), dipolar (rotación de momentos dipolares permanente en el rango de frecuencia de kHz-MHz) e iónica (desplazamiento de iones en la región de frecuencia Hz-kHz). [5] [4] [8] [6] [7]

En el año 2009, Lamia Goual realizó un estudio de espectroscopia, de impedancia y dieléctrica, en soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno con diferentes concentraciones. El objetivo de ese trabajo era investigar el proceso de relajación dieléctrica en las fracciones de asfaltenos y maltenos del crudo de Boscán (Venezuela) a frecuencias relativamente bajas, puesto que se cree que los efectos de conducción por parte de estas fracciones desempeñan un papel clave en este rango de frecuencias. [6]

Investigadores de Canadá, llevaron a cabo en el año 2003 un estudio de EIS en soluciones de bitumen en tolueno, y en soluciones de asfalteno-tolueno, resinas-tolueno y malteno-tolueno, a partir de crudos provenientes de Canadá. Esta investigación consistió en estudiar el comportamiento eléctrico y dieléctrico de estas soluciones según la concentración del bitumen y sus fracciones. Los resultados que obtuvieron demostraron que la conductividad del bitumen dependía de la concentración de asfaltenos, y la constante dieléctrica estaba influenciada por la concentración de cada fracción de este. [37]

Nickson Perini en el año 2010 demostró a través de la técnica de espectroscopia de impedancia, como la presencia de agua en el crudo modifica sus propiedades eléctricas. A partir de crudos provenientes del mar del norte, Perini realizó emulsiones agua/aceite. Los resultados obtenidos demostraron que el modelo de circuito que describe el comportamiento eléctrico de las emulsiones es un circuito RC en paralelo. [39]

Otro trabajo donde fue aplicada la técnica de EIS, fue el desarrollado por José Jorge en 2018. Esta investigación consistió en caracterizar el contenido de emulsiones agua/aceite con diferentes proporciones de agua, a partir de medidas de impedancia. Los resultados obtenidos demostraron que la permitividad y la conductividad aumentaban con el aumento de la fracción volumétrica del agua. [3]

La empresa estatal Petróleos de Venezuela, S.A (PDVSA) en el año 2012 a través de registros de Resonancia Magnética Nuclear con tres profundidades radiales de investigación (1.5", 2.7" y 4") y registro dieléctrico; aplicado al pozo MFD-094, obtuvo como resultado una secuencia arenosa saturada de petróleo pesado en la formación Cretácica del Grupo Temblador. Estos resultados contrastaron con los altos valores de radioactividad y la baja resistividad registrados para el mismo pozo, que indicaban la no presencia de hidrocarburos. Ese mismo año, se perforaron tres pozos adicionales que confirmaron la potencialidad petrolífera del área, generando grandes expectativas para el desarrollo de reservas de hidrocarburos en las arenas cretáceas de la Faja Petrolífera del Orinoco y áreas adyacentes. A consecuencia de la incongruencia observada, la Dirección Ejecutiva de Exploración y Estudios Integrados de Yacimientos de PDVSA, desarrolló el "Proyecto Cretácico", con el objetivo de avanzar en la caracterización de los yacimientos cretácicos, que conlleven a la identificación de las reservas de hidrocarburos y la determinación del potencial de producción de tales yacimientos. [9]

Este Trabajo Especial de Grado, enmarcado dentro del "Proyecto Cretácico", se propuso realizar un estudio de espectroscopía de impedancia y dieléctrica, a soluciones de asfaltenos y maltenos en tolueno, provenientes de dos crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco. El primero obtenido del pozo MFD-093, perteneciente al campo Dobokubi, del Bloque Ayacucho y que data del período cretácico; y el segundo, obtenido del pozo CDB-053, ubicado en el campo Cerro Negro de Bloque Carabobo y que data del período Mioceno. Seis soluciones fueron correspondientes a soluciones de Asfalteno-Tolueno, mientras que otras cuatro a soluciones de Malteno-Tolueno. Las soluciones de Asfalteno-Tolueno, presentaron concentraciones de $8,25 \times 10^{-04}$ Kg/L, $6,00 \times 10^{-04}$ Kg/L y $3,00 \times 10^{-04}$ Kg/L; mientras que las soluciones de Malteno-Tolueno concentraciones de $7,20 \times 10^{-03}$ Kg/L y $3,62 \times 10^{-03}$ Kg/L, respectivamente. Para ello se obtuvo el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia, utilizando un analizador de impedancia y un amplificador Lock-In; luego se determinó la permitividad y conductividad eléctrica compleja, en un rango de frecuencia de 40 Hz a 10MHz, usando una celda cilíndrica de acero inoxidable. Con los datos experimentales de impedancia se realizó un ajuste para obtener un modelo eléctrico de las muestras.

Para llevar a cabo este trabajo se propusieron los siguientes objetivos:

- **Objetivo principal:**

Estudiar las propiedades eléctricas de soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco a través de medidas de espectroscopía de impedancia.

- **Objetivos específicos:**

- i) Preparar soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno con diferentes concentraciones.
- ii) Realizar medidas de impedancia eléctrica en función de la frecuencia para las diferentes soluciones.
- iii) Realizar un estudio de las propiedades dieléctricas y de la conductividad de las muestras.

La estructura del presente trabajo se divide en los siguientes capítulos:

- **Capítulo 1: Aspectos geológicos.** Aquí se describe la geología de la Cuenca Oriental de Venezuela, la Faja Petrolífera del Orinoco y los campos de interés en esta investigación.
- **Capítulo 2: Marco teórico.** Se introducen los conceptos de impedancia y permitividad eléctrica a partir de las ecuaciones del electromagnetismo clásico, las funciones dieléctricas empleadas y los modelos de relajación dieléctrica. Se habla sobre las soluciones, y las muestras de asfalteno y malteno que las componen.
- **Capítulo 3: Marco metodológico.** En este capítulo se desarrolla la metodología usada para la obtención de las muestras de asfalteno y malteno, la preparación de las soluciones; así como obtención de las medidas impedancia a través del amplificador digital Lock-In y el analizador de impedancia, utilizando la celda de medición.
- **Capítulo 4: Resultados y análisis.** Capítulo dedicado a la presentación de las gráficas y tablas de resultados obtenidos, junto a su respectivo análisis.
- **Capítulo 5: Conclusiones.** Presentación de los resultados más resaltantes del trabajo especial de grado.

Capítulo 1: Marco Geológico.

1.1. Cuenca Oriental de Venezuela.

La Cuenca Oriental de Venezuela es una depresión topográfica y estructural ubicada en la zona Centro-este del país, tal como se aprecia en la Figura 1. Se extiende de este a oeste por los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas, Delta Amacuro y parte del estado Sucre prolongándose por la plataforma deltaica hasta el sur de Trinidad. Está limitada al norte por la línea que demarca el piedemonte meridional de la Serranía del Interior Central y Oriental, y al sur por el curso del río Orinoco. [10].

Esta cuenca tiene una longitud aproximada de 800 kilómetros de este a oeste y un ancho promedio de 200 kilómetros de norte a sur. Se caracteriza topográficamente por presentar extensas llanuras y un área de mesas que comprende los estado Guárico y Monagas, abarcando alrededor de 165.000 kilómetros cuadrados, y estratigráficamente por contener 20.000 pies en promedio de sedimentos Paleozoicos, Cretácicos, Terciarios y Recientes. [10].



Figura 1: Ubicación de las Cuenas petrolíferas de Venezuela. Cuenca de Oriente estructural ubicada en la zona centro-este del país, entre los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas, Delta Amacuro y Sucre.

Estructuralmente, la Cuenca Oriental de Venezuela es una gran depresión donde la transgresión marina del Terciario invadió el oriente del país dejando una espesa secuencia sedimentaria, la cual se encuentra representada por areniscas y lutitas provenientes de las formaciones Freites, Oficina y Merecure. [11].

El proceso evolutivo sedimentario de la Cuenca Oriental de Venezuela se sitúa desde el Devono- Carbonífero [10], hace unos 350 millones de años. Durante este período se reconocen tres sub-períodos sedimentarios separados: el primero corresponde al Paleozoico medio- tardío y tardío, el segundo comienza en el Cretácico medio y se hace regresivo durante el Terciario temprano; y el tercero, se desarrolló durante el Terciario tardío y fue definitivo para la configuración de la cuenca petrolífera en su estado actual.

González de Juana [10], explica que por su contenido de recursos de hidrocarburos la Cuenca Oriental es la segunda cuenca en magnitud del territorio latinoamericano, solo sobrepasada por la Cuenca del Lago de Maracaibo. Si se añaden a esos recursos las reservas correspondientes a la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), ésta pasaría a ser la Cuenca de mayores recursos petrolíferos del continente.

En ella se distinguen ocho áreas principales productoras de petróleo: área de Guárico, área mayor de Anaco, área mayor de Oficina, área mayor de Temblador, Faja Petrolífera del Orinoco, área mayor de Jusepín, área de Quiriquire y área de Pedernales. [10].

1.2. Faja Petrolífera del Orinoco.

La Faja Petrolífera del Orinoco posee unos 700 kilómetros de largo. Va desde el estado Delta Amacuro e incluye el sur de los estados Monagas y Anzoátegui, cubriendo parte del estado Guárico. Tiene un ancho de 32 a 100 kilómetros y un área de 53.720 kilómetros cuadrados. Geológicamente es la parte sur de la Cuenca Oriental y geográficamente, se le ha dado el nombre de Orinoco porque, su límite sur, corre a lo largo y cercano al río Orinoco [11]

La FPO comienza donde la gravedad del petróleo hace que éste sea menos comercial o más difícil de recuperar por métodos convencionales [10]. En base a esto se plantea que cualquier zona situada al sur de la Cuenca Oriental de Venezuela, donde el petróleo no sea más liviano de 15° API, está en el borde de la FPO y, si no excede 12° API, está definitivamente dentro de la FPO. El límite Norte de la FPO suele fijarse al sur de la línea de los campos actuales que conforman a ésta. El límite sur sigue de cerca el curso del río Orinoco puesto que a sólo 5 kilómetros al norte del río, se han encontrado secciones petrolíferas satisfactorias. Al este se toma como límite, el meridiano de Tucupita y al oeste

el meridiano de Calabozo. Dentro de esta gran extensión de terreno, que excede cerca de 40 mil kilómetros cuadrados, se han estimado enormes volúmenes de petróleo *in situ* que constituyen una reserva energética digna de ser tomada en consideración.

La columna sedimentaria que se perfora en la FPO comprende tres ciclos distintos: Un primer ciclo, de edad Paleozoico Superior, que se encuentra en contacto discordante sobre complejos ígneo-metamórficos de la provincia de Imataca y comprende las formaciones Hato Viejo y Carrizal. El siguiente ciclo sedimentario corresponde a la transgresión cretácica. Ésta comenzó al Norte y llegó más tarde a la parte meridional de la cuenca; se desarrolló dentro de ambientes sedimentarios típicos de pequeñas profundidades. Por ello, conforman las dos unidades clásicas del Grupo Temblador. [10].

Posteriormente, los mares cretácicos se retiraron hacia el Norte de la FPO siendo ésta afectada por un período de erosión. Formaciones transgresivas se depositaron durante el ciclo Terciario Superior y cubrieron el área hasta una línea cercana al curso actual del río Orinoco. Las formaciones depositadas durante este ciclo se conocen en Guárico, al norte de la FPO, con los nombres de: La Pascua, Roblecito y Chaguaramas en orden estratigráfico, de edades Eoceno Superior a Oligoceno Medio. [10].

Las trampas de petróleo en la FPO se producen, usualmente, por el levantamiento de bloques debido a estructuras como fallas; otras veces la razón es puramente estratigráfica y otras tantas como consecuencia de que las trampas tienen carácter mixto estratigráfico-estructural [10].

Las características más notables de los yacimientos petrolíferos de la FPO son: porosidad: 11-35%; permeabilidad, 700-600 mili Darcys; saturación de petróleo, 42,5-90%; arena no consolidada; profundidades, 228-2.134 metros.

En base a estudios realizados por González de Juana [10], los crudos pesados de la FPO recorren desde áreas situadas más al Norte de la Faja, hasta donde las columnas sedimentarias alcanzan mayor espesor. El petróleo de ésta área se caracteriza por ser un crudo degradado por diversos procesos biogénicos u oxidantes. Las características resultantes de estos crudos son: gravedad, 8°– 18° API; viscosidad, 1.200 - 4.500 cp; concentración de asfaltenos, 10%; relación gas/petróleo, 20-400 Pc/bl (pies cúbicos / barriles); agua y sedimento, 0,5-20%.

La Faja petrolífera del Orinoco, se encuentra dividida en cuatro grandes áreas: Machete, Zuata, Hamaca y Cerro Negro. Sin embargo, como se ilustra en la Figura 2, estos nombres fueron sustituidos por el Gobierno de la República Bolivariana de Venezuela por Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo, respectivamente. Las áreas de Ayacucho y Carabobo son las de principal interés para este Trabajo Especial de Grado.



Figura 2: Mapa representativo de la FPO y sus áreas Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo, anteriormente denominadas Machete, Zuata, Hamaca y Cerro Negro respectivamente.

1.1.1. Área Ayacucho

El área Ayacucho es una de las áreas con mayores reservas de crudo pesado y extrapesado del país, representando una sexta parte del total de la Faja Petrolífera del Orinoco. Forma parte del flanco sur de la Cuenca Oriental de Venezuela, al sur del estado Anzoátegui, y comprende una superficie aproximada de 11.300 kilómetros cuadrados. Limita por el Norte con las áreas tradicionales de crudo pesado, Yopales Sur, Miga, Melones, Lejos, Merey, Ostra, Oca Oveja, Adas, Oritupano y Oleos; al sur con el río Orinoco, por el oeste con el área de Zuata y por el este con el área de Cerro Negro. [11].

El área Ayacucho forma parte de un homoclinal fallado, generalmente con dirección este-oeste y con buzamiento suave. El patrón estructural está constituido básicamente por dos sistemas de fallas, uno con dirección noreste-suroeste y el otro noroeste-sureste, donde

el sistema noreste-suroeste se compone por fallas normales de extensión regional, con buzamiento predominante al Norte.

Mariales C. [11], explica en sus TEG que la estratigrafía del área Ayacucho está comprendida por rocas que datan del Precámbrico hasta el Reciente, y están afectadas por periodos de tectonismo que favorecieron la acumulación estratigráfica en grandes cantidades. Se encuentra dividida en dos áreas, Ayacucho Norte y Ayacucho Sur, en base a la cuantificación de recursos y a la estrategia de explotación. El entrapamiento de hidrocarburos en Ayacucho Norte es principalmente de tipo estructural en las arenas de Merecure y Oficina, y descansan discordantemente sobre el Cretácico. Sin embargo, en Ayacucho Sur, es predominantemente estratigráfico en las arenas de Oficina.

El área de Ayacucho se divide en 25 bloques: Arecuna, Bare, Cariña, Dobokubi, Eñepa, Farante, Guahibo, Huyapari, Irapa, Japreria, Kuripaco, Lache, Makiritare, Ninan, Orechicano, Piaroa, Quiriquire, Rionegrino, Sanema, Taurepan, Uaica, Viakchi, Warao, Xamatari y Yaruro.

1.1.2. Área Carabobo.

El Área de Carabobo se encuentra en el flanco sur de la Cuenca Oriental de Venezuela, en la parte sur de los estados Monagas y Anzoátegui. Está situada en la parte oriental de la Faja Petrolífera del Orinoco y tiene una superficie aproximada de 2.311 kilómetros cuadrados. Se ubica al norte de la ciudad Puerto Ordaz y del río Orinoco. Está limitada al norte por el área tradicional del Distrito Social de Morichal, al este por el estado Delta Amacuro, y al oeste por el Área de Ayacucho. [12]

Según Schlumberger [13], a nivel estructural, el área Carabobo se presenta como un monoclinal de suave buzamiento norte, que está fracturado por múltiples fallas principales, con orientación este-oeste. Presenta fallas menores de rumbo noreste-suroeste. La mayoría de estas fallas son no-sellantes, normales y de una gran extensión, con desplazamientos verticales que oscilan entre 50 y 200 pies. El desplazamiento vertical en el sector norte es mayor que en el sector sur.

El Bloque Carabobo tiene un promedio de 3000 pies de espesor. La Formación Oficina de edad Mioceno temprano, depositada sobre una discordancia Pre-Terciaria ha

sido dividida arbitrariamente en 16 unidades productoras: Miembro Morichal, Miembro Yabo y Miembro Jobo/Pilón, siendo el primer Miembro la unidad de mayor producción del área. Las tres unidades restantes pertenecen a la sección basal de la Formación Freites suprayacente (Mioceno Medio). La Formación Las Piedras (Mioceno tardío a Plioceno) suprayace a Freites en contacto discordante y, a continuación, se encuentra la Formación Mesa (Pliostoceno) [13].

El área Carabobo se divide en cinco bloques llamados Carabobo 1 (736 Kilómetros cuadrados), Carabobo 2 (468 Kilómetros cuadrados), Carabobo 3 (544 Kilómetros cuadrados), Carabobo 4 (563 Kilómetros cuadrados), y Carabobo 5 (109,99 Kilómetros cuadrados) con una extensión total de 2421 Kilómetros cuadrados. [12]

Capítulo 2: Marco Teórico.

2.1. Funciones dieléctricas.

2.1.1. Impedancia.

La impedancia eléctrica es una propiedad inherente a todos los materiales y está relacionada con la resistencia eléctrica que posee un elemento de circuito ante un flujo de corriente. En el caso de un circuito de corriente continua (CC) la Ley de Ohm define la resistencia en términos de la diferencia de voltaje (V) aplicado a un circuito y a la corriente (I) que circula a través de este. [4]

$$R = \frac{V}{I} \quad (1)$$

En términos de corriente alterna (AC) la ley de Ohm sigue manteniendo el mismo principio, la diferencia de potencial aplicada al sistema es una señal tipo sinusoidal que depende de la frecuencia angular, $\omega = 2\pi f$. De esta forma, la expresión general de la impedancia viene dada por:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{-j\omega t}}{I_0 e^{-j(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{j\phi} = |Z|(\cos\phi + j \sin\phi) = Z' + jZ'' \quad (2)$$

Donde Z' representa la parte real de la impedancia y está asociada directamente a la resistencia que ofrece el circuito al paso de corriente; y Z'' corresponde a la parte imaginaria de Z y refleja la capacidad de un circuito para almacenar energía eléctrica. La representación de la parte real e imaginaria de Z , se observa en la Figura 3. [4]

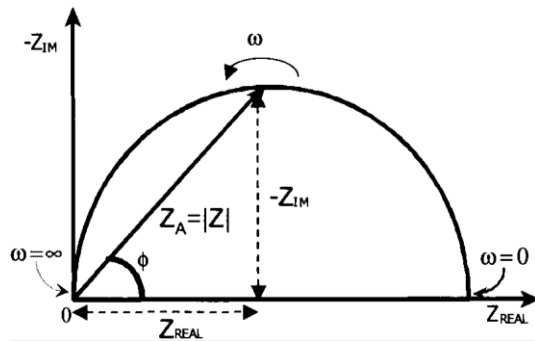


Figura 3: Representación de datos de impedancia. [4]

La impedancia puede clasificarse según los diferentes elementos de circuito que pueden estar presentes en el sistema. Principalmente, se tienen tres elementos básicos de circuito típicos: la resistencia, los condensadores y los inductores; y, para cada uno de estos se tiene una impedancia definida. [4]

2.1.1.1. Resistencias.

En los elementos de tipo resistivo tanto la corriente como el voltaje se encuentran en fase, y la impedancia por consiguiente, será netamente resistiva:

$$Z' = R \quad (3)$$

2.1.1.2. Condensadores.

Un condensador está compuesto principalmente por dos placas conductoras, por lo general plano paralelas o cilíndricas, que poseen una cierta separación entre sí. El almacenamiento de energía está matemáticamente representado por la permitividad eléctrica en el vacío, el área de las placas (electrodos) y la separación entre ellas. Si hablamos de un condensador ideal, la corriente y el voltaje se encontrarán fuera de fase en $-\pi/2$, y la impedancia, conocida también como reactancia capacitiva, pasará a ser una cantidad netamente imaginaria:

$$Z_c = -\frac{j}{\omega C} \quad (4)$$

Donde se define C como la capacitancia del condensador y j la unidad imaginaria.

Ahora, si se introduce un dieléctrico en el condensador la carga que se genera entre los electrodos aumenta en un factor ϵ ; generando a su vez un aumento de la capacitancia C_0 del sistema en función de ese factor:

$$C = \epsilon C_0 \quad (5)$$

De esta manera, si se combina la ecuación (4) y (5) se obtiene la impedancia correspondiente a un condensador ideal, con dieléctrico en su interior:

$$Z = -\frac{j}{\omega \epsilon C_0} \quad (6)$$

La Figura 4 describe el circuito equivalente de un condensador real, estando este constituido por una resistencia (R_s), en serie con un condensador (C), que a su vez están en paralelo con una resistencia (R_p), y en serie con un inductor (L_s). En la gráfica, se observa el comportamiento de la impedancia del condensador real en función del aumento de frecuencia. [14]

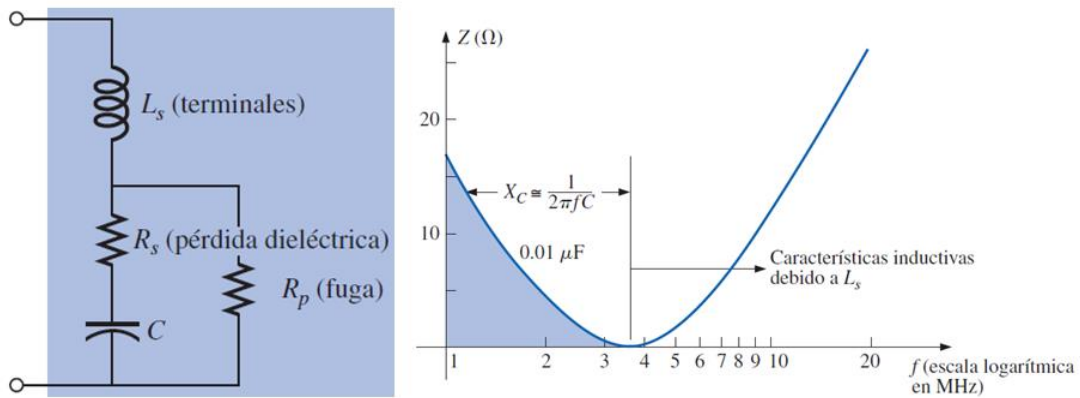


Figura 4: Modelo equivalente de un condensador real y su respuesta en frecuencia para la impedancia.

En este modelo L_s representa cualquier inductancia generada por el condensador. La resistencia R_p es la energía perdida como consecuencia de la fricción molecular dentro del dieléctrico a medida que los átomos se alinean de forma continua en el medio por el voltaje alterno aplicado. Esta fricción molecular es causada por el movimiento de los átomos, al responder al campo eléctrico alterno aplicado. La resistencia R_p se define por la resistividad propia del dieléctrico (Típicamente de $10^{12} \Omega$ o más) y la resistencia de la cubierta del condensador, esta determinará el nivel de la corriente de fuga si se permite que el capacitor se descargue [14] [15].

La impedancia de un condensador real puede escribirse como:

$$Z = ESR + 1j\omega C_e \quad (7)$$

Donde ESR (*Equivalent series resistant*) es la resistencia equivalente en serie y C_e la capacitancia equivalente. Cuando R_p es suficientemente grande, se cumple que $ESR \approx R_s$, y C_e :

$$C_e \approx \frac{C}{1 - \omega^2 LC} = \frac{C}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_r}\right)^2} \quad (8)$$

Donde ω_r será la frecuencia de resonancia. Es importante destacar que la capacitancia equivalente decrece al aumentar la frecuencia, y siempre será mayor que la capacitancia C . En el caso dónde la frecuencia angular sea mayor que la de resonancia, C_e será negativo y presentará un comportamiento inductivo. [14]

2.1.1.3. Inductores.

En el tercer elemento ideal, la inductancia, la corriente y el voltaje se encuentran fuera de fase $\pi/2$; generando que la impedancia del sistema sea:

$$Z_L = j\omega L \quad (9)$$

Donde L se define como la inductancia del dispositivo.

Con estos tres elementos básicos se realizan diferentes combinaciones que modelan el comportamiento eléctrico de una sustancia estudiada a través de la espectroscopía de impedancia.

2.1.2. Permitividad.

En el electromagnetismo, el desplazamiento eléctrico puede considerarse como una generalización del campo eléctrico (E) en presencia de un dieléctrico. Esta interacción entre E y la materia, se describe a través de una de las cuatro ecuaciones de Maxwell:

$$D = \epsilon_0 \epsilon^* E \quad (10)$$

Donde la relación entre el desplazamiento eléctrico (D) a la intensidad del campo (E) dentro del dieléctrico, se denomina permitividad; siendo ϵ_0 la permitividad eléctrica en el vacío y ϵ^* la permitividad eléctrica compleja del material. Este parámetro (denominado también "dieléctrico") es una medida que representa la facilidad con la cual el material analizado permitirá el almacenamiento de energía eléctrica. [5]

Así como la impedancia compleja puede ser representada por sus componentes reales e imaginarios, la permitividad compleja también puede ser representada como una función de dos parámetros:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (11)$$

En la cual la permitividad "real" a menudo referida como "permitividad" o "constante dieléctrica" se define como ε' , y la permitividad imaginaria o "Factor de pérdida" (en inglés *Loss Factor*), como ε'' . [5]

La polarización dieléctrica describe cómo las cargas, dentro de un dieléctrico, responden a un campo eléctrico aplicado externamente. Las cargas que son libres de moverse en una escala macroscópica son las responsables de la conducción. Si el movimiento de las cargas está restringido, se dice que están polarizadas. La polarización puede ser expresada en términos de la permitividad compleja como la permitividad real ε' , y el libre movimiento de cargas está relacionado como la parte imaginaria ε'' . La permitividad eléctrica tiene dos contribuciones que dependen de la frecuencia. [3]

Las propiedades dieléctricas de un material se determinan a través de una celda o condensador, ya sea de placas plano paralelas, o, como en el caso de esta TEG, usando un cilindro coaxial. Esto implica que la permitividad se obtiene a partir de la impedancia de un condensador, por lo cual se definirá como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (12)$$

Donde las partes reales e imaginarias de esta serán:

$$\varepsilon' = \frac{-Z''}{|Z|^2 \omega C_0} \quad (13)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{|Z|^2 \omega C_0} \quad (14)$$

Siendo C_0 la capacitancia de la celda vacía y ω la frecuencia angular. [6][16]

2.1.3. Conductividad.

Algunas veces, el termino conductividad suele ser usado para especificar el carácter eléctrico de un material. La ley de Ohm escrita en términos del campo eléctrico y la densidad de corriente (J) viene dada por la expresión:

$$J = \sigma^* E \quad (15)$$

Donde E es la intensidad del campo eléctrico, es decir, la diferencia de voltaje entre dos puntos separados una cierta distancia, y σ^* es la conductividad eléctrica compleja; es decir, la capacidad exclusiva de un medio en permitir el paso de corriente eléctrica. Considerando la ley de Ampere y el vector de desplazamiento dieléctrico, la conductividad se define como [5]:

$$\sigma^* = j\omega\epsilon_0\epsilon^* \quad (16)$$

En donde σ^* , al igual que ocurre con la impedancia y la permitividad, presenta una parte real e imaginaria [5]:

$$\sigma' = \omega\epsilon_0\epsilon'' \quad (17)$$

$$\sigma'' = \omega\epsilon_0\epsilon' \quad (18)$$

2.1.4. Módulo dieléctrico.

El formalismo del módulo dieléctrico es usado comúnmente para el estudio de fenómenos de relajación eléctrica. Se emplea para minimizar las variaciones de la permitividad a bajas frecuencias, por lo tanto se pueden resolver dificultades comunes como la naturaleza del electrodo, fenómenos de inyección de carga espacial y efectos de conducción de impurezas absorbidas; en pocas palabras, mejora el estudio de fenómenos de relajación. [17].

En el contexto del fenómeno de la relajación dieléctrica, el módulo se utiliza para suprimir la intensidad de señal asociada con la polarización del electrodo o para enfatizar pequeñas características a altas frecuencias. [18].

Se define como el inverso de la permitividad eléctrica (ϵ^*) y sus partes real e imaginaria son respectivamente:

$$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (19)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (20)$$

El formalismo del módulo dieléctrico es un buen complemento para el formalismo de la impedancia. Esto se debe a que la impedancia solamente permite presenciar los fenómenos de relajación dipolar, mientras que el módulo permite observar tanto la relajación dipolar como los procesos de conducción. [6]

2.2. Herramientas para el estudio de las funciones dieléctricas.

2.2.1. Diagramas de Bode y Nyquist.

El comportamiento eléctrico de los materiales suele modelarse a través de combinaciones de elementos resistivos, capacitivos e inductivos. La configuración más básica conocida es la de un circuito RC en paralelo, cuya respuesta en términos de la frecuencia suele graficarse en los diagramas de Bode. Estos, constan de dos gráficos separados en el cual uno de ellos corresponde a la magnitud de la impedancia del sistema, y otro que corresponde a la fase de este mismo parámetro [19]. Para un circuito RC en paralelo, donde $R = 1 \text{ M}\Omega$, $C = 8.8 \text{ pF}$, el módulo de la impedancia decae como $1/\omega C$ al incrementar la frecuencia y su ángulo de fase va a tender a $-\pi/2$, tal como se muestra en la Figura 5.

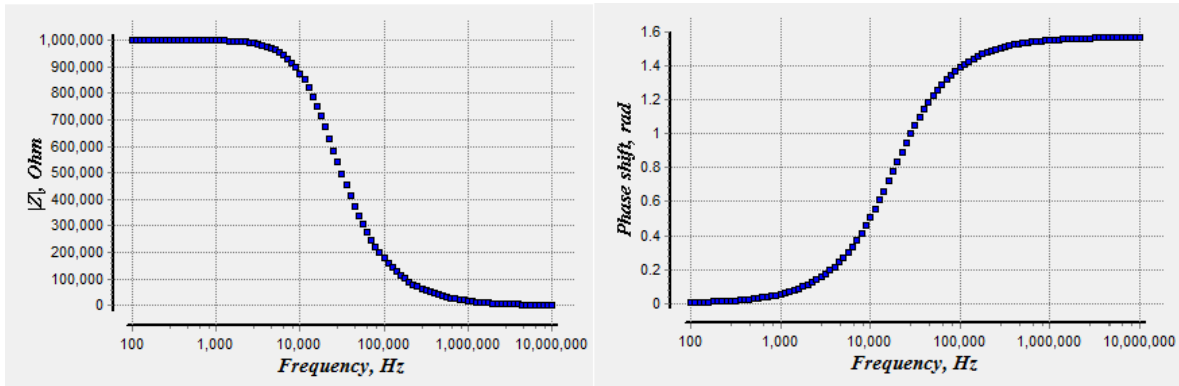


Figura 5: Diagramas de Bode para un circuito RC en paralelo, donde $R = 1 \text{ M}\Omega$, $C = 8.8 \text{ pF}$. Circuito Modelado mediante el software *EIS analyzer*.

Con estos valores se puede calcular la parte real e imaginaria de la impedancia del circuito y obtener de este modo un tercer tipo de gráfico conocido como diagrama de Nyquist. El diagrama de Nyquist, como se observa en la Figura 6, es una representación gráfica de la respuesta en frecuencia del sistema analizado, donde el eje X representa la parte real de la impedancia y el eje Y la parte imaginaria. Un único semicírculo en el diagrama de Nyquist modela el comportamiento de un dieléctrico ideal con un único tiempo de relajación. [19]

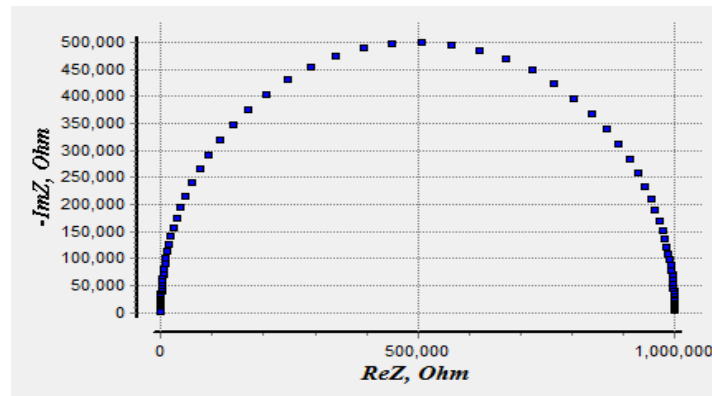


Figura 6: Diagramas de Nyquist para un circuito RC en paralelo, donde $R = 1 \text{ M}\Omega$, $C = 8.8 \text{ pF}$. Circuito Modelado mediante el software *EIS analyzer*.

2.3. Relajación dieléctrica:

James Clark Maxwell fue el científico encargado de introducir el término de relajación dieléctrica, que posteriormente fue desarrollada por Peter Debye. En un medio compuesto por una fase continua y una fase dispersa se genera una polarización dentro de las unidades dispersas; al aplicar un campo eléctrico continuo en una dirección, la

polarización se re-orienta en la dirección del campo externo aplicado; en el caso de aplicar un campo eléctrico alterno, la polarización sigue el constante cambio de dirección hasta llegar a un punto límite donde esta deja de seguir el estímulo introducido regresando a una nueva posición de equilibrio dentro de un tiempo específico denominado: tiempo de relajación (τ). [4]

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c} \quad (21)$$

Los fenómenos de relajación se manifiestan como un decaimiento de la parte real de la constante dieléctrica ε' , dado que la polarización de las moléculas que se alinean con cada cambio del campo eléctrico externo para las bajas frecuencias no logran seguir el estímulo y se relajan a una posición no alineada que evita almacenar más energía. Este fenómeno también se ve reflejado como un máximo en ε'' debido a que el medio pierde su capacidad dieléctrica y comienza a movilizar cargas libres. Moléculas grandes no polares suelen perder la orientación con el campo a frecuencias del orden de los Hz y poseen tiempos de relajación del orden de los segundos, mientras que especies iónicas más pequeñas de mayor polaridad se relajan en frecuencias de kHz – MHz, y poseen tiempos de relajación del orden de milisegundos. [4]

2.3.1. Modelo de Debye

La permitividad compleja se representa por medio del modelo de relajación de Debye. Este modelo considera un único tiempo de relajación por parte del medio y depende de la permitividad a bajas y altas frecuencias. La ecuación que describe el modelo es:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_D} \quad (22)$$

Mientras que la parte real e imaginaria del mismo, viene dada por:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (23)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (24)$$

Donde τ_D es el tiempo de relajación de Debye, ϵ_s es la permitividad a bajas frecuencias y ϵ_∞ la permitividad a altas frecuencias. [4] [5]

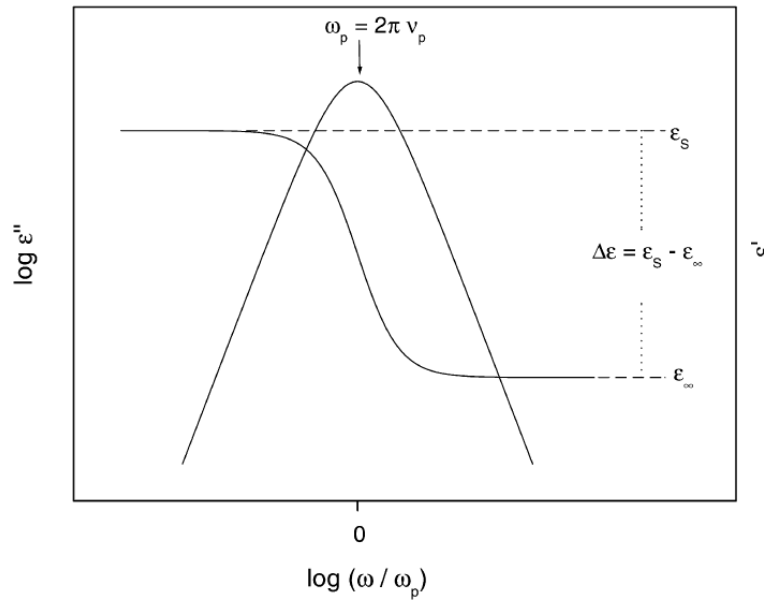


Figura 7: Parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia normalizada, para el modelo de relajación de Debye. [5]

La Figura 7, muestra el comportamiento de la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia a partir de las ecuaciones descritas. La parte constante a bajas frecuencias, corresponde a la etapa en la que la muestra tiene la capacidad de almacenar energía, es decir, se encuentra en el punto en que los dipolos se alinean en la dirección del campo eléctrico aplicado. El máximo que se observa en la parte imaginaria de la permitividad ϵ'' es la frecuencia en la cual la muestra pierde esa capacidad de almacenamiento de energía y empieza a permitir el movimiento de carga.

2.3.2. Modelo Cole-Cole.

A través de la graficación de las partes reales e imaginarias de la permitividad de distintos líquidos y materiales en diagramas de Nyquist, los hermanos Cole observaron que éstos poseen la misma simetría que los esperados por el modelo de Debye: el rango de frecuencias es más amplio y el máximo de absorción (ϵ'') es mucho menor.

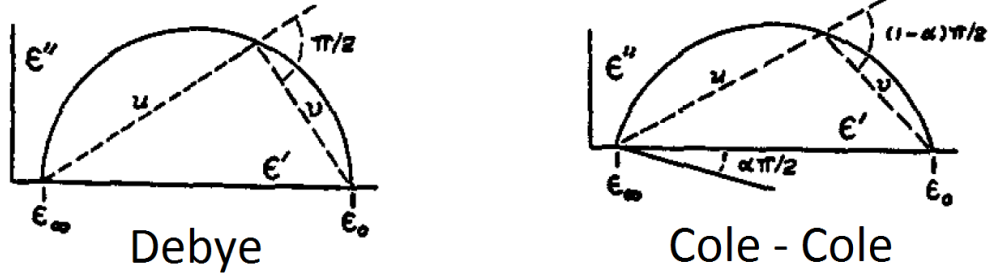


Figura 8: Diagramas de Nyquist para los modelos de relajación dieléctrica de Debye y Cole-Cole.

Los hermanos Cole idearon un método gráfico considerando los vectores $\vec{u}$ y $\vec{v}$, tales que la suma de estos fuese equivalente a la resta de ϵ_s con ϵ_∞ . Ambos vectores eran perpendiculares en el modelo de Debye y formaban un ángulo entre ellos que era equivalente a $(1-\alpha)\pi/2$, el cual, al extrapolarlo al origen de ordenadas era directamente $\alpha\pi/2$, tal como se muestra en la Figura 8 [20]. Con este método desarrollado por los hermanos Cole, se logró demostrar que el parámetro α es el que describe que los fenómenos de relajación dieléctrica abarcan un ancho mayor que el descrito por Debye, por lo tanto se comprueba que no existe un único tiempo de relajación sino una distribución de éstos. [21]

Tomando en cuenta los efectos de pérdida dieléctrica, el modelo de relajación de Cole – Cole para la permitividad compleja se define como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}} - j \frac{\sigma'}{\omega\epsilon_0} \quad (25)$$

Siendo τ_{CC} el tiempo de relajación de Cole – Cole, α el parámetro que modela el ancho a media altura del máximo de relajación (se relaciona con la distribución de τ) y σ' la conductividad eléctrica. La parte real e imaginaria del modelo Cole – Cole son:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)[1 + (\omega\tau_{CC})^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2})]}{1 + 2(\omega\tau_{CC})^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau_{CC})^{2(1-\alpha)}} \quad (26)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(\omega\tau_{CC})^{1-\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2})}{1 + 2(\omega\tau_{CC})^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau_{CC})^{2(1-\alpha)}} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (27)$$

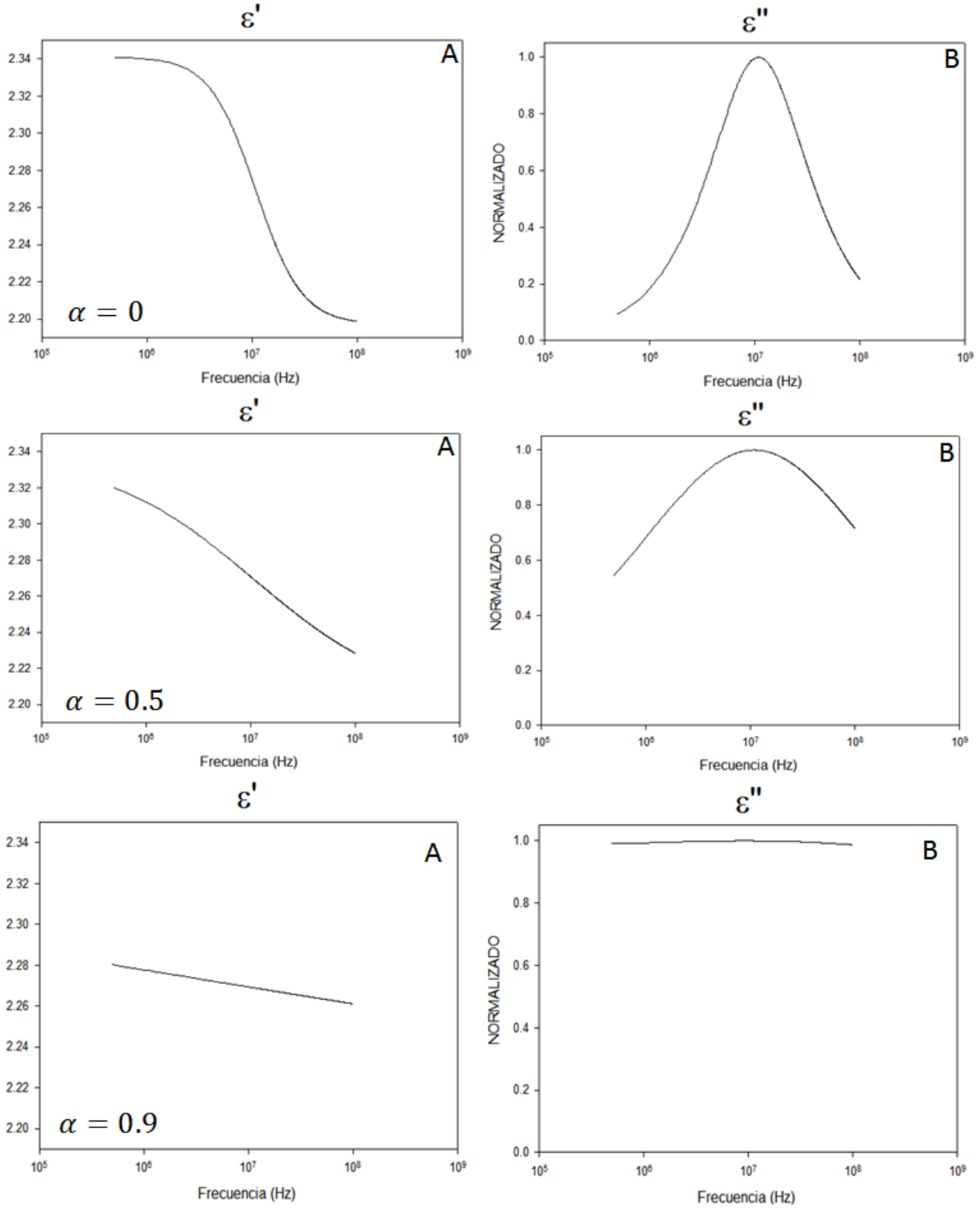


Figura 9: Parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica para el modelo de relajación Cole – Cole, considerando $\alpha = 0,3$, $\alpha = 0,5$ y $\alpha = 0,9$.

El comportamiento de la parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica considerando tres valores de α distintos ($\alpha = 0$, $\alpha = 0.5$ y $\alpha = 0.9$), se puede apreciar en la

Figura 9. Considerando $\alpha = 0$, las gráficas resultantes muestran el mismo comportamiento del Modelo de Debye. Sin embargo, a medida que α incrementa su valor, la parte real de la permitividad ϵ' empieza a adoptar una forma lineal y la parte imaginaria ϵ'' va ensanchando el pico correspondiente a la frecuencia de corte.

2.4. Soluciones.

La mayor parte de la materia que observamos a diario consiste en la mezcla de diferentes sustancias. Ejemplos de esto puede ser alcohol en agua o sal en agua, las cuales son mezclas heterogéneas y homogéneas respectivamente. Las mezclas, son combinaciones de diferentes materiales en las que cada uno de ellos conserva su identidad química y por ende sus propiedades y pueden ser homogéneas o heterogéneas, dependiendo de la afinidad de los componentes entre ellos; es decir, las interacciones intermoleculares que estén presentes. [22]

Una solución o disolución, es un sistema físico-químico constituido por la mezcla de dos o más componentes a nivel molecular de forma homogénea, donde el término “homogéneo” indica que la mezcla será uniforme en propiedades y composición, es decir, cualquier porción de la solución que se tome, será equivalente a cualquier otra en términos de concentración, propiedades físicas y químicas. [22]

Las soluciones están compuestas principalmente por dos componentes: soluto y disolvente. El soluto es la parte de la solución que está disuelta en el disolvente, caracterizándose este último, por ser el que está presente en mayor proporción. [22]

Cuando una sustancia se disuelve en otra, las partículas de soluto se dispersan homogéneamente en todo el disolvente. Las partículas del soluto ocupan posiciones que corresponden a moléculas de disolvente. La facilidad con la que una partícula de soluto puede reemplazar a una molécula de disolvente depende de la fuerza relativa de 3 tipos de interacciones:

1. Interacción disolvente-disolvente
2. Interacción disolvente-soluto
3. Interacción soluto-soluto

Así, el proceso de disolución se lleva a cabo en 3 etapas independientes. La primera etapa implica la separación de las moléculas de disolvente. La segunda, implica la separación de las moléculas de soluto, y en la tercera etapa se mezclan las moléculas de disolvente y de soluto. Esta mezcla puede ser exotérmica o endotérmica, a diferencia de la primera y segunda etapa que corresponden a procesos endotérmicos ya que requieren inversión de energía para romper las fuerzas de atracción intermoleculares.

Si existe afinidad eléctrica entre los materiales que componen una solución, las interacciones entre el soluto y el disolvente serán mayores, favoreciéndose de esta manera el proceso de disolución, en consonancia con la regla “semejante disuelve a semejante”. Este proceso de afinidad eléctrica recibe el nombre de polaridad química y se caracteriza por ser el factor principal responsable de la solubilidad. [23]

La estructura molecular de los compuestos químicos está constituida por entidades atómicas que se encuentran unidas. Estas diferentes estructuras generan una distribución electrónica específica de cada estructura molecular. [23] Una estructura molecular va a resultar polar si los elementos que la constituyen presentan diferencias en la fuerza de atracción ejercida sobre los electrones, debido a la diferencia de cargas.

La presencia de elementos con gran poder de atracción de electrones, es decir, átomos electronegativos como N, O, F, en comparación con sus acompañantes, generan un ligero desplazamiento de los electrones hacia ellos, produciendo una carga parcial negativa; y, como consecuencia, queda otra zona deficiente de electrones, produciendo una carga parcial positiva. Aquella molécula donde se presente esta alteración, se le denomina molécula polar y la que presente una distribución uniforme de las cargas electrónicas se denomina no polar o apolar. [23]

2.4.1. Asfaltenos.

El término Asfaleno fue tomado en 1837 por el químico francés Boussingault, que los definió como el residuo resultante de la destilación del betún: insoluble en alcohol y soluble en trementina. Hoy en día, los asfaltenos se definen como la fracción más pesada de crudo que son insolubles en n-alcanos ligeros como n-pentano o n-heptano, pero solubles en compuestos aromáticos como el tolueno. Los asfaltenos son negros, brillantes, de

tamaños muy variados, y sólidos cuando están expuestos a bajas temperaturas, tal como se observan en la Figura 10. [24]

La definición de solubilidad de los asfaltenos genera una amplia distribución de estructuras moleculares. Estas moléculas polidispersas consisten principalmente en compuestos aromáticos polinucleares (ANP) con diferentes proporciones de restos alifáticos y alicíclicos, y pequeñas cantidades de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre, y metales pesados como el vanadio y el níquel. [24] [25]

En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas. El sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos, tal como se muestra en la Figura 11. [25]



Figura 10: Asfaltenos obtenidos a partir de la separación SARA de un crudo [25]

Los asfaltenos tienen una densidad que oscila entre 1.1 y 1.20 g/mL, una relación atómica Hidrógeno/Carbono entre 1.0-1.2, una relación atómica Nitrógeno/Carbono entre 0.013-0.008, Oxígeno/Carbono entre 0.044-0.010, Azufre/Carbono entre 0.046-0.022, y un parámetro de solubilidad entre 19 y 24 MPa^{0.5} en condiciones ambientales. En la Tabla 1, se presentan algunos valores de la composición elemental de los asfaltenos procedentes de crudos de diferentes países. [24][26]

Tabla 1: Composición elemental de varios asfaltenos provenientes de diferentes crudos del mundo. [25]

ORIGEN	AGENTE PRECIPITANTE	COMPOSICION (% PESO)					RELACIONES ATOMICAS			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
CANADA	n - pentano	79,5	8	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	n - heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8	1,16	0,015	0,044	0,038
IRAN	n - pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5	1,07	0,014	0,021	0,022
	n - heptano	84,2	7	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
IRAQ	n - pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,01	0,039
	n - heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,01	0,014	0,046
KUWAIT	n - pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	n - heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,01	0,017	0,036

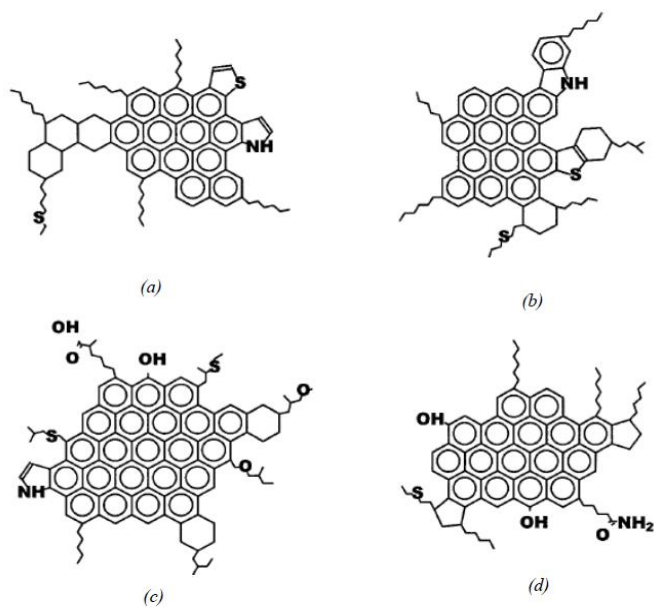


Figura 11: Estructura molecular de diferentes tipos de Asfaltenos [25].

2.4.2. Maltenos.

La porción de petróleo que se solubiliza cuando este se disuelve en n-heptano, pero se adsorbe en un material activo superficialmente (Surfactante), se denomina malteno. Son conocidos como la fase continua del crudo, y están constituidos por tres fracciones del mismo: saturados, aromáticos y resinas. Cada una de estas es separada en base a su solubilidad y su polaridad, y se definen como:

1. Saturados: Compuestos químicos que en percolación con n-heptano no son adsorbidos por la fase estacionaria, están comprendidos por carbono e hidrógeno.
2. Aromáticos: Compuestos químicos que son adsorbidos por la fase estacionaria en presencia de n-heptano, y eluidos con tolueno. Se caracterizan por la presencia de hidrógeno aromático policíclico.
3. Resinas: Compuestos químicos eluidos de la fase estacionaria, luego que los saturados y los aromáticos se han removido usando solventes como tolueno y tricloroetileno. Se distinguen por la presencia de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno y azufre, que forman cantidades diminutas de compuestos orgánicos.

Como se observa en la Figura 12, los maltenos se caracterizan por ser oscuros (Negros o marrones). También se caracterizan por ser semisólidos, muy adhesivos, y dependen del precipitante empleado; poseen un peso molecular que oscila entre los 700 y los 4000 kg/mol. Están constituidos por anillos aromáticos, nafténicos y con muy pocas cadenas parafínicas, formando estructuras como la descrita en la Figura 13. Actúan como dispersantes o peptizantes de los asfaltenos. También poseen trazas de metales, como Fe, Cu, Cr, Mn, Zn, V y Ni. [27][26][28]



Figura 12: Maltenos obtenidos a partir de la separación SARA.

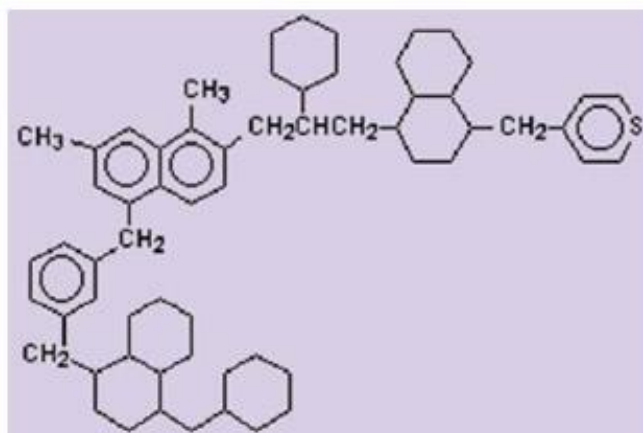


Figura 13: Estructura química de una molécula de asfalto. [25].

2.5. Fraccionamiento SARA.

El análisis de crudo a nivel composicional es un procedimiento que, a consecuencia de los diferentes tipos de hidrocarburos que existen, puede llegar a ser complicado. Sin embargo, existen diferentes métodos que permiten llevar a cabo estos análisis con precisión.

Uno de los métodos más utilizados para caracterizar el crudo es el análisis o fraccionamiento SARA, método mediante el cual el crudo se fracciona en sus cuatro componentes principales: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). Este fraccionamiento ocurre según la solubilidad de estos cuatro componentes en solventes de

diferente polaridad, además de la afinidad que presentan para la absorción en columnas de empaque granular sólido. [29]

Existen diferentes técnicas y/o procedimientos dentro del fraccionamiento SARA que permiten llevar a cabo la separación de los diferentes componentes del petróleo. Los más antiguos y más comunes son: la separación de asfaltenos de maltenos por diferencia de solubilidad y la técnica ASTM. El procedimiento inicial, tal como se observa en la Figura 14, consiste en mezclar una cierta cantidad de crudo con un solvente alcano, como n-hexano, durante un determinado período de tiempo, para luego, mediante un filtrado en caliente y usando papel de filtro plegable obtener los maltenos y asfaltenos por separado. Habiendo obtenido estos últimos, se aplica la técnica ASTM, que consiste en realizar una separación cromatográfica de los componentes de los maltenos (Saturados, aromáticos y resinas) a través de dos columnas, una rellena de arcilla que adsorbe las resinas y otra rellena con gel de sílice activado que separa los aromáticos de la fracción saturada. [30]

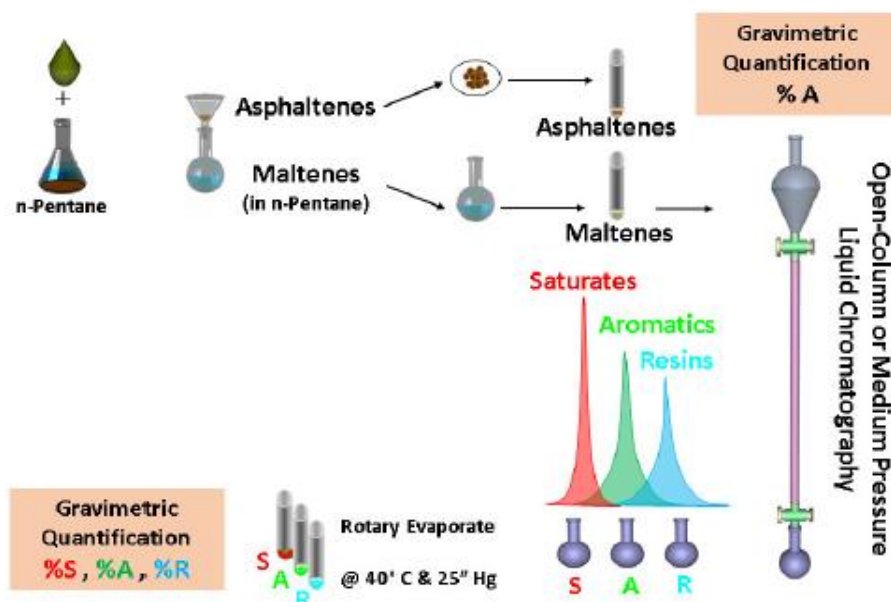


Figura 14: Separación SARA tradicional. [29]

Otros métodos bastante conocidos en el fraccionamiento SARA son la cromatografía líquida de alta presión (HPLC) utilizada para la cuantificación de maltenos, y el análisis de cromatografía en capa fina (TLC) con detección de ionización de flama (TLC-FID). [31]

Capítulo 3: Marco Metodológico.

3.1. Crudos.

Las muestras empleadas en la realización de la presente investigación, consistieron en dos crudos venezolanos provenientes de la Faja petrolífera del Orinoco a los cuales se les aplicó fraccionamiento SARA, con el fin de obtener los asfaltenos y los maltenos que representan el soluto de las soluciones preparadas en tolueno.

La primera muestra de crudo fue obtenida del cabezal del pozo MFD-093, perteneciente al campo Dobokubi, del Bloque Ayacucho. Este crudo proveniente del Grupo Temblador data de la era cretácica, la densidad es de $0,9859 \text{ g/cm}^3$ y la viscosidad de 16494 cP. Posee una gravedad API de $8,67^\circ$, lo cual hace que entre en la clasificación de crudo extra pesado. [26] Trabajos realizados por otros autores muestran que este crudo posee un 15,10% de Asfaltenos. [32]

La segunda muestra se obtuvo del pozo CDB-053, el cual está ubicado en el campo Cerro Negro, del Bloque Carabobo. Proviene de la Formación Oficina y data del periodo mioceno. Posee una densidad de $0,9916 \text{ g/cm}^3$ y viscosidad de 21590 cP. Su gravedad API de $8,10^\circ$ similar a la del crudo MFD-093, le confiere, al igual que a éste, una clasificación de crudo extra pesado. Trabajos realizados por otros autores muestran que este crudo posee un 7% de Asfaltenos. En la Tabla 2 se reportan algunas características de los crudos estudiados. [26] [32]

Tabla 2: Propiedades físicas de las muestras de crudo de los pozos MFD-093 y CDB-053.

Muestras de Crudo	Densidad a 50°C ($\rho \pm 0,0001$) g/cm^3	Viscosidad a 50°C (cP)	API	%Asfaltenos
MFD-093	0,9859	16494	8,67	15,10
CDB-053	0,9916	21590	8,10	7,00

3.2. Separación SARA

La precipitación de los asfaltenos y los maltenos, se llevó a cabo mediante la técnica denominada separación SARA. Esta fue realizada aplicando el método de cromatografía líquida en columna usando como fase estacionaria alúmina CG-20, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D2007. [33]

La separación SARA se realiza en dos etapas. En la primera, se obtiene la separación de asfaltenos y maltenos, para posteriormente, a través de una cromatografía de columna, obtener los demás componentes del crudo. La primera etapa, la de mayor interés para esta investigación, consistió en agregar en un balón de fondo redondo 20 gr de crudo en 250 ml de n-heptano. El balón fue ubicado seguidamente en un rotaevaporador, como el mostrado en la Figura 15, modelo BUCHI Rotavapor R110 & B-465 Water Bath a 60°C y se dejó durante una hora en el equipo. Acto seguido, se retiró el balón del roto-evaporador, y se dejó reposar durante 12 horas a temperatura ambiente, de manera que los asfaltenos pudieran precipitar.



Figura 15: Imagen del Rotaevaporador utilizado para el fraccionamiento SARA, antes de colocar el balón de fondo redondo con el crudo y el solvente.

Los asfaltenos fueron separados finalmente de los maltenos mediante una filtración al vacío. Se utilizó un beaker de 500 ml, al cual se le ubicó en la parte superior un embudo con papel de filtro de 125 mm de diámetro de poros, en el cual se vertió el contenido del balón. Transvasada toda la muestra se dejó secar el papel de filtro durante 24 horas. Finalizado ese tiempo y haciendo uso de una espátula, se retiraron los asfaltenos sólidos del papel de filtro a un vial. Al igual que los asfaltenos, el filtrado restante en el beaker, correspondiente a los maltenos, se colocó en un vial, tal como se observa en la Figura 16.



Figura 16: Muestras de asfalteno y Malteno obtenidos a través de la separación SARA.

3.3. Preparación de las Soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno.

Para la preparación de las soluciones, se agregó en una balanza analítica de cuatro decimales, porciones de asfaltenos y maltenos obtenidos a través de la separación SARA, con el fin de extraer 33 mg, 12 mg y 7 mg de asfaltenos; y 144 mg y 80 mg de maltenos. Para ello, se tomaron los viales en los que se encontraban, y se retiraron pequeñas cantidades de cada uno, las cuales se ubicaron en un vidrio de reloj en la plataforma de pesaje de la balanza. Conseguido el peso de cada uno, se trasladaron las muestras del vidrio de reloj a un beaker.

El siguiente paso consistió en agregar 40 mL de Tolueno en un cilindro graduado. Seguidamente, el residuo que quedó en cada vidrio de reloj se disolvió con 10 mL de tolueno y se vertió en el beaker correspondiente a esa porción de la muestra. Realizado esto, se vertió el resto del Tolueno en pequeñas cantidades a medida que se fue agitando la solución, hasta quedar esta última totalmente homogénea. En la Tabla 3 se presenta el contenido de cada una de las soluciones junto a su concentración.

Tabla 3: Contenido de las soluciones

Contenido de las soluciones					
Soluciones	Masa soluto (mg)	Volumen disolvente (ml)	[Kg/L]	Ppm	% m/v
Asfaleno-Tolueno	33	40	$8,25 \times 10^{-04}$	825	0,08
	24	40	$6,00 \times 10^{-04}$	600	0,06
	12	40	$3,00 \times 10^{-04}$	300	0,03
Malteno-Tolueno	288	40	$7,20 \times 10^{-03}$	7200	0,36
	144	40	$3,62 \times 10^{-03}$	3610	0,18

3.4. Equipos de Medición.

3.4.1. Celda de medición.

Para la medición de la impedancia eléctrica en las soluciones, se construyó un condensador cilíndrico de acero, con una base y tapa superior (con una abertura para el paso del líquido) de teflón; tal como el mostrado en la Figura 17. Se geometría fue seleccionada con el objetivo de poder abarcar el mayor rango de frecuencias posibles [16]. Este condensador consistió en dos cilindros coaxiales de radio interno R1, radio externo R2 y altura h, donde el cilindro de radio interno R1 era hueco. En la Tabla 4, se presentan los valores de las dimensiones de la celda de medición, junto a su volumen.

Tabla 4: Dimensiones del cilíndrico coaxial.

Partes de la celda	Dimensiones
Radio Interno (R1)	0,595 cm $\pm$ 0,005 cm
Radio Externo (R2)	1,28 cm $\pm$ 0,005 cm
Altura (h)	8,67 cm $\pm$ 0,005 cm
Volumen	35 ml $\pm$ 0,005 ml

3.4.1.1. Calibración de la celda de impedancia.

En la Figura 18 se grafica el módulo de la impedancia y el ángulo de fase del condensador, o celda de medición, en función de la frecuencia para un rango entre 60 kHz y 13 MHz. La celda se comporta como un condensador ideal hasta una frecuencia de 5 MHz. El módulo de la impedancia decae como $1/\omega C_0$ y el ángulo de fase es aproximadamente $-\pi/2$. Por encima de 5 MHz el ángulo comienza a disminuir debido a efectos inductivos.

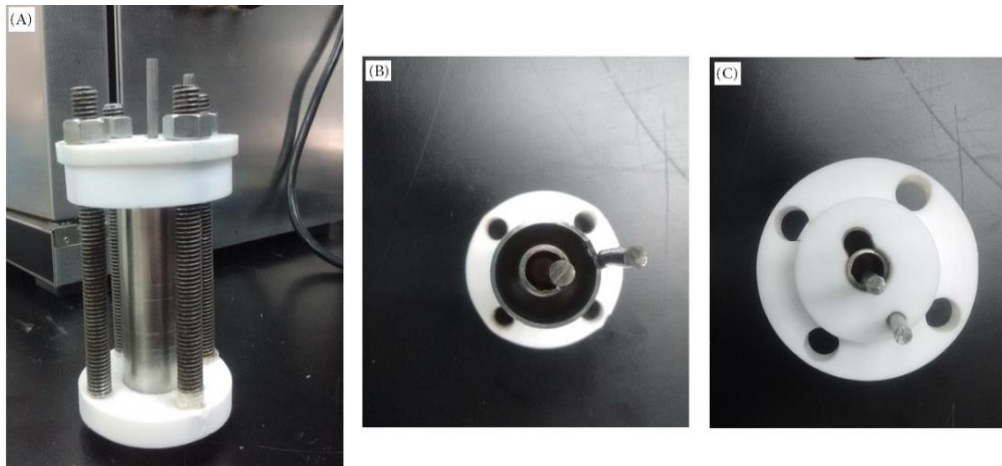


Figura 17: Celda cilíndrica coaxial vista desde diferentes posiciones (A) Celda completa lista para su uso (B) Celda sin la tapa superior (C) Celda con la tapa superior.

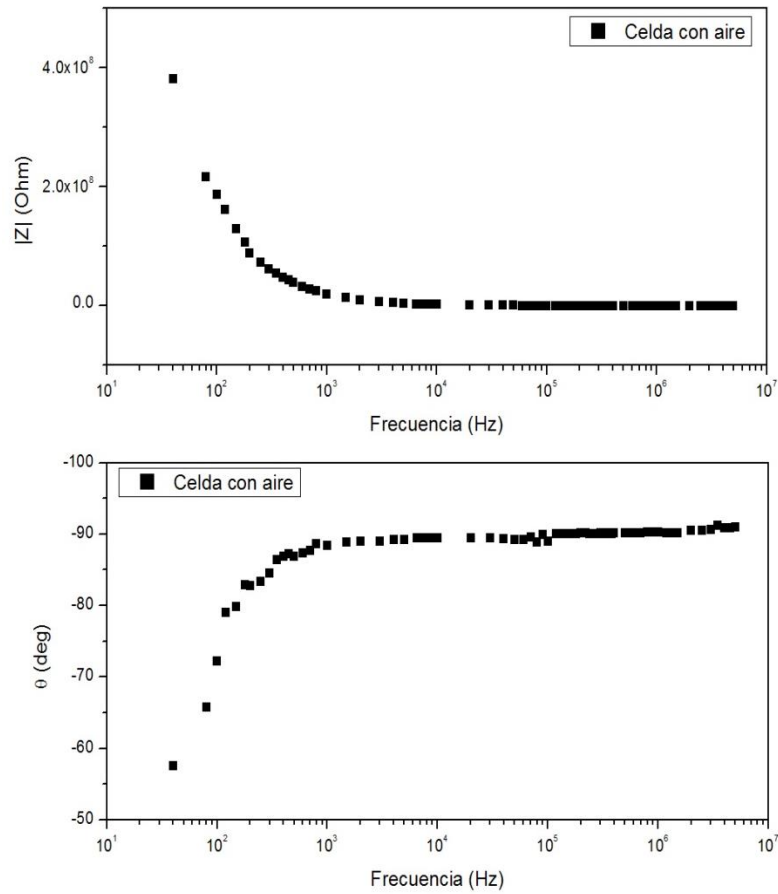


Figura 18: Diagramas de Bode de la celda con aire.

3.4.2. Amplificador Lock-In.

Las medidas de impedancia eléctrica correspondientes al rango más bajo de frecuencias de esta investigación, entre 40 y 100.000 Hz, fueron obtenidos a través del equipo Stanford Research Systems modelo SR830 DSP, el cual es un amplificador Lock-In que tiene una entrada de voltaje de referencia de 1 V_{rms} , y una segunda entrada que recibe el voltaje correspondiente a la celda de medición.

El funcionamiento del Lock-in se basa inicialmente en la generación de una señal sinusoidal de salida a través de un generador de ondas. Esta señal, se hace pasar por el elemento a estudiar (Las soluciones). Una vez que la señal ha pasado por la muestra, se introduce en la entrada del amplificador. Por dentro, el amplificador capta la frecuencia generada, y descarta las demás. De esa manera se elimina cualquier señal ajena al sistema y

se amplifica sólo la señal de interés. Por último se saca la señal amplificada, que será el resultado. [34]

Para las medidas de la impedancia eléctrica usando el Lock-in, se implementó el circuito mostrado en la Figura 19, donde la muestra y la celda están representadas por un circuito RC en paralelo colocado en serie con un condensador de prueba (C_p).

El amplificador Lock-In mide tanto la parte real como la parte imaginaria del voltaje en el condensador de prueba. La impedancia eléctrica de la muestra se obtiene resolviendo el circuito para la corriente, resultando la parte real e imaginaria de la impedancia en función del voltaje en C_p , el valor del condensador de prueba y la frecuencia, como se describen en las ecuaciones (26) y (27). [5] [34]

$$Z' = -\frac{V_1 U_2}{\omega C_p |V_{cp}|^2} \quad (28)$$

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_p} - \frac{V_1 V_2}{\omega C_p |V_{cp}|^2} \quad (29)$$

$$V_{cp} = \sqrt{V_2^2 + U_2^2} \quad (30)$$

Donde; C_p corresponde al condensador variable, V_1 representa el voltaje del generador de ondas, V_2 la parte real del voltaje medido en C_p y U_2 la parte imaginaria del voltaje medido en C_p . El valor del condensador C_p fue seleccionado de forma tal que la relación $|Z| \approx |Z_p|/100$ se cumpliera. [34]

La Figura 20 muestra una foto del montaje experimental llevado a cabo. En ella se observa un generador de ondas modelo GF-941, un osciloscopio modelo Tektronix Tds 2002b 60 MHz, un condensador variable C_p , y las respectivas muestras.

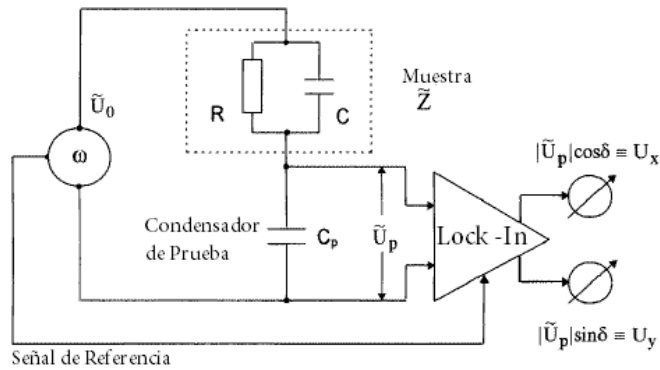


Figura 19: Modelo de circuito utilizado para obtener los valores de Z'' y Z' a través de un Lock-In. [34]



Figura 20: Disposición del Lock-In (Parte baja de la foto), Osciloscopio (Parte superior de la foto), Generador de ondas (Parte central de la foto, izquierda), condensador variable (Parte central de la foto, derecha) y celda de medición.

3.4.3. Analizador de Impedancia.

Las medidas de impedancia eléctrica se obtuvieron a través del analizador de impedancia HP 4192A LF *Impedance Analyzer*, presente en la Figura 21, cuyo rango de frecuencia está comprendido entre los 30 kHz y los 10 MHz. Este equipo consta de tres *displays* en la parte frontal del mismo: el *display A* ubicado al extremo izquierdo, refleja el

valor de la impedancia; el *display* B, la fase del $|Z|$ y se encuentra en el centro del equipo; el tercer y último *display*, ubicado al extremo derecho, muestra el valor de frecuencia aplicada. Para realizar las conexiones con la celda, el analizador consta de cuatro cables conectores, tal como se observa en la Figura 22. Dos de ellos generan una diferencia de potencial de 1 V_{rms}, y los otros dos reciben la corriente que circula por la celda [35]. A partir de la diferencia de potencial aplicada, y la corriente que circula por la celda generada por el potencial aplicado, se obtiene el parámetro de la impedancia y el ángulo de fase. Un último cable color verde permite conectar la tierra del equipo con la tierra de la celda.



Figura 21: Analizador de impedancia HP 4192A LF Impedance Analyzer. *Display* A (Extremo izquierdo) módulo de la impedancia, *display* B (Centro) fase de la impedancia, último *display* (Extremo derecho) frecuencia.

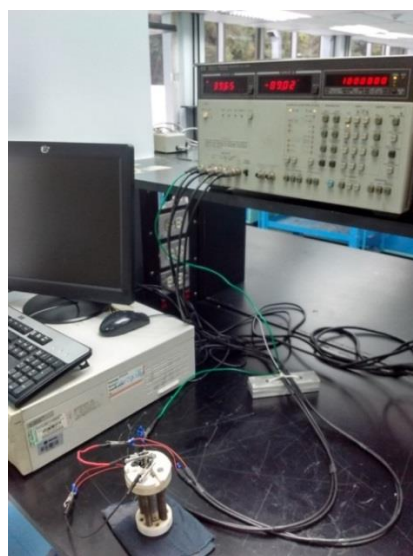


Figura 22: Analizador de impedancia HP 4192A LF Impedance Analyzer conectado a la celda cilíndrica coaxial

Capítulo 4: Resultados y análisis

4.1. Soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo MFD-093.

4.1.1. Asfaltenos.

4.1.1.1. Módulo de impedancia y Fase.

En la Figura 23 se presenta uno de los diagramas de Bode de las soluciones Asfalteno-Tolueno correspondientes al crudo MFD-093 y del Tolueno (Sin soluto), en el rango de frecuencias comprendido entre los 40 HZ y los 5 MHz. El módulo de la impedancia, muestra un comportamiento como el descrito por la ecuación (6) donde, a medida que aumenta la frecuencia, el módulo de la impedancia disminuye. En la Figura 23 se observa, una disminución del módulo de la impedancia a medida que aumenta la concentración de las soluciones de asfalteno, siendo la solución con 33 mg la que menor valor de impedancia presenta a baja frecuencia. A partir de 1 KHz las curvas coinciden. También se observa que la muestra de Tolueno sin soluto tiene valores mayores de impedancia a bajas frecuencias que las soluciones de asfaltenos [36] [6].

El segundo diagrama de Bode correspondiente a la Figura 24 muestra la fase de la impedancia en función de la frecuencia. Las tres curvas presentes en la gráfica exhiben un aumento en los valores del ángulo a medida que la frecuencia va en ascenso hasta llegar a un comportamiento casi constante alrededor de $-\pi/2$, que corresponde a la zona de almacenamiento de energía por parte de la muestra [6]. La primera curva en alcanzar el comportamiento constante es la solución de Asfalteno-Tolueno de 12 mg de soluto, seguida de 24 mg y 33 mg, respectivamente.

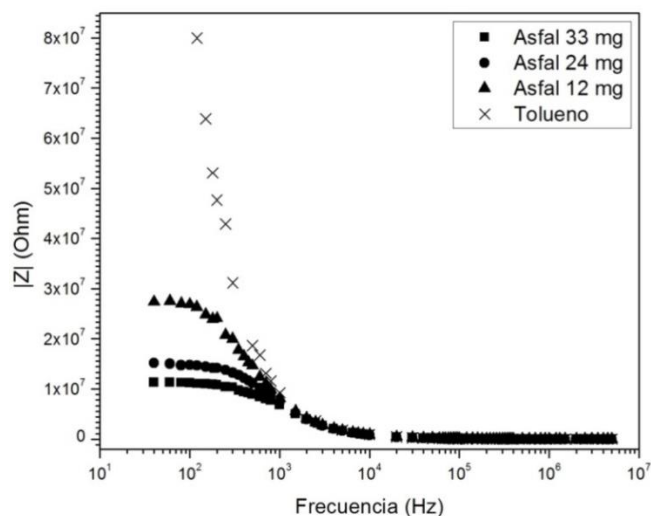


Figura 23: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo MFD-093 y del Tolueno.

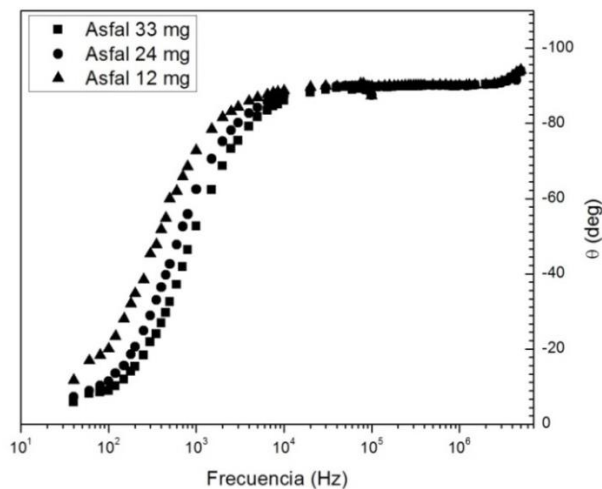


Figura 24: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo MFD-093.

4.1.1.2. Diagramas de Nyquist.

Los diagramas de Nyquist presentes en la Figura 25 muestran un semicírculo completo en cada una de las muestras para el rango de frecuencias experimentales, siendo éste característico en sustancias que poseen un único mecanismo de relajación. La solución de Asfalteno-Tolueno de 33 mg de asfalteno es la que presenta el semicírculo más pequeño, consecuencia de tener los valores de módulo de Z más pequeños en comparación a las otras soluciones, como se demuestra en el diagrama de Bode. A medida que aumenta la

frecuencia el comportamiento va desde altamente aislante (Bajas frecuencias), a altamente conductivo (Altas frecuencias). [6]

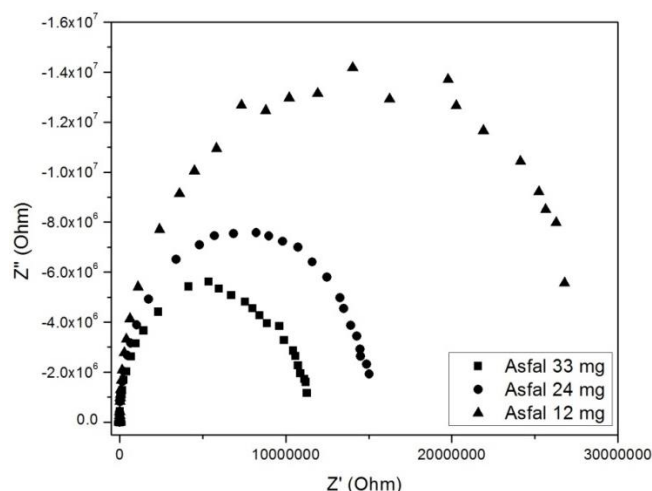


Figura 25: Diagramas de Nyquist de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo MFD-093.

4.1.1.3. Permitividad.

La Figura 26 y 27 corresponden a la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia, contenidas a partir de las ecuaciones (13) y (14). Desde 40 Hz hasta 100 KHz los datos fueron obtenidos con el montaje experimental del Lock-In; luego, obtenemos datos nuevamente desde 60 kHz a 5 MHz con las medidas directa de la impedancia, utilizando el analizador *HP LF Impedance Analyzer*. La parte real de ϵ presenta una disminución de su magnitud a medida que la frecuencia aumenta, hasta llegar a 250 Hz. El comportamiento de la curva es prácticamente constante desde los 250 Hz hasta 1MHz.

Debido a que se determinó la impedancia con dos métodos diferentes, los datos de ϵ no coinciden a partir de 60 KHz, producto de un desacople de impedancias entre la celda de medición y el analizador de impedancia. Sin embargo, los valores de ϵ' son muy cercanos entre sí. A partir de 1 MHz, comienza una disminución de ϵ' con el aumento de la frecuencia debido a efectos inductivos de la celda de medición. Las tres soluciones de Asfalteno-Tolueno presentan valores muy similares. Entre 250 Hz y 1 MHz, ϵ' tiene un valor alrededor de 3.1, tal como se observa en la Figura 26. El Tolueno mantiene un comportamiento constante alrededor de 2.8 hasta llegar a 60kHz, dónde producto del mal acople de impedancias aumenta.

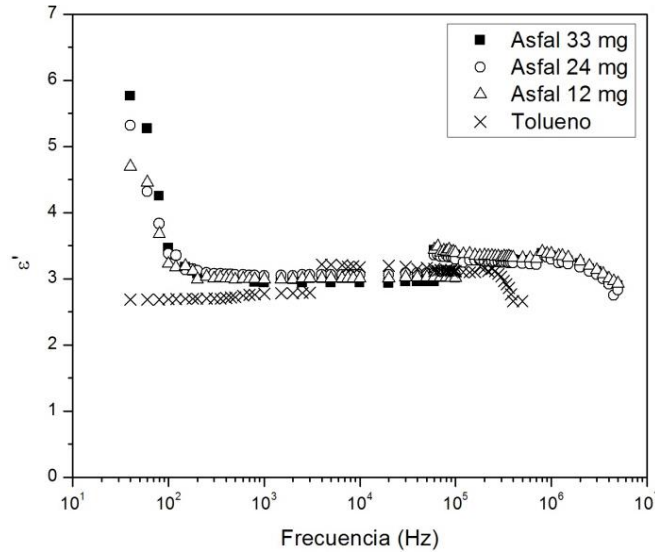


Figura 26: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo MFD-093 y del Tolueno.

La parte imaginaria de ϵ muestra como las curvas de las diferentes soluciones disminuyen a medida que la frecuencia va en aumento, presentando la solución de Asfalteno-Tolueno de 33 mg los mayores valores de ϵ'' . El decaimiento exponencial con la frecuencia, indica que este comportamiento no puede ser descrito por el formalismo de Cole-Cole para el rango de frecuencias experimentales estudiado. Sin embargo, pueden ser representados como $\sigma_{DC}/\omega\epsilon_0$, debido a que el proceso es dominado por la conductividad DC. [6]

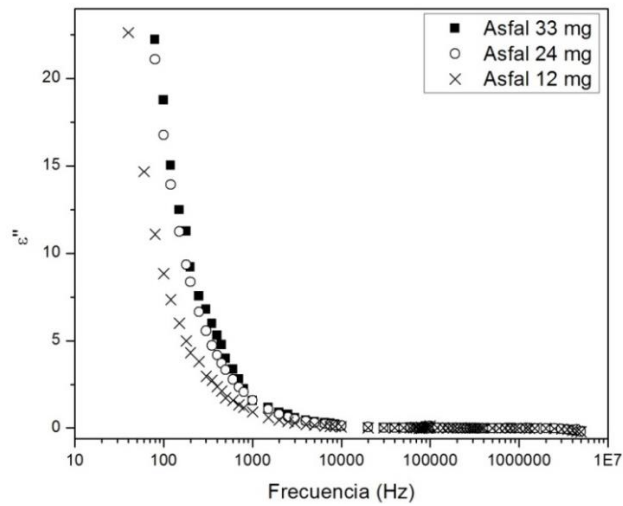


Figura 27: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo MFD-093.

4.1.1.4. Funciones dieléctricas.

En la Figura 28 se grafica la parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia. Se observa un máximo en las tres graficas correspondientes a cada muestra. A medida que aumenta la concentración, aumenta el valor de frecuencia dónde aparece el máximo. En la solución de Asfalteno-Tolueno de 33 mg de asfaleno, el máximo de la curva se encuentra presente a los 800 Hz, en la solución con 24 mg de asfaleno a los 500 Hz y en la de 12 mg a 300 Hz, tal como se aprecia en la Tabla 4. Cada máximo de impedancia imaginaria es característico de procesos de relajación. [6]

Tabla 5: Máximos de impedancia. Crudo MFD-093.

Soluciones Asfalteno-Tolueno	Frecuencia de aparición del máximo (Hz)
33 mg	800 Hz
24 mg	500 Hz
12 mg	300 Hz

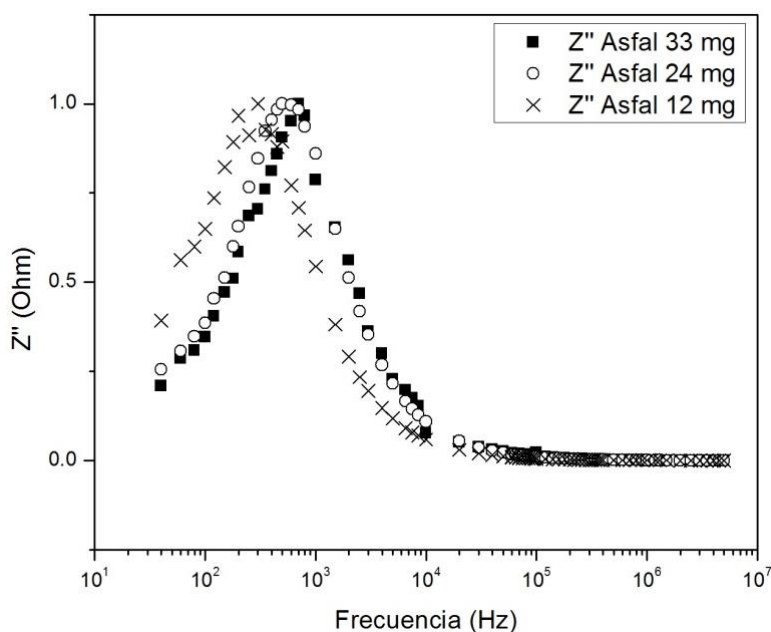


Figura 28: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfaleno-Tolueno del crudo MFD-093.

Para la Figura 29 se presenta la parte imaginaria normalizada de Z y el módulo dieléctrico normalizado en función de la frecuencia. La gráfica denota una superposición de las dos funciones a lo largo de todo el rango de frecuencias considerado. El máximo observado indica, que en el rango de frecuencias alrededor de éste, la conducción es el proceso dominante. [6]

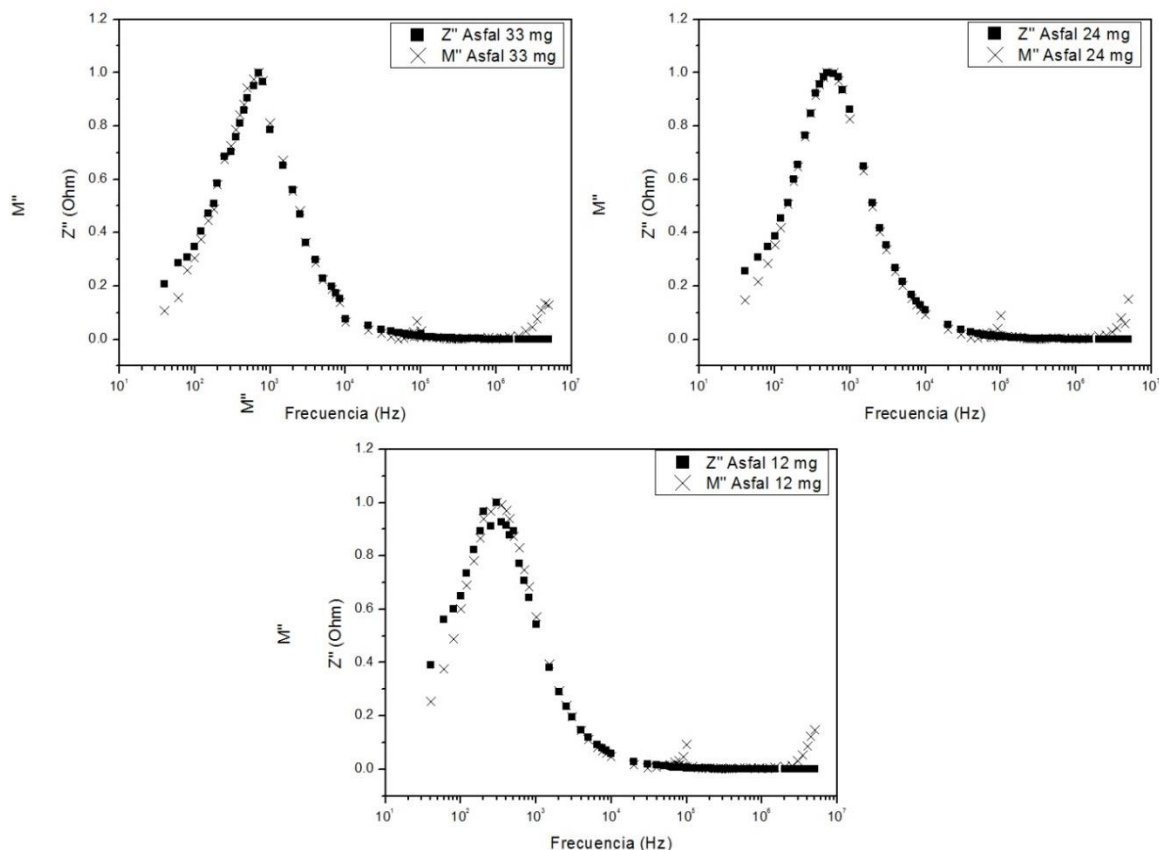


Figura 29: Parte imaginaria normalizada de la impedancia y parte imaginaria normalizada del Módulo dieléctrico en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo MFD-093.

4.1.2. Maltenos.

4.1.2.1. Módulo de impedancia y Fase.

En la Figura 30 se presenta uno de los diagramas de Bode de las soluciones Malteno-Tolueno correspondientes al crudo MFD-093 y del Tolueno en el rango de frecuencias comprendido entre los 40 Hz y los 5 MHz. El módulo de la impedancia, al igual que en las soluciones de Asfalteno-Tolueno, muestra el comportamiento descrito por la ecuación (6) donde, a medida que aumenta la frecuencia, el módulo disminuye. Se

observa que el módulo de la impedancia disminuye con el aumento de la concentración de las soluciones. La solución con 144 mg posee mayor impedancia que la de 288 mg a bajas frecuencia, después de 1 kHz las curvas coinciden. La muestra de Tolueno sin soluto (malteno) es la que mayor valor de $|Z|$ posee para bajas frecuencias.

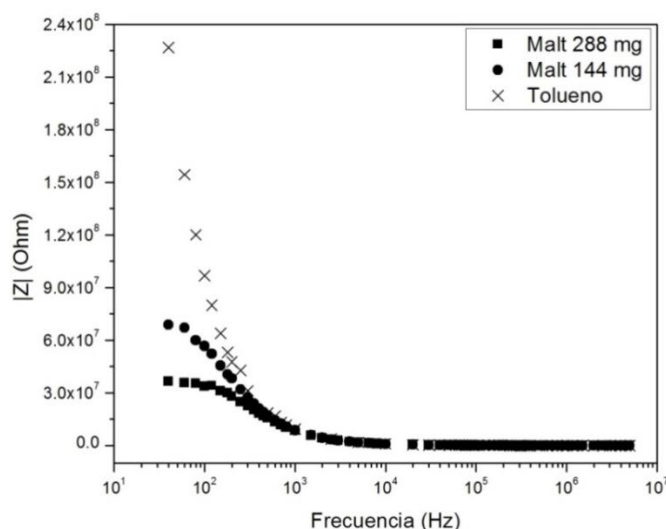


Figura 30: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093, y de Tolueno.

El segundo diagrama de Bode correspondiente a la Figura 31 muestra la fase de la impedancia en función de la frecuencia. Las gráficas muestran un aumento en los valores del ángulo a medida que la frecuencia aumenta, hasta llegar a $-\pi/2$. La solución de Malteno-Tolueno de 144 mg es la primera en alcanzar el máximo de la fase.

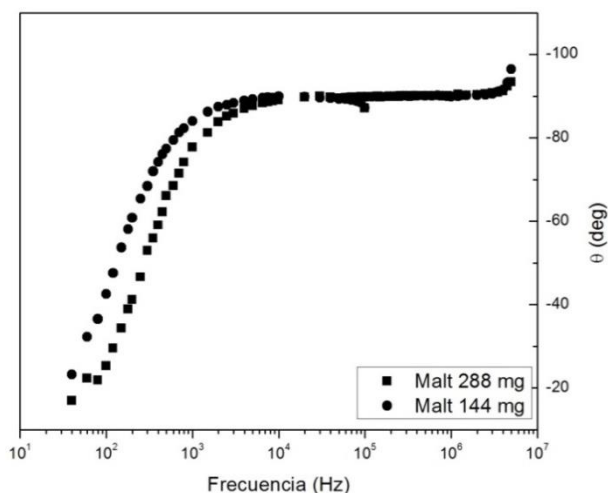


Figura 31: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.

4.1.2.2. Diagramas de Nyquist.

En los diagramas de Nyquist que se muestran en la Figura 32, se observa un semicírculo parcial, debido a que no se obtuvo datos a frecuencias menores de 40 Hz por limitaciones del equipo de medición, observándose un comportamiento característico de sustancias con un único mecanismo de relajación para el rango de frecuencias estudiado. La solución de Malteno-Tolueno de 288 mg de asfalteno es la que presenta el semicírculo más pequeño, consecuencia de tener los valores de módulo de Z más pequeños en comparación con la solución de 144 mg. [6]

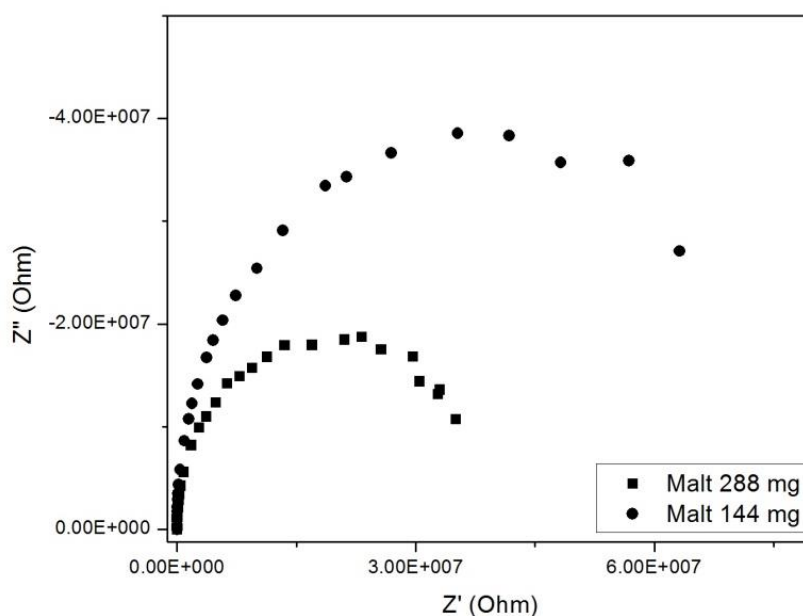


Figura 32: Diagramas de Nyquist de las soluciones Maltenos-Tolueno del crudo MFD-093.

4.1.2.3. Permitividad

La Figura 33 y 34 corresponden a la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia para las soluciones de Malteno-Tolueno. En la Figura 33, se observa que la parte real de ϵ presenta una disminución de su magnitud a medida que la frecuencia aumenta hasta llegar a 180 Hz. El comportamiento de la curva se torna casi constante hasta 1 MHz, donde nuevamente empiezan a disminuir los valores de ϵ' consecuencia de elementos inductivos de la celda. Las dos soluciones de Malteno-Tolueno tiene valores similares de ϵ' . Entre 180 Hz y 1 MHz se obtienen valores de 3,1.

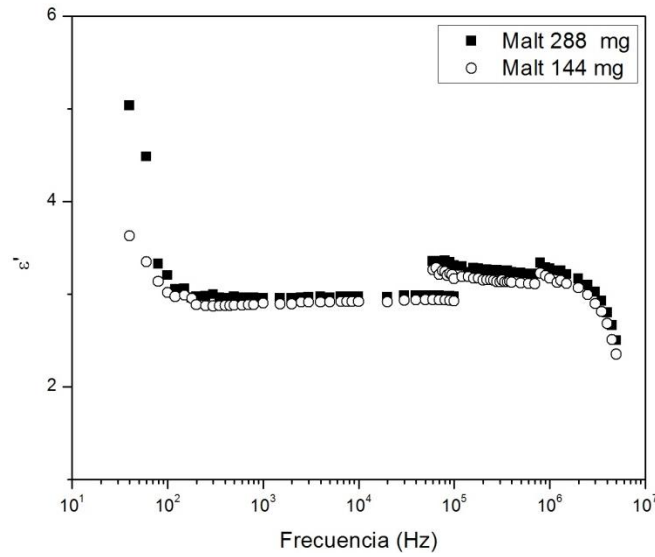


Figura 33: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.

La parte imaginaria de ϵ , Figura 34, muestra una disminución a medida que la frecuencia aumenta. La solución de Malteno-Tolueno de 288 mg posee valores de ϵ'' mayores que la solución de 144 mg.

De igual manera, la disminución exponencial con el aumento de la frecuencia no corresponde a un comportamiento de tipo Cole-Cole para el rango de frecuencias experimentales estudiado. [6]

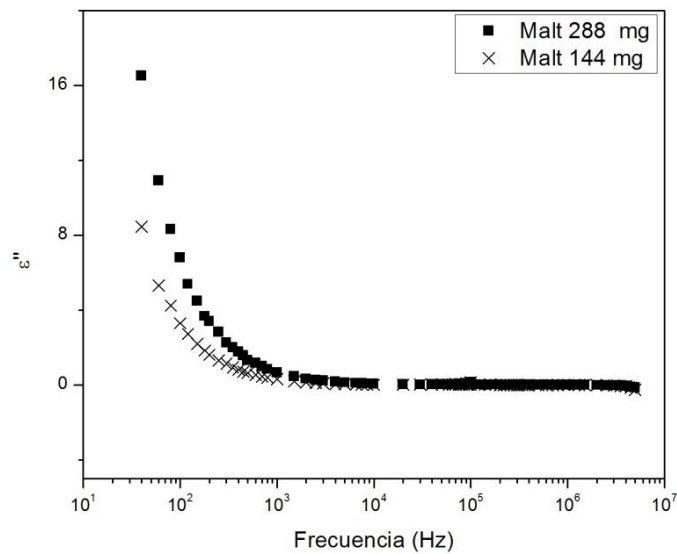


Figura 34: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.

4.1.2.4. Funciones dieléctricas.

En la Figura 35 se grafica la parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Malteno-Tolueno. A medida que aumenta la concentración, aumenta el valor de frecuencia dónde aparece el máximo. En la solución de Malteno-Tolueno de 288 mg, el máximo se encuentra en 250 Hz y en la solución de 144 mg en 120 Hz, tal como se aprecia en la Tabla 5. Estos máximo de Z'' son característicos de procesos de relajación. [6]

Tabla 6: Máximos de impedancia. Crudo MFD-093.

Soluciones Malteno-Tolueno	Frecuencia de aparición del máximo (Hz)
288 mg	250 Hz
144 mg	120 Hz

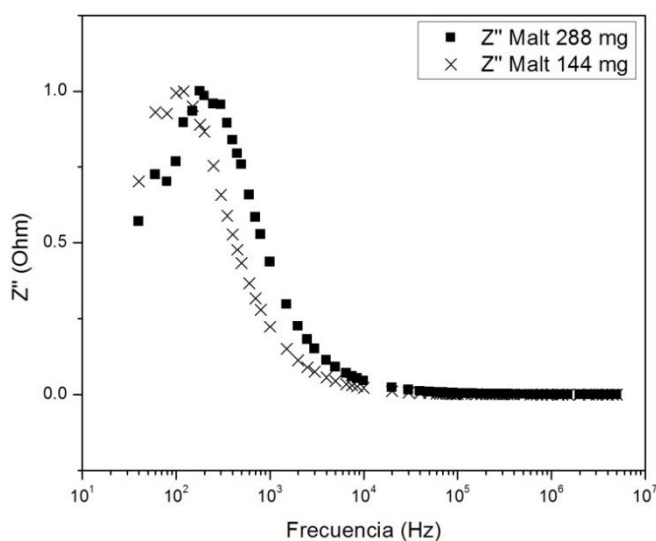


Figura 35: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.

En la Figura 36 se presenta la parte imaginaria normalizada de Z y del módulo dieléctrico imaginario normalizado en función de la frecuencia. Tanto Z'' como M'' se

superponen a lo largo del rango de frecuencias considerado. En las frecuencias cercanas al máximo, dominan los procesos de conducción. [6]

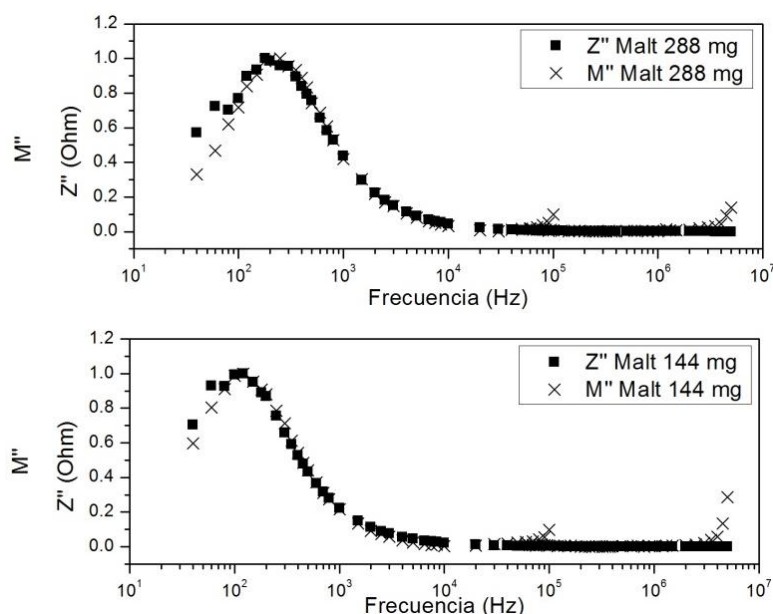


Figura 36: Parte imaginaria normalizada de la impedancia y parte imaginaria normalizada del Módulo dieléctrico en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.

4.2. Soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo CDB-053.

4.2.1. Asfaltenos.

4.2.1.1. Módulo de impedancia y Fase.

En la Figura 37 se presenta el diagrama de Bode de las soluciones Asfalteno-Tolueno correspondientes al crudo CDB-053 y del Tolueno, en el rango de frecuencias comprendido entre los 40 HZ y los 5 MHz. El módulo de la impedancia, muestra un comportamiento como el descrito por la ecuación (6); donde, a medida que aumenta la frecuencia, el módulo de la impedancia disminuye. En la Figura 36 se observa, al igual que en las muestras preparadas a partir del crudo MFD-093, una disminución del módulo de la impedancia a medida que aumenta la concentración de las soluciones, siendo la solución de 33 mg la que menor valor de impedancia presenta a bajas frecuencias. A partir de 1 KHz las curvas coinciden. También se observa que la muestra de Tolueno sin soluto (asfaltenos), tiene valores más grandes de impedancia a baja frecuencia, en comparación a las soluciones de asfalteno.

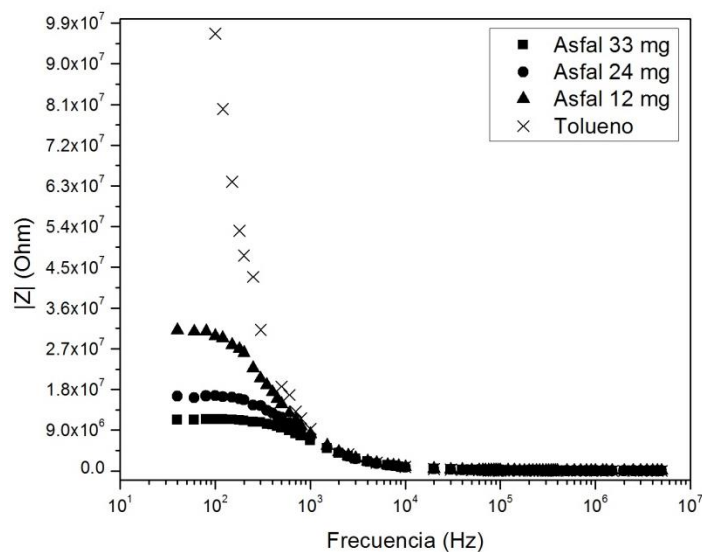


Figura 37: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053 y del Tolueno.

El diagrama de Bode que corresponde a la Figura 38 muestra la fase de la impedancia en función de la frecuencia. Las tres curvas presentes exhiben un aumento en los valores del ángulo a medida que la frecuencia crece, hasta llegar a un comportamiento casi lineal cerca de $-\pi/2$, correspondiente a la zona de almacenamiento de energía por parte de las muestras.

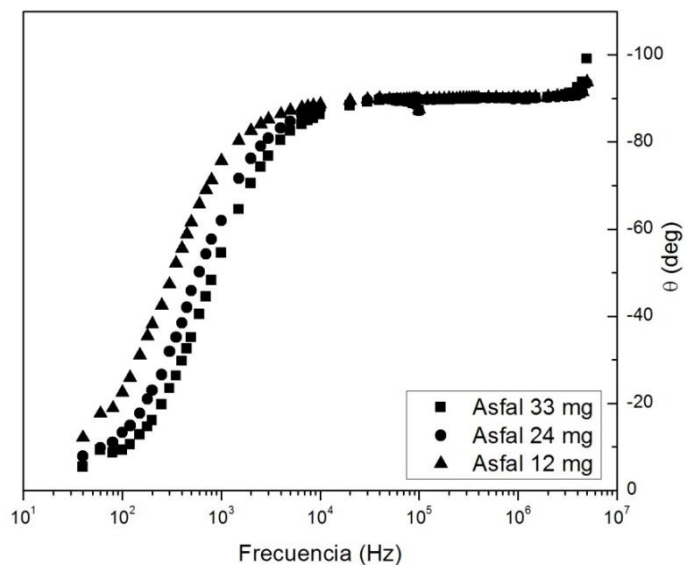


Figura 38: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053.

4.2.1.2. Diagramas de Nyquist.

Los diagramas de Nyquist de la Figura 39 muestran un semicírculo completo en cada una de las muestras para el rango de frecuencias estudiado, siendo éste característico de sustancias que poseen un único mecanismo de relajación dieléctrica. La solución de Asfalteno-Tolueno de 33 mg de asfalteno, es la que presenta el semicírculo más pequeño en comparación a las otras soluciones. A medida que aumenta la frecuencia el comportamiento va desde altamente aislante a frecuencias bajas a altamente conductivo para frecuencias altas. Comportamiento similar a las muestras del crudo MFD-093.

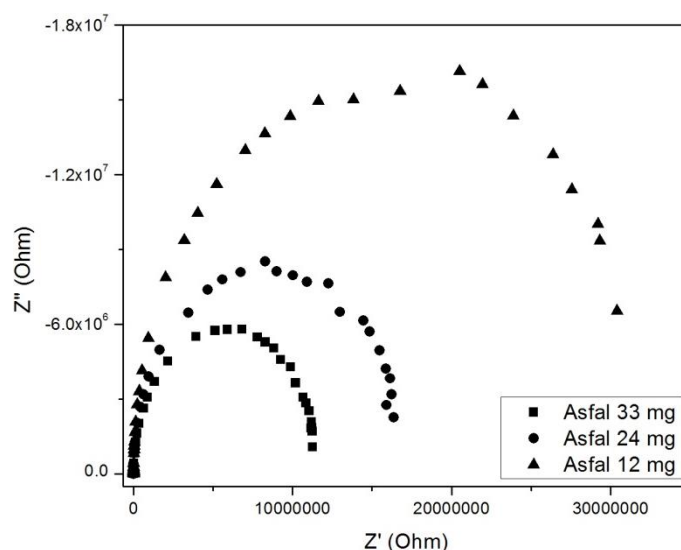


Figura 39: Diagramas de Nyquist de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053.

4.2.1.3. Permitividad.

La Figura 40 y 41 corresponden a la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia. Desde 40 Hz hasta 100 KHz, los datos fueron obtenidos a través del montaje experimental utilizando para el Lock-In; luego, se obtienen datos nuevamente de 60 kHz a 5 MHz con las medidas directas de la impedancia utilizando el analizador de impedancia *HP LF Impedance Analyzer*. La parte real de ϵ presenta una disminución de su magnitud a medida que la frecuencia aumenta hasta llegar a 450 Hz. El comportamiento de la curva es prácticamente constante desde 450 Hz hasta 1 MHz.

Al igual que para las muestras preparadas con el crudo MFD-093, la impedancia se obtuvo por dos métodos diferentes, los datos de ϵ no coinciden a partir de 60 KHz producto

de un desacople de impedancia entre la celda de medición y el analizador de impedancia; sin embargo, los valores de ε' son muy cercanos. A partir de 1 MHz comienza una disminución de ε' con el aumento de la frecuencia, debido a efectos inductivos de la celda de medición. Las tres soluciones de Asfaleno-Tolueno tienen valores muy similares. Entre 450 Hz y 1 MHz, ε' tiene un valor cercano a 3.1, tal como se observa en la Figura 40. El Tolueno mantiene un comportamiento constante alrededor de 2.8 hasta llegar a 60kHz, dónde producto del mal acople de impedancias aumenta.

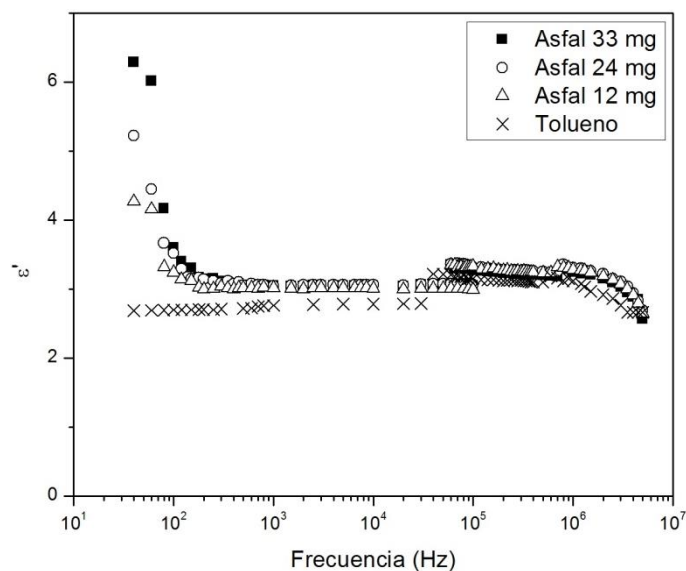


Figura 40: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Asfaleno-Tolueno del crudo CDB-053 y del Tolueno solo.

La parte imaginaria de ε muestra como las curvas de las diferentes soluciones disminuyen a medida que la frecuencia aumenta, presentando la solución de Asfaleno-Tolueno de 33 mg los mayores valores de ε'' . Al igual que las muestras preparadas con el crudo MFD-093, se observa un decaimiento exponencial con la frecuencia, lo cual indica que este comportamiento no puede ser descrito por el formalismo de Cole-Cole para el rango de frecuencias experimentales estudiado. Sin embargo, pueden ser representados como $\sigma_{DC}/\omega\varepsilon_0$ debido a que el proceso es dominado por la conductividad DC [6]

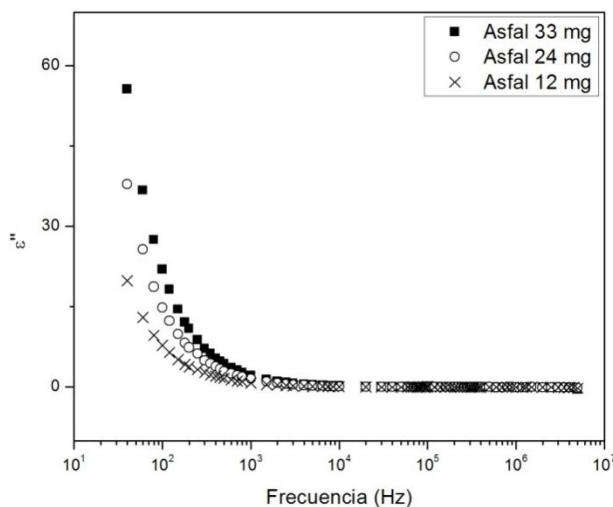


Figura 41: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053.

4.2.1.4. Funciones dieléctricas.

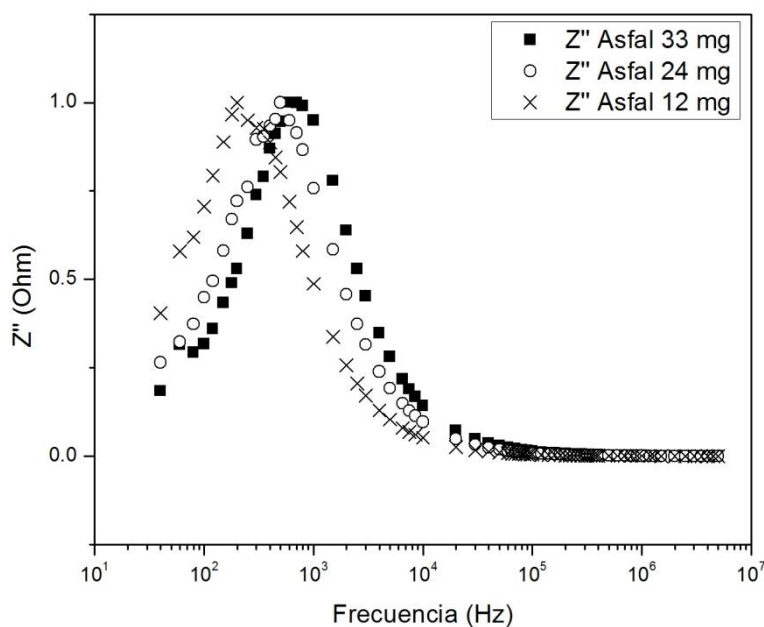


Figura 42: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-093.

En la Figura 42 se grafica la parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia. En esta se observa un máximo en las tres graficas correspondientes a cada muestra. A medida que aumenta la concentración, aumenta el valor de frecuencia dónde aparece el máximo. En la solución de Asfalteno-Tolueno de 33 mg de asfalteno, el máximo de Z'' se encuentra en 700 Hz, para 24 mg de asfalteno en 500 Hz y

para 12 mg en 250 Hz, tal como se aprecia en la Tabla 6. Estos picos son característicos de procesos de relajación, al igual que las muestras del crudo MFD 093.

Tabla 7: Máximos de impedancia. Crudo CDB-053.

Soluciones Asfalteno-Tolueno	Frecuencia de aparición del máximo (Hz)
33 mg	700 Hz
24 mg	500 Hz
12 mg	250 Hz

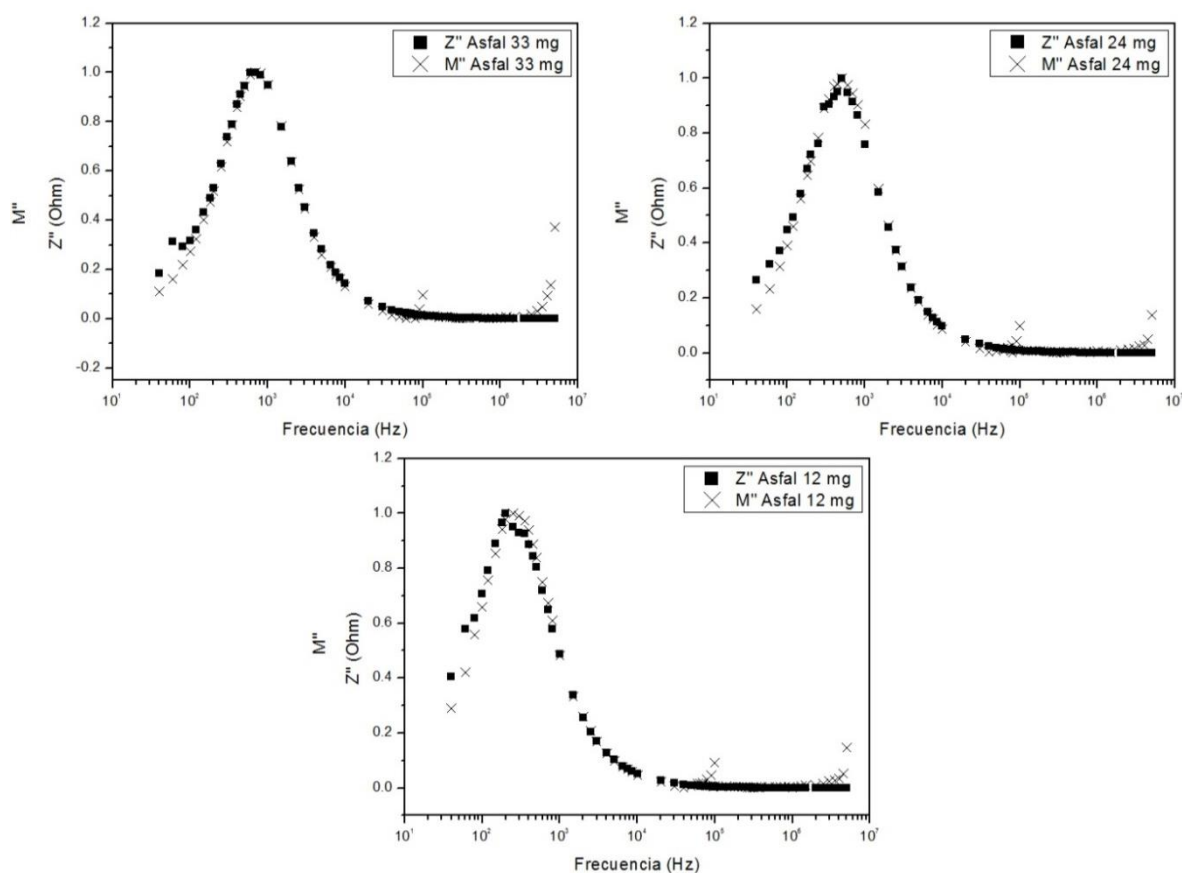


Figura 43: Parte imaginaria normalizada de la impedancia y parte imaginaria normalizada del Módulo dieléctrico en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno del crudo CDB-053.

En la Figura 43 se presenta la parte imaginaria de Z normalizada y del módulo dieléctrico M'' normalizado en función de la frecuencia. La gráfica muestra una superposición de las dos funciones a lo largo de todo el rango de frecuencias considerado.

De forma similar a las muestras preparadas con el crudo MFD-093, el pico observado indica que en el rango de frecuencias a su alrededor, la conducción es el proceso dominante.

4.2.2. Maltenos.

4.2.2.1. Módulo de impedancia y Fase.

En la Figura 44 y 45, se tienen los diagramas de Bode de las soluciones Malteno-Tolueno en el rango de frecuencias comprendido entre los 40 HZ y los 5 MHz, correspondientes al crudo CDB-053. El módulo de la impedancia, muestra el comportamiento descrito por la ecuación (6): a medida que la frecuencia aumenta el módulo de Z disminuye. De igual manera que para las soluciones de maltenos del crudo MFD la solución con 144 mg posee una mayor impedancia a bajas frecuencias. Mismo comportamiento que en las muestras de asfaltenos. La muestra de Tolueno es la que presenta mayor valor de impedancia a bajas frecuencias.

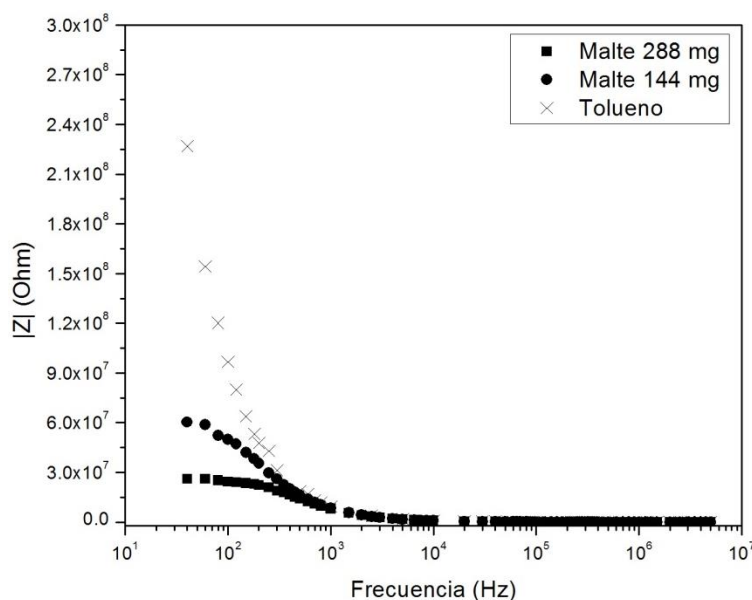


Figura 44: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.

En el caso del diagrama de Bode del ángulo de fase, el comportamiento presenciado es el descrito con anterioridad en otras soluciones del mismo tipo. Al inicio del rango de frecuencias, existe un aumento de los valores del ángulo de fase de la impedancia hasta llegar a un valor estable cercano a los $-\pi/2$, momento a partir del cual, las muestras

adquieren su capacidad de almacenamiento de energía. Para estas muestras correspondientes al crudo miocénico, las soluciones de Malteno-Tolueno de 144 mg son las que alcanzan primero la estabilidad.

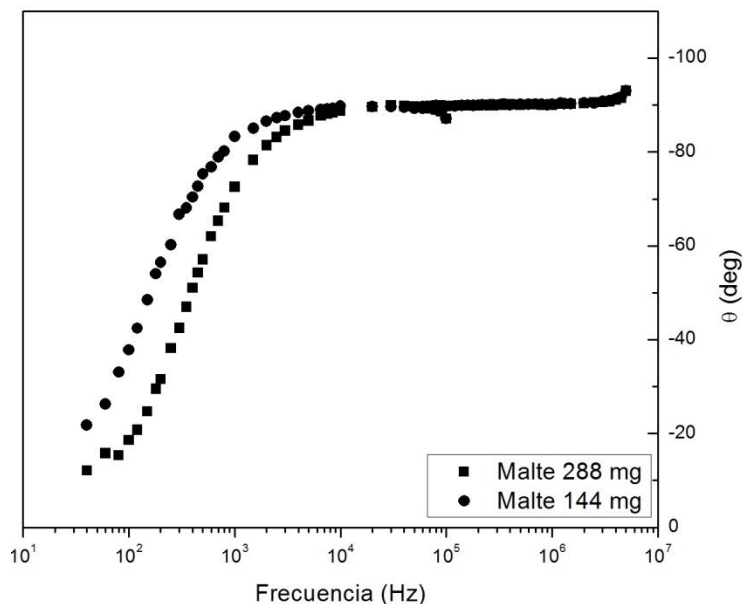


Figura 45: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.

4.2.2.2. Diagrama de Nyquist.

Al igual que las soluciones de maltenos para el crudo MFD 093, el diagrama de Nyquist en la Figura 46, exhibe un único semicírculo parcialmente completo en el rango de frecuencias aplicado. Este comportamiento indica que las soluciones presentan un único tiempo de relajación durante el rango de frecuencias experimentales estudiado.

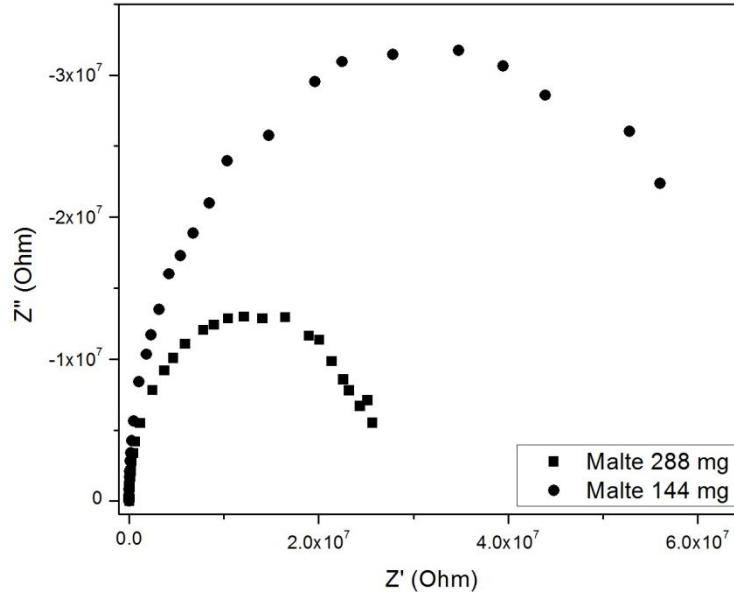


Figura 46: Diagramas de Nyquist de las soluciones Maltenos-Tolueno del crudo CDB-053.

4.2.2.3. Permitividad.

La Figura 47 muestra el comportamiento de la parte real de la permitividad en función de la frecuencia. La parte real de ϵ presenta una disminución de su magnitud a medida que la frecuencia aumenta, hasta llegar a 120 Hz. El comportamiento de la curva se torna casi constante hasta 1 MHz, donde nuevamente empiezan a disminuir los valores a consecuencia de los efectos inductivos de la celda. La solución de Malteno-Tolueno posee valores similares. Entre 120 Hz y 1 MHz, ϵ' se encuentra alrededor de 3,1.

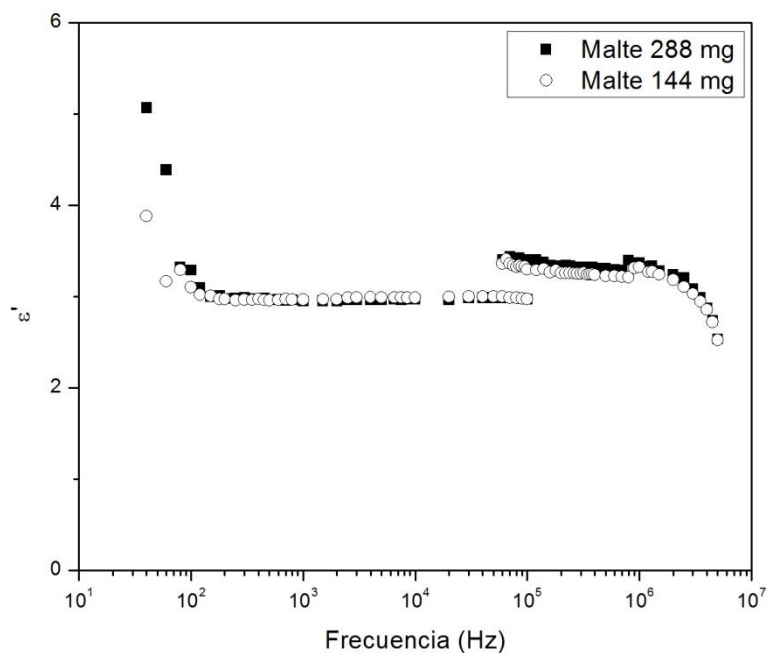


Figura 47: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.

La parte imaginaria de ϵ , Figura 48, muestra como las curvas de las soluciones disminuyen a medida que la frecuencia crece, siendo la solución de Malteno-Tolueno de 288 mg la que mayores valores de ϵ'' presenta.

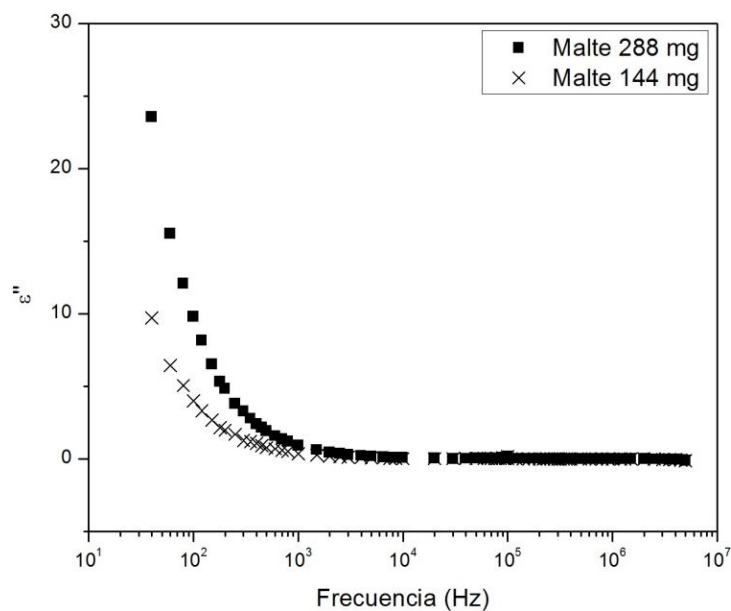


Figura 48: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.

4.2.2.4. Funciones dieléctricas.

La Figura 49 presenta el comportamiento de la impedancia imaginaria normalizada en función de la frecuencia. Los resultados del comportamiento de esta gráfica muestran dos máximos en las curvas al inicio del rango de frecuencias, el de la solución con 288 mg de malteno se encuentra a los 350 Hz, mientras el de la solución de 144 mg se encuentra a 150 Hz, tal como se observa en la Tabla 7. También se observa un aumento de la frecuencia del máximo de relajación en función del aumento de la concentración de las soluciones.

Tabla 8: Máximos de impedancia. Crudo CDB-053.

Soluciones Malteno-Tolueno	Frecuencia de aparición del máximo (Hz)
288 mg	350 Hz
144 mg	150 Hz

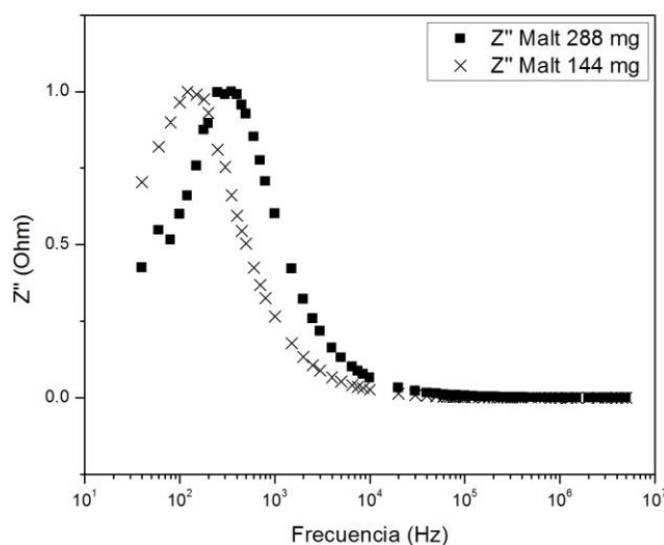


Figura 49: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.

Las funciones dieléctricas Z'' y M'' normalizadas en función de la frecuencia se presentan en la Figura 50. Ambas funciones se encuentran superpuestas a lo largo de todo el rango de frecuencias. El análisis es el mismo que para las muestras preparadas con el

crudo MFD-093. En las frecuencias alrededor de esos picos se favorece el proceso de conducción.

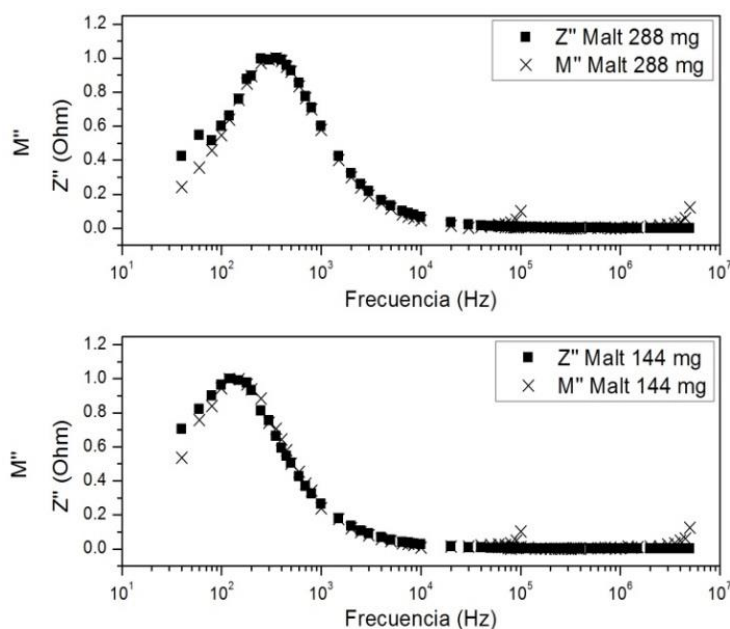


Figura 50: Parte imaginaria normalizada de la impedancia y parte imaginaria normalizada del Módulo dieléctrico en función de la frecuencia de las soluciones Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.

4.3. Comparación entre soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo MFD-093.

4.3.1. Módulo de impedancia y Fase.

En la Figura 51, se presentan las curvas correspondientes al módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno de mayor concentración. Ambas curvas muestran una disminución del $|Z|$ a medida que la frecuencia aumenta, siendo la solución de Asfalteno-Tolueno la que menos valores de impedancia presenta para bajas frecuencias. Por encima de 1 kHz las dos graficas coinciden. Este comportamiento a bajas frecuencias se debe principalmente a que los asfaltenos tienen moléculas de mayor polaridad que los maltenos; mayor polaridad implica un mayor momento dipolar eléctrico y por lo tanto una mayor cantidad de carga. [38].

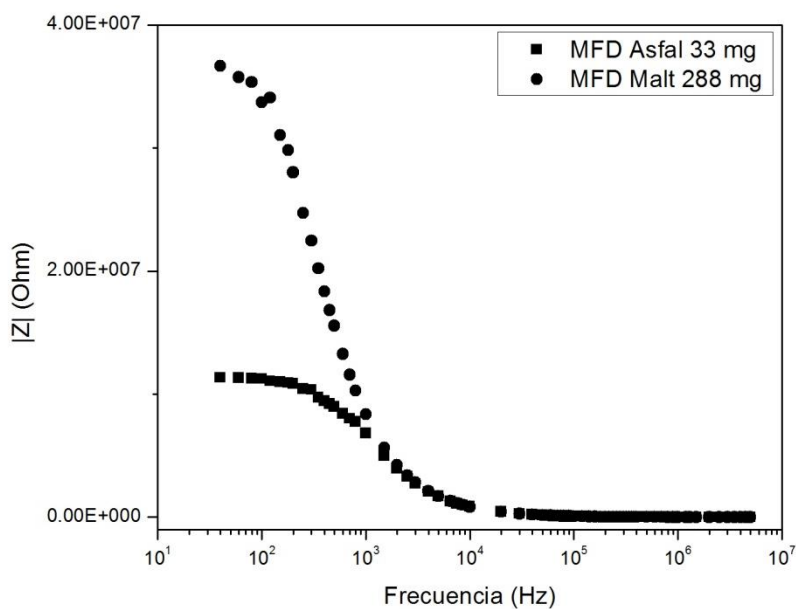


Figura 51: Módulos de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfaleno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-093.

El diagrama de Bode que representa el ángulo de fase de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfaleno-Tolueno y Malteno-Tolueno de mayor concentración está presente en la Figura 52. La solución de Malteno-Tolueno fue la primera en llegar a la tendencia lineal cercana a los $-\pi/2$, debido a que esta fracción del crudo tiene menor cantidad de compuestos polares, el proceso de conducción que éste presenta es mucho menor que el de los asfalenos, por lo que alcanza más rápido la etapa del almacenamiento de energía. [38]

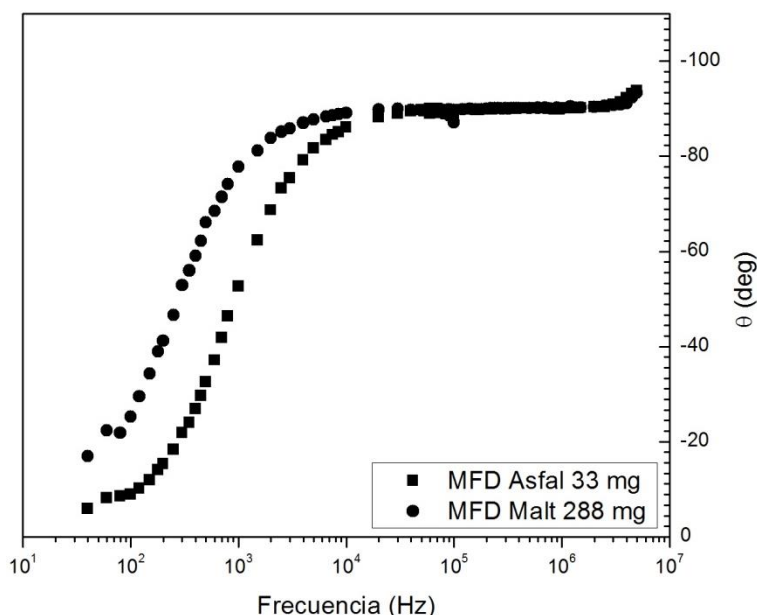


Figura 52: Ángulo de fase de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-093.

4.3.2. Diagramas de Nyquist.

Los diagramas de Nyquist de las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg se muestran en la Figura 53, en ambos casos se obtiene un semicírculo, siendo parcial el correspondiente a los maltenos.

La presencia de un único semicírculo en ambas muestras, refleja la presencia de un único proceso de relajación durante el rango de frecuencias experimentales. El semicírculo parcial en el caso de los maltenos implica una relajación relativamente menos fuerte, debido a que la frecuencia a la que se alcanza un máximo en la parte imaginaria de la impedancia es menor para los maltenos que para los asfaltenos, como consecuencia de la menor polaridad de los maltenos (Menor momento dipolar), tal como se aprecia en la Figura 54. [5][6]

El diagrama de Nyquist de un semicírculo puede modelarse con un circuito que consiste en una resistencia R_s en serie con el paralelo de una resistencia R_p y un condensador C_p . El modelo RC permite demostrar claramente cómo se produce la carga de doble capa con la corriente capacitiva en las frecuencias más altas, seguido del proceso de transferencia de carga resistiva en las frecuencias más bajas. La constante de tiempo para el

circuito es igual al tiempo de relajación $\tau = RC$, con la impedancia imaginaria alcanzando el valor absoluto máximo en la frecuencia crítica $f_c = 1/2\pi RC$. [4][5] [6] [7]

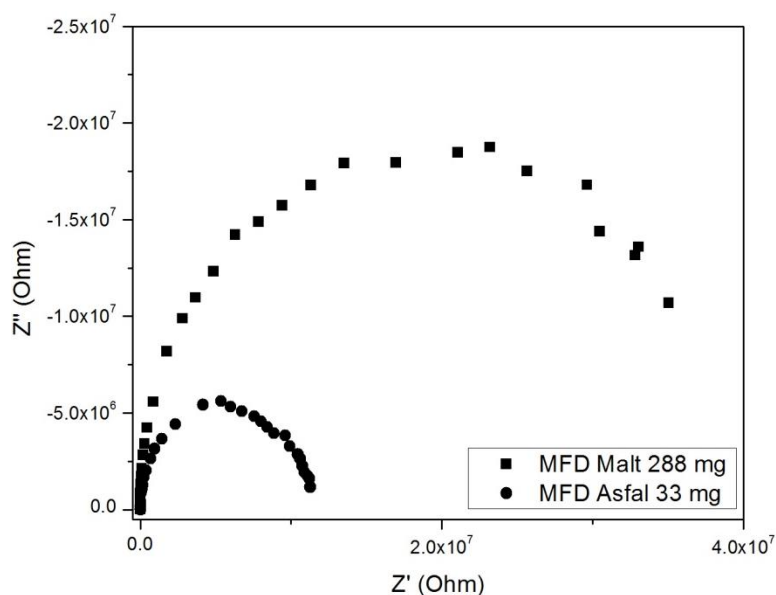


Figura 53: Diagramas de Nyquist para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-093.

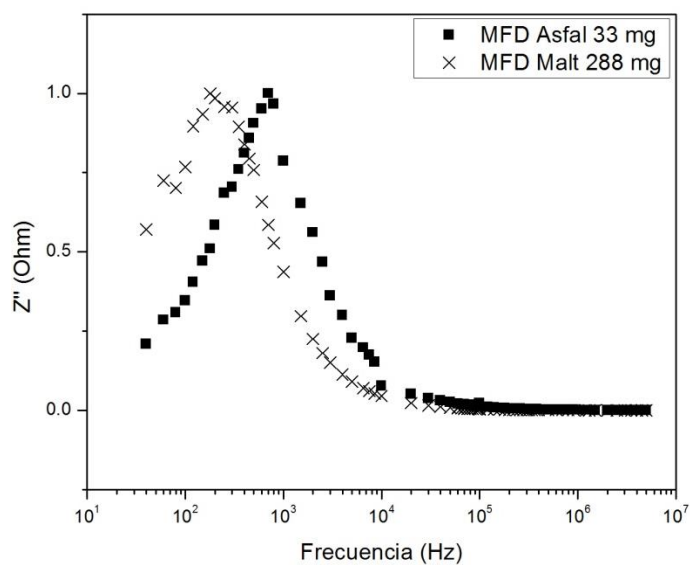


Figura 54: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno del crudo MFD-093.

4.3.3. Permitividad.

La Figura 55 representa la permitividad real en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-

093, siendo la solución de asfalteno la que presenta mayores valores de ϵ' en comparación a la de malteno. Los valores de ϵ en el rango donde es casi constante se encuentran alrededor de 3,1.

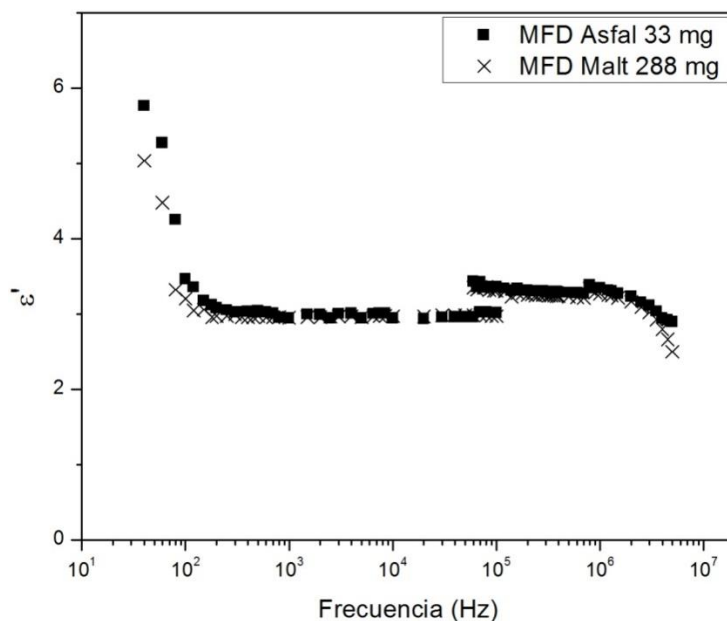


Figura 55: Permitividad real en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo MFD-093.

4.4. Comparación entre soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo CDB-053.

4.4.1. Módulo de impedancia y Fase.

En la Figura 56, se presentan las curvas correspondientes al módulo de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno de mayor concentración para el crudo de la era miocénica. La tendencia presentada por las dos curvas de ambas muestras es la disminución del $|Z|$ a medida que la frecuencia crece, siendo la solución de Asfalteno-Tolueno la que presenta menor módulo de impedancia a bajas frecuencias. El comportamiento descrito por las muestras de este crudo es similar al de las muestras cretácicas, por encima de 1 KHz las dos curvas coinciden.

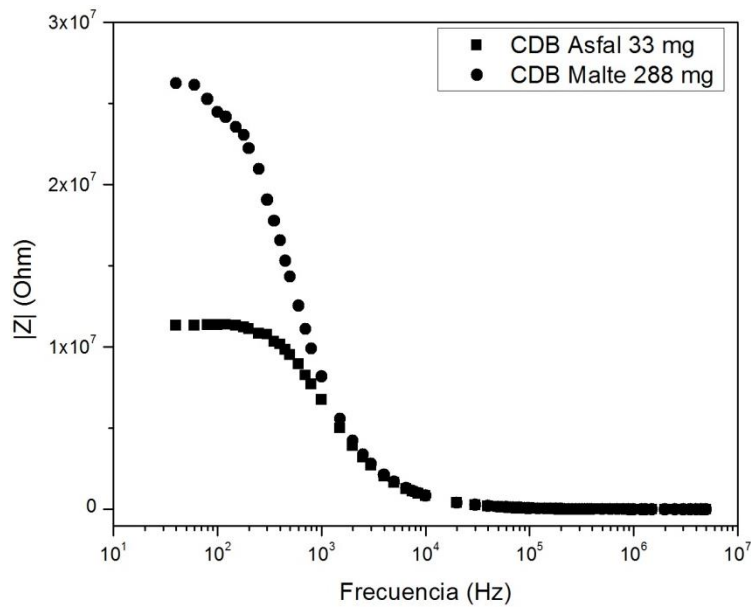


Figura 56: Módulos de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfaleno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo CDB-053.

La gráfica que describe el comportamiento del ángulo de fase en términos de la frecuencia de las dos soluciones se muestra en la Figura 57. Al igual que sucedió en la muestras del crudo MFD, la solución de Malteno-Tolueno fue la primera en llegar a la tendencia lineal cercana a los $-\pi/2$, a una frecuencia más baja que la de los asfaltenos.

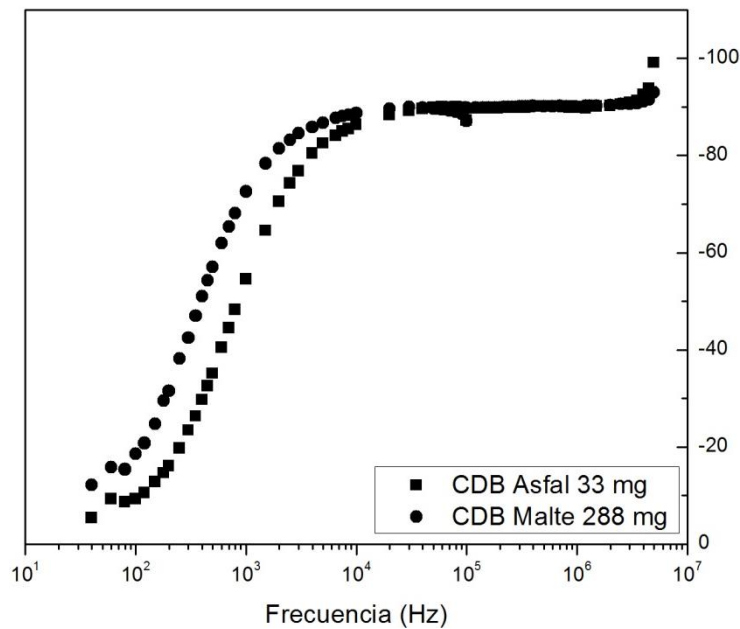


Figura 57: Ángulo de fase de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfaleno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo CDB-053.

4.4.2. Permitividad.

La parte real de la permitividad en función de la frecuencia, al igual que en el crudo cretácico, mostró un comportamiento descendente en el rango de bajas frecuencias, seguido de un comportamiento lineal hasta llegar a 1MHz como se observa en la Figura 58. La muestra con mayor concentración de asfaltenos fue la que presentó valores de permitividad ligeramente mayores en el intervalo comprendido entre 100 Hz y 100 KHz; donde se usó el Lock-In como instrumento de medida. Los valores de ϵ' se encuentran alrededor de 3,1.

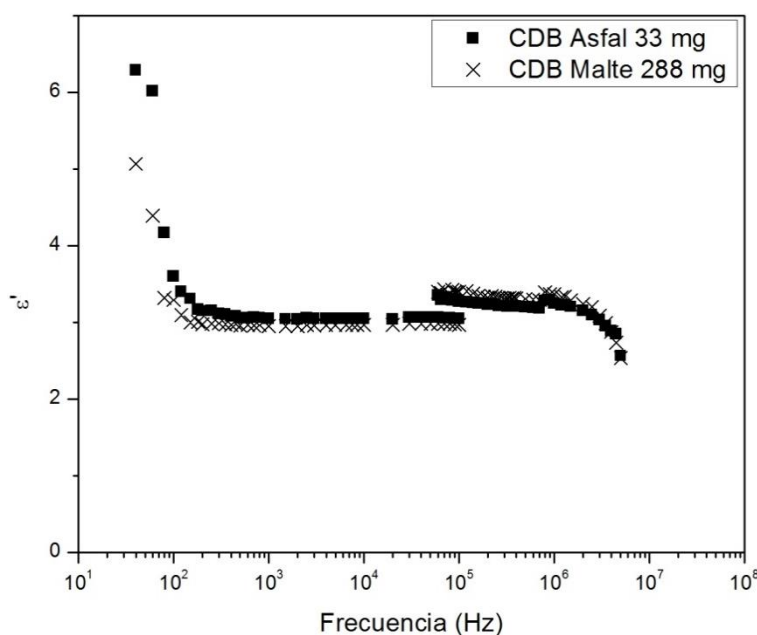


Figura 58: Permitividad real en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo CDB-053.

4.4.3. Diagrama de Nyquist.

Los diagramas de Nyquist de las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg, Figura 59, mostraron en ambos casos un semicírculo en la gráfica. Se observó un comportamiento similar al de la Figura 53, donde hay un semicírculo parcial correspondiente a los maltenos, debido a un proceso de relajación de baja intensidad. Como también ocurrió en el crudo MFD la presencia de un único semicírculo en ambas muestras, refleja la existencia de un único proceso de relajación para el rango de frecuencias estudiado.

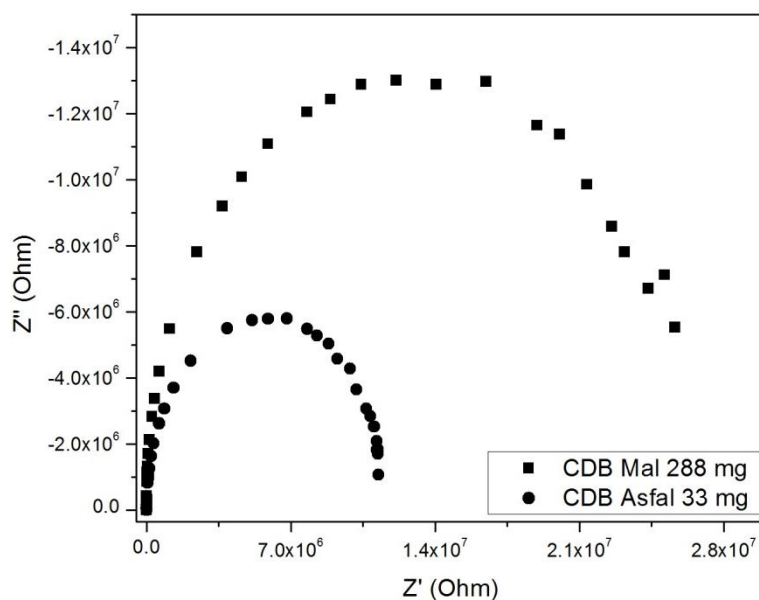


Figura 59: Diagramas de Nyquist para las soluciones de Asfalteno-Tolueno de 33 mg, y Malteno-Tolueno de 288 mg del crudo CDB-053.

El semicírculo parcial en el caso de los maltenos, implica una relajación relativamente menos fuerte, debido a que la frecuencia a la que se alcanza un máximo en Z'' es menor para los maltenos que para los asfaltenos, tal como se aprecia en la Figura 60. [5][6]

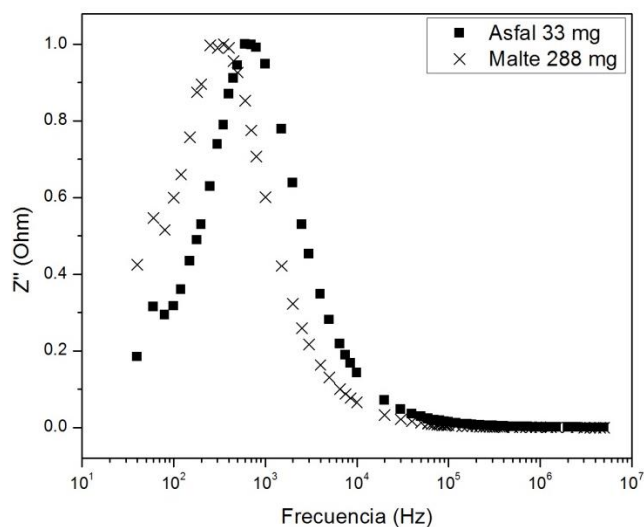


Figura 60: Parte imaginaria normalizada de la impedancia en función de la frecuencia de las soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno del crudo CDB-053.

4.5. Comparación entre soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno. Crudo MFD-093 y CDB-053.

4.5.1. Módulo de la impedancia y Fase.

La comparación entre las soluciones de asfalteno-tolueno y malteno tolueno de mayor concentración de los crudos MFD y CDB, con respecto al módulo de la impedancia, se aprecia en la Figura 61. Se observa que el módulo de Z de la solución de asfalteno CDB 33 mg tiende a ser ligeramente mayor que la solución de asfalteno MFD 33 mg durante los primeros 800 Hz, para frecuencias mayores los módulos de Z coinciden. En la Figura 61-B se grafica el módulo de la impedancia de las soluciones de malteno MFD 288 mg y CDB 288 mg, donde se observa una diferencia entre ambas curvas, siendo la solución MFD la que posee un mayor módulo de Z a bajas frecuencias en comparación a la solución CDB. Lo cual sugiere que la estructura química de los maltenos de los dos crudos es diferente.

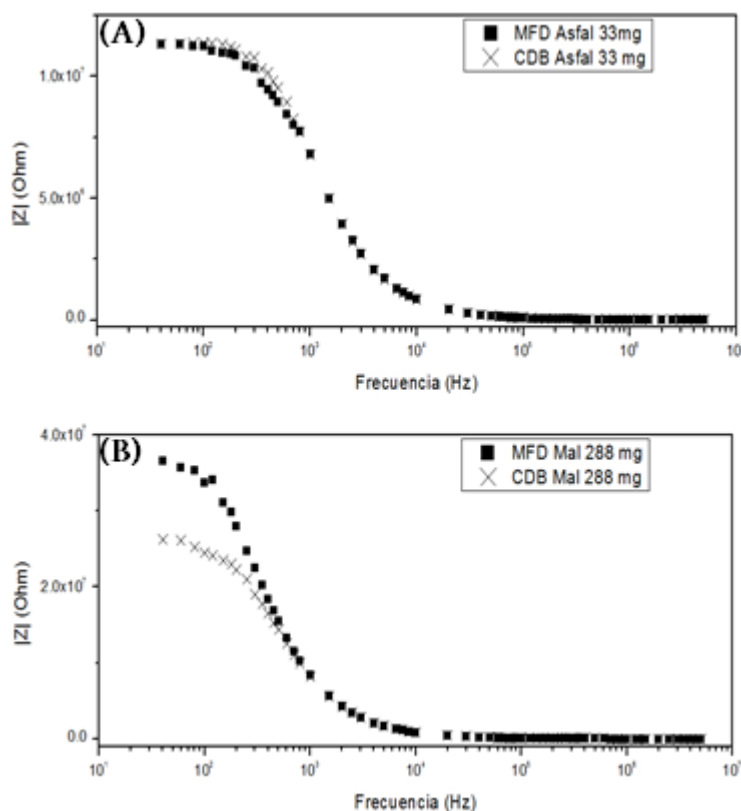


Figura 61: Módulo de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno (A) y Malteno-Tolueno (B) de los crudos MFD-093 y CDB-053.

La Figura 62 presenta los diagramas de Bode correspondientes al ángulo de fase en función de la frecuencia para asfaltenos (Figura 62-A) y maltenos (Figura 62-B). La solución de asfalto CDB tiende más rápido al valor de $-\pi/2$ que la solución MFD, mientras que la solución de Malteno MFD tiende primero a $-\pi/2$.

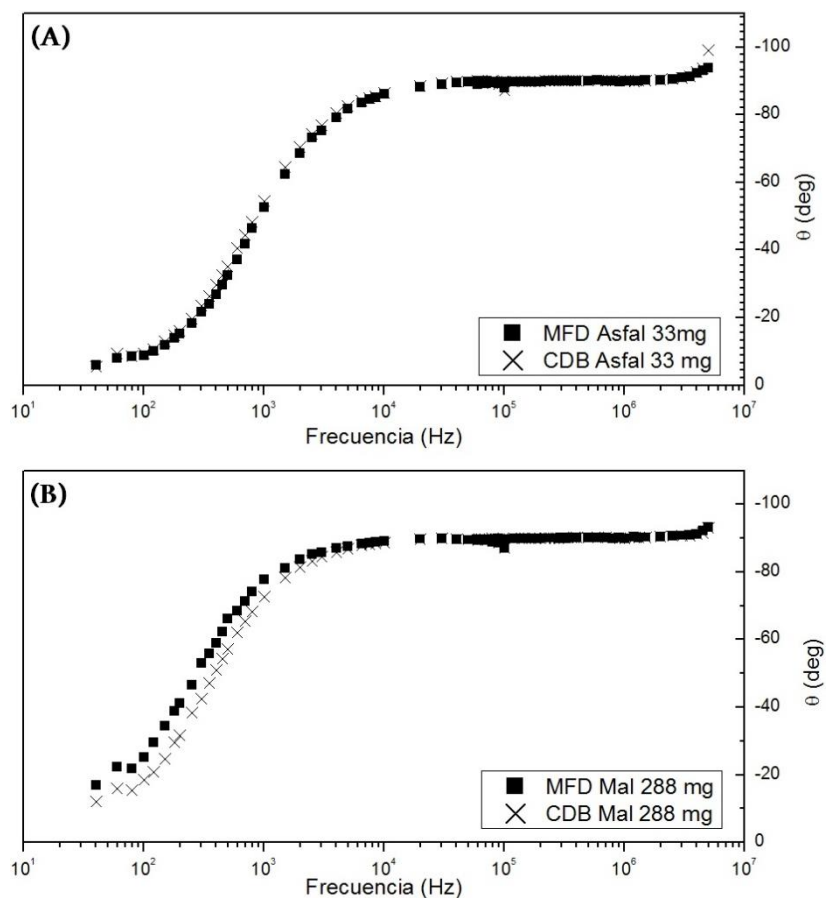


Figura 62: Ángulo de fase del módulo de la impedancia en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalto-Tolueno y Malteno-Tolueno de los crudo MFD-093 (A) y CDB-053 (B).

4.5.2. Permitividad.

La parte real de la permitividad eléctrica de las soluciones de asfalto y malteno MFD y CDB se grafica en la Figura 63, siguiendo la ecuación (13). Los valores de ϵ' de la solución de asfalto CDB y MFD son similares durante todo el rango de frecuencia experimental considerado, tal y como se observa en la Figura 63-A. En la Figura 63-B se observa que las soluciones de malteno MFD y CDB, al igual que en las soluciones de asfalto, presentan valores muy similares.

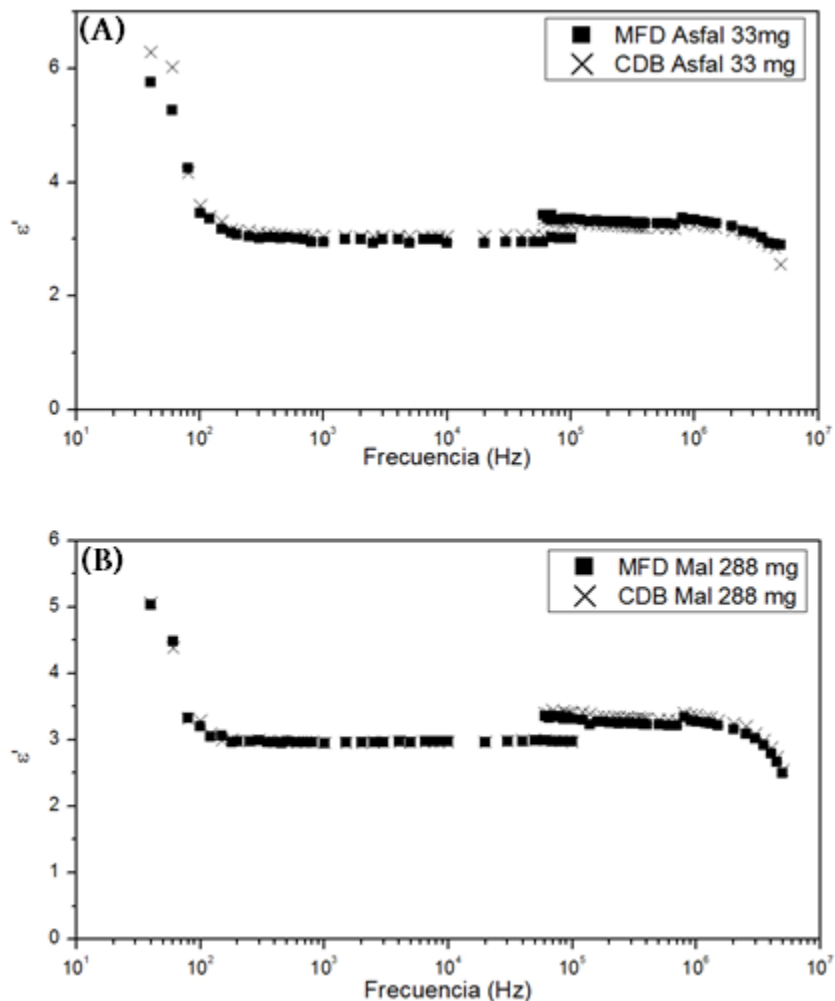


Figura 63: Permitividad real en función de la frecuencia para las soluciones de Asfalteno-Tolueno (A) y Malteno-Tolueno (B) de los crudos MFD-093 y CDB-053.

No hay diferencia en la permitividad entre asfaltenos de los dos crudos, ni entre los maltenos de los dos crudos, tampoco entre asfaltenos y maltenos del mismo crudo. La permitividad real en todos los casos, en la región en que permanece casi constante, se encuentra alrededor de 3,1. Lo cual indica que las concentraciones empleadas son muy bajas, debido a que el valor de permitividad obtenido en todos los casos es similar a la permitividad real del tolueno sin soluto.

Para observar diferencias en la permitividad real, las concentraciones de las soluciones deben ser muchos más altas que las empleadas en este trabajo. [37]

4.5.3. Diagramas de Nyquist y conductividad.

A partir de un modelo de circuito eléctrico típico para soluciones acuosas, conductivas e iónicas, se realizó un ajuste a los datos experimentales de las soluciones de mayor concentración utilizando el software *EIS spectrum analyzer*. El modelo de circuito eléctrico utilizado está compuesto por una resistencia en serie (R_s), con un circuito RC en paralelo (R_p y C_p), tal como se observa en la Figura 64. [4]

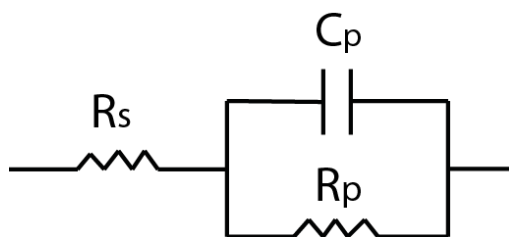


Figura 64: Modelo de circuito eléctrico. Resistencia R_p en serie con circuito RC en paralelo, (R_p y C_p)

R_p representa la resistencia del medio para conducir portadores de carga. Está relacionada con el voltaje mínimo a aplicar para que ocurra la conducción y es el elemento del circuito que domina la impedancia del sistema cuando la frecuencia es del orden de los Hz y mHz. C_p equivale a la capacitancia que se genera entre los electrodos de la celda y las moléculas adsorbidas en la superficie de estos, consecuencia de la diferencia de carga entre ambos. Este fenómeno ocurre entre los 100 Hz y los 1000 Hz. Finalmente, R_s corresponde a la resistencia de la solución a altas frecuencias. [4]

En la Figura 65, se presenta el diagrama de Nyquist para las soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno de los crudos MFD-093 y CDB-053 de mayor concentración, donde los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas al ajuste. En cada semicírculo, se aprecia una buena correspondencia entre los puntos experimentales y las líneas de ajuste, viéndose mínimas dispersiones. Esta misma correspondencia se observó en los ajustes de las soluciones de menor concentración de asfaltenos y maltenos. En la figura se observa que el diagrama de Nyquist para las muestras de asfaltenos son similares, mientras que para los maltenos de ambos crudos hay una diferencia marcada.

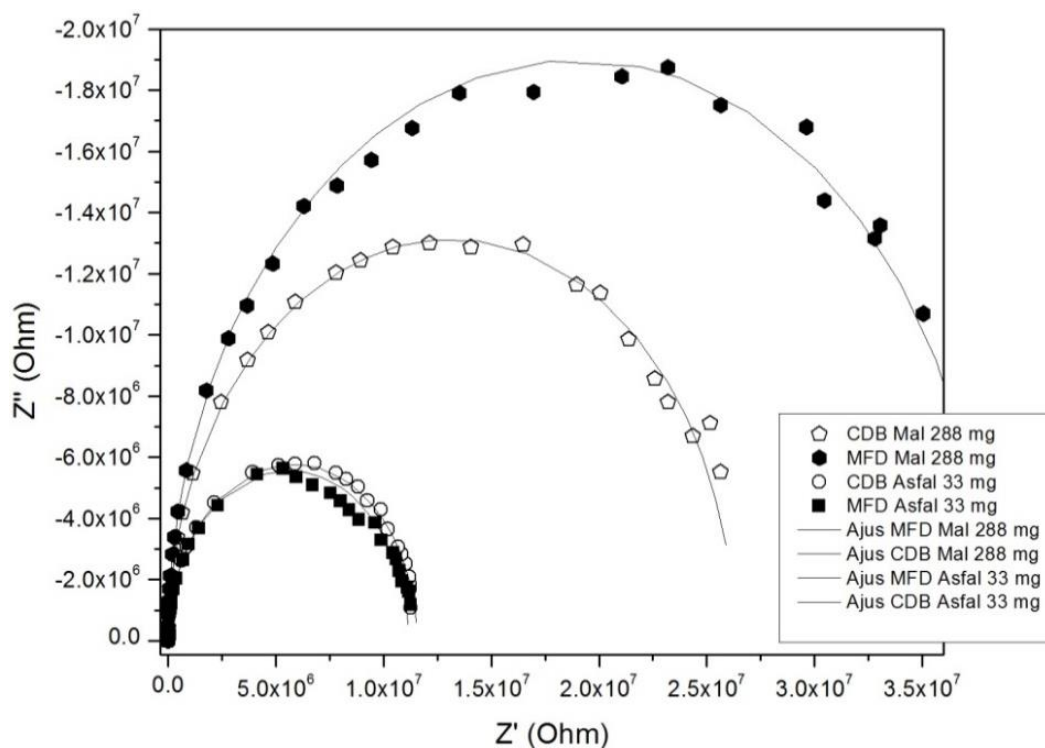


Figura 65: Diagramas de Nyquist para las soluciones de Asfaleno-Tolueno y Malteno-Tolueno de los crudos MFD-093 y CDB-053, con su respectivo ajuste.

Los valores obtenidos de R_s , R_p y C_p por medio del ajuste de los datos experimentales, pueden observarse en la Tabla 8. Los valores de C_p , en el orden de los picofaradios, los de R_s en el orden de los ohmios, y los de R_p , en el orden de los mega ohmios.

Tabla 9: Valores de los elementos del modelo de circuito obtenidos a partir del ajuste a los datos experimentales.

Soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno	Crudo MFD-093			Crudo CDB-053		
	Elementos del modelo de circuito					
	Rs (Ω)	Rp (MΩ)	Cp (pF)	Rs (Ω)	Rp (MΩ)	Cp (pF)
Asfalteno 33 mg	7,19	11,14	17,64	10	11,54	18,4
Asfalteno 24 mg	10	15,11	18	10	16,74	18,4
Asfalteno 12 mg	10	28,11	18	10	32,12	18,4
Malteno 288 mg	10	37,69	17,92	10	26,26	18,4
Malteno 144 mg	10	76,21	18	10	63,96	18,6

Los valores de Rp para los asfaltenos de 33 mg son similares en ambos crudos, alrededor de 11 M Ω . Los valores de Rp para los maltenos de 288 mg son diferentes en ambos casos, el Rp del malteno MFD 288 mg es de 37,7 M Ω , mientras que para el crudo CDB es de 26,3 M Ω .

Se observa de los datos arrojados por el ajuste, que los valores de Cp son similares para todas las muestras, siendo aproximadamente de 18 pF. Lo cual está de acuerdo con el hecho de que la permitividad real es prácticamente el mismo valor (3,1) en casi todo el rango de frecuencias aplicado; ya que ε' puede expresarse en términos de Cp como:

$$\varepsilon' = \frac{-Z''}{|Z|^2 \omega C_o} = \frac{C_p}{C_o} \quad (28)$$

Donde Cp es el condensador del modelo, y Co es la capacitancia geométrica de la celda.

Partiendo del mismo modelo de circuito, y considerando las ecuaciones:

$$\sigma'_{AC} = \left(\frac{\ln \left(\frac{R_{ext}}{r_{int}} \right)}{2\pi L} \right) \frac{R_p + R_s + \omega^2 R_s R_p^2 C_p^2}{(R_p + R_s)^2 + (\omega R_s R_p C_p)^2} \quad (29)$$

$$\sigma'_{DC} = \left(\frac{\ln \left(\frac{R_{ext}}{r_{int}} \right)}{2\pi L} \right) \frac{1}{R_p + R_s} \quad (30)$$

Donde; R_p , R_s y C_p son los elementos del modelo de circuito ya descritos, R_{ext} es el radio externo de la celda de medición cilíndrica, R_{in} el radio interno y L la altura de la misma, se obtiene la conductividad AC y DC de las soluciones. [6].

Tomando los datos obtenidos de R_p , R_s y C_p a partir del ajuste a los datos experimentales y considerando la ecuación (28), se observa en la Figura 66 el comportamiento de la conductividad AC para las muestras de mayor concentración de ambos crudos. Las soluciones de Asfaleno-Tolueno son las que mayor conductividad presentan en comparación a las soluciones de Malteno-Tolueno, siendo ligeramente la solución de asfalenos del crudo MFD la más conductiva durante la mayor parte del rango de frecuencias. La solución de Malteno del crudo CDB es la que mayor conductividad presenta en comparación a la del crudo cretácico.

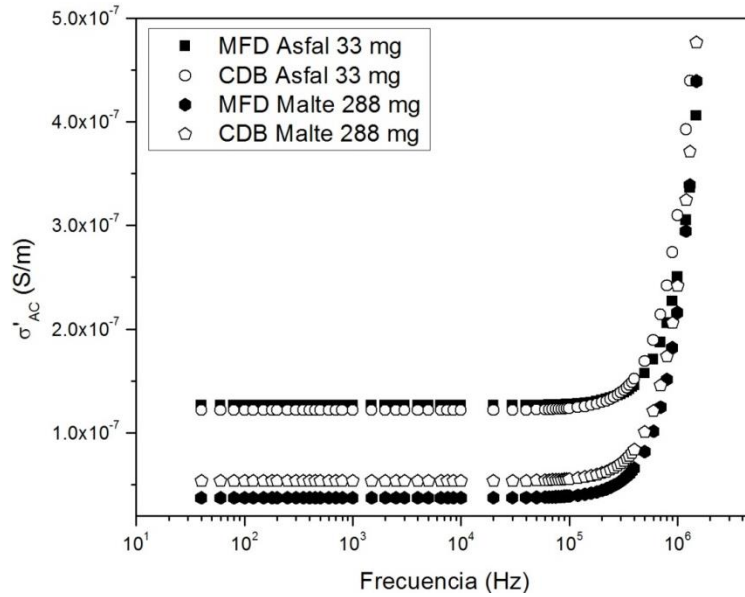


Figura 66: Conductividad AC para las soluciones de Asfaleno-Tolueno y Malteno-Tolueno de los crudos MFD-093 y CDB-053 a partir del ajuste a los datos experimentales.

En la Figura 67, se puede observar el comportamiento de la conductividad DC obtenida a través del ajuste a los datos experimentales en función de la concentración de las soluciones de Asfalto. Tanto en el crudo MFD como en el CDB, el comportamiento de σ'_{DC} es lineal. Originalmente la conductividad es cero consecuencia de que el Tolueno no es conductivo [6] [36]; sin embargo, el incremento de asfaltenos genera un aumento (lineal) de la conductividad, tal como se observa en la Tabla 9, consecuencia del aumento de la movilidad de los iones o la reducción de la energía de activación necesaria para la transferencia de carga [6].

Las soluciones de Asfalto con mayor concentración fueron los que mayores valores de conductividad DC presentaron, tal como se muestra en la Tabla 9, siendo las del crudo MFD las más conductivas. Los valores de conductividad AC a bajas frecuencias fueron similares a los valores de conductividad DC, cumpliendo así con lo esperado.

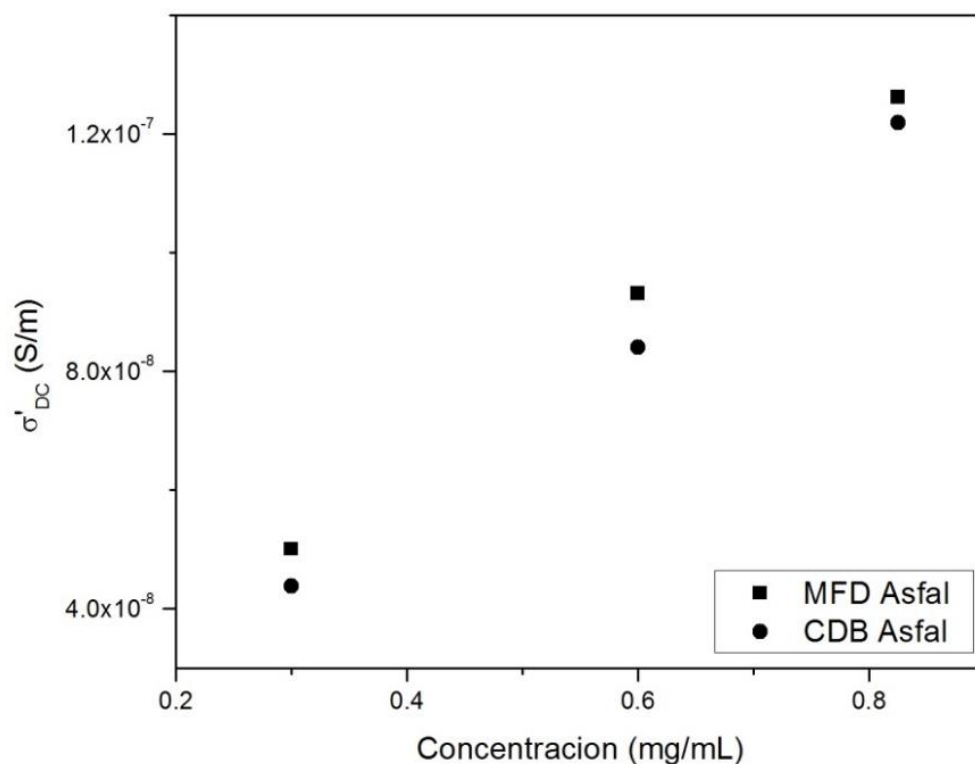


Figura 67: Conductividad DC obtenida del ajuste a los datos experimentales para cada una de las concentraciones de Asfalto de los crudos MFD-093 y CDB-053.

Tabla 10: Conductividad DC obtenida a partir del ajuste a los datos experimentales.

Soluciones de Asfaleno-Tolueno y Malteno-Tolueno	Conductividad DC (S/m)		Conductividad AC a 40 Hz (S/m)	
	MFD-093	CDB-053	MFD-093	CDB-053
Asfaleno 33 mg	$1,26 \times 10^{-07}$	$1,21 \times 10^{-07}$	$1,26 \times 10^{-07}$	$1,21 \times 10^{-07}$
Asfaleno 24 mg	$9,30 \times 10^{-08}$	$8,39 \times 10^{-08}$	$9,30 \times 10^{-08}$	$8,39 \times 10^{-08}$
Asfaleno 12 mg	$5,00 \times 10^{-08}$	$4,37 \times 10^{-08}$	$5,00 \times 10^{-08}$	$4,37 \times 10^{-08}$
Malteno 288 mg	$3,73 \times 10^{-08}$	$5,35 \times 10^{-08}$	$3,73 \times 10^{-08}$	$5,35 \times 10^{-08}$
Malteno 144 mg	$1,85 \times 10^{-08}$	$2,19 \times 10^{-08}$	$1,85 \times 10^{-08}$	$2,1 \times 10^{-08}$

Capítulo 5: Conclusión.

Se prepararon soluciones de Asfaleno-Tolueno con concentraciones de $8,25 \times 10^{-04}$ Kg/L, $6,00 \times 10^{-04}$ Kg/L y $3,00 \times 10^{-04}$ Kg/L; al igual que soluciones de Malteno-Tolueno con concentraciones de $7,20 \times 10^{-03}$ Kg/L y $3,62 \times 10^{-03}$ Kg/L; a partir de dos crudos extrapesados provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco.

El módulo de la impedancia eléctrica de las soluciones de Asfaleno-Tolueno y Malteno-Tolueno correspondientes al crudo MFD-093, mostraron una disminución de su magnitud en función de la frecuencia y con el aumento de la concentración de las soluciones. El mismo comportamiento se observó para el crudo CDB-053.

Los diagramas de Bode del ángulo de fase exhibieron un aumento del ángulo con la frecuencia hasta llegar a un comportamiento casi constante alrededor de $-\pi/2$, punto en que el sistema celda-fluido adquiere características capacitivas. Este comportamiento se observa en todas las soluciones de los dos crudos. Adicionalmente, se observó que a medida que las concentraciones de asfaleno y malteno disminuían, el valor de $-\pi/2$ se alcanzaba más rápido.

Los diagramas de Nyquist mostraron para el rango de frecuencias experimentales estudiado en todas las soluciones de Asfaleno-Tolueno y Malteno-Tolueno de ambos crudos, un único semicírculo, característico de sustancias con un solo mecanismo de relajación $\tau = RC$.

Las soluciones de Malteno-Tolueno, tanto en el crudo MFD-093 como en el CDB-053, mostraron un semicírculo parcial para el rango de frecuencias estudiado.

La parte imaginaria de Z mostró, para todas las soluciones del crudo cretácico y miocénico, un máximo característico $f_c = 1/2\pi\tau$. Esta frecuencia es mayor a medida que aumenta de la concentración de las soluciones. Este máximo en las funciones Z'' y M'' indica que en alrededor de ese punto la conducción es el proceso dominante.

La parte real de la permitividad ϵ' presentó una disminución de sus valores con el aumento de la frecuencia hasta adquirir una tendencia casi constante, mientras que la parte imaginaria ϵ'' mostró una disminución exponencial con el aumento de la frecuencia, lo cual

indica que no poseen un comportamiento dieléctrico tipo Cole- Cole para el rango de frecuencias experimentales estudiado. Este comportamiento se presentó en todas las soluciones del crudo MFD y CDB.

Se evidenció que el valor de ϵ' es alrededor de 3,1 para todas las soluciones en el rango en que permanece constante.

El diagrama de Nyquist de las soluciones de Asfalteno-Tolueno y Malteno-Tolueno de mayor concentración de los dos crudos, evidenciaron un semicírculo completo en los asfaltenos y un semicírculo parcial en los maltenos. La parcialidad del semicírculo en los maltenos, se debe a que el proceso de relajación es menos fuerte. La frecuencia crítica f_c de relajación es menor en las soluciones de maltenos.

El módulo de Z para las soluciones Asfalteno-Tolueno de mayor concentración de los dos crudos MFD-093 y CDB-053, mostraron que son similares.

El módulo de Z para las soluciones Malteno-Tolueno del crudo MFD es mayor que la del crudo CDB a bajas frecuencias.

El ángulo de fase de las soluciones de Asfalteno-Tolueno MFD y CDB, mostró que la solución de crudo del mioceno, alcanza primero los $-\pi/2$; mientras, en la solución de Malteno-Tolueno, el crudo MFD, es el primero en alcanzar dicho valor.

La permitividad real de todas las soluciones son muy similares alrededor de 3,1 y similar a la del Tolueno en la parte constante de la gráfica permitividad real en función de la frecuencia.

El hecho de que la permitividad real de las soluciones sea la misma que la del Tolueno se debe a que las concentraciones de la solución son muy bajas.

Con los datos experimentales de los diagramas Nyquist se obtuvo el modelo eléctrico compuesto por una resistencia (R_s) en serie con una resistencia (R_p) en paralelo con un condensador (C_p).

Utilizando los parámetros obtenidos del ajuste, se calculó la conductividad AC, y se observó que las soluciones de Asfalteno-Tolueno son las que mayor conductividad tienen

en comparación a las de Malteno-Tolueno; siendo, la solución de asfalteno del crudo MFD, la más conductiva.

La solución de malteno del crudo CDB presentó mayor conductividad AC en comparación a la del crudo cretácico.

A través de los valores del ajuste realizado a los datos experimentales, se determinó la conductividad DC para todas las soluciones de asfalteno, observándose un aumento lineal de la conductividad con el aumento de la concentración de las soluciones.

Las características eléctricas en impedancia, permitividad y conductividad son similares en las soluciones de asfalteno de los dos crudos, mientras que para los maltenos se observa una marcada diferencia entre ambos.

Los valores de la conductividad AC y DC son similares a bajas frecuencias para todas las soluciones.

Recomendaciones.

Con el objetivo de profundizar más en el estudio de las diferentes fracciones de crudo, se recomienda para futuros trabajos abarcar un rango de frecuencias experimentales del orden de los mHz y los MHz, haciendo uso de una celda de medición construida con otros tipos de materiales.

Hacer una caracterización fisicoquímica de los componentes del crudo, asfaltenos y maltenos.

Referencias Bibliográficas

- [1] John W.S. Rocha, Maristela A. Vicente, Breno N. Melo, Maria de Lourdes S.P. Marques, Regina C.L. Guimaraes, Cristina M.S. Sade, Maria F.P. Santos. (2018). Investigation of electrical properties with medium and heavy Brazilian crude oils by electrochemical impedance spectroscopy. Elsevier, 241.42-52.
- [2] Rodgers, R. P., & McKenna, A. M. (2011). *Petroleum Analysis. Analytical Chemistry*, 83(12), 4665–4687.
- [3] Jorge, J., Pereira, J.C., Rodriguez, M., Barrios, N., Oliva, D., Navia, J.A. *Impedance spectroscopy in W/O emulsions in a range of intermediate frequencies*. Revista Ingenieria UC, 25 (3) (2018) 388 – 395.
- [4] Vadim F. Lvovich. *IMPEDANCE SPECTROSCOPY Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2012.
- [5] Kremer, F., Schöenhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [6] Goual, L. *Impedance Spectroscopy of Petroleum Fluids at Low Frequency*. Energy & Fuels, 23 (2009) 2090-2094.
- [7] Gerhardt R. *Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity*. J. Phys. Chem. Solids, 55 (12) (1994) 1491-1506.
- [8] Jorge, J., Jaimes, G., J.C., Oliva, D., Navia, J.A. (2018). *Espectroscopía de impedancia en crudos de la cuenca apure-barinas y la Faja Petrolífera del Orinoco en un rango de frecuencias intermedias*. (Bajo revisión por la revista de ingeniería de la UCV)
- [9] Jaimes, G., Matute, L., Rendón, L., Jorge, J. *Aplicación de Nuevas Tecnologías para la Detección de Crudos Pesados de baja Resistividad y Alta radioactividad en el Campo Dobokubi de la Faja Petrolífera del Orinoco*. Trabajo no publicado.
- [10] González de Juana, C., Iturralde de Arocena, J.M., Picard Cadillat, X. *Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas*. Tomo II. FONINVES, 1980.

- [11] Mariales, C. (2010). *Validación y actualización del modelo geológico de los yacimientos T MFA-33 y T MFA-2 arena T del campo Arecuna, perteneciente al Bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco, distrito San tomè, Estado Anzoátegui*. Universidad de Oriente, Departamento de geología, Escuela de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado para optar al título de geólogo, inédito, 110 p.
- [12] Castillo, T (2012). *Estudio de la ingeniería conceptual en pozos tipo para la explotación del área Carabobo, asignada a la empresa mixta Petroindependencia en la Faja Petrolífera del Orinoco*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Petróleo. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero de Petróleo, inédito, 161 p.
- [13] Schlumberger. (1997). *Wec 1997 evaluación de pozos*. Caracas, Venezuela. Caracas Schlumberger , VENEZUELA.
- [14] Boylestad, R. L. *Introducción al análisis de circuitos*. Décima edición. Pearson Educación, México, 2004. 591 – 592 pp.
- [15] Herrera, L., Carrasquilla, A. (2014). *Modelado y simulación del comportamiento real de los componentes pasivos en el dominio de la frecuencia*. Tecnología en Marcha. Edición Especial Movilidad Estudiantil.23-30.
- [16] Folgero, K. *Broad-band dielectric spectroscopy of low-permittivity fluids using one measurement cell*. IEEE Trans. Instrum. Meas, 47 (1998) 995 – 1008.
- [17] Mittal, Vikas. (2012). *Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites*. (1st, edition). Weinheim: Wiley-VCH. Alemania.
- [18] Richert, R. (2002). *The modulus of dielectric and conductive materials and its modification by high electric fields*. Journal of Non-Crystalline Solids, 305(1-3), 29–39.
- [19] Vázquez, G. (2007). *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. Universidad politécnica de Valencia. Valencia, España. (Tesis de maestría).

- [20] Cole, K. S., Cole R. H. *Dispersion and Absorption in Dielectrics I, Alternating Current Characteristics*. J. Chem. Phys, 9 (1941): 341 – 351.
- [21] Markx, G. H., Davey, C. L., & Kell, D. B. (1991). *To what extent is the magnitude of the Cole—Cole α of the β -dielectric dispersion of cell suspensions explicable in terms of the cell size distribution*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 320(2), 195–211.
- [22] Brown, T., LeMay, E., Bursten, B., Escalona y García, H. J., Escalona, M. C. R., & Doria Serrano, M. d. C. (1998). *Química: La ciencia central*. (7a. ed.--.). México D.F.: Prentice Hall
- [23] Rodriguez, M. (2011). *Química*. Miranda, Venezuela. Editorial Salesiana.
- [24] Goual ,L. 2012. Petroleum Asphaltenes. In Crude oil emulsions—composition stability and characterization, ed. ME.E Abdul-Raouf 27-42.
- [25] Salager, J. L. *Cuaderno FIRP S369-A*. Recuperado de: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747A.pdf>
- [26] Speight, J.G. (2006) *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed. Marcel Dekker, New York. Editorial CRC Press.
- [27] Adebisi, F. M., Ogunlaja, O. T., Santoro, A., & Thoss, V. (2016). *Spectroscopic characterization of the maltene fraction of Nigerian bitumen for potential health-risk assessment*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 38(16), 2397–2405.
- [28] Marquez, G., Alejandre, F., Bencomo, M. (2006). *Effect of asphaltene and resin oils on the viscosity of bituminous petroleum materials to be used as asphalt primers*. Materiales de construcción. 56, 281, 41-59.
- [29] Bissada, K. K. (Adry), Tan, J., Szymczyk, E., Darnell, M., & Mei, M. (2016). *Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA)*. Organic Geochemistry, 95, 21–28.

- [30] Fan, T., & Buckley, J. S. (2002). *Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils*. Energy & Fuels, 16(6), 1571–1575.
- [31] Rezaee, S., Doherty, R., Tavakkoli, M., & Vargas, F. M. (2019). *Improved Chromatographic Technique for Crude Oil Maltenes Fractionation*. Energy & Fuels, 33(2), 708–713
- [32] Cordero, G. *Caracterización de muestras de crudo: Proyecto PDVSA – FAJA*. Trabajo realizado en el Laboratorio de Petróleos, Hidrocarburos y Derivados de la Universidad de Carabobo. 2016.
- [33] Reyes, F., Daza, E., Rondón, A. (2012). *Determinación de las fracciones Sara de asfaltos colombianos envejecidos al medio ambiente empleando cromatografía líquida en columna*. Revista EIA, 17, 47-56.
- [34] Albertini, A., & Kleemann, W. (1997). *Analogue and digital lock-in techniques for very-low-frequency impedance spectroscopy*. Measurement Science and Technology, 8(6), 666–672.
- [35] Yokogawa-Hewlett-Packard, Ltd. *Operation and Service Manual Model 4192A LF Impedance Analyzer No. 04192-90001*. Tokyo, 1983.
- [36] Yufera, P.E. (1995). *Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria*. Universidad politécnica de Valencia. Editorial Reverté, Valencia, España.
- [37] Chow, R., Tse, D. L., Takamura, K. (2004). *The Conductivity and Dielectric Behaviour of Solutions of Bitumen in Toluene*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 82, 840 – 844.
- [38] Goual, L., & Abudu, A. (2010). *Predicting the Adsorption of Asphaltenes from Their Electrical Conductivity*. Energy & Fuels, 24(1), 469–474.
- [39] Perini, N., Prado, A. R., Sad, C.M.S., Castro, E.V.R., Freitas, M.B.J.G. *Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization*. Fuel, 91 (2012): 224–228.