



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE LOS CRUDOS  
PESADOS HAMACA POZO BARE Y CERRO NEGRO POZO CI-210 Y SUS  
FRACCIONES HACIENDO USO DE LAS COMPONENTES  
DE TENSIÓN SUPERFICIAL**

*Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico*

**Tutor académico  
Dr. Douglas Escalante**

**Presentado por:  
CALDERA, Arnaldo**

**Noviembre, 2006**



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**CONSTANCIA DE APROBACIÓN**

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado para estudiar el Trabajo Especial de Grado titulado: ***DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE LOS CRUDOS PESADOS HAMACA POZO BARE Y CERRO NEGRO POZO CI-210 Y SUS FRACCIONES HACIENDO USO DE LAS COMPONENTES DE TENSIÓN SUPERFICIAL***, realizado por el Bachiller Arnaldo A. Caldera V. C.I.: 16.449.935, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo, y que no nos hacemos responsables de su contenido, pero lo encontramos correcto en su forma y presentación.

---

**Prof. Douglas Escalante**  
**Presidente del Jurado**

---

**Prof. Olga Martínez**  
**Jurado**

---

**Prof. Celeste Fernández**  
**Jurado**

**Valencia, Enero de 2007**



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



## **VEREDICTO**

Los miembros del jurado conformado por Douglas Escalante, Olga Martínez y Celeste Fernández; designados para estudiar el Trabajo Especial de Grado titulado: **“DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES INTERFAZIALES DE LOS CRUDOS PESADOS HAMACA POZO BARE Y CERRO NEGRO POZO CI-210 Y SUS FRACCIONES HACIENDO USO DE LAS COMPONENTES DE TENSIÓN SUPERFICIAL”**, realizado por el bachiller: Arnaldo A. Caldera V., C.I. 16.449.935, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo, otorgando como calificación:

**VEINTE (20) PUNTOS**

Valencia, Enero 2007

## Agradecimientos

Primeramente, gracias a Dios, a Jesús Cristo y a San Judas Tadeo, a quienes siempre rezo y les pido por que cada una de mis cosas en la vida salgan bien, por darme ánimos, fuerzas y fé cuando pierdo el norte y las perspectivas. Y en serio que mil gracias por de verdad que Uds. me ayudan mucho.

A mi madre, Nelly, que es la persona más luchadora de este mundo, llena de sabiduría y fé, por ser esa mujer ejemplo que yo tengo en la vida, que ha vencido miles de obstáculos y adversidades, y que se merece TODO lo bueno y bonito de la vida. Mamá gracias por estar allí siempre, por apoyarme, por cuidar de mi, por ser la mejor madre y por hacer todos los sacrificios necesarios para darnos TODO a mi hermano y a mi, eres LA MEJOR.

A mi abuela bella, María, te quiero muchísimo mi vieja y gracias por todas tus bendiciones, por tus buenos deseos, por siempre pensar en mí y cuidar de mí, y yo sé abuela, yo sé que deseas lo mejor para mí porque cada vez que te veo sé que es así, eres GRANDE.

A mis tías, Yolanda y Reyna, quienes por su amor por mí han sido como unas segundas madres y porque siempre estarán allí para cuando necesite de ellas, son ÚNICAS.

A mi hermano Marcos y a mi primo Leo, que espero contar con ellos siempre, a pesar de que nunca hemos tenido momentos de seriedad, y saben que conmigo siempre encontrarán a un amigo tanto para las buenas como para las malas.

A mi Facultad de Ingeniería, en donde pase ratos amargos y ratos de pinga, y que gracias a ella y gracias a sus profesores, impartieron en mí un gran número de conocimientos de todo tipo, personales y académicos que sabré aprovechar al máximo en un futuro muy cercano.

Al Departamento de Química de la FACYT, por abrirme sus puertas y haberme dado la oportunidad de desarrollar mi tesis de grado, por haber conocido nuevas caras y nuevos personajes y sobre todo por el hecho de haber adquirido más experiencia en otras ramas de mi carrera.

A mi tutor el Profesor y Doctor Douglas Escalante por ser guía fundamental en el desarrollo de este proyecto y que comparte créditos en los resultados que genere nuestra investigación.

A la técnico del Laboratorio de Orgánica del Departamento de Química de la FACYT, Lesbia Martínez, quien con su amabilidad y grandiosa personalidad, formó parte importante en la realización de este proyecto, ya que "me sacaba las patas del barro" cuando no tenía ni un solo material de para poder realizar el desarrollo experimental, gracias Lesbia sin ti los tesisistas no seríamos graduandos.

A todos mis amigos y amigas, que sin ellos de pana que no lo hubiese logrado, porque todos los días me daban ánimos y me decían una y otra vez que si podía, que nos íbamos a graduar juntos, que estaban allí en todo momento cuando yo decaía y lo que pensaba era en tirar la toalla y dejar todo atrás. Gracias por apoyarme.

A Rahiana, Dairis, Daniela Valdés y María de los Angeles Jota, con ellas compartí los días de agonía en el laboratorio, pasamos momentos difíciles cuando las cosas no funcionaban como debían y momentos gratos cuando todo salía bien. Gracias por el constante apoyo, a María quien me enseñó a manejar el tensiómetro y me sacaba de dudas cuando no sabía algo con exactitud, gracias por tu sincero compañerismo. A Dany a quien conocí mejor trabajando con ella en el laboratorio y vi lo buena gente que hay en ella. A Dairis, que con su echadera de broma, me olvidaba un poco del stress y a Rahi, mi flaca, gracias por tu apoyo, por tus palabras, por ser así de especial conmigo en todo momento.

Y a todos en general, María Teresa, Melissa, Lily, Bernys, Marian, Mayita, Tata, Ursula, Carlos Zambrano, Yusti, Jesús E., Gloria, Daniela Madero, Beatriz "La China", a los coleados del IUTA y a los panitas de la FACYT. Gracias por la preguntadera de cómo iba la tesis, de que cuanto me faltaba, de que les avisara cuando entregaba, cuando defendía, cuando íbamos a celebrar, gracias por estar pendiente. Miles de gracias.



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE LOS CRUDOS PESADOS HAMACA POZO BARE Y CERRO NEGRO POZO CI-210 Y SUS FRACCIONES HACIENDO USO DE LAS COMPONENTES DE TENSIÓN SUPERFICIAL**

**Tutor Académico: Dr. Douglas J. Escalante A. Realizado por: Arnaldo A. Caldera V.**

**Año: 2006**

**RESUMEN**

Por medio del presente trabajo investigativo se buscó conocer las propiedades interfaciales de los crudos pesados Hamaca pozo Bare y Cerro Negro CI-210 y sus fracciones haciendo uso de las componentes de tensión superficial.

Entre las variables que se involucraron en la investigación, destacan principalmente, la tensión superficial, la tensión interfacial y el ángulo de contacto de los crudos y sus fracciones malténica y asfáltica. También se obtuvo, la viscosidad y gravedad API de los crudos y sus maltenos, así como la densidad de las soluciones asfalteno-tolueno y su umbral de floculación, y a parte, obviamente, las componentes de tensión superficial y las energías libres de adhesión de Gibbs.

En cuanto a los equipos empleados, el tensiómetro de gota colgante fue eje central en el desarrollo de la investigación, el cual está ubicado en el Laboratorio de Investigaciones Químicas del Departamento de Química de la FACYT y consta de un sistema digital de captación de imágenes, conformado por una cámara web y una lámpara, todos acoplados a un computador que posee un software que analiza el contorno de las gotas formadas y determina los valores de las tensiones superficiales e interfaciales. Además para la obtención y estudio de la fracción asfáltica, se usaron

otros equipos como extractores soxhlet, equipos de ultrasonido para la preparación de las soluciones asfalteno-tolueno, y espectrofotómetro de infrarrojo.

Para el logro de los objetivos planteados, se realizaron diferentes sistemas crudos/líquidos patrones y fracciones/líquidos patrones, para así obtener sus tensiones interfaciales y respectivas medidas de ángulos de contacto, lo que posteriormente permitió, por medio de artificios y modelos matemáticos, la determinación de las componentes de tensión superficial y éstas a su vez la estimación de la energía libre adhesión de las crudo y sus fracciones con las superficies minerales y rocas de yacimiento.

Con respecto a las conclusiones y logros más importantes que arrojó el desarrollo de la investigación, se puede hacer mención y de manera general que las componentes de tensión superficial son parámetros que por su alto grado de sensibilidad frente a la composición química de las sustancias en estudio, se la pudo definir como un técnica de caracterización que bien puede ser aplicada a los crudos y sus fracciones, hecho que se reflejó en lo siguiente: se obtuvieron diferentes valores de componentes de tensión superficial para la fracción asfáltica tanto para su estudio en solución (método de gota colgante) como para su forma sólida (ángulo de contacto), lo que indica variaciones en su comportamiento y en sus propiedades dependiendo en la fase como se encuentre. Por otra parte, al eliminar los asfaltenos del crudo (maltenos), su comportamiento varió de manera significativa con respecto a la sustancia original, tanto así que, con respecto a la clasificación de gravedad API para hidrocarburos, el crudo Cerro Negro CI-210 pasó de extravasado a maltenos pesados, mientras que el crudo Hamaca Bare pasó de pesados a maltenos medio. En relación al mayor grado de adhesión con respecto a las rocas minerales, la que brindó mayor interacción con las sustancias analizada fue “Macuto”.

Por último, se hizo una serie de recomendaciones con respecto al equipo de gota colgante, en cuanto a mejoramientos tanto del sistema de captación de imágenes, así como también del software que éste utiliza para la determinación de las medidas de tensión. También se recomendó realizar ciertos ajustes en la metodología para obtener mejores resultados y minimizar fuentes de error.

**Palabras claves:** Asfaltenos, tensión superficial, tensión interfacial, mojabilidad, componentes de tensión superficial.



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DETERMINATION OF INTERFACIAL PROPERTIES OF HAMACA BARE AND  
CERRO NEGRO CI-210 HEAVY CRUDE-OILS AND THEIR FRACTIONS  
BY USING TENSION SURFACE COMPONENTS**

**Academic Tutor: Dr. Douglas J. Escalante A. Presented by: Arnaldo A. Caldera V.**

**Year: 2006**

**SUMMARY**

This research was Developer in order to know the interfacial properties of Hamaca Bare and Cerro Negro CI-210 and their fractions by using tension surface components.

Among the main variables involved in this work are: surface tension, interfacial tension and contact angle of crude-oils and their malténica and asphaltenic fractions, as well as, viscosity and API gravity of these crude-oils and their maltenes, density of asphaltene-toluene solutions and their flocculation umbral, and finally surface tension components and free Gibbs energies.

With respect of the equipment and lab instruments, the pendant-drop tensiometer was the central axis to develop this work, which is located at the Chemical Investigations Lab of the Department of Chemistry of FACYT and it is structured by an optical system which consists of a webcam and a light source, all are connected to a computer with a software that processes and digitize shapes and profiles of drops in order to determine interfacial tension values. Moreover, for asphaltenes extraction and its analysis, it was employed other type of lab equipment such as soxhlet extractors, ultrasound systems for making asphaltene solutions, and infrared spectrophotometer.

To achieve the objectives in this investigation, it was analyzed different crude-oils/pattern liquids and fractions/pattern liquids systems so then to obtain their interfacial

tensions and their respective contact angle measurements, this allowed determining, through mathematical models, surface tension components and free Gibbs energy of crude-oil and fractions with mineral surfaces and oilfield rocks.

Some of the most important and relevant conclusions in this work were that surface tension components are parameters with a high degree of sensibility with regard to chemical composition of the studied substances, due to this, they may be defined as a characterization technique that is applicable to crude-oil and fractions, fact reflected by the following: it was obtained different values of surface tension components to that asphaltenic fraction depending on the way this was studied, it means, in solid phase (contact angle method) or in solution (pendant-drop method). This all indicates the existence of significant variations in the behavior and properties of this fraction. On the other hand, elimination of asphaltenes from the crude-oils (maltenes), made change its behavior with regard to the original substance, so much significant was this change that Cerro Negro CI-210 crude-oil turned from extraheavy into heavy maltenes, meanwhile Hamaca Bare crude-oil turned from heavy to light maltenes. With respect to the largest degree of adhesion to the mineral surfaces, the one with the highest interaction among the analyzed systems was "Macuto".

Finally, there were a series of suggestions with regard to the pendant-drop tensiometer and improvements that must to be done to get better results from interfacial tension and contact angle measurements. Also, it was recommended to make some adjustments in the experimental methodology to minimize error sources.

Key words: Asphaltenes, surface tension, interfacial tension, wettability, surface tension components.

## INTRODUCCIÓN

La presente investigación trata acerca de la determinación de las componentes de tensión superficial de crudos pesados así como de sus fracciones, los cuales son provenientes de la faja petrolífera del Orinoco, específicamente los crudos Hamaca pozo Bare y Cerro Negro CI-210.

Los objetivos que se persiguen lograr con el desarrollo de este trabajo son: separar los crudos por el método S.A.R.A; caracterizar los crudos así como sus fracciones malténicas y asfálticas; determinar su tensión superficial; analizar el grado de mojabilidad de los crudos y sus fracciones asfálticas con diferentes líquidos patrones; determinar la tensión interfacial en los líquidos patrones; determinar las componentes de tensión superficial (C.T.S.) del crudo y sus fracciones por ángulo de contacto y por tensión interfacial y finalmente, analizar la interacción crudos y fracciones con respecto a diferentes minerales de yacimiento por medio de la energía libre de adhesión de Gibbs.

El desarrollo de la investigación se enfoca en el área de los fenómenos interfaciales y de superficie, relacionados directa y específicamente con la ciencia y estudio de los crudos pesados y sus fracciones. La metodología a seguir para determinar la interacción de cada crudo y su respectivas fracciones, consiste básicamente en analizar el comportamiento de dichas sustancias frente a diferentes líquidos patrones (agua, glicerol, formamida, etilenglicol y dimetilsulfóxido), principalmente para obtener algunas de sus propiedades y características más importantes como lo son: tensión superficial e interfacial y ángulo de contacto, para luego obtener un vía de caracterización más profunda, a través de las C.T.S. y posteriormente poder analizar las interacciones de los crudos y sus fracciones con distintas rocas de yacimiento por medio de la energía de Gibbs, la cual está en función las C.T.S.

El trabajo investigativo consta de cuatro capítulos. En el primero de ellos, capítulo I, se expone la finalidad de la investigación, la situación actual y la situación que se desea alcanzar, así como también las justificaciones del porqué de su desarrollo. En el capítulo II, se presenta de manera específica y detallada el basamento teórico

relacionado con todos los tópicos necesarios para el entendimiento del tema a tratar. El capítulo III se detalla cada uno de los pasos a realizar para cumplir con los objetivos planteados. El capítulo IV, se presentan los resultados obtenidos en forma gráfica y tabulada, así como las discusiones que los validan y comprueban, y por último, se mencionan las conclusiones con respecto a la investigación y una serie de recomendaciones para mejorar ciertos aspectos en los análisis experimentales.

La importancia de la realización de esta investigación, radica en el hecho de obtener más información acerca de las propiedades y características interfaciales de los crudos pesados así como de sus fracciones malténica y asfáltica, en especial de ésta última ya que representa un serio problema al estar presente en el crudo, debido a su impredecible comportamiento, ya que causa problemas desde el proceso de extracción como tal, directamente relacionado con el taponamiento de tuberías y el cambio drástico en las interacciones del crudo a nivel sustrato-yacimiento, hasta problemas de refinación como lo es el envenenamiento de los catalizadores empleados en la industria petrolera. Es por tales motivos que conocer aún más las propiedades y características de estas sustancias, permitirá de cierto modo predecir su comportamiento y evitar una serie de inconvenientes a nivel industrial que involucren directamente al procesamiento de este tipo de crudo.

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo I. Planteamiento del problema</b> .....	3
1.1. Descripción del problema.....	4
1.2. Formulación del problema.....	4
1.3. Objetivos.....	5
1.3.1. Objetivo General.....	5
1.3.2. Objetivos Específicos.....	5
1.4. Justificación.....	6
1.5. Limitaciones.....	7
<b>Capítulo II. Marco Teórico</b> .....	8
2.1. Antecedentes.....	8
2.2. Bases Teóricas.....	12
2.2.1. Crudo.....	12
2.2.2. Origen del Crudo.....	12
2.2.3. Faja Petrolífera del Orinoco.....	13
2.2.3.1. Área Hamaca.....	14
2.2.3.2. Área Cerro Negro.....	15
2.2.4. Clasificación de los crudos.....	15
2.2.4.1. Crudos condensados.....	16
2.2.4.2. Petróleo Crudo.....	16
2.2.4.2.1. Crudos Base Parafínica.....	17
2.2.4.2.2. Crudos en Base Nafténica.....	17
2.2.4.2.3. Crudos de Base Mixta.....	17
2.2.5. Características Físicoquímicas del Petróleo.....	17
2.2.6. Composición Química de los Crudos.....	19
2.2.7. Cromatografía Líquida en Columna.....	20
2.2.7.1. Ensayo S.A.R.A.....	20
2.2.7.1.1. Maltenos.....	21
2.2.7.1.1.1. Saturados.....	21
	12

2.2.7.1.1.2. Aromáticos.....	21
2.2.7.1.1.3. Resinas.....	21
2.2.7.1.2. Asfaltenos.....	21
2.2.8. Características de los Asfaltenos.....	23
2.2.9. Fenómeno de Deposición de los Asfaltenos.....	24
2.2.9.1. Temperatura.....	25
2.2.9.2. Presión.....	26
2.2.10. Fuerzas Intermoleculares en Agregados.....	27
2.2.11. Algunas Técnicas de Caracterización de Asfalteno.....	29
2.2.11.1 Umbral de Floculación.....	29
2.2.11.2. Espectroscopia de absorción.....	29
2.2.11.2.1. Por Infrarrojo.....	30
2.2.12. Tensión Superficial.....	31
2.2.13. Tensión Interfacial.....	34
2.2.14. Método de la Gota Colgante.....	34
2.2.15. Ángulo de Contacto y Mojabilidad.....	37
2.2.16. Método para Medir Ángulo de Contacto.....	38
2.2.17. La Ecuación de Young-Dupré.....	39
2.2.18. Componentes de Tensión Superficial.....	40
2.2.18.1. Componente de Lifshitz-van der Waals.....	40
2.2.18.2. Componente Ácido-Base.....	41
2.2.19. Cohesión y Adhesión.....	43
<b>Capítulo III. Marco Metodológico.....</b>	<b>46</b>
3.1. Tipo de Investigación.....	46
3.2. Sustancias y Reactivos.....	46
3.3. Equipos.....	47
3.3.1. Equipo de extracción soxhlet.....	47
3.3.2. Equipo de extracción reflujo simple.....	47
3.3.3. Sistema Schlenk.....	48
3.3.4. Rotovaporador.....	48
3.3.5. Viscosímetro de Brookfield.....	49

3.3.6. Tensiómetro de Gota Colgante.....	50
3.3.7. Ultrasonido.....	50
3.3.8. Infrarrojo.....	50
3.4. Desarrollo Experimental.....	51
3.4.1. Fraccionamiento de los Crudos.....	51
3.4.1.1. Precipitación de los Asfaltenos.....	51
3.4.1.2. Separación de la fracción malténica.....	51
3.4.2. Caracterización de los crudos.....	52
3.4.3. Caracterización de la fracción malténica.....	52
3.4.4. Caracterización de la fracción asfáltica.....	54
3.4.4.1. Umbral de floculación.....	54
3.4.4.2. Infrarrojo.....	55
3.4.5. Tensión Superficial.....	56
3.4.5.1. Encendido.....	56
3.4.5.2. Calibración.....	56
3.4.5.3. Medición.....	57
3.4.6. Ángulo de Contacto.....	58
3.4.6.1. Placas de Asfaltenos.....	58
3.4.6.2. Placas de crudos.....	59
3.4.6.3. Medición.....	59
3.4.7. Tensión interfacial.....	60
3.4.8. Componentes de Tensión Interfacial.....	60
3.4.9. Energía de Adhesión.....	61
<b>Capítulo IV. Análisis de Resultados.....</b>	<b>62</b>
4.1. Fraccionamiento de los crudos por Método S.A.R.A.....	62
4.2. Caracterización de los crudos y sus fracciones.....	63
4.3. Tensión superficial de los crudos y sus fracciones.....	67
4.4. Mojabilidad de los crudos y sus fracciones asfálticas.....	68
4.5. Tensión interfacial de los crudos y sus fracciones.....	72
4.6. Componentes de Tensión Superficial.....	75
4.7. Energía Libre de Adhesión de Gibbs.....	83

4.8. Conclusiones.....	88
4.9. Recomendaciones.....	90
Bibliografía.....	91
Apéndices.....	97
Apéndice A. Modelos matemáticos y cálculos típicos.....	97
Apéndice B. Otros resultados.....	101
Apéndice C. Datos bibliográficos.....	104
Apéndice D. Aplicación de software.....	105

### ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pág</b>
Tabla 2.1: Clasificación del petróleo crudo según su gravedad API.....	16
Tabla 2.2: Frecuencias características de absorción infrarroja.....	31
Tabla 4.1: Porcentaje en peso de las fracciones malténicas y asfálticas de los crudos en estudio.....	62
Tabla 4.2: Porcentaje en peso de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas presentes en los crudos estudiados.....	63
Tabla 4.3: Propiedades de los crudos Hamaca Bare y Cerro Negro CI-210.....	64
Tabla 4.4: Propiedades de las fracciones asfálticas preparadas como soluciones en tolueno a 1000 ppm.....	65
Tabla 4.5: Análisis del espectro IR para la fracción asfáltica Hamaca Bare.....	66
Tabla 4.6: Análisis del espectro IR para la fracción asfáltica Cerro Negro CI-210.....	66
Tabla 4.7: Tensión superficial de los crudos Hamaca Bare y Cerro Negro CI-210 y sus respectivas fracciones malténicas y asfálticas.....	68
Tabla 4.8: Ángulo de contacto de los líquidos patrones medidos sobre las placas de crudos y las placas asfálticas.....	69
Tabla 4.9: Tensión interfacial de los diferentes sistemas crudos y sus fracciones con los diferentes líquidos patrones.....	73

Tabla 4.10:	Componentes de tensión superficial de los crudos estudiados y sus fracciones obtenidas por gota colgante.....	75
Tabla 4.11:	Componentes de tensión superficial de los crudos estudiados y sus fracciones obtenidas por ángulo de contacto.....	76
Tabla B.1:	Energía de Adhesión de Gibbs entre crudos y fracciones con minerales de yacimiento en presencia de agua, obtenidas por C.T.S de gota colgante.....	102
Tabla B.2:	Energía de Adhesión de Gibbs entre crudos y fracciones con minerales de yacimiento en presencia de agua, obtenidas por C.T.S de ángulo de contacto.....	102
Tabla B.3:	Energía de Adhesión de Gibbs entre crudos y fracciones con minerales de yacimiento en presencia de metano, obtenidas por C.T.S de gota colgante.....	103
Tabla B.4	Energía de Adhesión de Gibbs entre crudos y fracciones con minerales de yacimiento en presencia de metano, obtenidas por C.T.S de ángulo de contacto.....	103
Tabla C.1:	Fraccionamiento S.A.R.A. para los crudos Cerro Negro y Hamaca.....	104
Tabla C.2:	Componentes de tensión superficial para los líquidos patrones.....	104
Tabla C.3:	Componentes de tensión superficial para los minerales de yacimiento.....	104
Tabla C.4:	Tabla de densidad del agua a 4°C.....	104

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág</b>
Figura 2.1: Faja Petrolífera del Orinoco.....	14
Figura 2.2: Cromatografía líquida.....	20
Figura 2.3: Agrupamiento laminar de los asfaltenos.....	22
Figura 2.4: Aglomerados de asfaltenos.....	22
Figura 2.5: Estructuras Promedio de asfaltenos propuestas por Mullins y Groenzin.....	23
Figura 2.6: Representación esquemática del proceso de adsorción de los asfaltenos y la formación de micelas.....	24
Figura 2.7: Curva del porcentaje de dispersión de asfaltenos en función de la presión.....	26
Figura 2.8: Fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.....	32
Figura 2.9: Esquema de un sistema trifásico de una gota sessile.....	37
Figura 2.10: Captación digital de la formación de la gota sessile.....	38
Figura 2.11: Variables de tensión interfacial necesarias para obtener la ecuación de Young.....	39
Figura 2.12: Cohesión y Adhesión.....	44
Figura 2.13: Representación de la cohesión y adhesión en una gota sessile...	44
Figura 3.1: Equipo de extracción soxhlet.....	47
Figura 3.2: Equipo de extracción reflujo simple.....	47
Figura 3.3: Sistema Schlenk.....	48
Figura 3.4: Equipo rotovaporador.....	48
Figura 3.5: Diagrama esquemático del tensiómetro de gota colgante.....	50
Figura 3.6: Equipo para la medición de infrarrojo.....	50
Figura 3.7: Representación gráfica de la preparación de las placas de crudos.....	58
Figura 4.1: Espectro de IR de la fracción asfáltica Hamaca pozo Bare.....	65
Figura 4.2: Espectro de IR de la fracción asfáltica Cerro Negro CI-210.....	66
Figura 4.3: Estructuras moleculares de los líquidos patrones.....	71

Figura 4.4:	Ángulos de contacto obtenidos de la interacción líquidos patrones/crudos estudiados.....	72
Figura 4.5:	Ángulos de contacto obtenidos de la interacción líquidos patrones/fracciones asfálticas.....	72
Figura 4.6:	Tensión interfacial de los crudos Hamaca Bare y Cerro Negro CI-210 en diferentes líquidos patrones.....	74
Figura 4.7:	Tensión interfacial de las fracciones malténicas de los crudos estudiados en diferentes líquidos patrones.....	74
Figura 4.8:	Tensión interfacial de las fracciones asfálticas de los crudos estudiados en diferentes líquidos patrones.....	75
Figura 4.9:	Comparación entre las componentes de tensión superficial de los crudos estudiados por el método gota colgante.....	77
Figura 4.10:	Comparación de las componentes de tensión superficial de las fracciones asfálticas de los crudos estudiados por el método gota colgante.....	78
Figura 4.11:	Comparación entre las componentes de tensión superficial de las fracciones malténicas de los crudos estudiados por el método gota colgante.....	79
Figura 4.12:	Comparación de las componentes de tensión superficial del crudo Hamaca Bare obtenidas por gota colgante y ángulos de contacto.....	81
Figura 4.13:	Comparación de las componentes de tensión superficial del crudo Cerro Negro CI-210 obtenidas por gota colgante y ángulos de contacto.....	81
Figura 4.14:	Comparación de las componentes de tensión superficial de la fracción asfáltica Hamaca Bare obtenidas por medidas de ángulo de contacto y por gota colgante.....	82
Figura 4.15:	Comparación de las componentes de tensión superficial de la fracción asfáltica Cerro Negro CI-210 obtenidas por medidas de ángulos de contacto y por gota colgante.....	83

Figura 4.16:	Valores de energía libre de adhesión de Gibbs entre las muestras estudiadas y las rocas minerales en presencia de agua. (Valores de C.T.S. por gota colgante).....	84
Figura 4.17:	Valores de energía libre de adhesión de Gibbs entre las muestras estudiadas y las rocas minerales en presencia de agua. (Valores de C.T.S por ángulo de contacto).....	84
Figura 4.18:	Valores de energía libre de adhesión de Gibbs entre las muestras estudiadas y las rocas minerales en presencia de metano. (Valores de C.T.S. por gota colgante).....	86
Figura 4.19:	Valores de energía libre de adhesión de Gibbs entre las muestras estudiadas y las rocas minerales en presencia de metano. (Valores de C.T.S por ángulo de contacto).....	86
Figura B.1:	Comparación de las C.T.S. de los crudos obtenidas por ángulo de contacto.....	101
Figura B.2 :	Comparación de las C.T.S. de las fracciones asfálticas obtenidas por ángulo de contacto.....	101

## **CAPÍTULO I**

### **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

*En esta sección se presentará la finalidad y el propósito de la investigación, así como los enfoques del problema desde varios puntos de vista, de la misma manera se hace mención a: la situación actual y aquella a la cual se desea llegar, los objetivos, tanto generales como específicos y las justificaciones del porqué del desarrollo del presente trabajo.*

#### **1.1. Descripción del problema**

El crudo es una mezcla de hidrocarburos naturales de amplio rango de ebullición, que se encuentra en estado líquido en el subsuelo y permanece generalmente como líquido en condiciones normales de presión y temperatura; se puede considerar como un sistema disperso en el cual coexisten sólidos, líquidos y algunos compuestos gaseosos.

El crudo pesado se caracteriza por ser pobre en fracciones ligeras y en carbono parafínico, muy ricos en asfaltenos y resinas, tener altos rendimientos de residuos, alto contenido de contaminantes, alta viscosidad y relación C/H elevada; características que prevalecen en los crudos ubicados en la faja petrolífera del Orinoco, caso particular de los crudos Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210.

Innumerables estudios se han realizado con el propósito de desarrollar nuevas tecnologías de recuperación y extracción de este tipo de crudo, y en la mayoría de los casos a nivel de maquinaria y mejoramiento de procesos y/o procedimientos, así como de técnicas industriales que garanticen una producción al tanto de las necesidades del mercado. Sin embargo, todo esto se ha hecho sin estar al tanto de las propiedades del crudo a nivel interfacial, no se ha profundizado, ni se ha enfocado estudios sobre los fenómenos interfaciales y su influencia sobre el comportamiento del crudo a nivel de yacimiento, en como mejorar y hacer cambiar esas propiedades (tensión superficial e interfacial, energía de adsorción, etc.) para garantizar una mejor y más fácil recuperación y procesamiento de estos crudos que representan el futuro de la energía fósil.

Las propiedades interfaciales son de gran importancia en el estudio de sistemas heterogéneos como en el caso particular de los crudos pesados, ya que a través de las componentes de tensión superficial se puede determinar la energía de adsorción sobre superficies minerales presentes en el yacimiento, lo cual podría influir directamente sobre la recuperación y recobro del crudo.

Muchos equipos son utilizados para determinar las propiedades interfaciales de sistemas líquido-líquido, como el “Plato de Wilhelmy” o más recientemente el “Anillo Du Nouy”, sin embargo el equipo que más se adapta para el desarrollo de la presente investigación es el tensiómetro de la gota colgante, ya que la sustancia a estudiar no requiere ser diluida en un solvente, como es el caso de los equipos nombrados anteriormente, y además facilita la manipulación de líquidos viscosos, la cual es una de las principales características de los crudos pesados. El basamento termodinámico utilizado para describir la adsorción del crudo sobre las superficies minerales se hará utilizando la energía libre de adsorción, desarrollado en términos de las componentes de tensión superficial que se describe en términos de Lifshitz-Van Der Waals y Ácido-Base.

En un futuro no muy lejano, la explotación de los yacimientos de crudo pesado (crudos de muy difícil manejo) abastecerá en casi su totalidad toda la demanda a nivel mundial, esto debido a la escasez que se producirá en los reservorios de crudos livianos. Sin embargo, para lograr que esto suceda se requiere mejoras en las tecnologías para el procesamiento de este tipo de crudos, desde su extracción en el yacimiento hasta su refinación, y para ello se necesitan realizar una serie de pruebas y análisis, así como nuevos estudios que permitan obtener resultados satisfactorios.

## **1.2. Formulación del problema**

La necesidad de conocer con exactitud las propiedades interfaciales de los crudos pesados y su influencia en los procesos de extracción y recuperación es de vital importancia en el desarrollo y mejoramiento de tecnologías que permitan lograr el máximo aprovechamiento de este fluido de vital importancia; como ya se sabe la mayor parte de las reservas mundiales de petróleo son crudos pesados y extrapesados, que por sus características hace que su tratamiento y manejo sean de gran dificultad, para

ello se determinarían las propiedades interfaciales de los crudos pesados Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210.

### **1.2.1. Situación actual**

Los numerosos avances tecnológicos en cuanto a la ingeniería de procesos, mejoramiento de maquinarias y técnicas industriales para la explotación, recuperación y procesamiento de crudos pesados ha dejado de un lado el campo de las propiedades y fenómenos interfaciales de este tipo de crudos y no se conoce con exactitud como puede influenciar estas propiedades en los crudos pesados Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210, desde el punto de vista de extracción y recuperación, así como los persistentes problemas debido a la precipitación de asfaltenos.

### **1.2.2. Situación deseada**

Conocer las propiedades interfaciales de los crudos pesados, Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210, así como determinar la energía de adsorción de dichos crudos sobre los minerales presentes en el yacimiento mediante el uso de los componentes de tensión superficial, permitirá establecer patrones de comportamiento en base a resultados y análisis bien definidos sobre los fenómenos interfaciales para así lograr nuevas técnicas de mejoramiento de extracción, recuperación y procesamiento y resolver problemas debido a la precipitación de asfaltenos que tiene que ver directamente con la energía de adsorción.

## **1.3. OBJETIVOS**

### **1.3.1. Objetivo general**

Determinar las propiedades interfaciales de los crudos pesados Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210 y de sus fracciones malténicas y asfálticas haciendo uso de las componentes de tensión superficial.

### **1.3.2. Objetivos específicos**

1. Realizar el fraccionamiento de los crudos Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210 por el método SARA, a fin de obtener las fracciones saturadas, aromáticas, resinas y asfálticas de dichos crudos.

2. Caracterizar los crudos Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210 así como sus respectivas fracciones malténicas y asfálticas, con el propósito de determinar su densidad, viscosidad, gravedad específica en °API y el contenido de asfaltenos, aromáticos, saturados y resinas presentes en dichos crudos.
3. Determinar la tensión superficial a los crudos pesados Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210, así como de sus fracciones malténicas y asfálticas a través del equipo Gota Colgante.
4. Analizar el grado hidrofobicidad y mojabilidad, a partir de medidas de ángulos de contacto, de diferentes líquidos patrones sobre placas preparadas con los crudos Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210 y sus respectivas fracciones asfálticas.
5. Determinar la tensión interfacial de los crudos Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210, así como de sus respectivas fracciones malténicas y asfálticas en diferentes líquidos patrones.
6. Determinar las componentes de tensión superficial de los crudos Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210, y sus fracciones malténicas y asfálticas, a partir de los valores de ángulo de contacto y tensión interfacial.
7. Analizar las interacciones existentes en los sistemas crudos/superficies minerales y fracciones/superficies minerales, a través de la energía libre de adhesión de Gibbs obtenida a partir de las componentes de tensión superficial.

#### **1.4. JUSTIFICACIÓN**

Venezuela es uno de los principales países productores y exportadores de crudos en el mundo, y posee grandes reservas de crudo pesado ubicado principalmente en la faja petrolífera del Orinoco, por tal motivo mejorar las tecnologías ya existentes con el desarrollo de nuevos estudios, facilitará de manera vertiginosa el procesamiento de los crudos pesados.

La importancia de conocer con exactitud las propiedades interfaciales de los crudos pesados, Hamaca pozo Bare y Cerro Negro pozo CI-210 brindará con total seguridad una mejor forma de analizar el comportamiento de los crudos pesados a nivel físicoquímico, solucionar problemas de precipitación de asfaltenos; así como lograr la

disminución de la tensión interfacial y el ángulo de contacto, lo cual mejorará la capacidad de mojado del crudo en la roca (superficies minerales), favoreciendo el desplazamiento del crudo a través del medio poroso aumentando así la capacidad de recobro y facilitando el proceso de extracción. Es por ello que las propiedades interfaciales constituyen la fuerza impulsora en los fenómenos capilares, por lo que es importante definir las y saber como medirlas.

La Facultad de Ciencias y Tecnología, FACYT, como precursor de este proyecto de investigación tiene la necesidad de desarrollar nuevas y mejores tecnologías que faciliten el desarrollo de la industria de crudos pesados a nivel nacional. En el caso del investigador que suscribe el presente proyecto, pretende afianzar los conocimientos adquiridos en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Carabobo y de la misma manera adquirir nuevos aprendizajes en el área de crudos pesados y sus propiedades interfaciales. Además, la realización de este Trabajo Especial de Grado, es el último requisito académico que debe cumplir este autor para lograr el título de Ingeniero Químico.

## **1.5. LIMITACIONES**

Algunas de las posibles limitaciones que se pueden presentar durante el desarrollo de la presente investigación, son las siguientes:

1. Tiempo disponible para realizar todas las actividades y objetivos propuestos, probablemente algunos objetivos requieran un mayor tiempo de desarrollo que otros, lo que podría incrementar significativamente el tiempo total de investigación.
2. En cuanto al equipo y materiales disponibles, uno de los equipos a usar es aquel destinado al cálculo y determinación de la tensión superficial e interfacial de los líquidos, *Equipo Gota Colgante*, ya que la Facultad de Ciencias y Tecnología Química solo cuenta con un equipo de este tipo, el cual es de usos múltiples y podría sufrir daños en algunas de sus partes impidiendo así su utilización.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

*A continuación se presentan antecedentes, que tienen cierta relación con el presente proyecto; así como también un enfoque específico y detallado de las bases teóricas fundamentales para el desarrollo de la investigación.*

#### 2.1. ANTECEDENTES

2.1.1. D. ESCALANTE., en Abril de 2005, presentó su tesis doctoral bajo el título de **“Componentes de Tensión Superficial”**, cuyo objetivo general es comprobar la descripción de las componentes de tensión superficial introducidas por van Oss, para ello se evaluaron las componentes de tensión superficial para diferentes sistemas crudo/líquidos, empleando crudos pesados venezolanos a temperatura ambiente y presión atmosférica, para ello se realizaron medidas de tensiones interfaciales y ángulos de contacto. Además, se realizó un estudio de la influencia de la presión y la temperatura sobre la tensión interfacial en sistemas crudo vivo/gas, con la finalidad de construir isothermas experimentales que describan el comportamiento de dicho parámetro. Por otra parte, se estudió la aplicabilidad de estos parámetros en estudios de fenómenos interfaciales.

La semejanza con respecto a la investigación es que se determinan las componentes de tensión superficial de crudos extrapesados, aplicando en parte la misma metodología experimental para hacer las mediciones correspondientes, además los resultados que arrojó esta tesis doctoral servirán de referencia para verificar los resultados que arroje el desarrollo de la investigación; en cuanto a la diferencia es que por ser una tesis doctoral tiene un nivel investigativo más amplio, complejo y de mayor extensión, en el cual se usan un mayor número de crudos comparado con la investigación a realizar; además hace enfoques en cuanto a sistemas líquido/gas, y se realiza variaciones en las condiciones de presión y temperatura para evaluar el comportamiento de la tensión superficial e interfacial de los crudos.

**2.1.2.** K. XIE, K. KARAN., en Marzo de 2005, publicaron su trabajo bajo el nombre de **“Cinética y Termodinámica de la Adsorción de Asfaltenos sobre superficies metálicas: Un estudio preliminar”**, en esta investigación se estudia la deposición de asfaltenos sobre las superficies de tuberías durante la producción de crudos y su transporte, lo cual es considerado como un problema de flujo. Las interacciones de superficie Asfalteno-Metal, incluyendo el proceso más simple de adsorción de asfaltenos sobre superficies metálicas es un campo que ha sido muy poco estudiado. Los resultados se basan en la cinética y adsorción de asfaltenos sobre soluciones de tolueno, heptano/tolueno y pentano. Los análisis indican que el proceso de adsorción es controlado por la difusión de asfaltenos desde el seno de la solución hasta la adsorción sobre la superficie. Un basamento termodinámico para describir la adsorción de asfaltenos sobre superficies metálicas se hace en términos de la energía libre en función de las componente de Lifshitz-Van der Waals y Ácido- Base.

La semejanza respecto a la investigación es que se realizan medidas de ángulo de contacto de soluciones asfálticas sobre superficies sólidas y de allí poder determinar las componentes de tensión superficial y la energía de adsorción, de la misma manera se presentan cada una de las ecuaciones para el cálculo de los parámetros mencionados anteriormente; en cuanto a la diferencia es que las superficies sobre las cuales se realizaron las medidas fueron superficies metálicas.

**2.1.3.** D. ALCOBÉ, J. RUIZ, J. VARGAS., en 2002, publicaron su investigación bajo el siguiente título **“Determinación de la tensión superficial del sistema Aceite-Aire empleando el método de la gota colgante”**, en este informe se reseña uno de los métodos para determinar la tensión superficial de un sistema líquido-gas, como lo es el método de la gota colgante, la aplicación de este método se hizo utilizando tres aceites (Purolub ISO 46, 150 y 460) y gasoil. Se visualizaron y digitalizaron las imágenes ampliadas de las gotas creadas para cada fluido con el objetivo de estudiar el perfil geométrico de éstas, y su relación con la tensión superficial por medio de la ecuación de Laplace Young. Para ello se uso un programa elaborado por el Ing. Javier Fuentes. Fue necesaria la determinación de la densidad por ser dato esencial para la ejecución del programa. Se obtuvo que la tensión superficial para los aceites variaba en un rango

de (35, 36) mN/m con una desviación estándar entre (2, 1) y para el gasoil se obtuvo el valor de 28 mN/m con una desviación estándar de 0,91.

La semejanza es que se realizan medidas de tensión superficial mediante la utilización del equipo de gota colgante, brindando así información necesaria para la correcta y más apropiado uso de este equipo. La diferencia más notable es que las sustancias utilizadas fueron aceites Purolub ISO 46, 150, 460 y gasoil.

**2.1.4.** D. D'ORAZIO, E. MARCANO, A. STAMMITI., en 2002, publicaron su trabajo bajo el nombre de ***“Determinación de la tensión interfacial del sistema n-Heptano/solución acuosa a distintas concentraciones de NaCl a 25°C”***, con esta investigación se desea evaluar el comportamiento de la tensión interfacial en el sistema Heptano/NaCl<sub>(ac)</sub> a distintas concentraciones (0,002M; 0,004M; 0,006M; 0,008M; 0,01M y 0,1M) a 25°C. El método de la gota emergente fue empleado para determinar la tensión interfacial, utilizando como herramienta de cálculo de la misma, el programa DROP 98. En los resultados se observó un mínimo de la tensión interfacial entre las concentraciones de 0,004M (46,84mN/m), así como una disminución de la tensión interfacial entre las concentraciones de 0,01M y 0,1M.

La semejanza con respecto a la presente investigación es la utilización del equipo de gota colgante para realizar las medidas de tensión interfacial, obteniendo así información necesaria en cuanto a la metodología experimental y algunas sugerencias para la correcta formación de las gotas; la diferencia radica en cuanto al sistema utilizado y la variación de concentraciones de la solución a usar.

**2.1.5.** P. VERLHAC, K. VAN NIEUWENHUYZE, F. VERZARO, A. CAGNA, CH. BOINON., en Noviembre-Diciembre de 2001, publicaron un trabajo bajo el título de ***“Medidas de la tensión interfacial de los bitúmenes a alta temperatura con un tensiómetro de gota”***, el cual se basó en interpretar los fenómenos fisicoquímicos que se produce en el interfaz bitúmen/agua, y en especial durante el proceso de emulsificación. La comprensión y predicción del comportamiento de la emulsión a partir de las propiedades interfaciales han sido uno de los objetivos del proyecto del europeo OPTTEL, en el marco del cual se ha medido la tensión interfacial con un tensiómetro de

gota mediante el análisis de la forma de la gota de aceite. En esta investigación se indica la precisión de dicho método y se demuestra en particular la importancia de la densidad del bitúmen y del factor forma. La tensión interfacial medida para distintas concentraciones de emulsificador permite obtener una isoterma de adsorción cuya interpretación (por medio del modelo de Szyskowski-Lagmuir) demuestra la importancia de la elección correspondiente a la concentración micelar crítica (CMC).

La semejanza con respecto a la investigación es que se realizan medidas de tensión interfacial con el tensiómetro de gota colgante, de lo cual se puede tener una noción en cuanto a la metodología utilizada para el apropiado manejo del equipo; en cuanto a la diferencia más notables es que el sistema a estudiar fue bitúmen/agua y se determina la adsorción a través de isotermas.

**2.1.6.** S. HERNÁNDEZ, C. JELAMBI., en Diciembre de 2001, presentaron un miniproyecto de Ingeniería Química bajo el título de ***“Evaluación S.A.R.A de Alimentaciones al proceso de Coquización Retardada”***. En este trabajo se emplearon muestras de la corriente residual que alimenta la unidad de coquización retardada de la Refinería de Cardón, para separarlas en sus fracciones mediante un ensayo de caracterización S.A.R.A. Tanto el residual, como sus fracciones constituyentes, fueron sometidos a caracterizaciones elementales (C, H y S) y a carbonización en platina de calentamiento para su observación por microscopía óptica. Los resultados obtenidos indican que la fracción de asfaltenos propicia la formación de la mesofase.

La semejanza es que se realiza el fraccionamiento S.A.R.A. y se explica de manera detallada la metodología experimental para la realización de este ensayo. De igual modo, se muestra información acerca de los porcentajes de las fracciones presentes en los Crudos Hamaca y Cerro Negro, lo cual sirve de referencia para verificar los resultados obtenidos en la presente investigación. Con respecto a la diferencia es que la sustancia con la que se trabajó fue un residual de vacío tomado de la refinería de Cardón y luego se analizaron pruebas de carbonización.

## **2.2. BASES TEÓRICAS**

### **2.2.1. CRUDO**

El Petróleo, líquido oleoso bituminoso de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas, también recibe los nombres de petróleo crudo, crudo petrolífero o simplemente 'crudo'. La palabra petróleo proviene de “petro” (piedra) y “oleo” (aceite), o sea aceite de piedra. Este es una mezcla sumamente compleja de hidrocarburos de distinto peso y peso molecular, acompañados por impurezas que incluyen cantidades pequeñas de oxígeno, azufre y compuestos nitrogenados. El petróleo es aceitoso, de color que va de amarillo oscuro hasta negro; y es siempre menos denso que el agua, por que flota en ella. <sup>[1]</sup>

Se encuentra en grandes cantidades bajo la superficie terrestre y se emplea como combustible y materia prima para la industria química. Las sociedades industriales modernas lo utilizan sobre todo para lograr un grado de movilidad por tierra, mar y aire impensable hace sólo 100 años. Además, el petróleo y sus derivados se emplean para fabricar medicinas, fertilizantes, productos alimenticios, objetos de plástico, materiales de construcción, pinturas y textiles, y para generar electricidad. <sup>[2]</sup>

Todos los tipos de petróleo se componen de hidrocarburos, aunque también suelen contener unos pocos compuestos de azufre y de oxígeno; el contenido de azufre varía entre un 0,1 y un 5%. El petróleo contiene elementos gaseosos, líquidos y sólidos. La consistencia del petróleo varía desde un líquido tan poco viscoso como la gasolina hasta un líquido tan espeso que apenas fluye. Por lo general, hay pequeñas cantidades de compuestos gaseosos disueltos en el líquido; cuando las cantidades de estos compuestos son mayores, el yacimiento de petróleo está asociado con un depósito de gas natural. <sup>[2]</sup>

### **2.2.2. ORIGEN**

El petróleo se considera de origen orgánico. Los organismos vivos cuando mueren se acumulan en los fondos de las aguas marinas, salobres y dulces. Esa materia orgánica queda incorporada a los sedimentos y se transforma bajo condiciones normales en fracciones solubles en insolubles. Los sedimentos que llegan a transformarse en roca madre requieren de ambientes de baja energía, poco oxigenados

y de alto contenido de materia orgánica. Se entiende por degradación la evolución química de sustancias orgánicas que, partiendo de estructuras biológicas complejas, llegan a transformarse en moléculas elementales. A medida que los sedimentos son enterrados, éstos empiezan a sufrir los procesos de transformación orgánica. Esta comprende la diagénesis, la catagénesis y el metamorfismo, que dependen de la temperatura y del tiempo, los que a su vez están controlados por procesos geotérmicos, la tasa de enterramiento y la edad de la roca. Los procesos de diagénesis (transformación a bajas temperaturas) comienzan con gas biogénico y ocurren a temperaturas de 60° a 90° C, donde se establecen las condiciones fundamentales para el inicio de la generación de hidrocarburos. A medida que progresa el enterramiento y aumenta la temperatura se empiezan a generar hidrocarburos por efecto de catagénesis (formación de kerógeno en moléculas pequeñas). Esta fase o zona se llama zona de madura para petróleo (2000-3000 metros de profundidad y temperaturas de 60° y 150°C). La zona de gran enterramiento, donde se producen hidrocarburos livianos y eventualmente metano por craqueo intenso, se denomina zona de gas (3000-4500 metros de profundidad y temperaturas mayores de 150°C).<sup>[3]</sup>

### **2.2.3. FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO**

La Faja Petrolífera del Orinoco que ocupa la franja meridional de la Cuenca Oriental de Venezuela, al sur de los Estados, Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, paralela al curso del río Orinoco. Abarca una extensión de 600 km de este a Oeste y 70 km en dirección Norte Sur, con un área aproximada de 55.314 km<sup>2</sup>. Se estima que la Faja Petrolífera del Orinoco contiene 236.000 millones de barriles de crudo extra pesado, lo que la convierte en la reserva de petróleo más grande del mundo. Está dividida en cuatro zonas de explotación y producción como son Boyacá (antiguamente conocida como Machete), Junín (antes Zuata), Ayacucho (antigua Hamaca); Carabobo (antes Cerro Negro). El área de exploración es de 11.593 km<sup>2</sup>.<sup>[4]</sup>

La exploración de la Faja Petrolífera del Orinoco descubrió cuatro acumulaciones gigantescas que yacen en arenas no consolidadas de origen deltaico, cuya edad es Mioceno inferior. Las arenas fueron sedimentadas al comienzo de una invasión marina, durante la cual se sedimentó la Formación Oficina. Esa secuencia arenosa basal

descansa en contacto discordante sobre el Cretáceo y sobre las rocas ígneas y metamórficas del Macizo Guayanés. [1]

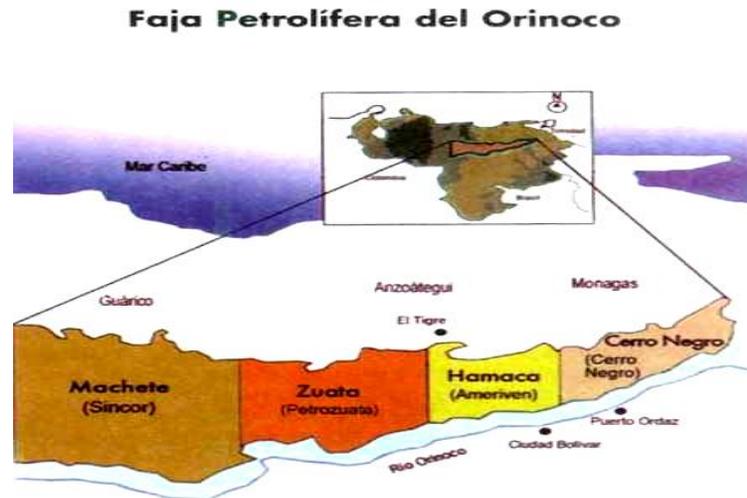


Figura 2.1. Faja Petrolífera del Orinoco. [3]

Cada una de las cuatro acumulaciones corresponde a un sistema deltaico que, desde el punto de vista genético, tuvo su origen en los sistemas fluviales del mismo macizo. De Este Oeste se denominan Cerro Negro, El Pao, Zuata y Machete, como se muestra en la figura 2.1. [3]

El crudo de estas acumulaciones tiene varios rangos de gravedad; sin embargo, un amplio intervalo cubre desde 15 hasta 20° API, y la gravedad media está sobre los 9° API. [3]

Por su alto contenido de azufre y metales y por los valores isotópicos del carbono, se puede suponer que el origen del crudo en toda la Faja Petrolífera del Orinoco está relacionado con materia orgánica de ambiente marino y su procedencia se considera puede ser de zonas de maduración ubicadas al norte, en la profundidad de la cuenca. [3]

### 2.2.3.1. ÁREA HAMACA

El área de Hamaca contiene una de las acumulaciones de primer orden, que es la de El Pao. El recipiente es el miembro basal arenoso de la Formación de Oficina.

En el borde septentrional del área de Hamaca existen acumulaciones que por su tipo de entrapamiento, su menor volumen (comparado con el de las cuatro acumulaciones mayores) y por la gravedad de sus crudos, se asemejan a las del Área Mayor de Oficina (Hamaca Norte). [3]

### **2.2.3.2. ÁREA CERRO NEGRO**

Debido al avanzado estado de desarrollo de los campos del sur de Monagas existe una infraestructura cuya capacidad puede ser ampliada para manejar volúmenes adicionales de crudos. Ello incentivó el desarrollo de la acumulación de Cerro Negro, ubicada a corta distancia del campo Jobo-Morichal y desde el punto de vista de la geología de producción e ingeniería de yacimientos, la gigantesca acumulación de Cerro Negro puede considerarse como parte de las acumulaciones del área sur de Monagas. [3]

Cerro Negro es una de las tres acumulaciones de primer orden de la Faja Petrolífera del Orinoco. Se subdivide en tres miembros formales, que son: Morichal, Jobo y Pilón. Al igual que en el resto del área, el recipiente principal es el complejo de arenas deltaicas del miembro Morichal. [3]

Los crudos de Cerro Negro tienen gravedad promedio de 9º API, son de base nafténica y poseen un alto contenido de azufre y metales. La acumulación se ubica entre las profundidades de 150 a 1100 m y el crudo tiene un promedio de viscosidad de 200 centipoises para el miembro Morichal y 80 a 150 centipoises para el miembro Jobo, ambas a 210 °F. [3]

### **2.2.4. CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS**

Generalmente los hidrocarburos líquidos se clasifican en condensados y petróleos crudos, dependiendo de la gravedad específica (o los grados API) de cada uno. Esta clasificación da idea de la viscosidad o fluidez, pero no aporta información específica acerca de otras características y composición. Sin embargo, la gravedad API la utiliza el mundo petrolero para catalogar los crudos y establecer los correspondientes diferenciales de precios, tomando en cuenta otros factores como contenido de azufre

y/o metales, sal, corrosividad o rendimiento específico de determinado producto a partir de un crudo particular. <sup>[3]</sup>

#### **2.2.4.1. CRUDOS CONDENSADOS**

Son aquellos que se encuentran en estado gaseoso a condiciones del yacimiento y se transforman en líquidos durante el proceso de producción de pozos (condensación retrograda). Su gravedad está por encima de 40,2° API. <sup>[3]</sup>

#### **2.2.4.2. PETRÓLEO CRUDO**

Se refiere al hidrocarburo líquido no refinado. Su rango de gravedad alcanza hasta los 40,2° API y su color va del amarillo al negro. La clasificación de los crudos por rangos de grados API que utiliza el Ministerio de Energía y Minas de Venezuela es la siguiente:

**Tabla 2.1. Clasificación del petróleo crudo según su gravedad API**

<b>Tipo de Crudo</b>	<b>°API</b>
Liviano	30,0-40,0
Mediano	22,0-29,9
Pesados	10,0-21,9
Extrapesado	<9,9

Otra modalidad que se utiliza para clasificar crudos es la “base” de la composición de cada crudo, pudiendo ser catalogados de acuerdo a la naturaleza de los hidrocarburos que contienen. Un crudo puede tener mayor proporción de parafinas, mientras que otro mayor proporción de naftenos. Independientemente de si es parafínico o nafténico, un crudo puede tener gran cantidad de hidrocarburos livianos, tener fluidez y contener mucho gas disuelto; mientras que otro crudo puede consistir principalmente de hidrocarburos pesados y ser altamente viscoso con poco o sin gas disuelto. <sup>[3]</sup>

Usualmente los crudos se clasifican en tres grupos principales, de acuerdo a la naturaleza de los hidrocarburos que contienen.

#### **2.2.4.2.1. CRUDOS DE BASE PARAFÍNICA**

Contienen parafina y muy poco o ningún material asfáltico. Son aptos para obtener gasolina de bajo octanaje, y de ellos se producen cera parafínica y aceites lubricantes de alta calidad. <sup>[3]</sup>

#### **2.2.4.2.2. CRUDOS DE BASE NAFTÉNICA O ASFÁLTICA**

Contienen poca o ninguna parafina, pero sí material asfáltico en grandes proporciones. Consisten principalmente de naftenos y aceites lubricantes, cuyas viscosidades son más sensibles a los cambios de temperatura que los obtenidos de los crudos de base parafínica. <sup>[3]</sup>

#### **2.2.4.2.3. CRUDOS DE BASE MIXTA O INTERMEDIA**

Contienen material tanto asfáltico como parafínico. En su composición entran hidrocarburos parafínicos y nafténicos junto con cierta proporción de hidrocarburos aromáticos. <sup>[3]</sup>

#### **2.2.5. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL PETRÓLEO**

Principalmente, la densidad y la viscosidad del petróleo son las propiedades que dictan el enfoque de producción que tomará una compañía petrolera. Los petróleos densos y viscosos, denominados petróleos pesados, presentan retos de producción especial pero no insuperable.

Los petróleos crudos naturales exhiben un amplio espectro de densidades y viscosidades. La viscosidad a la temperatura de yacimiento es generalmente la medida más importante para un productor de hidrocarburos porque determina cuán fácilmente fluirá el petróleo. La densidad es más importante para el refinador de petróleo porque es un mejor indicador de los derivados de la destilación. Desafortunadamente, no existe una correlación clara entre estos dos. Un crudo de mediana, o baja densidad, con alto contenido de parafina en un yacimiento frío y somero puede presentar una viscosidad más alta que un petróleo crudo pesado, libre de parafina, en un yacimiento profundo y con alta temperatura. La viscosidad puede variar en gran medida con la temperatura. La

densidad varía poco con la temperatura, y se ha convertido en el parámetro estándar del campo petrolero más comúnmente utilizado para categorizar los petróleos crudos.

La densidad se define usualmente en términos de grados API (Instituto Americano del Petróleo) y está relacionada con la gravedad específica; mientras más denso es el petróleo, más baja es la densidad API. Las densidades API del hidrocarburo líquido varían desde los 4° para el bitúmen rico en brea hasta los 70° para los condensados. El petróleo pesado abarca un vasto rango a lo largo de este espectro que existe entre el petróleo ultrapasado y el petróleo liviano. El Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica (DOE, por sus siglas en inglés), se define al petróleo pesado como aquél que presenta densidades API de entre 10,0 y 23,3 grados. Sin embargo, la naturaleza no reconoce tales límites. En algunos yacimientos, el petróleo con una densidad tan baja como 7 u 8 API se considera pesado más que ultrapasado, porque puede ser producido mediante métodos de producción de petróleo pesado. <sup>[5]</sup>

En la industria petrolera, el peso específico relativo de los productos del petróleo suele informarse en términos de una escala de hidrómetro llamada °API. La ecuación de la escala API es <sup>[6]</sup>:

$$\circ API = \frac{141,5}{p.e.r.} - 131,5 \quad (II.1)$$

A menudo se piensa que el peso específico relativo es una relación adimensional. De hecho, debe considerarse como el cociente de dos densidades, la de la sustancia de interés, A, y la de una sustancia de referencia, cada una de las cuales tiene sus unidades asociadas. <sup>[6]</sup>

$$p.e.r. = \text{Peso específico relativo} = \frac{\rho_A \left(\frac{lb}{ft^3}\right)_A}{\rho_{ref} \left(\frac{lb}{ft^3}\right)_{ref}} = \frac{\left(\frac{g}{cm^3}\right)_A}{\left(\frac{g}{cm^3}\right)_{ref}} = \frac{\left(\frac{kg}{m^3}\right)_A}{\left(\frac{kg}{m^3}\right)_{ref}} \quad (II.2)$$

La sustancia de referencia en el caso de los líquidos y sólidos normalmente es el agua. Así, el peso específico relativo entre la densidad de la sustancia en cuestión y la densidad del agua, mientras que para los gases, se mide tomando como referencia el aire. <sup>[6]</sup>

## 2.2.6. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CRUDOS

Las fuerzas intermoleculares son el resultado directo de la distribución de carga electrónica de las moléculas y, además, ellas son un reflejo de su composición química. Es entonces necesario revisar la composición de los crudos con la finalidad de determinar los tipos de fuerzas que están actuando entre sus moléculas constituyentes. El crudo contiene, en diferentes cantidades, n- e iso-alcanos, cicloparafinas y alquil-cicloparafinas, al igual que diferentes tipos de compuestos aromáticos están presentes desde alquilbencenos hasta alquilfenantranos. De la misma manera, contienen entre un 10 a un 50% de compuestos aromáticos entre la mayoría de ellos se encuentran cadenas parafinicas, nafténicas y anillos aromáticos.

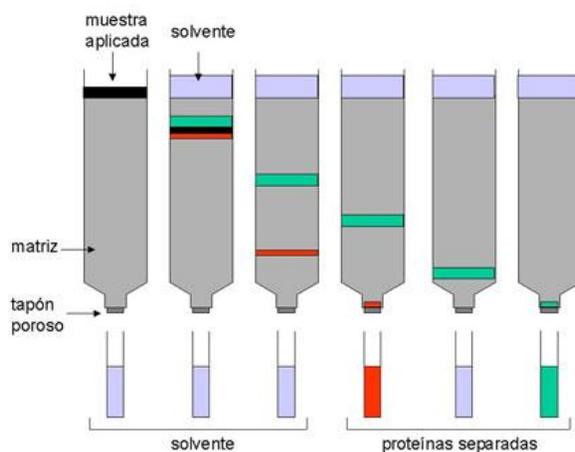
Las moléculas que contienen heteroátomos son mucho menos abundantes que los hidrocarburos puros y constituidos, como lo son principalmente las fracciones de asfaltenos y resinas. Los compuestos más abundantes en contenido de azufre, S, son los benzo y dibenzotiofenos, algunos de sus nafteno-derivados y terpenoides ciclicos. El oxígeno está presente mayormente como aromático, nafténico y ácidos paraninfo-carboxílicos.

En cuanto a la fracción de resinas, ésta contiene carbazoles, quinolinas, piridinas, porfirinas, sulfoxidos de cicloterpenoides, ácidos di- y tricloterpenoides, n-alcanoides y otros ácidos carboxílicos así como aromáticos con sustituyentes n-alquílicos y heteroátomos. Mientras que, la fracción asfáltica está formada por muchas series de moléculas relativamente grandes que contienen regiones aromáticas, algunos heteroátomos y anillos nafténicos, así como también ramificaciones parafinicas relativamente cortas.

La composición química de los diferentes componentes de los crudos muestran que son grandes estructuras de hidrocarburos formadas por grupos atómicos bien conocidos. También están presentes una gran cantidad de compuestos organometálicos compuestos por metales tales como el vanadio, V, y el níquel, Ni, en concentraciones por los órdenes de los ppm. Y es importante destacar que el mismo tipo de fuerzas que actúan entre las moléculas orgánicas puras están presentes en los compuestos organometálicos. <sup>[7]</sup>

### **2.2.7. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN COLUMNA**

Es una técnica que separa una mezcla de solutos basada en la velocidad de desplazamiento diferencial de los mismos que se establece al ser arrastrados por una fase móvil (líquida o gaseosa) a través de un lecho cromatográfico que contiene la fase estacionaria, la cual puede ser líquida o sólida. Las propiedades de los componentes de una mezcla determinan su movilidad entre sí y con respecto a la fase móvil. La base de la separación cromatográfica será, por tanto, la diferencia en la migración de los mismos. [8]



**Figura 2.2. Cromatografía líquida. [8]**

### **2.2.7.1. ENSAYO SARA**

Es una cromatografía líquida que se realiza a fin de separar el crudo en sus fracciones constituyentes y determinar las proporciones relativas de cada una. Primeramente, se separan las fracciones de maltenos y asfaltenos basándose en las diferencias de solubilidad con un solvente parafínico de cadena lineal y bajo peso molecular (n-pentano, n-hexano o n-heptano), y posteriormente se separan de los maltenos, los saturados, aromáticos y resinas, gracias a las distintas afinidades que presentan con uno de los solventes mencionados anteriormente, con tolueno y metanol. [9]

#### **2.2.7.1.1. MALTENOS**

Constituyen la fracción del crudo solubles en n-pentano, n-hexano o n-heptano y se subdividen en saturados, aromáticos y resinas. Estas fracciones pueden separarse por extracción con solventes utilizando el método llamado S.A.R.A. [10]

#### **2.2.7.1.1.1. SATURADOS**

La fracción de saturados es la de menor peso molecular y está constituida por cadenas alquílicas y cicloparafínicas. No contiene heteroátomos. [11]

#### **2.2.7.1.1.2. AROMÁTICOS**

Son estructuras sencillas no polares formadas por policiclos de seis átomos de carbono. El único heteroátomo presente en ellos es el azufre. [11]

#### **2.2.7.1.1.3. RESINAS**

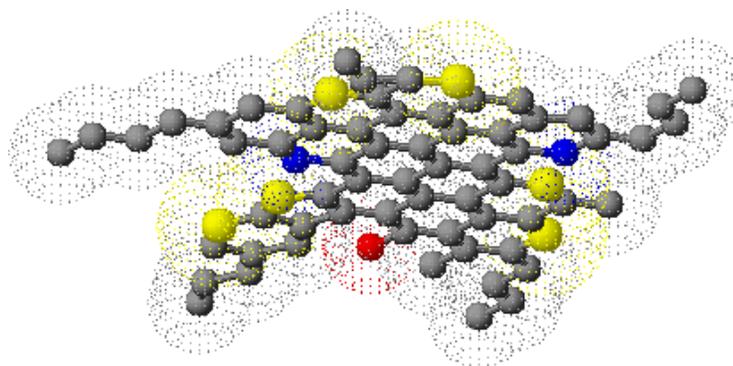
Son similares a los asfaltenos, pero de menor peso molecular. Conforman la fracción con mayor carácter polar en los maltenos y tienen carácter aromático, con heteroátomos (N, O, S y ocasionalmente, Ni y V). Poseen, además, cadenas alifáticas largas y pocos anillos aromáticos, en comparación con la estructura de los asfaltenos. [11]

#### **2.2.7.1.2. ASFALTENOS**

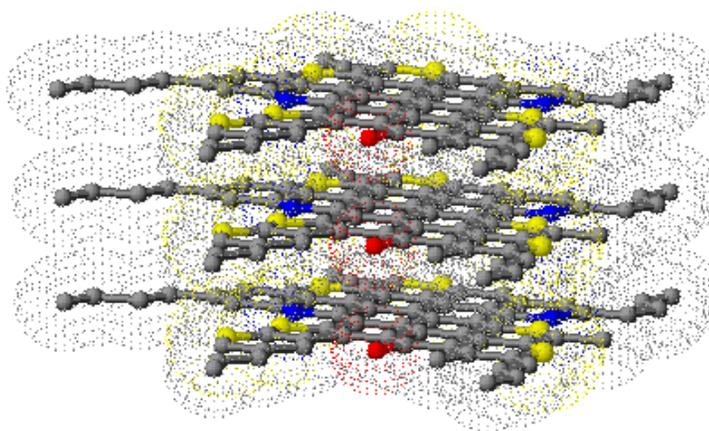
Los asfaltenos extraídos de crudos pesados o sus residuales son una materia sólida, amorfa y polvorosa, de color marrón o negro, insolubles en solventes alifáticos, pero solubles en benceno y disulfuro de carbón. En general, son de carácter predominantemente aromático, con un contenido de hidrógeno comparativamente bajo. Estructuralmente se les considera como un sistema condensado de anillos aromáticos polinucleares, formados por la condensación y deshidrogenación de hidrocarburos-nafténicos de menor peso molecular, sustituidos con cadenas alquílicas y alicílicas con heteroátomos (N, O, S, Ni, V y Fe), ver figura 2.3. [11]

Operacionalmente, se definen como la fracción de los residuos del petróleo soluble en benceno o tolueno e insoluble en n-pentano o como aquella porción del crudo que precipita al añadir cuarenta o más volúmenes de una parafina con un número

de carbonos entre cinco y ocho (normalmente se utiliza n-pentano y n-heptano). Los asfaltenos son polímeros aromáticos con muchos grupos alquilo de cadenas largas y algunos grupos polares; los polímeros están enredados de tal manera que forman micelas a través de la fracción de los maltenos, ver figura 2.4. La cantidad de asfaltenos que precipita depende de una serie de factores tales como el tipo de solvente empleado, la relación de volumen solvente-crudo y la composición del crudo. <sup>[10]</sup>



**Figura 2.3. Agrupamiento laminar de los asfaltenos.** <sup>[10]</sup>



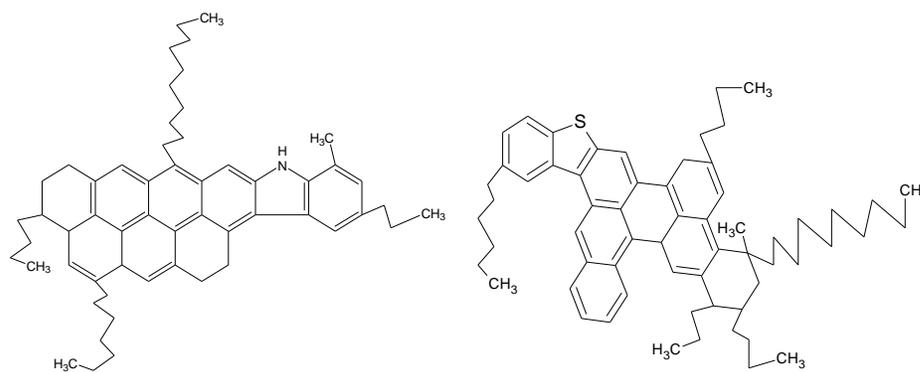
**Figura 2.4. Aglomerados de asfaltenos.** <sup>[10]</sup>

### 2.2.8. CARACTERÍSTICAS DE LOS ASFALTENOS

Los asfaltenos son difícilmente refinables, fomentan la formación de coque, la presencia de heteroátomos envenenan los catalizadores, tienen naturaleza coloidal al ser precipitados, no poseen un peso molecular definido debido a su polidispersidad. La

manera como se presentan los asfaltenos en el petróleo no esta determinada con exactitud. Una de las hipótesis establece que se hallan dispersos en el crudo formando una solución coloidal. Una serie de investigaciones realizadas <sup>[12]</sup> <sup>[13]</sup> <sup>[14]</sup>, clasificaron las siguientes características más relevantes de los asfaltenos:

- ✓ Sólidos marrón –negruzco.
- ✓ Aproximadamente del 0 a 20% de la masa total del crudo.
- ✓ Grado de asociación molecular depende del solvente, la temperatura y la concentración del asfalteno.
- ✓ Insolubles en *n*-heptano y *n*-pentano.
- ✓ Son solubles en bencenos, tolueno y THF.
- ✓ Naturaleza coloidal y polidispersos ( $M_w > M_n$ ) en su medio natural.
- ✓ Poseen una amplia distribución de polaridad, y son los más polares de todos los compuestos de los crudos.
- ✓ La relación H/C es baja 1,15.
- ✓ Tamaño de la microestructura (5-40)nm.
- ✓ Tamaño de la macroestructura (40-100)nm.
- ✓ Peso molecular aproximadamente entre (500-5000) Dalton.



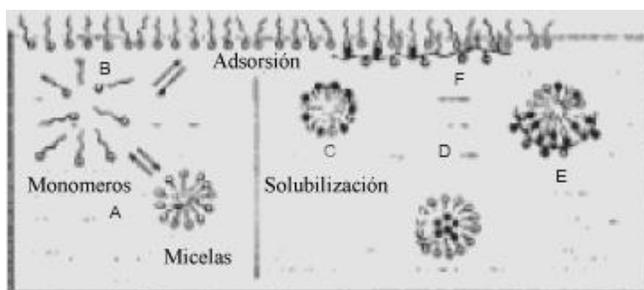
**Figura 2.5. Estructuras Promedio de asfaltenos propuestas por Mullins y Groenzin, 2000.** <sup>[15]</sup>

### 2.2.9. FENÓMENO DE DEPOSICIÓN DE LOS ASFALTENOS

Estudios realizados evidencian la presencia de los asfaltenos como una dispersión coloidal. La deposición de los asfaltenos es la consecuencia de la inestabilidad de este sistema coloidal. Los asfaltenos son la fase dispersa y el grado de

dispersión depende de la composición química del crudo específicamente. La relación polaridad/no-polaridad y la relación liviano/pesado que pueda haber entre las moléculas y partículas en el crudo son el factor determinante en el mantenimiento de la estabilidad coloidal. La deposición de los asfaltenos puede ser explicada por un desajuste en la tensión interfacial de las moléculas en el crudo. Cualquier cambio en la temperatura, presión o composición, puede desestabilizar el sistema coloidal debido al efecto de la difusión de las moléculas hacia el medio de mayor concentración, lo que ocasiona la acumulación de las moléculas de resinas en la superficie del asfalto facilitando la formación de agregados <sup>[14]</sup>.

Nellensteyn [16] propuso que los materiales asfálticos se ordenan en el interior del crudo en forma de micelas, evitando el contacto de estos materiales con el resto del crudo por la acción de las resinas adsorbidas, y sugiere que las propiedades precipitantes de diferentes solventes esta relacionada con el cambio en la tensión interfacial. Así, la fracción asfalto puede separarse del coloide estérico y pasar a la fase aceitosa del crudo para precipitar como un sólido una vez formado los agregados en solución.



**Figura 2.6. Representación esquemática del proceso de adsorción de los asfaltenos y la formación de micelas.** <sup>[16]</sup>

La precipitación de los asfaltenos está mayormente relacionada con la tendencia a formar agregados en una solución de hidrocarburos, según lo señalado por diversos investigadores <sup>[17]</sup>. Se ha comprobado que los asfaltenos forman agregados incluso en soluciones aproximadamente a los 50 ppm <sup>[18]</sup>. En la primera etapa la formación del precipitado del asfalto, se presentan interacciones entre los asfaltenos, originándose las asociaciones (agregados). Estas asociaciones van creciendo formando grandes

agregados y por ende, crece su inestabilidad dando como resultado la floculación de los asfaltenos, como se muestra en la figura 2.6. La naturaleza de las interacciones que se presentan entre los agregados se ha convertido en un tema de discusión donde se han formulado distintas opiniones; la mayoría de los autores coinciden en asegurar que la asociación molecular más importante es la formada por puentes de hidrógeno, no obstante, otro tipo de asociaciones tales como interacciones  $\pi$ - $\pi$  aromáticas o complejos de transferencia de carga podrían ser contribuyentes e importantes. <sup>[19]</sup>

Es importante señalar que la floculación y la precipitación son fenómenos separados. La floculación de los asfaltenos ocurrida bajo una determinada condición no necesariamente conduce a la precipitación. En el caso de las tuberías de transporte, por ejemplo, un régimen de flujo bajo y la existencia de rugosidades en las paredes internas del tubo pueden promover la precipitación de los flóculos. Por el contrario, un incremento en el régimen de flujo puede hacer que los flóculos sean transportados por la corriente y no se forme un depósito en la tubería. <sup>[19]</sup>

Numerosos estudios e investigaciones realizados en el comportamiento coloidal de los asfaltenos en el crudo, basados en fundamentos termodinámicos han llegado a importantes conclusiones que la presión, la temperatura y la composición química tanto del crudo como de sus asfaltenos, son los principales factores que afectan la precipitación de los asfaltenos. <sup>[20]</sup>

### **2.2.9.1. TEMPERATURA**

El efecto de la temperatura en el yacimiento es prácticamente nulo, ya que ésta permanece casi constante <sup>[20]</sup>. Sin embargo, un cambio en temperatura como el que ocurre en las tuberías durante el proceso de producción, puede resultar en dos consecuencias:

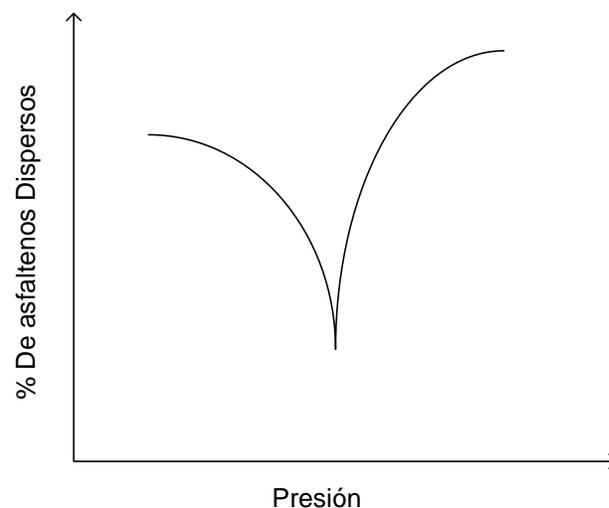
- ✓ Un incremento en temperatura mejora la miscibilidad. En ausencia de interacciones intermoleculares específicas, dos fluidos se mezclan más fácilmente a altas temperaturas debido a que la contribución negativa de la entropía de mezcla a la energía libre de Gibbs de mezcla se incrementa con el aumento de la temperatura.
- ✓ Un incremento en la temperatura reduce la densidad del líquido y esta reducción de densidad decrece el poder del solvente de los maltenos y se induce a la precipitación de

las asfaltenos <sup>[21]</sup>. A una temperatura constante, la solubilidad del asfalteno disminuye a medida que la densidad del solvente disminuye <sup>[20]</sup>. De igual manera, un aumento en la temperatura que conduzca a la vaporización de los componentes ligeros de la mezcla, va a conducir a un incremento en el poder solvente, y por lo tanto, a un incremento de la solubilidad del asfalteno. <sup>[21]</sup>

### 2.2.9.2. PRESIÓN

La presión del yacimiento es un parámetro más determinante que la temperatura en la precipitación de los asfaltenos. <sup>[20]</sup>

Experimentalmente se ha determinado que el cambio en la solubilidad de los asfaltenos con la presión sigue un comportamiento como el que se muestra en la siguiente figura:



**Figura 2.7. Curva del porcentaje de dispersión de asfaltenos en función de la presión.** <sup>[22]</sup>

Esta curva presenta un mínimo que corresponde a una presión a la que comienza a desprenderse el gas. Cuando se recorre el gráfico, en el sentido en que disminuye la presión se observa que la solubilidad de los asfaltenos disminuye hasta alcanzar su valor mínimo en el punto de burbuja. Esto se debe a que al disminuir la presión, el volumen molar de las moléculas del crudo aumenta y, por lo tanto, el parámetro de solubilidad disminuye. En el punto de burbuja comienza un cambio en la

composición del crudo debido al desprendimiento de gas y, este cambio de composición favorece la disolución de los asfaltenos ya que al haber menor porcentaje de n-parafinas livianas, su solubilidad aumenta. [22]

Por otra parte, un aumento de presión (por encima del punto de burbuja) que incrementa la densidad del líquido, lo cual indica que no hay variación en su composición, aumenta la solubilidad del asfalteno. Sin embargo, si hay una fase de vapor presente, un incremento en la presión aumenta la solubilidad de los componentes ligeros del vapor (tales como metano) cambiando la composición del líquido y reduciendo su poder solvente. De esta manera, si hay una fase vapor presente, un incremento en la presión puede reducir la solubilidad del asfalteno [21]. Por lo que en este último caso un incremento de la presión favorece la dispersión de los asfaltenos e inhibe la separación de gases y constituyentes volátiles del crudo. Por esta razón, la pérdida de presión en el yacimiento genera, en ocasiones, problemas de precipitación de asfaltenos. [20]

#### **2.2.10. FUERZAS INTERMOLECULARES EN AGREGADOS DE ASFALTENOS Y RESINAS**

Es poco probable que las interacciones entre los asfaltenos, las resinas y el resto de las fracciones que conforman al crudo, requieran el uso de otro tipo de fuerzas distintas a las que actúan entre moléculas orgánicas que están conformadas por el mismo tipo de grupos atómicos. Es por ello, que no hay razón para asumir que las fuerzas moleculares que interactúan entre los agregados de asfaltenos y resinas, sean distintos de aquellas presentes entre moléculas orgánicas y organometálicas. [23]

Es bien sabido que la interacción entre dos moléculas con nubes electrónicas pueden ser divididas en varios tipos de contribución, las cuales se harán mención a continuación:

- ✓ Las interacciones de tipo van der Waals.
- ✓ Interacción electrostática entre las distribuciones de carga moleculares.
- ✓ La inducción energética que nace de la interacción entre la distribución de carga estática de una molécula y el cambio de proximidad inducida en la distribución de carga de la otra molécula.

✓ El intercambio de repulsión de energía de corto rango o alcance.

Medidas realizadas, demuestran que una pequeña porción de la fracción asfáltica contiene radicales libres estables, y que una porción de ellos está asociado a los grupos vanadiles mientras que el resto de ellos ha sido asignado a los radicales aromáticos. [23]

Concentraciones comprendidas en un rango de  $10^{16}$ - $10^{19}$  espines desapareados/gramos fueron medidas a muestras de diferentes asfaltenos. Se encontró que una contribución a la energía intermolecular surge de la interacción entre los espines desapareados de los radicales y los espines desapareados de aquellas moléculas vecinas. La fuerza de la interacción espín-espín (interacción magnética) es notablemente más pequeña que cualquiera de las otras fuerzas a la distancia del contacto intermolecular. [23]

Sólo a grandes distancias, la interacción magnética puede ser comparable a las fuerzas de largo alcance como las del tipo Coulombicas. Claramente, este tipo de fuerzas débiles no representa una contribución significativa a la energía en las distancias del contacto intermolecular que se encuentran en los agregados de asfaltenos y resinas. En cualquier caso, el número de moléculas de radicales libres en la fracción asfáltica es significativamente más pequeña con respecto a la de la porción diamagnética, así que es razonable descartar esta contribución como primera aproximación. [23]

## **2.2.11. ALGUNAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN ASFALTÉNICA**

### **2.2.11.1 UMBRAL DE FLOCULACIÓN**

El umbral de floculación o punto inicial de precipitación de asfaltenos puede ser definido como la floculación o agregación de las partículas coloidales por algún cambio en las propiedades físicas o químicas tal como, cambios de temperatura, presión o composición química. [24]

El umbral de floculación debido a cambios de composición química se define como el volumen de solvente necesario para comenzar a precipitar los asfaltenos <sup>[25]</sup>. Esta magnitud ha sido reconocida como un indicador de la estabilidad del crudo en términos de la precipitación de los asfaltenos, por lo que se infiere que el crudo más estable es aquel que requiera un volumen mayor del alcano. <sup>[26]</sup>

El método de difusión de la gota sobre el papel de filtro o umbral de floculación determina rápida y fácilmente, con una precisión adecuada, el punto de floculación de los asfaltenos, medidos en la proporción de n-alcano añadido al crudo. Si la forma de la gota difundida en el papel es uniforme en color y densidad, indica ausencia de floculo, ya que cuando los asfaltenos precipitan por este método el centro de la gota se torna oscuro (presencia de anillos) y el exterior más claro. <sup>[27]</sup>

#### **2.2.11.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN**

La espectroscopia de adsorción es la medición de la cantidad de luz adsorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz. En general, se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector <sup>[28]</sup>. Todo analito molecular es capaz de absorber longitudes de onda características de la radiación electromagnética. En este proceso, la energía de la radiación es transferida temporalmente a la molécula y como consecuencia, disminuye la intensidad de la radiación. <sup>[29]</sup>

##### **2.2.11.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA POR INFRARROJO**

En la espectroscopia de infrarrojo (IR), ciertos grupos de átomos absorben radiación infrarroja que origina bandas a la misma frecuencia, en forma independiente de la estructura y del resto de la molécula. <sup>[30]</sup>

La persistencia de esta banda característica es la que permite obtener una información estructural útil mediante la simple inspección y referencias con tablas generalizadas de frecuencias de grupos característicos, ver tabla 2.2. La presencia de estos grupos funcionales en los asfaltenos se puede estudiar por IR. <sup>[31]</sup>

Una molécula vibra constantemente: sus enlaces se alargan y contraen. La absorción de la luz infrarroja produce cambios en la vibraciones de una molécula: la luz que se encuentra más allá (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor) del rojo del espectro visible. Las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su longitud de onda o –lo preferible- por su frecuencia. La longitud de onda se expresa en micrones,  $\mu$  ( $1 \mu = 10^{-4} \text{ cm}$  o  $10^4 \text{ \AA}$ ). La frecuencia no se expresa en hertz, sino en número de onda,  $\text{cm}^{-1}$ , a menudo llamados centímetros recíprocos; el número de onda es simplemente el número de ondas por centímetro, y es igual al recíproco de la longitud de onda en centímetros. <sup>[32]</sup>

El espectro infrarrojo es una propiedad muy característica de un compuesto orgánico, y ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula, o que no están en ella. <sup>[32]</sup>

La interpretación de un espectro infrarrojo no es sencilla: ciertas bandas pueden estar enmascaradas por el solapamiento de otras. Pueden aparecer sobretonos (armónicos) a frecuencias exactamente del doble que la banda fundamental. La banda de absorción de un grupo en particular puede desplazarse por vías características estructurales, y puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente. <sup>[32]</sup>

**Tabla 2.2. Frecuencias características de absorción infrarroja** <sup>[32]</sup>

<b>Enlace</b>	<b>Tipo de compuesto</b>	<b>Intervalo de frecuencia, <math>\text{cm}^{-1}</math></b>
$C-H$	Alcanos	2850-2960/1350-1470
$C-H$	Alquenos	3020-3080 ( <i>m</i> )/675-1000
$C-H$	Anillos aromáticos	3000-3100 ( <i>m</i> )/675-870
$C-H$	Alquinos	3300
$C=C$	Alquenos	1640-1680 ( <i>v</i> )
$C\equiv C$	Alquinos	2100-2260 ( <i>v</i> )

$C-H$	Anillos aromáticos	1500,1600 ( $\nu$ )
$C-O$	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1080-1300
$C=O$	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres.	1690-1760
$O-H$	Alcoholes monómeros, fenoles	3610-3640 ( $\nu$ )
$O-H$	Alcoholes con puente de hidrógeno, fenoles	3200-3600 (ancho)
$O-H$	Ácidos carboxílicos	2500-3000 (ancha)
$N-H$	Aminas	3300-3500
$C-N$	Aminas	1180-1360
$C\equiv N$	Nitrilos	2210-2260 ( $\nu$ )
$-NO_2$	Compuestos nitro	1515-1560/1345-1385

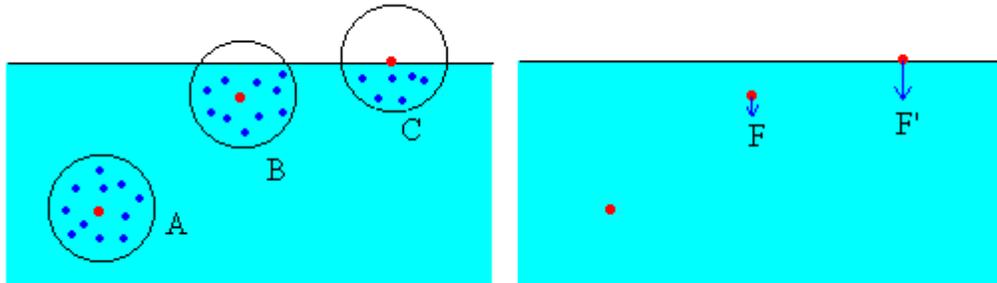
<sup>a</sup>Todas las bandas son intensas, salvo las marcadas: *m*, moderada; *v*, variable.

### 2.2.12. TENSION SUPERFICIAL

Dentro del cuerpo de un líquido alrededor de una molécula actúan atracciones casi simétricas. En la superficie, sin embargo, dicha molécula se encuentra sólo parcialmente rodeada por otras y, en consecuencia, experimenta una atracción hacia el cuerpo del líquido. Esta atracción tiende a arrastrar las moléculas superficiales hacia el interior, y al hacerlo el líquido se comporta como si estuviera rodeado por una membrana invisible. Esta conducta se llama *tensión superficial*, y es el efecto responsable de la resistencia que un líquido presenta a la penetración superficial. <sup>[33]</sup>

En la figura 2.8, se considera una molécula (en color rojo) en el seno de un líquido en equilibrio, alejada de la superficie libre tal como la A. Por simetría, la resultante de todas las fuerzas atractivas procedentes de las moléculas (en color azul) que la rodean, será nula. En cambio, si la molécula se encuentra en B, por existir en valor medio menos moléculas arriba que abajo, la molécula en cuestión estará sometida a una fuerza resultante dirigida hacia el interior del líquido. Si la molécula se encuentra en C, la resultante de las fuerzas de interacción es mayor que en el caso B. Las fuerzas

de interacción, hacen que las moléculas situadas en las proximidades de la superficie libre de un fluido experimenten una fuerza dirigida hacia el interior del líquido. <sup>[34]</sup>



**Figura 2.8. Fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.** <sup>[34]</sup>

La tensión superficial ( $\gamma$ ) se define como la fuerza por unidad de longitud que se ejerce tangencialmente sobre la superficie de separación entre un líquido y un gas, o un líquido y un sólido. Se define mediante la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{F}{2x} \quad \text{(II.3)}$$

Donde:

$\gamma$  : Tensión Superficial, miliNewtons/metros (mN/m) o dinas/centímetros (dinas/cm).

$F$  : Fuerza tangencial aplicada, N.

Esta fuerza representa la energía de cohesión que posee el líquido. Energéticamente hablando se puede definir como el exceso de energía existente en la interfase de los dos fluidos en contacto. <sup>[35]</sup>

En 1878, J. Willard Gibbs demostró que la actividad superficial se debía a la distribución desigual del soluto entre la superficie y el cuerpo de la solución. Por un razonamiento puramente termodinámico, dedujo que si un soluto se distribuye de manera que la superficie contiene un exceso de  $q$  moles de soluto por  $1\text{cm}^2$  de área al presente en el cuerpo de la solución, entonces en las soluciones diluidas se cumple que:

$$q = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad \text{(II.4)}$$

Donde:

C: Concentración de la solución, mol/L

T: Temperatura absoluta, K

R: Constante de los gases, J/gmol.K

$d\gamma/dC$ : Variación de la tensión superficial de la solución con la concentración.

Cuando  $d\gamma/dC$  es positiva, es decir, cuando la tensión superficial de la solución aumenta con la concentración,  $q$  debe ser negativa, y el cuerpo de la solución es más rica en soluto que la superficie, como en el caso de los electrólitos. Sin embargo, cuando la tensión superficial de la solución disminuye con la concentración,  $d\gamma/dC$  es negativo, y la superficie contiene una concentración mayor del soluto que la solución. Esto último es lo que sucede con los agentes activos superficiales. Por lo tanto, la actividad superficial positiva está asociada con una adsorción del soluto desde la solución hacia la superficie de ésta, mientras que la actividad negativa se debe a una expulsión de soluto de la superficie. La ecuación (II.4), se conoce como la *adsorción de Gibbs*.<sup>[36]</sup>

### 2.2.13. TENSIÓN INTERFACIAL

Una interfase es una región que existe entre la zona de contacto de dos fases, en la cual interaccionan las moléculas de ambas fases, lo que crea una diferencia en magnitud de las fuerzas moleculares que se encuentran en el seno de ambos líquidos y la interacción de las fuerzas moleculares que actúan en la interfase, originando así lo que se conoce como tensión interfacial. La capa interfacial es una zona de transición entre las dos fases involucradas en el sistema, es decir, sus propiedades varían desde aquellas que corresponden a una fase hasta las que caracterizan a la otra.<sup>[37]</sup>

La tensión interfacial entre dos fases será igual a la diferencia entre el promedio de los trabajos de cohesión y el trabajo de adhesión. Si el promedio de la cohesión molecular es mayor que la adhesión, la tensión interfacial será positiva, en el caso que

la adhesión sea mayor que el promedio de las cohesiones la tensión interfacial será negativa. <sup>[38]</sup>

$$\gamma_{12} = \frac{(W_1^{coh} + W_2^{coh})}{2} - W_{12}^{adh} \quad (II.5)$$

Donde:

$W_1^{coh}$  : Trabajo de cohesión de la fase 1, mN/m

$W_2^{coh}$  : Trabajo de cohesión de la fase 2, mN/m

$W_{12}^{adh}$  : Trabajo de adhesión entre el sistema 1 y 2, mN/m

#### 2.2.14. MÉTODO DE LA GOTA COLGANTE PARA DETERMINAR TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL

El enfoque teórico para el cálculo de la tensión interfacial a partir del perfil de una gota colgante, se basa en la forma que adquiere la gota resultado de las interacciones entre la tensión superficial y la fuerza de gravedad; siendo la primera la responsable de darle forma esférica a la gota, mientras que la gravedad tiende a alargar la gota. <sup>[39]</sup>

Matemáticamente, el balance entre la tensión superficial y las fuerzas externas, tales como la gravedad, está expresado en la conocida ecuación de capilaridad de Young-Laplace, la cual representa el equilibrio mecánico para dos fluidos homogéneos separados por una interfase <sup>[39]</sup>. Esta ecuación combina la curvatura de la interfase, la tensión interfacial y la diferencia de presión hidrostática para describir la forma de la interfase:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (II.6)$$

Donde:

$\Delta P$ : Diferencia de presión hidrostática entre las fases involucradas en el sistema, mN/m<sup>2</sup>.

$R_1$  y  $R_2$ : Representan los radios o la curvatura en dos direcciones perpendiculares, m.

$\gamma$ : Tensión interfacial, mN/m.

En la extremidad de la gota, lo que se conoce como ápice, los radios principales,  $rad_{ii}$ , son iguales, por lo tanto:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_a} = b \quad (\text{II.7})$$

Y es por ello que en el ápice de la gota y tomando la consideración anterior, la ecuación (II.6) se simplifica de la siguiente manera:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R_a} = 2\gamma b \quad (\text{II.8})$$

El peso de la gota es parcialmente compensado por el principio de Arquimides, en el cual se hace referencia a que la fuerza total de gravedad resultante para una gota de volumen  $V$ , puede ser escrita de la siguiente manera:

$$F = V(\rho_1 - \rho_2)g = V\Delta\rho g \quad (\text{II.9})$$

Donde:

$\Delta\rho$ : Diferencia de densidad entre los fluidos,  $kg/m^3$ .

$g$ : Aceleración de gravedad,  $m/s^2$ .

El sistema de ecuaciones que describe el perfil de la gota, resultante del equilibrio de las fuerzas de gravedad y la tensión interfacial, llevado a coordenadas cilíndricas y teniendo su origen en el ápice de la gota, se obtiene así un sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dz} = \cos \theta \\ \frac{dz}{ds} = \sin \theta \\ \frac{d\theta}{ds} = 2b - \frac{\sin \theta}{x} - cz \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

$$c = \frac{g\Delta\rho}{\gamma} \quad (\text{II.11})$$

Donde:

$c$ : Constante de capilaridad,  $m^2$ .

La última ecuación del sistema de ecuaciones en (II.10) es equivalente a la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{x} \frac{d(x \sin \theta)}{dx} = 2b - cz \quad (\text{II.12})$$

En la metodología de medición del tensiómetro de gota colgante, un proceso de regresión matemática permite, ajustando los parámetros  $b$  y  $c$ , acomodar el contorno experimental de la gota al contorno teórico dado por la ecuación de Young-Laplace, y conociendo la diferencia de densidad entre las fases involucradas, entonces el valor de  $\gamma$  puede ser fácilmente determinado por medio de la ecuación (II.11).

Con los parámetros dimensionales  $X = bx$  y  $Z = bz$ , se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{X} \frac{d(X \sin \theta)}{dX} = 2 - \frac{c}{b^2} Z = 2 - \omega Z \quad (\text{II.13})$$

Ahora, la forma de la gota sólo depende únicamente del factor de forma adimensional,  $\omega$ , que se denomina como “Bond’s number”.

$$\omega = \frac{c}{b^2} = \frac{g \Delta \rho}{\gamma b^2} = \frac{g \Delta \rho R_a^2}{\gamma} \quad (\text{II.14})$$

Y dicho factor puede ser interpretado como el radio de las fuerzas de gravedad para la tensión interfacial.

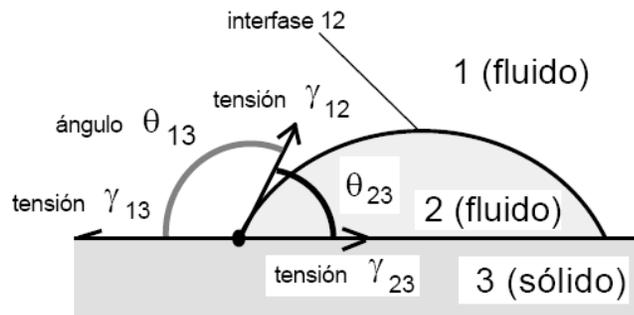
### 2.2.15. ÁNGULO DE CONTACTO Y MOJABILIDAD

La mojabilidad es una propiedad que define la afinidad de un líquido y un sólido, y el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto, proporcionando así información directa con respecto a la energía de la interacción existente entre la superficie y el líquido. <sup>[40]</sup>

La figura 2.9, indica una situación típica en la cual una gota de un fluido 2 está en contacto con un sólido 3, todo bañado en un fluido 1.

Donde:

$\gamma_{ii}$ : Indica la tensión interfacial, superficial o energía libre por unidad de área.



**Figura 2.9. Esquema de un sistema trifásico de una gota sessile.** [40]

Si  $\theta_{23}$  es muy pequeño, cerca de cero, la gota se extiende sobre el sólido, entonces se dice que el fluido 2 moja al sólido 3. Si por el contrario este ángulo es netamente superior a los  $90^\circ$ , entonces es el fluido 1 que moja el sólido 3 y se dice que el fluido 2 no moja al sólido 3.

Por ejemplo, si el fluido 1 es aire y el fluido 2 es agua, el agua moja el sólido en el caso (a) y no lo moja en el caso (b). En este segundo caso se dice que el sólido está hidrofobado.

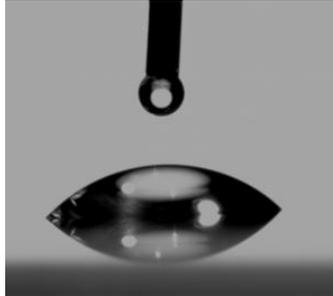
Según sea el caso, si el fluido 1 o el fluido 2 que moje al sólido 3, se favorecerá los fenómenos interfaciales correspondientes a la interfase 1-3 o aquellas correspondientes a la interfase 2-3. Sabiendo que la situación depende de la relación vectorial entre las tensiones, y que de otra parte la presencia de surfactante puede cambiar una o varias de estas tensiones, es obvio que la adición de surfactantes es la forma más práctica para producir una situación dada o cambiarla. [41]

La forma de la gota describe la energía libre de adhesión entre el líquido y el sólido, en otras palabras, cuando la adhesión tiende a cero, la gota toma la forma de una esfera y se dice que  $\theta=180^\circ$ . Por el contrario, cuando  $\theta \rightarrow 0^\circ$ , el líquido comienza a esparcirse, entonces la energía libre de cohesión es igual a la energía libre de adhesión entre el líquido y el sólido. [42]

### 2.2.16. MÉTODO PARA MEDIR ÁNGULO DE CONTACTO

Realizar medidas de ángulos permite determinar la tensión superficial de una superficie sólida. Dichas medidas pueden ser llevadas a cabo mediante dos técnicas: la

técnica de la gota sessile y la técnica de la burbuja o gota cautiva <sup>[43]</sup>. En la siguiente figura se muestran la formación de la gota sessile.



**Figura 2.10. Captación digital de la formación de la gota sessile.**

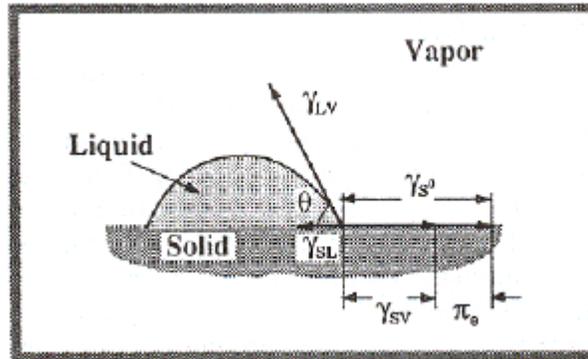
En cuanto a la técnica de la burbuja cautiva, la superficie está inmersa en la fase líquida, lo cual en cierto modo representa una ventaja ya que no es necesario someter a la superficie a un proceso de secado o eliminación de humedad, como es el caso de la técnica de la gota sessile. Sin embargo, esta última técnica es la vía más rápida y fácil de obtener el ángulo de contacto. <sup>[43]</sup>

Con respecto al desarrollo de esta técnica sessile, se procede a colocar una gota sobre la superficie problema, la cual debe ser plana y homogénea. La forma de la gota depende directamente del balance entre la tensión interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), la tensión superficial líquido-gas ( $\gamma_L$ ) y de la tensión superficial sólido-gas ( $\gamma_S$ ). Este balance viene dado por la ecuación de Young-Laplace. <sup>[43]</sup>

### **2.2.17. RELACIÓN ENTRE LA TENSIÓN SUPERFICIAL Y EL ÁNGULO DE CONTACTO: LA ECUACIÓN DE YOUNG-DUPRÉ**

Si se coloca una gota de un líquido sobre la superficie de un sólido perfectamente lisa, como se muestra en la figura 2.11, permitiendo que las fases presentes en el sistema alcancen el equilibrio con la fase vapor a su alrededor, y se asume que las tensiones superficiales son fuerzas que actúan a lo largo del perímetro de la gota entonces se puede establecer una ecuación que describe el balance de las fuerzas presentes. <sup>[44]</sup>

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{(II.15)}$$



**Figura 2.11. Variables de tensión interfacial necesarias para obtener la ecuación de Young.** <sup>[44]</sup>

Este resultado fue cualitativamente propuesto por Thomas Young en 1805 y es conocido como la ecuación de Young o ecuación de Young-Dupré y la cual representa una descripción teórica del equilibrio termodinámico entre las tres fases. Además, Young hizo mención a que la energía superficial es la interacción entre las fuerzas de la cohesión y las fuerzas de la adhesión en un sistema y es lo que determina, básicamente, si existe o no mojabilidad. <sup>[44]</sup>

### 2.2.18. COMPONENTES DE TENSIÓN SUPERFICIAL

Son parámetros introducidos por van Oss, a comienzos de los 90, para caracterizar la interacción ácido-base en líquidos (o sólidos) polares, y son de gran importancia en la descripción de fases condensadas no polares y de sus interacciones. Al conocer estos parámetros, específicamente en un crudo y sus fracciones, es posible predecir su tensión interfacial con otro líquido u otro crudo así como su estabilidad o incompatibilidad al mezclarse. De manera similar, a nivel de estudios de yacimientos es posible predecir el ángulo de contacto en el medio poroso, para determinar la mojabilidad o humectabilidad de los fluidos presentes en el yacimiento, ya que de la misma depende fuertemente cuanto crudo se pueda recuperar en el proceso de producción o cuanto pueda quedar retenido en el medio poroso. <sup>[38]</sup>

Para expresar la adhesión entre dos fases, es decir, el ángulo de contacto de un líquido (o su mojabilidad) sobre una fase sólida en función de las propiedades de cada

fase, debemos expresar las interacciones moleculares presentes en al menos dos tipos: interacciones con similaridad e interacciones con complementariedad. [38]

$$\gamma = \gamma^s + \gamma^c \quad \text{(II.16)}$$

Donde:

$\gamma^s$  : Componente tensión superficial Lifshitz-van der Waals o de similaridad, mN/m.

$\gamma^c$  : Componente de tensión superficial Ácido-Base o de complementariedad, mN/m.

### 2.2.18.1. COMPONENTE LIFSHITZ-VAN DER WAALS O DE SIMILARIDAD

Se refiere a todas las fuerzas de origen electrodinámico que incluyen las llamadas fuerzas dispersivas (o de van der Waals), interacción dipolo-dipolo inducido o dipolo-dipolo y todos los términos de orden superior. [38]

En un nivel macroscópico, los tres tipos de interacciones interfaciales que conforman las fuerzas de van der Waals son: London, Debye y Keesom, y se pueden agrupar como una sola, ya que operan y obedecen bajo las mismas reglas.

$$\gamma^s = (\rho^s)^2 \quad \text{(II.17)}$$

Donde:

$\rho^s$  : Parámetro de tensión superficial de Lifshitz-van der Waals o de similaridad, mN/m

Por ello, la componente interfacial apolar entre dos fases condensadas, 1 y 2, puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\gamma_{12}^s = (\rho_1^s - \rho_2^s) \quad \text{(II.18)}$$

La componente de tensión superficial de similaridad, no puede tomar un valor negativo, ya que en sistemas exclusivamente apolares, dos partículas o moléculas similares inmersas en un líquido polar siempre se atraerán una a la otra. Sin embargo, dos moléculas o partículas diferentes que están presentes en un líquido apolar, se repelerán una a la otra cuando el valor de  $\gamma^s$  del líquido tome un valor intermedio entre las componentes de similaridad de las partículas o moléculas involucradas en el sistema. [42]

Es importante mencionar que tanto en sistemas polares como apolares, la energía de cohesión,  $\Delta G_{11}^{coh}$ , de un material o sustancia de fase condensada, puede ser expresada como:

$$\Delta G_{11}^{coh} = -2\gamma_1 \quad (\text{II.19})$$

### 2.2.18.2. COMPONENTE ÁCIDO-BASE O DE COMPLEMENTARIDAD

Se refiere a la característica polar del líquido, es decir, la identificación de las entidades con capacidad de donar electrones (base tipo Lewis) o receptor de electrones (ácido tipo Lewis) o aceptar o donar protones (ácido o base tipo Bronsted).<sup>[38]</sup>

A contrario a lo que es la componente LW, la cual a un nivel macroscópico incorpora una sola propiedad electrodinámica de cierto material, la componente AB,  $\gamma^{AB}$ , comprende parámetros no-aditivos, los cuales son: el parámetro de tensión superficial referido a la capacidad electrón-aceptor,  $\rho^{c1}$ , y el parámetro de tensión superficial referido a la capacidad electrón-donador,  $\rho^{c2}$ . Estos parámetros sólo pueden ser combinados como  $\rho_1^{c1}\rho_2^{c2}$  y  $\rho_1^{c2}\rho_2^{c1}$ , así que en la interacción AB entre los dos materiales 1 y 2 de la fase condensada polar, la capacidad electrón-aceptor del material 1 interactúa con la capacidad electrón-donador del material 2, y de manera similar la capacidad electrón-donador de 1 interactúa con la capacidad electrón-aceptor de 2.<sup>[44]</sup>

Así que la energía libre de interacción entre dos materiales polares 1 y 2, se expresa como:

$$\Delta G_{12}^c = -2(\rho_1^{c1}\rho_2^{c2} + \rho_1^{c2}\rho_2^{c1}) \quad (\text{II.20})$$

De donde la energía libre de cohesión AB de un material o sustancia 1 se describe a continuación:

$$\Delta G_{11}^c = -4(\rho_1^{c1}\rho_1^{c2}) \quad (\text{II.21})$$

De la ecuación (II.24) y la ecuación anterior se obtiene la siguiente expresión:

$$\gamma^c = 2\rho_1^{c1}\rho_2^{c2} \quad (\text{II.22})$$

Ahora, usando la ecuación de Dupré para la interacción entre dos fases condensadas de dos sustancias o materiales 1 y 2:

$$\Delta G_{12} = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2 \quad (\text{II.23})$$

Rearreglando la ecuación y aplicada a las componentes AB, se tiene que:

$$\gamma_{12}^c = \Delta G_{12}^c + \gamma_1^c + \gamma_2^c \quad (\text{II.24})$$

Y sustituyendo las ecuaciones (II.20) y (II.22), la expresión para la tensión interfacial AB que describe la interacción polar entre dos sustancias 1 y 2, queda expresada de la siguiente manera:

$$\gamma_{12}^c = 2(\rho_1^{c1} \rho_1^{c2} + \rho_2^{c1} \rho_2^{c2} - \rho_1^{c1} \rho_2^{c2} - \rho_1^{c2} \rho_2^{c1}) \quad (\text{II.25})$$

Simplificando la ecuación anterior y reordenando los términos:

$$\gamma_{12}^c = 2(\rho_1^{c1} - \rho_2^{c1})(\rho_1^{c2} - \rho_2^{c2}) \quad (\text{II.26})$$

Lo que significa que  $\gamma_{12}^c$ , puede ser positiva o negativa. Valores negativos de componente de tensión interfacial AB ocurren cuando:

$$\checkmark \rho_1^{c1} < \rho_2^{c2} \text{ y } \rho_1^{c2} > \rho_2^{c1} \quad (\text{II.27})$$

$$\checkmark \rho_1^{c1} > \rho_2^{c1} \text{ y } \rho_1^{c2} < \rho_2^{c2} \quad (\text{II.28})$$

Combinando las ecuaciones (II.18) y (II.24) y sustituyendo en la ecuación (II.25), la tensión interfacial total entre dos materiales es:

$$\gamma_{12} = (\rho_1^s - \rho_2^s)^2 + 2(\rho_1^{c1} \rho_1^{c2} + \rho_2^{c1} \rho_2^{c2} - \rho_1^{c1} \rho_2^{c2} - \rho_1^{c2} \rho_2^{c1}) \quad (\text{II.29})$$

Claramente, la tensión interfacial total  $\gamma_{12}$  puede tomar valores positivos o negativos, y es negativa cuando:

$$\checkmark \gamma_{12}^c < 0 \text{ y } |\gamma_{12}^c| > \gamma_{12}^s \quad (\text{II.30})$$

Si se aplica la ecuación de Young-Dupré, como se muestra a continuación:

$$(1 + \cos \theta)\gamma_L = -\Delta G_{SL} \quad (\text{II.31})$$

Donde se denota a L como el líquido patrón utilizado para formar la gota para realizar la medida del ángulo de contacto, y S indica la superficie sólida. Usando una vez más la de Dupré, ecuación (II.23) y las ecuaciones (II.16), (II.20), (II.22) y (II.29),  $\Delta G_{SL}$  puede ser expresado como:

$$\Delta G_{SL} = -2(\rho_L^s \rho_S^s + \rho_L^{c1} \rho_S^{c2} + \rho_L^{c2} \rho_S^{c1}) \quad (\text{II.32})$$

Combinando las ecuaciones (II.31) y (II.32), la ecuación de Young que comprende tanto las interacciones apolar como polar, queda de la siguiente manera:

$$(1 + \cos \theta)\gamma_L = -2(\rho_L^s \rho_S^s + \rho_L^{c1} \rho_S^{c2} + \rho_L^{c2} \rho_S^{c1}) \quad (\text{II.33})$$

En la ecuación anterior, el lado derecho de la igualdad representa tanto las componentes polares y apolares de la energía de adhesión. Es evidente hacer mención a que como existen tres incógnitas referidas a las propiedades superficiales del sólido:  $\rho_s^S, \rho_s^{C1}, \rho_s^{C2}$ , se necesita un sistema de ecuaciones, lo que conlleva a realizar determinaciones de ángulos de contacto con tres líquidos patrones, de los cuales dos deben ser polares. [44]

### 2.2.19. COHESIÓN Y ADHESIÓN

La cohesión entre las moléculas de un fragmento de una sustancia se debe a las llamadas fuerzas de interacción molecular de Van der Waals. Estas fuerzas son el "cemento" de la materia y actúan a muy corta distancia, típicamente en función del inverso de la sexta potencia de la distancia. [41]

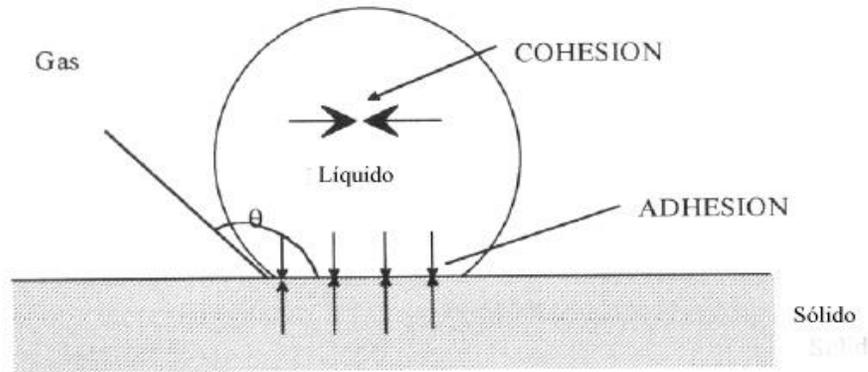
Existen tres tipos de fuerzas de Van der Waals (interacción entre dipolos permanentes), de Debye (interacción entre dipolo permanente y dipolo inducido) y de London (fuerzas de dispersión). Las dos primeras involucran moléculas polares y poseen valores del orden de algunos Kcal/mol, mientras que la tercera se aplica a moléculas apolares y tienen un valor diez veces menor. [41]

Las figuras 2.12 y 2.13, ilustran la diferencia entre **cohesión** y **adhesión**, la primera siendo la energía requerida para despegar un área unitaria entre dos caras de una misma sustancia, la segunda siendo el mismo concepto aplicado a dos caras de sustancias diferentes. [41]



Figura 2.12. Cohesión y Adhesión. [41]

Los conceptos de cohesión y adhesión son los que determinan las fuerzas atractivas entre partículas, gotas o burbujas dispersadas en una fase continua líquida. Estas fuerzas atractivas tienden a reunir los fragmentos de fase dispersada y por lo tanto tienden a desestabilizar la dispersión. [41]



**Figura 2.13. Representación de la cohesión y adhesión en una gota sessile. [41]**

La energía libre de interacción entre dos moléculas o partículas de 1 inmersas en un líquido 2, se puede expresar de la siguiente manera de acuerdo a la ecuación Dupré:

$$\Delta G_{121} = -2\gamma_{12} \quad \text{(II.34)}$$

Así que, cuando  $\gamma_{12} < 0$ , entonces  $\Delta G_{121} > 0$ , lo que indica una repulsión entre las moléculas o partículas que conforman a 1, lo que representa una fuerte solubilidad de moléculas de 1, o estabilidad de partículas de 1 frente al líquido 2. [44]

Por el contrario, sin, entonces  $\Delta G_{121} < 0$ , lo que significa una relativa insolubilidad de moléculas de 1 o inestabilidad de partículas de 1 cuando están inmersas en un líquido 2. [44]

Según Dupré, la ecuación que describe la interacción entre 2 sustancias o materiales 1 y 2 inmersos en un líquido 3, es la siguiente:

$$\Delta G_{123} = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23} \quad \text{(II.35)}$$

La cual puede ser expresada en detalle, sustituyendo la ecuación 16:

$$\Delta G_{132} = 2(\rho_3^s - \rho_1^s)(\rho_2^s - \rho_3^s) + 2[\rho_3^{c1}(\rho_1^{c2} + \rho_2^{c2} - \rho_3^{c2}) + \rho_3^{c2}(\rho_1^{c1} + \rho_2^{c1} - \rho_3^{c1}) - \rho_1^{c1}\rho_2^{c2} - \rho_1^{c2}\rho_2^{c1}] \quad \text{(II.36)}$$

$\Delta G_{123}$  puede ser positivo o negativo, tanto la parte referida a LW como la que describe la interacción la interacción AB, son independientes una de la otra, y pueden ser positivas o negativas.

### **CAPÍTULO III**

#### **MARCO METODOLÓGICO**

*A continuación, se presenta de manera detallada la metodología experimental para el logro de los objetivos planteados para el desarrollo de la presente investigación.*

#### **3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN**

De acuerdo a lo planteado, se desarrollará la investigación a un nivel de profundidad de tipo comparativo<sup>[48]</sup>, ya que a partir de la determinación de las componentes de tensión superficial se podrá comparar las propiedades interfaciales de los crudos y de esta manera analizar la influencia de estas interacciones que presentan los crudos y poder brindar mayor información que podría facilitar los procesos de extracción de los mismos.

En cuanto a la estrategia o diseño de la investigación es de tipo experimental<sup>[48]</sup>, ya que se manipularan variables para obtener resultados del estudio de diferentes sistemas, entre ellos: crudo/fracciones, crudo/líquidos patrones, etc., que permitirán determinar las componentes de tensión superficial y la energía libre de adsorción.

#### **3.2. SUSTANCIAS Y REACTIVOS**

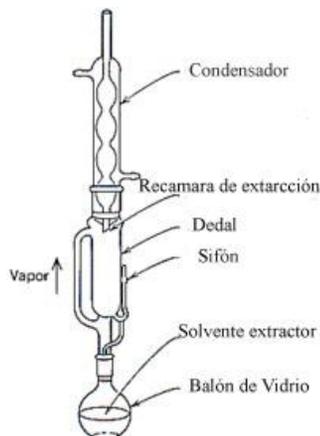
- ✓ **Crudo Cerro Negro pozo CI-210**
- ✓ **Crudo Hamaca pozo Baré**
- ✓ **n-Heptano**
- ✓ **Tolueno**
- ✓ **Metanol**
- ✓ **Etilenglicol**
- ✓ **Glicerol**
- ✓ **Dimetilsulfoxido**

- ✓ Agua desionizada
- ✓ Formamida
- ✓ Silica gel

### 3.3. EQUIPOS

#### 3.3.1. EQUIPO DE EXTRACCIÓN SOXHLET

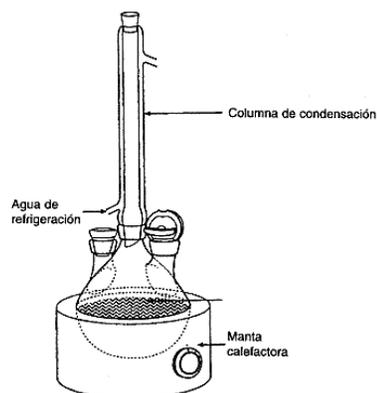
El equipo de extracción soxhlet es usado para extraer solutos de sólidos, usando cualquier solvente volátil, el cual puede ser afín o no al agua. El solvente se vaporiza y condensa goteando sobre la sustancia sólida que se encuentra dentro de un dedal, de este modo se van extrayendo los componentes solubles o afines al solvente utilizado. Cuando el nivel del líquido llena el cuerpo extractor, este automáticamente (por efecto sifón) se devuelve al balón de reacción y es así cuando ocurre el reflujo de manera continua y repetitiva, mientras que el solvente vaporiza y condensa una y otra vez.



**Figura 3.1. Equipo de extracción soxhlet.**

#### 3.3.2. EQUIPO DE EXTRACCIÓN REFLUJO SIMPLE

Sistema compuesto de un condensador para reflujo provisto de un balón de una boca, dispuesto sobre una manta de calentamiento. Se emplea para realizar la remoción final de las resinas en el asfalteno, al colocarlos en contacto con n-hepatno.



**Figura 3.2. Equipo de extracción reflujo simple.**

### **3.3.3. SISTEMA SCHLENK**

Sistema de secado a temperatura moderada, empleado para remover trazas de solventes de un sólido que fue sometido a un proceso de extracción. Este sistema está conformado por un tubo de vidrio con toma para vacío en donde se coloca el sólido, que es sumergido en un baño de agua caliente, por alrededor de 6 horas.



**Figura 3.3. Sistema Schlenk.**

### **3.3.4. ROTOVAPORADOR**

Este tipo de equipo resulta de gran y rápida ayuda para recuperar solventes y concentrar soluciones. El balón que contiene la sustancia a concentrar está semi-sumergido en un recipiente con agua (baño de maría), lo cual evita el sobrecalentamiento durante el suministro de calor; a su vez, rota mientras el sistema es sometido bajo presión de vacío, lo cual facilita el proceso de recuperación de solvente, ya que la presión de vacío aplicada al sistema reduce la temperatura de ebullición del solvente.



**Figura. 3.4. Equipo rotovaporador.**

### **3.3.5. VISCOSÍMETRO DE BROOKFIELD**

El viscosímetro de Brookfield fue diseñado como un instrumento de uso fácil y de estimaciones reproducibles de viscosidad bajo ciertas condiciones de operación. Es un equipo de ejes simples, y es cuestión de ensayar cuáles son los ejes y la velocidad angular adecuados para un fluido en particular. Presenta como método directo de medición el uso de spindles, que son sensores con pesos determinados que indican en base a la velocidad de giro que mantengan, la resistencia que presenta el fluido a realizar el movimiento circular que está generando el sensor, traduciendo esta señal en medidas de viscosidad.

El viscosímetro a utilizar es el modelo DV II+, el cual es totalmente digital, con la acción de un motor sincrónico y mediante un resorte que el spindle gira, la deflexión del resorte se indica en la pantalla digital. El equipo presenta un tablero de controles en su parte frontal en el cual se encuentran 8 teclas con funciones específicas:

- ✓ Motor ON-OFF: enciende o apaga el motor del viscosímetro.
- ✓ Set Speed: permite seleccionar la velocidad de giro del spindle expresada en RPM.
- ✓ Select Display: permite seleccionar los parámetros a ser mostrados en la pantalla: % torque del viscosímetro (%), viscosidad (cP o mPa.s), SS shear stress (dynas/cm<sup>2</sup>), SR shear rate (1/sec).
- ✓ Auto Range: presenta la máxima velocidad alcanzable empleando un spindle específico y a una velocidad determinada.
- ✓ Select Spindle: indica al viscosímetro con cual spindle se va a trabajar.
- ✓ Print: permite seleccionar los modos de impresión o no impresión de los resultados, sólo si existe conexión en red o a una PC.

- ✓ Tecla navegadora superior e inferior: permite desplazarse dentro de un menú específico, ejemplo: variar la velocidad o número de spindle.

### 3.3.6. TENSÍOMETRO DE GOTA COLGANTE

Este equipo fue construido por el Laboratorio de Espectroscopia Láser y Físicoquímica de Hidrocarburos de la Universidad Central de Venezuela, y está constituido por una celda de vidrio óptico y una jeringa de vidrio. Posee un sistema óptico acoplado que consta de una cámara de video web en blanco y negro, y una fuente de luz que permite la determinación de la tensión interfacial, superficial y ángulo de contacto a temperatura y presión ambiente.

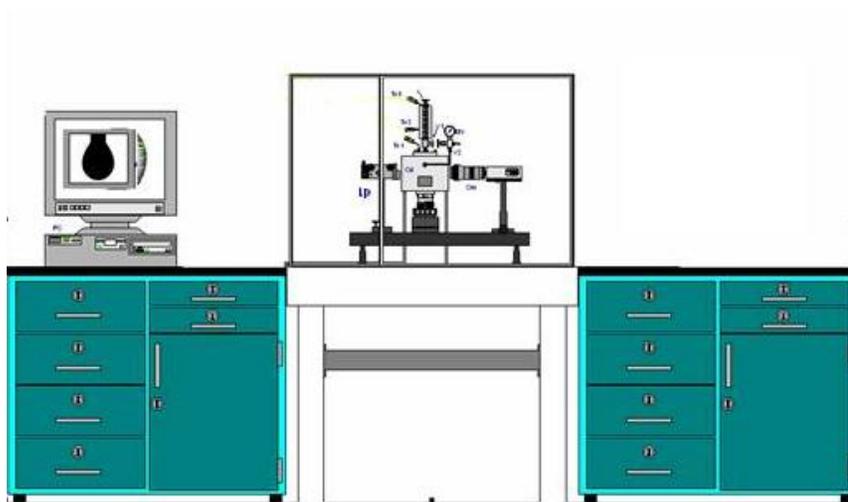


Figura 3.5. Diagrama esquemático del tensiómetro de gota colgante.

### 3.3.7. ULTRASONIDO

Equipo marca Ultrasonic modelo LC30H, el cual fue empleado para la preparación y homogenización de las soluciones de asfalteno.

### 3.3.8. INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un equipo marca NICOLETT, modelo MANGNA serie II, ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental del Departamento de Química de FACYT. El equipo fue programado en un intervalo de  $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  y se utilizó la técnica de la pastilla.



**Figura 3.6. Equipo para la medición de infrarrojo.**

### **3.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **3.4.1. FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS**

##### **3.4.1.1. PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS**

1. Se precipita la fracción asfáltica mediante la adición de n-heptano en una relación 1:40 crudo-solvente.
2. Se somete a agitación magnética por un periodo de 6 horas y se dejó en reposo durante 72 horas.
3. Se filtra por gravedad para así separar la fracción malténica de la asfáltica.
4. Se realiza el montaje del equipo de extracción soxhlet para someter la fracción asfáltica a purificación y eliminar restos de la fracción malténica que no pueden ser eliminados por filtración.
5. La fracción malténica obtenida del paso 4 se mezcla con la que se obtuvo en el paso 3, para luego rotovaporar y poder así concentrar dicha fracción mediante la recuperación de n-heptano.
6. Se pesa la fracción malténica y se guardan en un frasco ámbar.
7. Se eliminan los restos de resinas y otras impurezas de la fracción asfáltica a reflujo simple con n-heptano, durante 24 horas.
8. Se filtra por gravedad lo obtenido del paso anterior y se procedió a secar en vacío los asfaltenos en un tubo schlenk y en “baño de maría” por un periodo de 6 horas.
9. Finalmente, se pesan y se guardan los asfaltenos en un frasco ámbar y bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

### **3.4.1.2. SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN MALTÉNICA**

1. Se activa sílice gel en una estufa a una temperatura entre (120-140)°C por alrededor de 24 horas y así eliminar la humedad que pueda contener.
2. Se procede a empacar una columna de vidrio con sílice gel suspendida en n-heptano bajo una relación crudo-silba de 1:25.
3. Por cada capa de sílice agregada, se debe golpear las paredes de la columna con una manguera a fin de evitar grietas y lograr un empacado uniforme y compacto.
4. Se procede a agregar a la columna, acorde con la relación antes mencionada, la cantidad de maltenos disueltos en n-heptano.
5. Se inicia la separación de fracciones mediante elusión con n-heptano para así obtener la fracción saturada. Para ello, se emplea una lámpara UV ya que los saturados son sólo visibles en el espectro UV, adquiriendo una coloración morada.
6. Se guarda la fracción en un embase color ámbar previamente identificado como "saturados".
7. Para obtener la fracción aromática, se realizan elusiones con mezclas de n-heptano/tolueno de concentraciones que van de 0%, 50%, 100% tolueno.
8. Se guarda la fracción en un embase color ámbar previamente identificado como "aromáticos".
9. A fin de obtener la fracción de resinas se realizan elusiones con mezclas de tolueno/metanol de concentraciones que van de 0%, 50% y 100% metanol.
10. Se guarda la fracción en un embase color ámbar previamente identificado como "resinas".
11. Finalmente cada fracción es rotovaporada para retirar los solventes utilizados en las elusiones y luego pesadas para así obtener la cantidad correspondientes de saturados, aromáticos y resinas.

### **3.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS**

#### **3.4.2.1. MEDICIÓN DE DENSIDAD**

1. Se pesa y registrar la masa del picnómetro vacío y seco.
2. Se somete a calentamiento las muestras de los crudos a los que se les desea medir la densidad, esto con la finalidad de aumentar su fluidez.

3. Se procede a llenar el picnómetro con las muestras de los crudos, y se dejan enfriar hasta que alcancen la temperatura ambiente.
4. Se pesa y se registra la masa del picnómetro lleno.

#### **3.4.2.2. CÁLCULO DE GRADOS API**

1. Se emplea la ecuación (II.1), a la cual se hace mención el capítulo II, sección 2.2.5.
2. Se sustituyen los datos correspondientes de densidad de la muestra y la densidad de la sustancia de referencia.
3. Se compara el resultado con la tabla 2.1. de la sección 2.2.4.2 perteneciente al capítulo II.

#### **3.4.2.3. MEDICIÓN DE VISCOSIDAD**

1. Se nivela el viscosímetro de brookfield, centrando la burbuja de aire del visor superior del equipo.
2. Colocar las muestras de crudo en una estufa o plancha hasta alcanzar una temperatura de 60°C.
3. Una vez que se alcance dicha temperatura, se trasvasa en un beaker una cantidad significativa de la muestra de crudo, por ejemplo 400mL.
4. Se enciende el viscosímetro, accionando la tecla que se encuentra en su parte posterior.
5. Se presiona cualquier tecla, ya el equipo no tiene ningún spindle, y aparecerá un mensaje en pantalla: "AUTOZEROING VISCOMETER".
6. Luego, accionar cualquier tecla cuando aparezca el mensaje: "REPLACE SPINDLE PRESS ANY KEY".
7. Se realiza la técnica de ensayo y error que consiste en ir probando spindle por spindle hasta obtener el máximo porcentaje de torque.
8. Se selecciona el spindle con el que se va a trabajar, para esto se presiona la tecla "SELECT SPINDLE" y emplear las teclas navegadoras hasta ubicar el número del spindle.
9. Se enciende el motor del viscosímetro accionando la tecla "MOTOR ON-OFF"

10. Esperar que el porcentaje de torque se estabilice y luego accionar la tecla “SELECT DISPLAY” para tener acceso a la pantalla que presenta los resultados de viscosidad (cp), SS (Dinas/cm<sup>2</sup>), SR (1/s).
11. Se toma nota de la temperatura, viscosidad y porcentaje de torque.
12. Se procede a apagar el motor del viscosímetro accionando la tecla “MOTOR ON-OFF”.
13. Se retira la muestra del viscosímetro.
14. Se retira el spindle y se lava con tolueno.

### **3.4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN MALTÉNICA**

#### **3.4.3.1. MEDICIÓN DE DENSIDAD**

1. Se realiza el mismo procedimiento al que se hace mención en la sección 3.4.2.1. con diferencia de que no es necesario calentar las muestras malténicas.

#### **3.4.3.2. CÁLCULO DE GRADOS API**

1. Se sigue el mismo procedimiento mencionado en la sección 3.4.2.2.

#### **3.4.3.3. MEDICIÓN DE VISCOSIDAD**

1. Se sigue el mismo procedimiento mencionado en la sección 3.4.2.3.

### **3.4.4. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN ASFALTÉNICA**

#### **3.4.4.1. UMBRAL DE FLOCULACIÓN**

1. Se pesan 75mg de asfaltenos directamente en un balón aforado de 25 mL, a fin de preparar una solución asfalteno-tolueno de 3000ppm.
2. Se agrega tolueno al balón, cuidando de no aforar, y se coloca en el equipo de ultrasonido por alrededor de 25 minutos.
3. Se retira el balón del ultrasonido y se afora con tolueno, para terminar de homogenizar la solución, se tapa el balón y se invierte tres veces cuidadosamente.
4. En seis fioles de 100 mL, se agregan 5 mL de la solución de 3000 ppm.
5. Se procede a llenar una bureta de 10 mL con n-heptano.

6. Se titula bajo constante agitación agregando pequeños volúmenes de n-heptano, y por cada adición de éste, se extrae una gota de la solución titulada (con ayuda de un pipeta pasteur) y se realiza la prueba de la mancha sobre un papel de filtro.

### **3.4.4.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJO**

#### **3.4.4.2.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

1. Se pesa 0,5 mg de asfalteno y 200mg de bromuro de potasio (Blanco).
2. Se mezcla bien con la ayuda de un mortero hasta lograr homogenizar bien.
3. Se arma el conjunto de piezas que conforman el molde para hacer la pastilla.
4. Luego, se añade la mezcla sólida al interior del molde y se conecta la manguera para el vacío.
5. Se abre por completo la válvula de vacío y se ubica dicho molde en el interior de la prensa.
6. Se gira la perilla en el sentido de las agujas del reloj (ubicada en la parte inferior de la prensa) a fin de mover la palanca y así ajustar el molde dentro de las placas de la prensa.
7. Se aplica presión mecánica con la palanca del equipo hasta que el manómetro acoplado a éste marque 10000lb<sub>f</sub>, y se espera alrededor de cinco minutos.
8. Transcurrido el tiempo, se hace girar la perilla en sentido contrario a las agujas del reloj para así liberar la presión ejercida.
9. Se cierra la válvula que provee de vacío al sistema, y se realiza el desmontaje de las piezas del molde que contiene la pastilla.
10. Se retira la pastilla cuidadosamente y se guarda en un portapastillas dentro de un desecador para eliminar cualquier traza de humedad que puede interferir en el análisis.

#### **3.4.4.2.2. MANEJO DEL EQUIPO**

1. Se enciende la computadora acoplada al equipo de IR, la cual no posee clave y se presiona cancelar.
2. Se inicia la sesión de trabajo, presionando el icono correspondiente en la pantalla.
3. Se hace click en COLLET BAGRAWN, para correr el blanco (pastilla de KBr).
4. Hacer doble click en COLLET SIMPLE, para correr la muestra.
5. Se escribe el nombre de cada muestra en la ventana que sales y se presiona OK.
6. Escribir la palabra "YES", para que se copie el espectro en la ventana.
7. Para guardar el espectro en el CPU, seleccionar FILE y presionar SAVE AS.

### **3.4.5. TENSIÓN SUPERFICIAL**

#### **3.4.5.1. ENCENDIDO**

1. Se enciende la computadora acoplada al equipo de gota colgante, y se accede al programa **Tensor**, que permitirá visualizar la formación de las gotas gracias a una cámara web. El software permite establecer algunas parámetros necesarios para el cálculo de la tensión, para ello se hace click en la opción "parámetros" ubicado en la barra de herramientas de la ventana, y se desplegará la siguiente información:
  - 1.1. Diámetro de la aguja.
  - 1.2. Densidad de la gota, g/mL.
  - 1.3. Densidad del medio, g/mL.
  - 1.4. Valor de la aceleración de la gravedad.
2. Se acciona el interruptor, ubicado en la parte derecha del equipo, para encender la lámpara y se ajusta la intensidad de la luz haciendo girar una perilla ubicada en la parte frontal del equipo.

#### **3.4.5.2. CALIBRACIÓN**

1. Se llena la jeringa con aproximadamente 1mL de tolueno.
2. Se realiza una pequeña presión manual al embolo de la jeringa, para así formar una gota de volumen apreciable.
3. Se toman las imágenes de la siguiente manera: por cada muestra al menos cinco gotas y por cada gota, al menos cinco fotos.
4. Se procede a cargar las imágenes al software **Tension Superficial versión vi**, de la siguiente manera:

- 4.1. Se busca la gota que se desea procesar, y se presiona la opción *“Cargar Imagen de Calibración”*.
- 4.2. Seguidamente, se acciona el interruptor en posición *“Si”* ya que la gota está colgando.
- 4.3. Se pulsa la opción *“Conversión de la Gota a Blanco y Negro”* y se procede a seleccionar el área blanca que queda en la gota con ayuda de una ventana de herramientas que se despliega cuando se ingresa al software, luego se presiona *“Rellenar”*.
- 4.4. A continuación, se elige la opción *“Definir Contorno”* y se selecciona la gota con ayuda de la ventana de herramientas a la que se hace mención en el paso anterior, evitando seleccionar la sección de la aguja que también forma parte de la imagen.
- 4.5. Finalmente, se pulsa la opción coordinada del contorno y de manera inmediata se abre la ventana de *“Guardar como”*.
- 4.6. Se repiten todos estos pasos hasta procesar todas las imágenes tomadas.
5. Luego, se copian los archivos DROP y SCALE a la carpeta donde se guardaron todas las imágenes procesadas. Este último archivo, es un archivo de datos al que se le van suministrando dos valores idénticos y arbitrarios, ejemplo 60.00 60.00. Con este archivo se realiza un tanteo hasta que el valor de la tensión arrojado por el programa sea lo más parecido al reportado por la bibliografía, en el caso del tolueno el valor de la tensión superficial se encuentra entre (28,50-28,75) mN/m.
6. Al ser definido el valor del archivo SCALE, se procede a correr con el programa DROP todas las imágenes tomadas a las gotas del tolueno, para ello se realizan los siguientes pasos:
  - 6.1. Ejecutar el programa DROP.
  - 6.2. Introducir el nombre del archivo de entrada, es decir, el nombre del archivo que contiene la información de la imagen de la gota que se desea procesar, ejemplo: gota1.
  - 6.3. Escribir el nombre del archivo de salida de la siguiente manera: out-gota1.
  - 6.4. Escribir el nombre del archivo de resultados como se muestra a continuación: result-gota1.

- 6.5. Suministrar la diferencia de densidades entre la gota y el medio, en g/cc.
- 6.6. Introducir el número de capilar en un rango de  $\pm 0.000010$ .
- 6.7. Introducir el error, es decir, el número de cifras significativas, 0.000001.
- 6.8. Introducir el número de curvatura en un rango de  $\pm 0.000010$ .
- 6.9. Introducir el error, es decir, el número de cifras significativas, 0.000001, y presionar Enter.
- 6.10. Escribir la palabra "Fin" luego de obtener el resultado de tensión.

### **3.4.5.3. MEDICIÓN**

1. Se preparan las muestras a analizar, en el caso de las soluciones asfálticas se deben colocar las soluciones en el ultrasonido por alrededor de 25 minutos.
2. Medir la densidad de las muestras.
3. Se llenan la jeringa con una cantidad apreciable de la muestra.
4. Formar la gota y esperar un tiempo de estabilización de aproximadamente 3 minutos.
5. Se captan las imágenes de las gotas de la siguiente manera: por cada muestra al menos cinco gotas, y por cada gota al menos cinco fotos.
6. Cargar las imágenes de las gotas al software **Tension Superficial versión vi**, de la misma manera como se realiza en paso 4 de la calibración del equipo.
7. Seguidamente, se copian los archivos DROP y SCALE a cada una de las carpetas que contienen las imágenes a procesar.
8. Finalmente, para obtener los resultados se realiza el paso 6 mencionado en la calibración.

### **3.4.6. ÁNGULO DE CONTACTO**

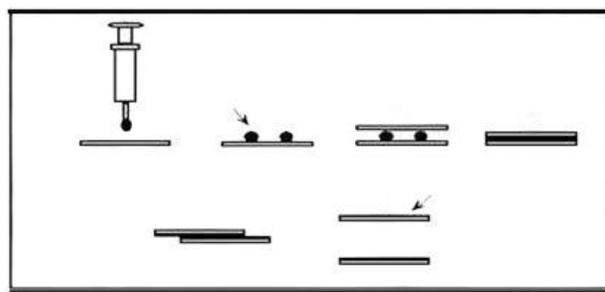
#### **3.4.6.1. PLACAS DE ASFALTENOS**

1. Se preparan soluciones de cloroformo con cada uno de los asfaltenos a una concentración de 2500ppm.
2. Se coloca dicha solución en el equipo de ultrasonido por un periodo de 30 minutos.
3. Se sumergen placas de vidrio en las soluciones de 2500ppm por un período de 24 horas.

4. Luego de transcurridas las 24 horas, dichas placas se llevan a la estufa a una temperatura de 60°C (temperatura de ebullición del cloroformo) por aproximadamente 30 minutos.
5. Se retiran las placas de la estufa y se dejan enfriar a temperatura ambiente.
6. A continuación, se realiza la metodología referente al encendido del equipo como se hace mención en la sección 3.4.3.1. Nota: no es necesario establecer los parámetros ni calibrar el equipo.
7. Se coloca la placa de vidrio sobre el soporte del tensiómetro a fin de obtener un buen enfoque con la cámara.
8. Se procede a llenar la jeringa con cada uno los líquidos patrones. (Agua desionizada, formamida, etilenglicol, dimetilsulfóxido y glicerol)
9. Se forma la gota de la sustancia a analizar sobre la placa de asfalteno y se espera alrededor de 15 segundos antes de captar la imagen.
10. Se realizan una serie de medidas que consiste en formar cinco gotas sobre la superficie en estudio, y por cada gota, se captan cinco imágenes.

### 3.4.6.2. PLACAS DE CRUDOS

1. Se colocan gotas de crudo sobre la superficie de una placa de vidrio y con ayuda de la otra placa se esparce hasta lograr una superficie uniforme y lisa, así como se muestra en la figura a continuación:



**Figura 3.7. Representación gráfica de la preparación de las placas de crudos.**

2. Se colocan las placas en la estufa a 60°C entre 5 y 10 minutos.
3. Se realizan los pasos del 5 al 10 de la sección anterior (placas de asfaltenos).

### **3.4.6.3. MEDICIÓN**

1. Con la ayuda del programa CorelDRAW<sup>®</sup>X3 versión 13 y la opción que brinda la paleta de herramientas de medir ángulos con el transportador digital, y con la ayuda del puntero del Mouse, se marca el punto origen ubicado en el punto donde se unen las fases: sólido, líquido, vapor.
2. Se barre el ángulo desde la horizontal hasta formar una línea tangente con la imagen de la gota.
3. Se presiona click y directamente se obtiene el valor de ángulo de contacto, de la misma manera se puede ajustar el número de cifras decimales con las que saldrá la medida.

### **3.4.7. TENSIÓN INTERFACIAL**

1. Se realiza el mismo procedimiento descrito en la sección 3.4.3, sólo que para realizar la medición, la celda del equipo debe estar llena del líquido patrón y poder formar la gota de la muestra en cada uno de esos medios. Nota: la gota se dejará estabilizar por alrededor de 5 minutos antes de captar la imagen.

### **3.4.8. COMPONENTES DE TENSIÓN SUPERFICIAL**

1. Se introducen los valores de parámetros de componentes de tensión superficial para los líquidos patrones empleados en los sistemas interfaciales.
2. Luego, se calculan las componentes de tensión superficial por similitud y por complementaridad y la tensión superficial total, para cada líquido patrón. Usando las ecuaciones (II.18), (II.22) y (II.16).
3. Se calcula la tensión interfacial por medio de la ecuación (II.29) con cada uno de los sistemas involucrados: crudos/líquidos patrones, maltenos/líquidos patrones y asfaltenos/líquidos patrones.
4. Se realiza el error cuadrático entre la tensión interfacial calculada por la ecuación (II.29) y la tensión interfacial obtenida experimentalmente.

5. Seguidamente, se realiza un promedio de todos los errores cuadráticos y a esa celda objetivo a la que se le asigna dicho promedio, se le aplica la herramienta Solver de Excel, cuyo valor tiene que ser mínimo.
6. A continuación, el programa irá cambiando las celdas correspondientes a la muestra problema (crudos, maltenos y asfaltenos) relacionadas con los parámetros de tensión superficial ( $\rho^s, \rho^{c1}, \rho^{c2}$ ), donde el valor inicial de iteración será la tensión superficial total de dicha muestra problema y arrojará los valores definitivos de las componentes, luego de una serie de iteraciones, hasta que el promedio del error cuadrático sea mínimo.

Nota: en el cálculo de las componentes de tensión superficial vía ángulo de contacto, la diferencia sólo radica en que los datos de entrada son valores de ángulos de contacto, y se utiliza la ecuación (II.33) en lugar de la (II.29).

### **3.4.9. ENERGÍA DE ADSORCIÓN**

1. Se emplea la ecuación (II.36) aplicado para cada sistema trifásico agua-muestra-mineral, siendo la muestra, la sustancia a estudiar: crudos, maltenos y asfaltenos.
2. Se toman los valores bibliográficos de componentes de tensión superficial tanto para el agua como para el mineral empleado, así como los valores componentes calculados para las muestras mencionadas anteriormente, sección 3.8.6.
3. Se procede al cálculo de la energía libre de adhesión de Gibbs de cada uno de los sistemas a estudiar.
4. Se comparan entre sí los valores obtenidos de  $\Delta G_{123}$ , y se verifica o no, la espontaneidad del sistema.

## **CAPÍTULO IV**

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

*En esta sección se muestran los resultados obtenidos, de manera tabulada y gráfica, así como un completo análisis del porqué de dichos resultados.*

#### **4.1. FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS POR EL MÉTODO S.A.R.A.**

En la tabla 4.1, se muestra los resultados del fraccionamiento que se le hizo a los crudos, siguiendo la metodología de la sección 3.4.1, obteniéndose así lo siguiente:

**Tabla 4.1. Porcentaje en peso de las fracciones malténicas y asfálticas de los crudos en estudio**

<b>Crudo</b>	<b>% fracción malténica (%M ± 0,01)%</b>	<b>% fracción asfáltica (%A ± 0,01)%</b>
<b>Hamaca Bare</b>	89,90	10,10
<b>Cerro Negro CI-210</b>	86,63	13,37

La precipitación del asfalto se logró mediante la adición de n-heptano, el cual por ser un parafina de bajo peso molecular y cuyas interacciones intermoleculares son apolares, hace que cambien las características fisicoquímicas del crudo, produciéndose una diferencia de polaridad entre el floculante y los asfaltenos, dándose un cambio en la tensión interfacial del sistema malteno-asfalteno, y por ende una diferencia marcada en la solubilidad del mismo frente a la presencia del hidrocarburo, lo que induce a la deposición de dicha fracción. Según investigaciones realizadas [16][45], la diferencia en las características químicas de la n-parafina, afectan directamente las propiedades de los asfaltenos, es decir, si se usa n-heptano, los asfaltenos obtenidos son de mayor peso molecular y de mayor polaridad, en cambio, con el uso de n-pentano, la fracción obtenida tendrá menos característica polar y peso molecular más bajo. A pesar de que con este último se precipita una mayor cantidad que con n-heptano, se prefiere y se recomienda el uso del n-heptano ya que se logra una precipitación más fácil, se exhiben mejor las características propias del asfalto, aunado a una mayor facilidad de recuperación del mismo y una considerable disminución de pérdidas por evaporación con respecto al n-pentano.

A continuación en la tabla 4.2, se muestra el porcentaje de las principales fracciones constituyentes del crudo, a partir del análisis S.A.R.A. realizado a la fracción malténica como se describe detalladamente en la sección III.3.1.2.

**Tabla 4.2. Porcentaje en peso de las fracciones S.A.R.A. presentes en los crudos estudiados**

<b>Crudo</b>	<b>%Saturados (%S ± 0,01)</b>	<b>%Aromáticos (%A ± 0,01)%</b>	<b>%Resinas (%R ± 0,01)%</b>	<b>%Asfaltenos (%A ± 0,01)</b>
<b>Cerro Negro CI-210</b>	14,51	38,30	33,82	13,37
<b>Hamaca Bare</b>	15,19	45,72	28,98	10,10

Se puede decir que ambos crudos presentan características similares en cuanto a la cantidad de hidrocarburos y parafinas, pero marcadas diferencias en cuanto a compuestos aromáticos, siendo el crudo Hamaca el que posee un mayor porcentaje de este tipo de sustancias; en cambio, el crudo Cerro Negro es el que posee el mayor porcentaje de resinas.

#### **4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y SUS RESPECTIVAS FRACCIONES**

La caracterización de los crudos y sus fracciones malténicas se basó en conocer algunas de sus propiedades fisicoquímicas como lo son: la densidad, la viscosidad y la gravedad API; y la diferencia en cada una de estas propiedades se puede apreciar en la tabla 4.3.

En relación a los valores de gravedad API obtenidos para cada uno de los crudos y según la clasificación realizada por el Ministerio de Energía y Minas de Venezuela, como se muestra en la tabla 2.1, del capítulo II, el crudo Hamaca Bare clasifica como crudo pesado mientras que el crudo Cerro Negro CI-210 clasifica como extrapesado.

A pesar de que la tabla 2.1, expresa que dicha clasificación es sólo para hidrocarburos no refinados, también se realizó la determinación de este parámetro para los maltenos y así poder observar los cambios ocurridos en esta fracción, la cual está libre de asfaltenos; con lo cual, la fracción malténica Hamaca Bare clasifica como crudo mediano, mientras que la fracción de maltenos de Cerro Negro CI-210 como pesado. De la misma manera, se lograron cambios apreciables tanto en la densidad como en la

viscosidad, lo que lleva a pensar que la presencia del asfalteno en el crudo juega un papel muy importante en su comportamiento, hecho que se ve reflejado en estas propiedades, al hacer las comparaciones con las respectivas fracciones malténicas.

**Tabla 4.3. Propiedades de los crudos Hamaca Bare y Cerro Negro CI-210**

Propiedad	Hamaca Bare		Cerro Negro CI-210	
	Crudo	Maltenos	Crudo	Maltenos
Densidad ( $\rho \pm 0,00004$ )g/mL	0,98000	0,91230	1,01450	0,94120
Viscosidad ( $\mu \pm 0,1$ )cP	9810,0	346,7	11513,1	423,4
API ( $^{\circ}\text{API} \pm 0,007$ )	12,884	23,598	7,974	18,835

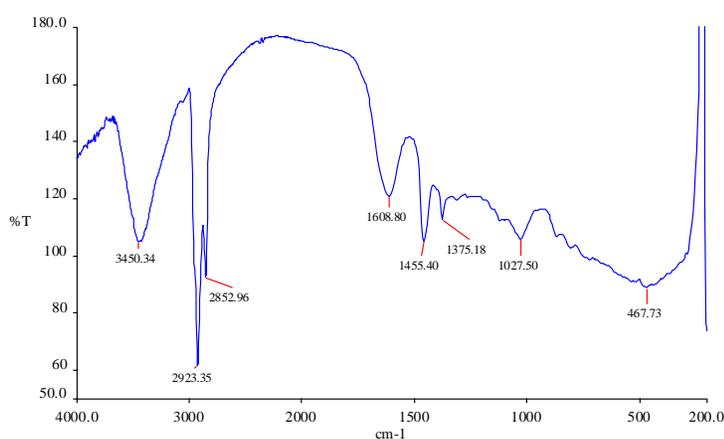
Densidad a 20°C; Viscosidad a 40°C; API 20/4.

Con respecto a las propiedades de los asfaltenos, éstas están reportadas en la tabla 4.4, tanto sus densidades como sus respectivos umbrales de floculación. En cuanto a este último resultado, se puede decir que el asfalteno Cerro Negro CI-210 presenta un grado de estabilidad ligeramente mayor con respecto a la fracción asfáltica Hamaca Bare, ya que requiere un volumen mayor de n-heptano para que ocurra la precipitación.

**Tabla 4.4. Propiedades de las fracciones asfálticas preparadas como soluciones en tolueno a 1000ppm**

Propiedad	Asfalteno Hamaca Bare	Asfalteno Cerro Negro CI-210
Densidad ( $\rho \pm 0,00004$ )g/mL	0,86110 <sup>20°</sup>	0,86230 <sup>20°</sup>
Umbral de floculación (UF $\pm 0,05$ )mL	2,35	2,75

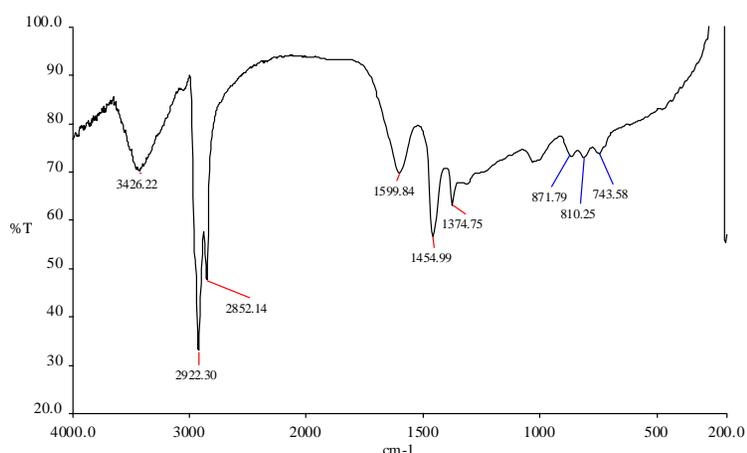
El análisis IR es un bosquejo de los posibles grupos funcionales que forman parte de la estructura química del asfalteno y sólo brinda información de manera general para tener una idea de los compuestos químicos allí presentes. Al comparar las figuras 4.1 y 4.2 referidos a los espectros IR de las fracciones asfálticas, se observa que ambos poseen estructuras químicas bastante similares, lo cual es de esperarse ya que ambos son procedentes de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco. De la misma manera, en las tablas 4.5 y 4.6 se reportan, de acuerdo a las señales obtenidas de los espectros IR, los posibles grupos funcionales que forman parte del esqueleto químico de los asfaltenos.



**Figura 4.1. Espectro de IR de la fracción asfáltica Hamaca pozo Bare.**

**Tabla 4.5. Análisis del espectro IR para la fracción asfáltica Hamaca Bare**

Fracción asfáltica Hamaca Bare	
Frecuencia, $\text{cm}^{-1}$	Información
3450,34	O-H, Aminas, Amidas (N-H)
2923,25; 2855,96	C-H, O-H en COOH
1608,80	C=C en Aromáticos
1455,40	C-H
1375,18	C-H, $\text{NO}_2$
1027,50	C-O, en Éteres, Alcoholes y Ésteres
473,73	Metales



**Figura 4.2. Espectro IR de la fracción asfáltica Cerro Negro CI-210.**

**Tabla 4.6. Análisis del espectro IR para la fracción asfáltica Cerro Negro CI-210**

Fracción Asfáltica Cerro Negro	
Frecuencia, $\text{cm}^{-1}$	Información
3426,22	O-H, Aminas, Amidas (N-H)
2922,30; 2852,14	C-H, O-H en COOH
1599,84	C=C en Aromáticos
1454,99	C-H
1374,75	C-H, $\text{NO}_2$
871,79; 810,25	Anillos de Tiofeno, Ciclohexano o Pentadieno
743,58	Anillos Aromáticos

### 4.3. TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS CRUDOS Y SUS FRACCIONES

Al observar los resultados reportados en la tabla 4.7, correspondientes a la tensión superficial de las sustancias estudiadas, para los crudos se obtuvieron valores de tensiones mayores que sus respectivas fracciones malténicas y asfálticas. Lo que indica que la cohesión presente en el crudo es mayor respecto de sus fracciones; éstas en cambio por ser fracciones han tenido que ser estudiadas en la presencia de solventes, en el caso de los maltenos, que no es más que crudo libre de la fracción asfáltica y cuyo solvente empleado fue n-heptano, arrojó un valor de tensión menor al que se obtuvo con el crudo no tratado, lo cual se debe principalmente a la no presencia de asfaltenos lo que hizo que sus moléculas constituyentes quedaran más

libres y dispersas, disminuyendo así las fuerzas de cohesión de esta fracción en relación con el crudo.

En cuanto a la fracciones asfálticas, éstas en ambos casos actuaron de manera tal, que produjeron una disminución de la tensión superficial del tolueno ( $\gamma = 28,5mN/m$ ), alcanzando los valores reportados en las tabla mencionada anteriormente. Esta actividad se debe básicamente al poder de adsorción del asfalteno desde el seno de la solución hasta la superficie de ésta. Como es sabido la estructura molecular del asfalteno está conformada por grupos polares, los cuales están íntimamente ligados a grupos funcionales que contienen heteroátomos (O,S,N), y por grupos apolares como lo son las cadenas parafínicas y los alquil-aromáticos. Por dicha dualidad, polar-apolar, característica propia de los asfaltenos, es que se le puede considerar como surfactante o tensioactivo.

Para satisfacer esta dualidad, la molécula del asfalteno, se ubica en la interfase del sistema, en este caso en particular en la interfase tolueno-aire, y se orienta de manera tal que los grupos polares presentes en ella queden en el seno del solvente (tolueno), mientras que los grupos apolares quedan orientados hacia fuera del sistema. Todo este proceso de transporte o movimiento de moléculas de asfalteno desde el seno de la solución hacia la interfase, es lo que se conoce como adsorción, y es lo que produce una disminución en la tensión superficial.

En cuanto a las razones por las cuales varían entre si los valores de tensión para los crudos, así como para las fracciones malténicas y asfálticas, se debe básicamente a las diferentes propiedades fisicoquímicas así como diferencias en las estructuras moleculares de cada sustancia. En cuanto al crudo, se puede hablar de una diferencia en particular y de gran importancia, la cual radica básicamente en que los crudos: el origen de dos zonas distintas, con solo acotar esta diferencia todas las propiedades serán distintas y se verán reflejadas tanto en el crudo como en sus fracciones.

**Tabla 4.7. Tensión superficial de los crudos Hamaca Bare y Cerro Negro CI-210 y sus respectivas fracciones malténicas y asfálticas**

Sustancia	Tensión superficial (TS $\pm$ 0,2) mN/m
Crudo Hamaca Bare	29,8
Crudo Cerro Negro CI-210	30,1
Maltenos Hamaca Bare*	23,2
Maltenos Cerro Negro CI-210	22,1
Asfaltenos Hamaca Bare*	23,6
Asfaltenos Cerro Negro CI-210	24,8

\* Soluciones de asfaltenos en tolueno a 1000ppm.

#### 4.4. MOJABILIDAD DE LOS CRUDOS Y SUS FRACCIONES ASFALTÉNICAS

Todos los líquidos empleados para la formación de las gotas sessile, mojan los sustratos estudiados (placas de vidrio preparadas con los crudos y los asfalteno) ya que se obtuvieron ángulos de contactos cuyos valores fueron inferiores a los 90°, como se muestra en la tabla 4.8, lo que quiere decir que la afinidad entre los sustratos estudiados y los líquidos empleados es relativamente alta y el efecto de mojabilidad está presente en cada uno de los sistemas en estudio.

**Tabla 4.8. Ángulo de contacto de los líquidos patrones medidos sobre las placas de crudos y las placas asfalténicas**

Sistema	Ángulo de contacto en crudo ( $\theta \pm 0,2$ )°		Ángulo de contacto en asfalteno ( $\theta \pm 0,4$ )°	
	Hamaca	Cerro Negro	Hamaca	Cerro Negro
<b>A</b>	84,9	73,1	77,9	71,7
<b>G</b>	80,7	70,8	74,9	73,8
<b>EG</b>	67,4	60,0	62,4	62,6
<b>F</b>	68,6	63,5	72,8	70,7
<b>DMSO</b>	61,0	40,3	38,1	45,9

A: Agua, G: Glicerol, EG: Etilenglicol, F: Formamida, DMSO: Dimetilsulfóxido.

Debería existir una relación, como es bien sabido entre los valores de tensión superficial y ángulo de contacto, es decir, valores altos de tensión superficial se traducen en altas fuerzas de cohesión entre las moléculas de la fase estudiada, lo que podría indicar que las interacciones moleculares serán bajas cuando dicha fase esté en contacto con otra fase o sustrato, ocasionando así una baja adhesión y arrojando valores altos de ángulo de contacto. Por ésta razón, si se comparan los resultados de la tabla 4.8 respecto de los reportados en tabla 4.7, se esperarían valores mayores de ángulos de contacto para el crudo Cerro Negro pozo CI-210 así como para su fracción asfáltica, que para el crudo Hamaca pozo Bare y su fracción en cuestión; sin embargo, ocurrió todo lo contrario como se muestra en la tabla 4.8, evidenciándose que las fuerzas de adhesión entre los sistemas involucrados superan de manera notable las fuerzas de cohesión de cada fase involucrada.

Si se analizan las fracciones asfálticas y se toma en consideración lo expuesto anteriormente con respecto a la relación que debería existir entre la tensión superficial y el ángulo de contacto, se debe acotar que el estudio de dicha fracción en ambos casos se realizó de manera distinta ya que en el caso particular del ángulo de contacto, se está estudiando dicha fracción en estado sólido cuyo comportamiento, según los resultados arrojados indican un patrón un tanto diferente a cuando esta fracción se encuentra en solución. Lo cual resulta bastante lógico, debido a que es obvio pensar que las interacciones moleculares y termodinámicas en dos fases distintas, a pesar de ser la misma sustancia, no serán las mismas.

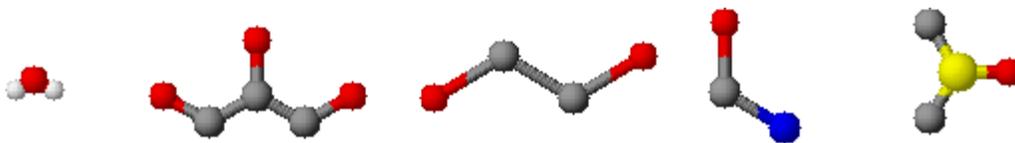
De manera general, existe una mayor tendencia a interactuar mejor con unos líquidos que con otros, por ello, si se establece una comparación entre la estructura molecular de los líquidos patrones empleados para estudiar la mojabilidad de los sustratos y éstos, ver figura 4.3, se tiene que el agua a pesar de ser la molécula más polar (entre los cinco líquidos patrones a emplear) y de ser capaz de formar puentes de hidrógeno con las especies químicas presentes en el crudo y en sus fracciones asfálticas (exceptuando el asfalteno Cerro Negro) fue la sustancia que arrojó el mayor valor de ángulo de contacto, es decir, la menor afinidad con los sustratos, probablemente la razón de ello es que quizá el crudo provenga de un yacimiento rico en

agua y por ello es crudo una cantidad de agua importante; otra razón a este resultado es que al momento de preparar la placa de crudo, éste haya adsorbido parte de la humedad del ambiente.

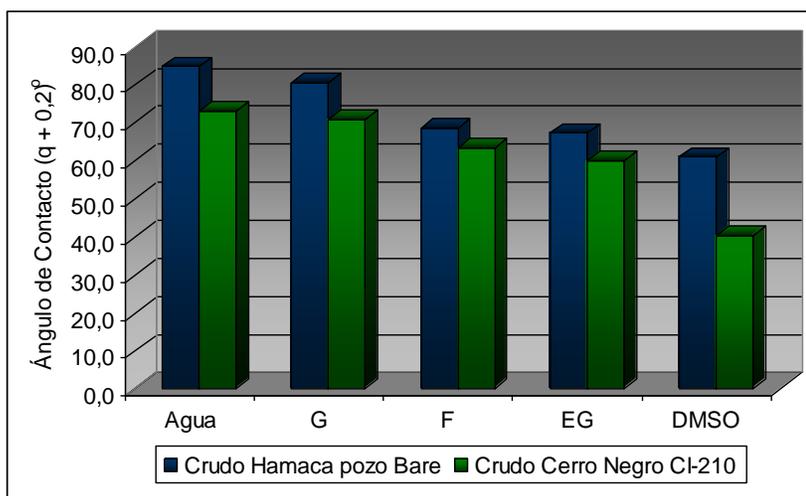
En cuanto al etilenglicol (1,2-etanodiol) y al glicerol (1,2,3-propanotriol), moléculas que por contener en sus estructuras químicas dos y tres grupos OH respectivamente, tienen una tendencia más fácil de formar puentes de hidrógeno con los sustratos que la que posee el agua, sin embargo, el etilenglicol a pesar de tener un grupo OH menos con respecto al glicerol, éste posee una afinidad mayor con los sustratos, es decir, un menor valor de ángulo de contacto, y la razón quizás radica en que la estructura molecular de este compuesto es lineal y la del glicerol por poseer un grupo OH como sustituyente, resulta de impedimento estérico en el fenómeno de adhesión al sustrato.

Con respecto a la formamida, todos los sustratos estudiados a excepción del crudo Cerro Negro, lo sitúan como el tercer líquido en afinidad, ubicándose las medidas de ángulos de contacto como valores intermedios con respecto al resto de los líquidos patrones. Esto se debe básicamente a que la molécula de formamida es un derivado del ácido carboxílico, por lo tanto la alta reactividad del grupo carbonilo y la presencia del grupo amino, aunado a las interacciones ácido-base que se dan entre este líquido y los sustratos hacen posible una buena interacción entre las fases presentes en el sistema ocasionando así, un buen efecto de mojabilidad.

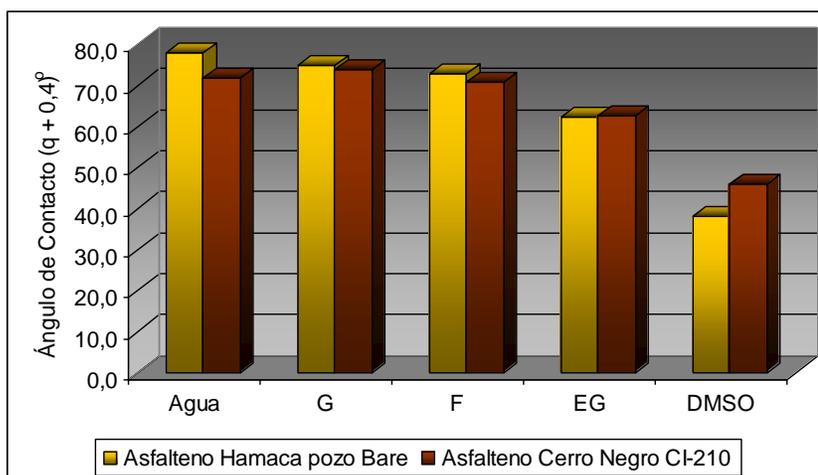
Ahora bien, el líquido que posee o que brinda la mayor mojabilidad al estar en contacto con los sustratos en estudio es el dimetilsulfóxido (DMSO), hecho que se evidencia en las medidas de ángulos de contacto ya que fueron los valores más bajos entre todas las medidas realizadas. Se atribuye este hecho a que el centro de reacción de esta especie química es el azufre, el cual además de poseer electrones desapareados, está unido por medio de un enlace doble a un oxígeno, lo cual hace que ésta molécula tenga una alta afinidad con los sustratos, que como es bien sabido tanto los crudos como sus fracciones malténicas poseen un número significativo de heteroátomos entre los que se encuentra el azufre.



**Figura 4.3. Estructuras moleculares de los líquidos patrones: Agua, Glicerol, Etilenglicol, Formamida y Dimetilsulfóxido, respectivamente.**



**Figura 4.4. Ángulos de contacto obtenidos de la interacción líquidos patrones/crudos estudiados.**



**Figura 4.5. Ángulos de contacto obtenidos de la interacción líquidos patrones/fracciones asfálticas.**

#### 4.5. TENSIÓN INTERFACIAL DE LOS CRUDOS Y SUS FRACCIONES

Tanto para los crudos como para sus fracciones malténicas y asfálticas, ver figuras 4.6, 4.7 y 4.8, la tendencia a interactuar con los líquidos patrones, traducándose en valores de tensión interfacial, es la siguiente:  $H_2O > G > F > EG > DMSO$ . Es decir, que existe una mayor afinidad en este sentido, obteniéndose cada vez valores de tensiones interfaciales que van decreciendo desde el más alto que se obtuvo en un sistema con agua desionizada hasta el menor valor obtenido en un medio de DMSO. En relación a las medidas de tensión interfacial de las soluciones asfalteno/tolueno en DMSO, éstas no se pudieron realizar ya que no se formó interfase en el sistema debido a la alta solubilidad entre el solvente y el líquido patrón; con respecto a al glicerol, si se dio la interfase en dicho sistema pero la intensidad de la luz de la lámpara acoplada al tensiómetro no permitió captar una imagen definida, por lo tanto no se pudieron procesar dichas medidas.

Se evidencia aún más el poder tensioactivo del asfalteno, es decir, su capacidad de adsorberse y ubicarse con más facilidad en una interfase líquido/líquido y de causar así, una disminución mayor en la tensión interfacial del sistema, comparado con la disminución provocada en la interfase líquido/aire. Razón por la cual se logró una mayor eficiencia de su actividad tensioactiva en los sistemas de líquidos patrones.

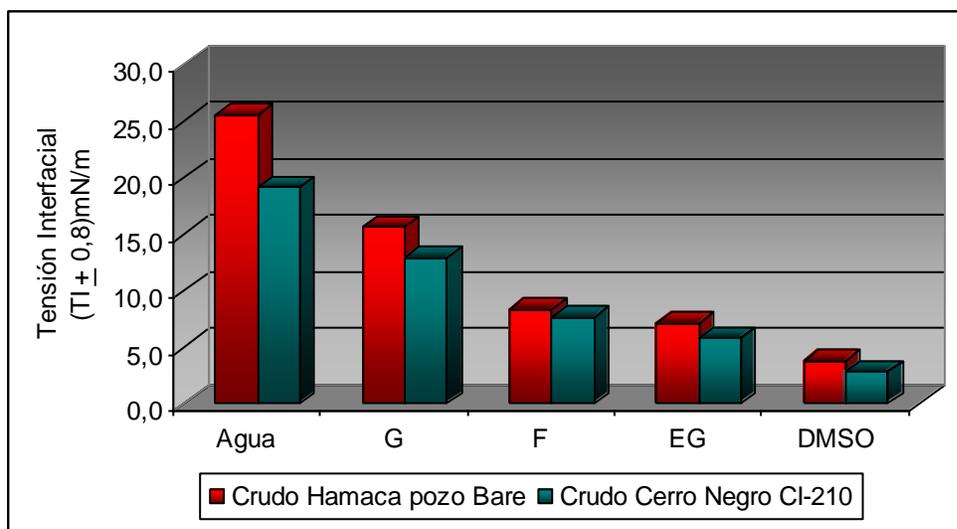
Es importante hacer mención que los crudos poseen esta actividad tensioactiva, debido a que en ellos está presente la fracción asfáltica, y que quizás no tenga la misma fuerza ni las mismas características a cuando dicha fracción se encuentra en solución, pero aún así participa en dicho fenómeno.

**Tabla 4.9. Tensión interfacial de los diferentes sistemas crudos y sus fracciones con los diferentes líquidos patrones**

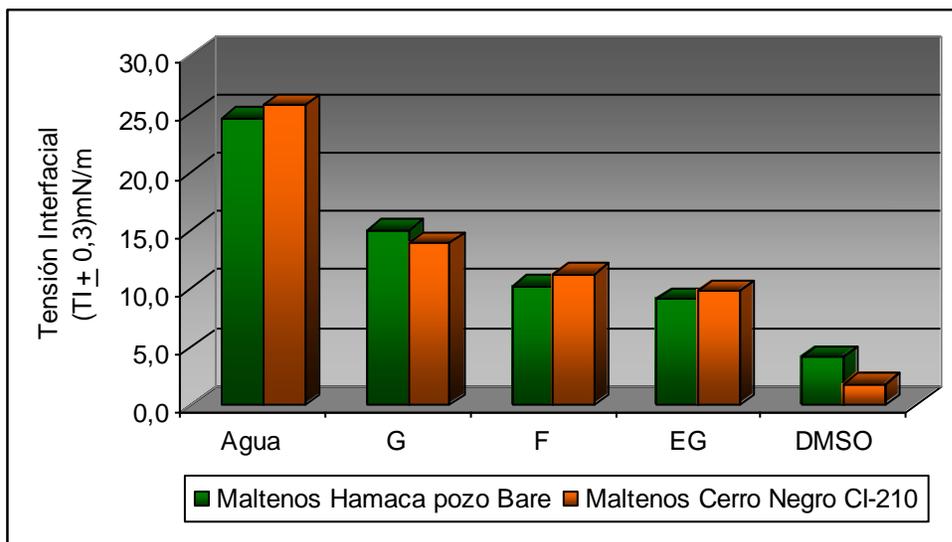
Sistema	Tensión Interfacial					
	Crudos (TI ± 0,8)mN/m		Maltenos (TI ± 0,3)mN/m		Asfaltenos* (TI ± 0,6)mN/m	
	Hamaca	Cerro Negro	Hamaca	Cerro Negro	Hamaca	Cerro Negro

<b>A</b>	25,5	19,1	24,6	25,7	17,3	19,7
<b>G</b>	15,6	12,9	15,0	13,9	-	-
<b>EG</b>	7,1	5,8	9,1	9,8	8,5	7,7
<b>F</b>	8,3	7,6	10,2	11,2	13,2	10,5
<b>DMSO</b>	3,8	2,2	4,1	1,8	-	-

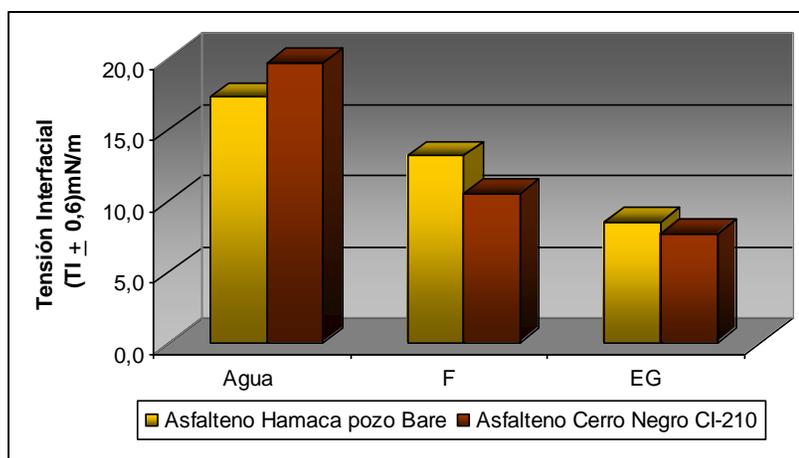
\* Soluciones de asfaltenos en tolueno a 1000ppm.



**Figura 4.6. Tensión interfacial de los crudos Hamaca Bare y Cerro Negro CI-210 en diferentes líquidos patrones.**



**Figura 4.7. Tensión interfacial de las fracciones malténicas de los crudos estudiados en diferentes líquidos patrones.**



**Figura 4.8. Tensión interfacial de las fracciones asfálticas de los crudos estudiados en diferentes líquidos patrones.**

#### 4.6. COMPONENTES DE TENSIÓN SUPERFICIAL

La variación de las composiciones y la diferencia entre las características propias de cada una de las muestras analizadas, se ven directamente reflejadas en cada una de las componentes de tensión superficial, lo que quiere decir que cada muestra tiene

propiedades particulares y específicas que se evidencian en los resultados de las componentes, como se muestran en las tablas a continuación:

**Tabla 4.10. Componentes de tensión superficial de los crudos estudiados y sus fracciones obtenidas por gota colgante.**

<b>Sustancias</b>	$\gamma^s$	$\gamma^c$	$\rho^s$	$\rho^{c1}$	$\rho^{c2}$
<b>Hamaca</b>	28,29	1,51	5,319	0,294	2,565
<b>C.N.</b>	27,84	2,26	5,277	0,356	3,173
<b>Asf. H.</b>	23,26	0,33	4,823	0,051	3,288
<b>Asf. C.N.</b>	22,47	2,33	4,740	0,398	2,926
<b>Malt. H.</b>	21,48	1,72	4,635	0,333	2,584
<b>Malt. C.N.</b>	19,87	2,23	4,457	0,471	2,367

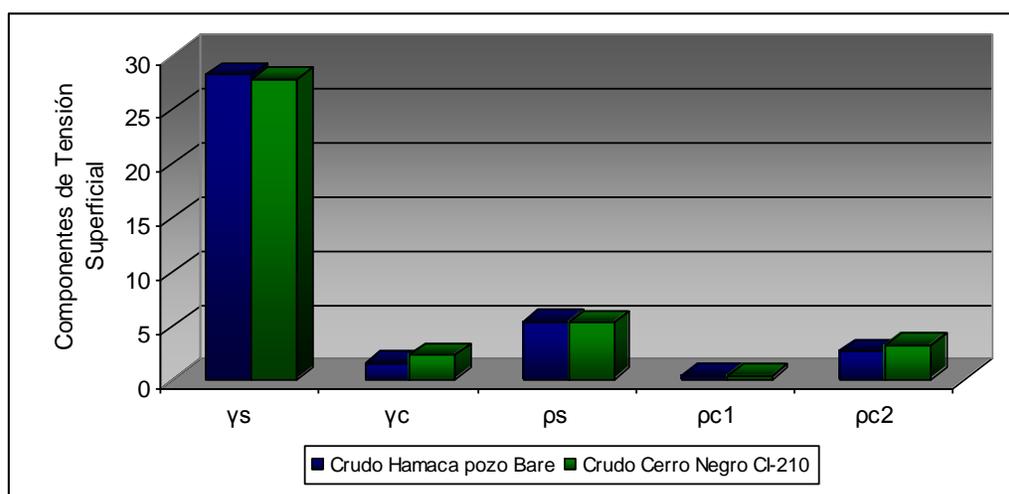
**Tabla 4.11. Componentes de tensión superficial de los crudos estudiados y sus fracciones obtenidas por ángulo de contacto.**

<b>Sustancias</b>	$\gamma^s$	$\gamma^c$	$\rho^s$	$\rho^{c1}$	$\rho^{c2}$
<b>Hamaca</b>	30,53	-0,73	5,526	-0,122	3,007
<b>Cerro Negro</b>	24,79	5,31	4,979	0,661	4,021
<b>Asf. Hamaca</b>	11,76	11,84	3,430	1,563	3,786
<b>Asf. C.N.</b>	13,50	11,30	3,674	1,197	4,722

Al comparar los valores de componentes de tensión superficial obtenidos para el crudo, ver figura 4.9, se observa que el valor de componente de similitud,  $\gamma^s$ , en ambos crudos es bastante similar, lo que indica una cantidad significativa de compuestos parafínicos, cadenas alifáticas e hidrocarburos saturados en general; resultado que concuerda con el fraccionamiento S.A.R.A., ver tabla 4.2, cuyo análisis brindó información acerca del porcentaje de saturados, aromáticos y resinas presentes en los crudos, y se obtuvo que el porcentaje de saturados presentes en ambos crudos fue bastante similar; aunado a esto, se debe hacer mención a que no sólo éste tipo de

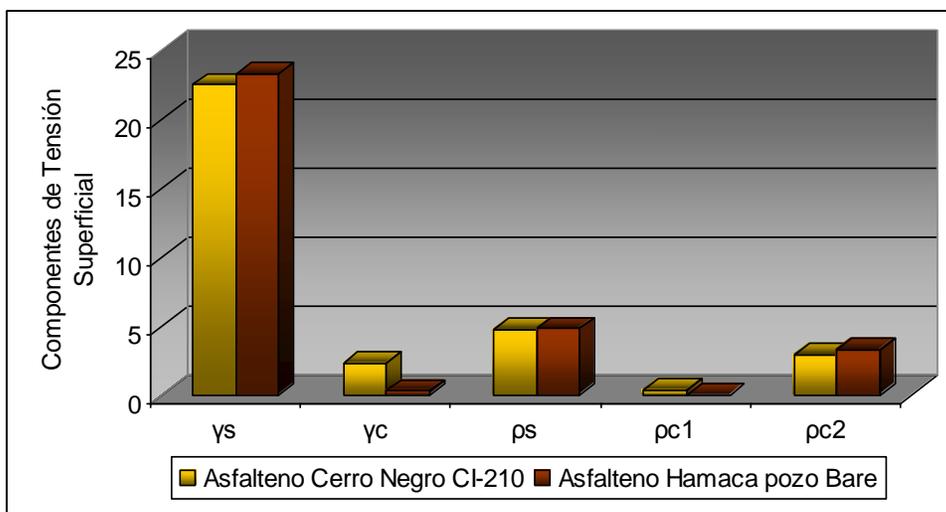
compuestos suman peso al valor de componente de similaridad sino que también lo hacen de cierto modo los compuestos aromáticos y las resinas, ya que en ellos también están presentes las fuerzas de dispersión de van der Waals, que es la interacción básica en cualquier molécula.

En relación a la componente de complementaridad,  $\gamma^c$ , se aprecia claramente la existencia de un aporte significativo de interacciones de tipo ácido-base tanto en el crudo Hamaca Bare como en el crudo Cerro Negro CI-210, y se debe principalmente a la presencia de la fracción asfáltica, cuyas propiedades químicas e interacciones moleculares poseen este tipo de interacciones debido a que es su estructura molecular está constituida principalmente por una red de anillos aromáticos con sustituyentes parafínicos y una presencia importante de heteroátomos. De manera similar, ocurre con las resinas, las cuales también contribuyen al valor de la componente de complementaridad pero en menor grado que los asfaltenos, ya que presentan un carácter aromático más bajo. Es por ello que este valor de componente es mayor para el crudo Cerro Negro, debido a un contenido mayor de asfaltenos y resinas con respecto al contenido existente en el crudo Hamaca, resultados que se ven reflejados en la tabla 4.2.



**Figura 4.9. Comparación entre las componentes de tensión superficial de los crudos estudiados por el método gota colgante.**

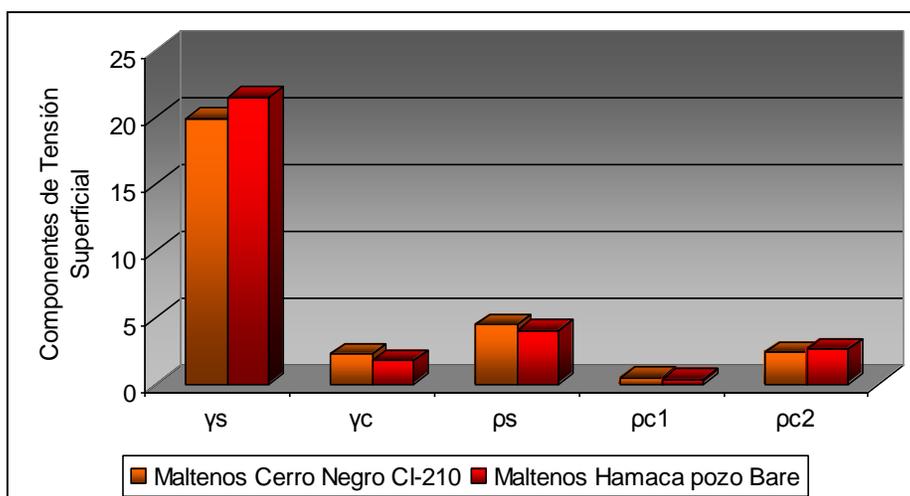
Con respecto a la componente de similaridad para los asfaltenos,  $\gamma^s$ , la fracción de Hamaca Bare presenta un valor de ésta un tanto mayor en relación a la fracción asfáltica Cerro Negro CI-210, lo cual se puede deber a que en su estructura química existan un mayor número de especies alifáticas. De acuerdo a los valores de componente de complementariedad,  $\gamma^c$ , para las fracciones asfálticas de cada crudo, se tiene que la fracción del crudo Cerro Negro posee un valor siete veces superior con respecto a la del asfalteno Hamaca, ver Figura 4.10, lo cual indica que las propiedades e interacciones ácido-base del asfalteno Cerro Negro son más fuertes, probablemente a causa de una mayor cantidad de grupos funcionales de carácter polar acoplados a la estructura molecular de este asfalteno con respecto a los presentes en la estructura del asfalteno Hamaca Bare.



**Figura 4.10. Comparación de las componentes de tensión superficial de las fracciones asfálticas de los crudos estudiados por el método gota colgante.**

Por lo tanto, la presencia de esta fracción en el crudo hace variar el comportamiento fisicoquímico y termodinámico en esta sustancia, y este hecho se aprecia claramente al comparar, de manera general, sus componentes de tensión superficial con las de sus respectivas fracciones malténicas, figura 4.11. Se produjo una disminución del valor de componente de similaridad con respecto a la de los crudos, ya que al ser retirada la fracción asfáltica de ellos, los cuales están constituidos por una gran red de enlaces C-H, hace que este aporte disminuya significativamente. En cuanto

a la componente de complementaridad,  $\gamma^c$ , se esperaba una disminución del valor de esta componente con relación a la de los crudos ya que se está retirando una parte importante de las interacciones ácido-base que aportan los asfaltenos. Sin embargo, ocurrió todo lo contrario, es decir, un aumento de esta componente en los maltenos, lo cual entonces se debe a que en ellos existe una cantidad representativa de resinas, cuyo aporte ácido-base estaba siendo enmascarado por la fracción asfáltica y se incrementó de manera significativo aportando peso al valor de complementaridad.



**Figura 4.11. Comparación entre las componentes de tensión superficial de las fracciones malténicas de los crudos estudiados por el método gota colgante.**

Como se hace mención en [42] y [46] la sustancia de referencia, de acuerdo a la teórica de componentes de tensión superficial propuesta por van Oss, es el agua ya que tiene igual contribución ácido-base; por lo tanto, al momento de realizar comparaciones tomando en cuenta las componentes de complementaridad relacionadas con la capacidad de aceptar y donar electrones,  $\rho^{c1}$  y  $\rho^{c2}$  respectivamente, se debe hacer comparando los valores de dichos parámetros ácido o base con los del agua, es decir, el material “X” tiene un valor de componente acídica más bajo que el del agua, o el material “Y” tiene un valor de componente básica mayor al del agua. Entonces y de manera general, los crudos y sus fracciones tienen una menor capacidad tanto de donar y aceptar electrones comparada con la que posee el agua.

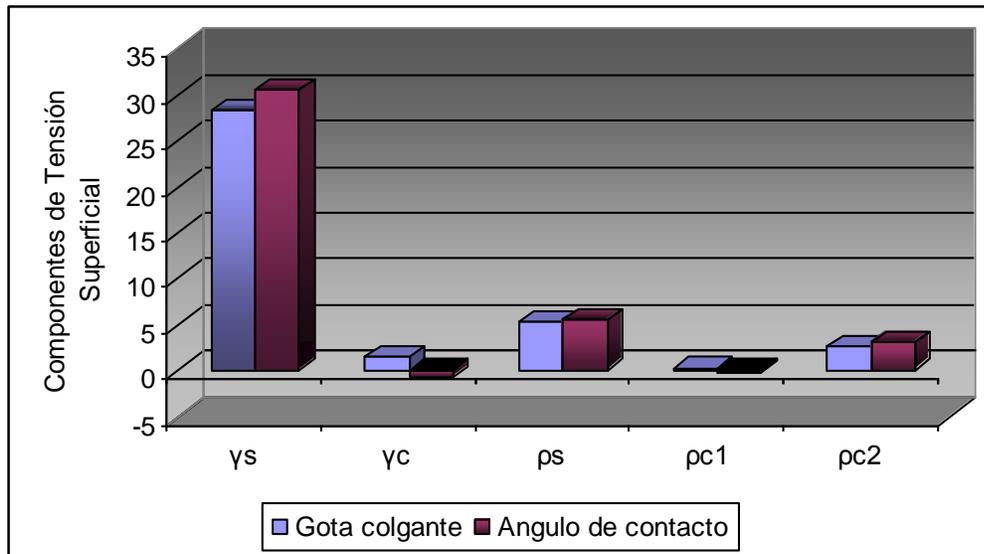
Ahora bien, establecer comparaciones directas de cual sustancia es más básica o cual es más ácida, no está permitido, ya que por lo general y si se observa en las

tablas o gráficos correspondientes, los valores de  $\rho^{c2}$  (base de Lewis) resultaron ser mayores a los de  $\rho^{c1}$  (ácido de Lewis), lo que indicaría que todas las muestras en estudio tienden a ser sustancias más básicas que ácidos, lo cual es falso, ya que es bien sabido que la mayoría de los crudos y sus fracciones presentan características acídicas importantes.

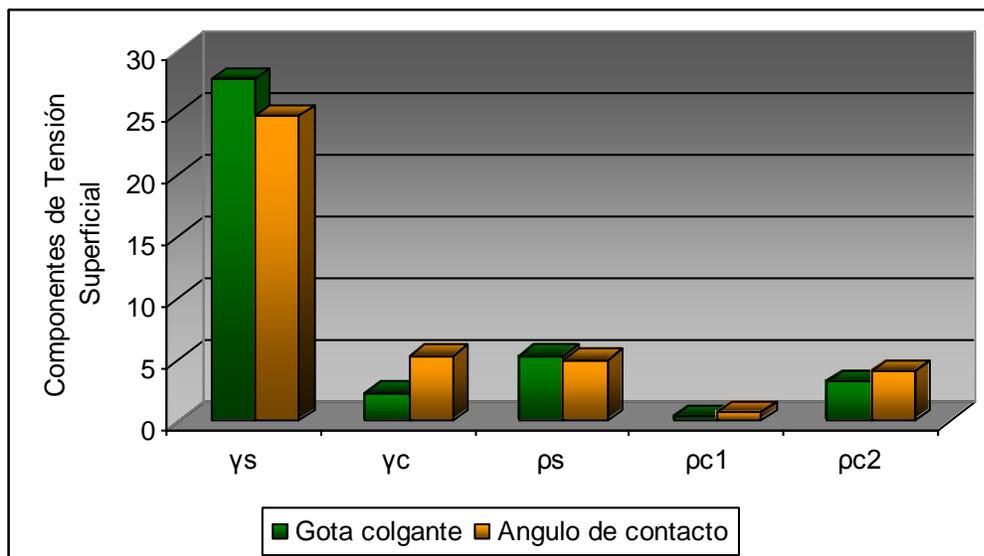
Lo que sí se puede hacer, es realizar comparaciones entre sustancias pero en relación a su capacidad ácida (capacidad de aceptar  $e^-$ ) o a su capacidad básica (capacidad de donar  $e^-$ ), pero de manera separada. Es así entonces como el crudo Cerro Negro CI-210, al igual que sus fracciones malténica y asfáltica arrojaron valores mayores de  $\rho^{c1}$ , por lo tanto tienen mayor capacidad de aceptar electrones respecto de la que posee el crudo Hamaca Bare y sus fracciones. En relación a la característica base de Lewis o capacidad de donar electrones,  $\rho^{c2}$ , tanto las fracciones asfáltica y malténica de Hamaca Bare arrojaron valores mayores comparados con las fracciones de Cerro Negro CI-210, sin embargo, el crudo Cerro Negro CI-210 tiene un valor de  $\rho^{c2}$  mayor al de Hamaca Bare. Todas estas diferencias en dichos parámetros indican que el Crudo Cerro Negro CI-210 y sus fracciones tienen mayores características ácidas que Hamaca Bare y fracciones, lo cual se puede deber a la diferencia entre las propiedades químicas y estructuras moleculares de los crudos, recordando que éste último, según los valores de gravedad API obtenidos, resultó ser un crudo tipo pesado comparado con Cerro Negro CI-210 que resultó ser extrapesado, esta diferencia notable hace que el comportamiento fisicoquímico en ambas sustancias cambie radicalmente.

Si se establece una comparación entre los resultados obtenidos por el método de gota colgante y por el método de ángulo de contacto para la obtención de las componentes de tensión superficial, figuras 4.12 y 4.13, se observan tanto diferencias como similitudes en los valores arrojados. Con respecto a los crudos, de manera general ambos métodos arrojaron valores cuyo patrón de comportamiento siguió la misma tendencia entre valor y valor, sin embargo las diferencias numéricas entre los valores como tal, cuya correspondencia debería haber sido mayor, que quizás se vieron afectadas por los siguientes factores: la alta humedad atmosférica en el laboratorio al momento de preparar las placas de crudos, pudiéndose dar el caso de que las placas

adsorbieran cierta cantidad de humedad durante el proceso de formación de las gotas sessile, cambiando de cierto modo la afinidad química con cada uno de los líquidos empleados, arrojando valores relativamente desviados de los esperados.

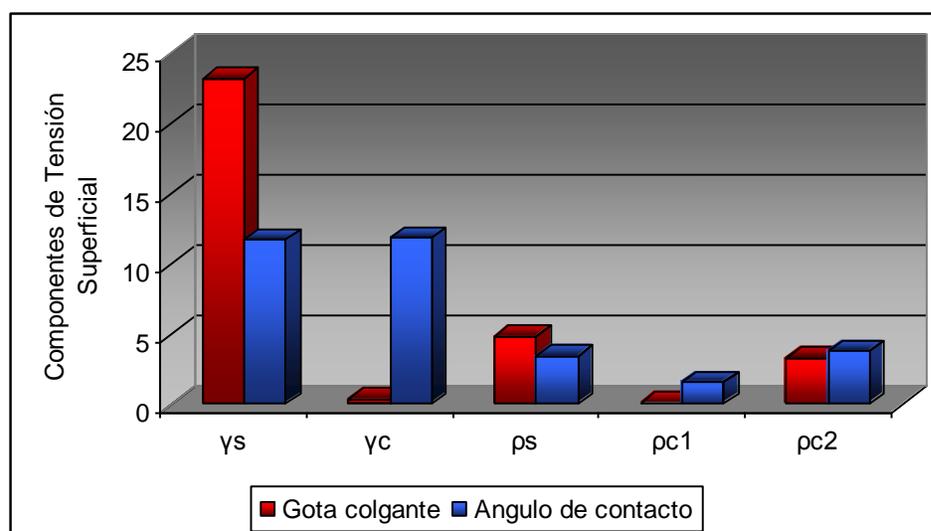


**Figura 4.12. Comparación de las componentes de tensión superficial del crudo Hamaca pozo Bare obtenidas por gota colgante y ángulos de contacto.**

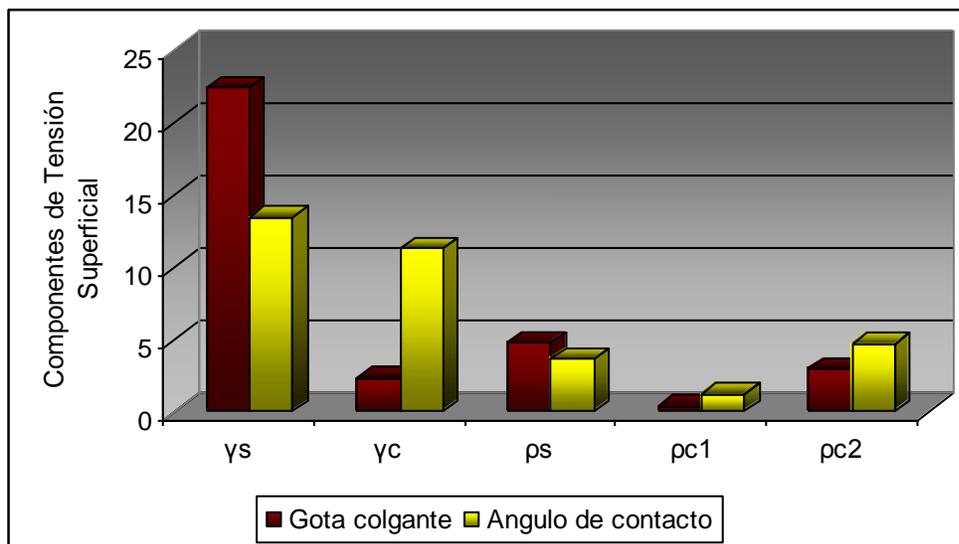


**Figura 4.13. Comparación de las componentes de tensión superficial del crudo Cerro Negro CI-210 obtenidas por gota colgante y ángulos de contacto.**

En relación a las fracciones asfálticas, ver figuras 4.14 y 4.15, se observa una diferencia bastante significativa y marcada entre los valores obtenidos por el método de gota colgante y el método del ángulo de contacto y la razón de esto se debe principalmente a que las formas de estudiar esta fracción en ambos casos es distinta, por un lado, en el método de gota colgante se está estudiando las interacciones del asfalteno en una solución de tolueno a 1000ppm, mientras que por el método del ángulo de contacto, se estudia de manera sólida. Lo que indica que el comportamiento de esta sustancia va a variar dependiendo de cómo sea estudiada y en la forma en como se encuentre (sólido o en solución) y probablemente de los solventes empleados para preparar las placas tanto para gota colgante como para ángulo de contacto, así como de las concentraciones de cada una de ellas, cuyo caso particular, dichas concentraciones no fueron las misma, ya que con las placas de asfaltenos se prepararon soluciones asfálticas en cloroformo a 2500ppm, con la final de obtener una buena adhesión del asfaltenos a las placas de vidrio y de asegurar una completa homogeneidad en cuanto a la película de asfalteno adherida al vidrio.



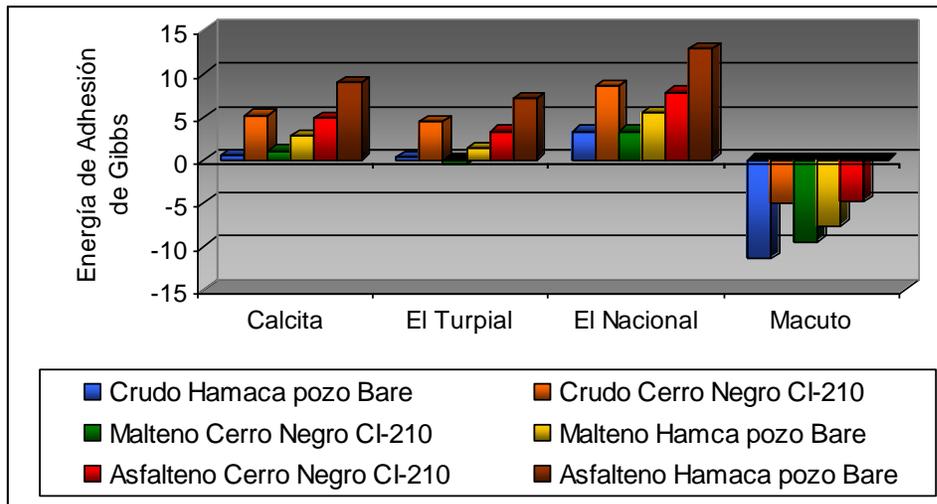
**Figura 4.14. Comparación de las componentes de tensión superficial de la fracción asfáltica Hamaca Bare obtenidas por ángulo de contacto y por gota colgante.**



**Figura 4.15. Comparación de las componentes de tensión superficial de la fracción asfáltica Cerro Negro CI-210 obtenidas por ángulo de contacto y por gota colgante.**

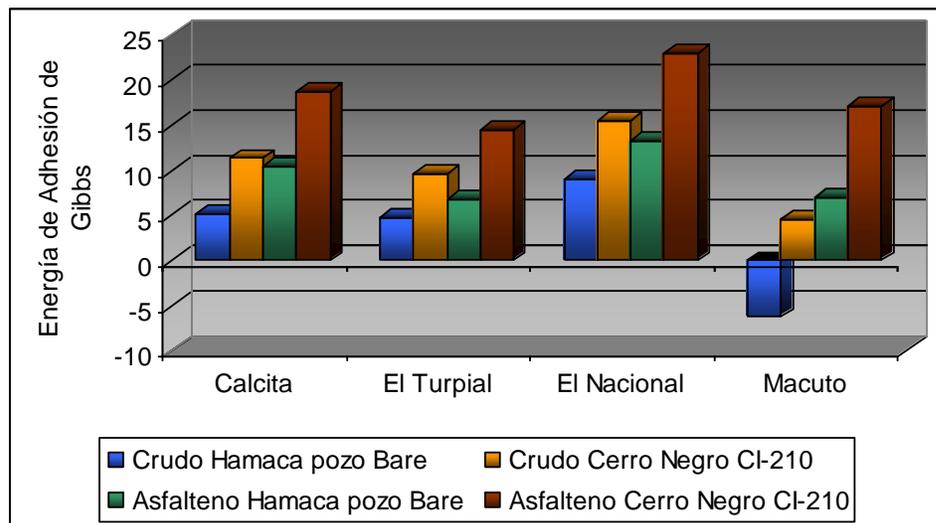
#### 4.7. ENERGÍA LIBRE DE ADHESIÓN DE GIBBS

El comportamiento teórico de un yacimiento muestra-agua-sólido, se puede observar en las figuras 4.16 y 4.17, y según los resultados arrojados tanto por gota colgante como los obtenidos por ángulo de contacto, coincidieron en que no existe adhesión en yacimientos de este tipo cuando el sustrato o la roca de yacimiento son las siguientes: “Calcita”, “El Turpial” y “El Nacional”; esto de manera general para los crudos en estudio y sus fracciones. Sin embargo, para el mineral “Macuto”, los valores de  $\Delta G_{ADH}$  por gota colgante predicen una alta interacción de las sustancias en este tipo de sistema, como muestra la figura 4.16.



**Figura 4.16. Valores de energía libre de adhesión de Gibbs entre las muestras estudiadas y las rocas minerales en presencia de agua. (Valores de C.T.S. por gota colgante)**

Sin embargo, estudiando la energía de adhesión por ángulo de contacto, ver figuras 4.17 y 4.18, la única sustancia que resultó presentar interacción con el sustrato fue el Crudo Hamaca Bare, específicamente con “Macuto”, como se muestra a continuación en la figura 4.17.

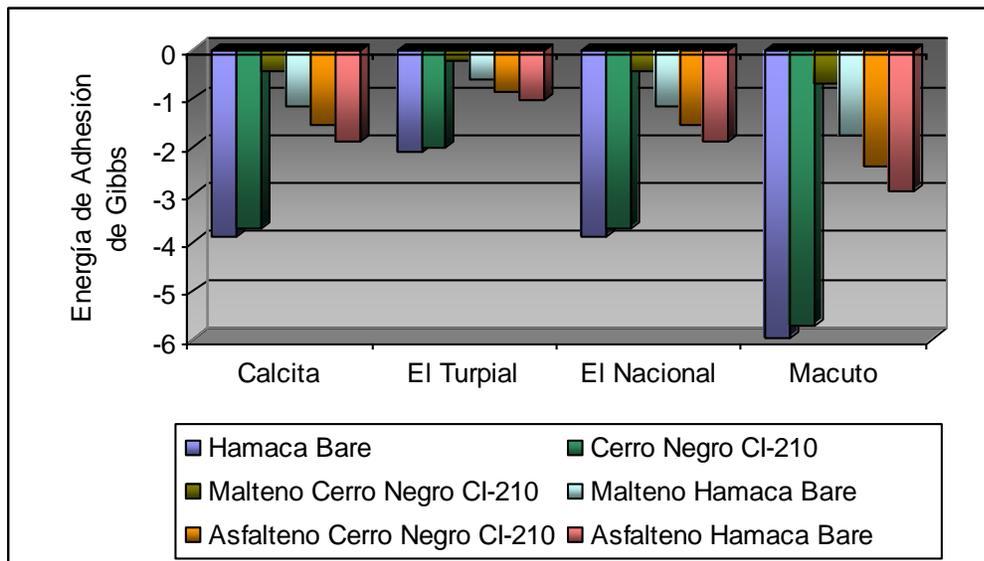


**Figura 4.17. Valores de energía libre de adhesión de Gibbs entre las muestras estudiadas y las rocas minerales en presencia de agua. (Valores de C.T.S por ángulo de contacto)**

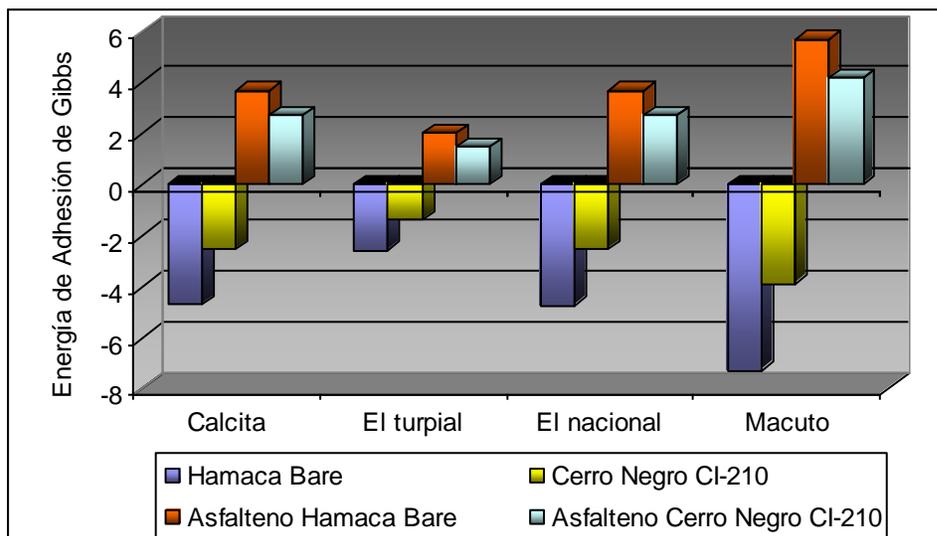
Era de esperarse la discrepancia entre los resultados obtenidos por gota colgante y por ángulo de contacto, ya que la desviación se venía arrastrando desde los valores de componentes de tensión superficial, sin embargo, a pesar de ello el patrón de comportamiento sigue una tendencia definida en cuanto a los minerales “Calcita”, “El Turpial” y “El Nacional”, salvo la excepción para “Macuto” cuya concordancia sólo se vio reflejada en el valor negativo de  $\Delta G_{ADH}$  que se obtuvo para el crudo Hamaca Bare.

En cuanto al otro tipo de sistema que se analizó, muestra-metano-sólido, el cual representa una visión más real de un yacimiento, ya que por lo general y en muchos casos los pozos petrolíferos presentan importantes reservas de gas, lo que hace que la interacción se asemeje más a lo que en realidad ocurre. Si se analizan las figuras 4.18 y 4.19, se puede observar que existen mayores interacciones de las muestras comparado con el sistema anterior, lo que se ve reflejado en los valores negativos de energía que indican una alta espontaneidad en el proceso de adhesión. En relación a la fracción asfáltica, se observan dos escenarios: 1) Por el método C.T.S por gota colgante, dicha fracción presenta un grado de adhesión considerable, en cambio 2) por el método C.T.S. por ángulo de contacto no se da la adhesión de esta fracción al sustrato; lo que indica que la forma en como se encuentre el asfalteno en el yacimiento juega un papel importante en el comportamiento de fenómeno de adhesión, ya que en 1) el asfalteno se estudió en forma de solución mientras que en 2) se hizo su estudio de en estado sólido. Lo que podría llevar a pensar que si se cambia el estado físico de esta fracción a nivel de yacimiento, se disminuiría la adhesión de manera importante, facilitando así el proceso extracción y recuperación de crudos pesados y extrapesados. Aunado a esto, la presencia del asfalteno en el crudo juega un papel importante en el fenómeno de adhesión al sustrato, ya que los valores de energía de Gibbs para los crudos fueron menores comparados con sus fracciones malténicas, por lo que ésta fracción presentó de poca interacción con los sustratos.

De manera general y comparando los sistemas analizados, lo que se puede decir es que la extracción y recuperación en un yacimiento en presencia de agua, será mucho más fácil frente a uno con presencia de metano, ya que el grado de adhesión que presentan las sustancias es mucho menor en relación con las interacciones que se dan en presencia de metano.



**Figura 4.18. Valores de energía libre de adhesión de Gibbs entre las muestras estudiadas y las rocas minerales en presencia de metano. (Valores de C.T.S. por gota colgante)**



**Figura 4.19. Valores de energía libre de adhesión de Gibbs entre las muestras estudiadas y las rocas minerales en presencia de metano. (Valores de C.T.S por ángulo de contacto)**

Si bien se sabe estos resultados obtenidos con respecto a la energía de interacción para elucidar de cierto modo el comportamiento de un sistema de este tipo a nivel de yacimiento, es solo una descripción más que todo teórica, ya que a pesar de que para su determinación se emplearon valores experimentales de las componentes de tensión superficial para los crudos y sus fracciones, no se realizó la determinación experimental de las componentes para las sustancias minerales, lo cual de cierto modo produce una desviación significativa en el verdadero comportamiento de estas sustancias tendrían a nivel de pozo.

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **4.8. CONCLUSIONES**

1. El crudo Cerro Negro CI-210 posee un porcentaje mayor de asfaltenos, comparado con el que presenta el crudo Hamaca Bare. En cuanto al porcentaje de compuestos saturados, en ambos crudo es prácticamente el mismo, sin embargo su composición varía en torno a los porcentajes de aromáticos y resinas.
2. De acuerdo a lo valores de gravedad API obtenidos para los crudos Hamaca Bare y Cerro Negro CI-210, ellos se clasifican como crudos pesados y extrapesados respectivamente.
3. Según el análisis del umbral de floculación, la fracción asfáltica del crudo Hamaca Bare resultó ser ligeramente más inestable que la fracción Cerro Negro CI-210.
4. Los valores de tensión superficial para ambos crudos es bastante similar, sin embargo estos valores son mayores con respecto a la de sus fracciones, lo que indica mayor cohesión molecular. En el caso de los maltenos, este valor es menor debido a lo no presencia de asfaltenos.
5. El asfalteno se comporta como una sustancia tensioactiva y dicha actividad se incrementó al cambiar la interfase de muestra-aire a muestra-líquido patrón.
6. El valor de la tensión superficial de la fracción malténica Hamaca Bare resultó ser mayor al obtenido por la fracción malténica Cerro Negro CI-210.

- 7.** En el estudio de la mojabilidad por ángulo de contacto, se obtuvieron menores interacciones (mayores valores de ángulo de contacto) del crudo Hamaca Bare frente a los líquidos patrones en relación al crudo Cerro Negro CI-210. Con respecto a la fracción asfáltica, éstas presentaron mayor afinidad con los líquidos patrones respecto del crudo debido a su alta polaridad y alto carácter aromático.
- 8.** La actividad tensioactiva del asfalteno también se vio reflejada en cada uno de los crudos, donde se observó una variación en la tensión interfacial de los mismos frente a los líquidos patrones.
- 9.** La componente de similaridad de ambos crudos, referida a su característica apolar, fueron valores bastante cercanos, lo que indica que la cantidad de compuestos saturados en ellos es bastante similar, lo que se verificó con el fraccionamiento S.A.R.A.
- 10.** La fracción asfáltica posee importantes interacciones ácido-base, lo que representa un aporte importante a la componente de complementaridad, es por ello que el crudo Cerro Negro CI-210 arrojó un valor mayor en esta componente con respecto al crudo Hamaca Bare, ya que presentó un mayor porcentaje de asfaltenos.
- 11.** La fracción asfáltica Cerro Negro CI-210 posee un mayor valor de complementaridad con respecto a la fracción asfáltica Hamaca Bare, probablemente por presentar en su estructura molecular un mayor número de grupos funcionales polares.
- 12.** La no presencia de asfaltenos en las fracciones malténicas hacen variar los valores de componentes de similaridad y complementaridad en comparación con los valores obtenidos para los crudos,
- 13.** Las componentes de tensión superficial se las puede considerar como parámetros ideales para la caracterización de sustancias químicas.
- 14.** Los métodos gota colgante y ángulo de contacto, empleados para el cálculo de las componentes de tensión superficial y su posterior aplicación para la determinación de la energía de adhesión, no reprodujeron entre sí, a nivel numérico, los mismos valores para las muestras estudiadas, pero sí se reprodujo el mismo comportamiento.
- 15.** La fracción asfáltica se comporta de manera distinta y presenta características diferentes dependiendo de la forma en como se estudie, bien sea en solución (gota colgante) o de manera sólida (ángulo de contacto), por ello se obtuvieron diferencias

apreciables en los valores de tensión superficial de esta fracción dependiendo del método empleado para su análisis. A parte, la fracción asfáltica en estado sólido no presentó adhesión, a lo contrario de lo que sucede cuando se encuentra en solución.

**16.** El mineral que produce un valor de energía libre de adhesión de Gibbs más negativo, es decir, mayor grado de adhesión con respecto a los sistemas estudiados, es “Macuto”.

**17.** Los sistemas muestra-metano-sólido presentan mayor adhesión que los sistemas muestra-agua-sólido.

**18.** Los maltenos en presencia de metano presenta un grado de adhesión menor al crudo, debido a la no existencia de asfalto en esta fracción.

#### **4.9. RECOMENDACIONES**

**1.** En lugar de calcular las componentes de tensión superficial de la fracción malténica, trabajar sus fracciones constituyentes, es decir: saturados, aromáticos y resinas.

**2.** Realizar la calibración del equipo con otro patrón que no sea tolueno, sino más bien con uno cuya volatilidad sea menor.

**3.** Cambiar el sistema de captación de la imagen, por uno más moderno, donde se incremente los píxeles de la cámara y donde la intensidad de la luz nos sea tan fuerte para evitar cambios en la temperatura de los sistemas a analizar.

**4.** Realizar a nivel experimental, la determinación de la energía libre de adhesión de Gibbs con los sistemas analizados en este trabajo y comparar dichos resultados con los obtenidos teóricamente en este trabajo.

**5.** Precipitar la fracción asfáltica con otra n-parafina, por ejemplo n-pentano y comparar los resultados arrojados con los de la presente investigación para ver la influencia en el comportamiento y propiedades del asfalto frente al cambio del floculante.

**6.** Determinar las componentes de tensión superficial de los crudos y sus fracciones con otros líquidos patrones, para así verificar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

7. Determinar las componentes de tensión superficial para la fracción asfáltica, pero utilizando la misma concentración y el mismo solvente para la preparación de las soluciones al momento de hacer las placas y los sistemas interfaciales.
8. En el momento de realizar las medidas de ángulo de contacto sobre las placas asfálticas, se recomienda preparar la placa y en seguida proceder a medir, ya que el asfalto se oxida con facilidad.
9. Comparar los valores de gravedad API obtenidos teóricamente, es decir, aquellos obtenidos mediante la ecuación que involucra este cálculo, con los valores obtenidos experimentalmente con un hidrómetro, para verificar confiabilidad.

## BIBLIOGRAFÍA

1. **Portal interactivo del petróleo**, disponible en: [www.museonacionaldelpetroleo.com](http://www.museonacionaldelpetroleo.com). (2005).
2. **Enciclopedia Interactiva Encarta®**, disponible en: [www.encarta.com](http://www.encarta.com). (2006).
3. RIOS, L. **La Industria Venezolana de los Hidrocarburos, tomo 1**. Centro de formación y adiestramiento del petróleo de Venezuela y sus filiales. Ediciones del Cepet. Caracas-Venezuela (1989, Noviembre)
4. **Portal Interactivo de las Tecnologías en Hidrocarburos**, disponible en: [www.hydrocarbons-technology.com](http://www.hydrocarbons-technology.com). (2006).
5. CURTIS, C., KOPPER, R., DECOSTER, E. **Yacimiento de Petróleos Pesados**. Publicaciones Elsevier Science. Departamento de Ingeniería del Petróleo de la Universidad de Texas. (2001, Marzo).
6. HIMMELBLAU, D. **Principios Basicos y Cálculos en Ingeniería Química**. Sexta edición. Prentice Hall. México (1997).
7. MURGICH, J. **Chemical Composition of Crude Oil**. Petroleum Science and Technology. Vol. 20, Nos. 9 & 10, pp. 983-997. Centro de Investigaciones Químicas, IVIC. Caracas-Venezuela. (2002).
8. CASTRO, L., GALLARDO, L. **Mejoramiento de las Propiedades de los Asfaltenos del Crudo Guafita (Edo. Apure) para ser probados en Hidrotratamiento**. Tesis de grado, Universidad de Carabobo. (2005, Julio)

9. SALAS, F., SALAS, Reinardo. ***Estudio de las Interacciones Asfaltenos-Resinas Empleando Isotermas de Adsorción: Correlación con su Estabilidad Coloidal en el Petróleo.*** Tesis de grado, Universidad de Carabobo. (2005, Noviembre).
10. GARCÍA, S., RODRÍGUEZ, M. ***Efecto de la Fracción de Asfaltenos en la Formación y Crecimiento de la Mesofase.*** Miniproyecto de Ingeniería Química. (s.f.)
11. HERNÁNDEZ S., JELAMBI, C. ***Evaluación S.A.R.A. de Alimentaciones al Proceso de Coquización Retardada.*** Miniproyecto de ingeniería Química. (2001, Diciembre).
12. ACEVEDO, S. ***Estructura Molecular de los Asfaltenos.*** Trabajo de Ascenso a la categoría de profesor Asociado. Facultad de Ciencias. UCV. (1983)
13. YEN, T. ***In Chemistry of Asphaltenes.*** Advances in Chemistry Serie 195. Washington-USA. (1981).
14. DICKIE, J., Yen T. ***Macrostructures of the Asphaltenic Fractions by Various Instrumental Methods.*** Journal of Analytical Chemistry. (1967)
15. GROENZIN, H., MULLINS. ***Asphaltene Molecular Size and Structure.*** Journal of Phys. Chem. A103. 11237 – 11245. (1999).
16. NELLENSTEYN, F. ***The Science of petroleum.*** Oxford University. New York-USA (1993).
17. RAY, B., WITHERSPOON, P. ***Journal of Phys.*** Chem. 61, 1296. (1994).

18. CASTILLO, J., FERNÁNDEZ, A. ***New Techniques and Methods for the Study of Aggregation, Adsorption and Solubility of Asphaltenes***. Petroleum science and technology. 17, 75 – 106. (2001).
19. KOKAL, S., SAYEGH, S. ***Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum***. SPE Journal 29787. (1995, Marzo).
20. ZAMBRANO, A. ***Evaluación del Impacto de la Naturaleza y Estructura de los Asfaltos en la Estabilidad de los Crudos***. Trabajo de grado, Universidad de los Andes. (2000).
21. ROGEL, E. ***Análisis Crítico de Algunos Modelos Termodinámicos de Precipitación de Asfaltos***. Informe Técnico. INT-4891,98. INTEVEP, S.A. Los Teques-Venezuela. (1998).
22. HIRSCHBERG, A., DE JONG, L., SCHIPPER, B.; HEIJER, J.G. ***Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation***. SPE Journal 11202. p.p. 283-293. (1984).
23. MURGICH, J., ***Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins; Petroleum Science and Technology***. Vol 20, Nos. 9 & 10, pp. 983-997. Centro de Química. IVIC, Caracas, Venezuela. (2002).
24. SAAD, F. ***An Investigation of the Stability of Colloidal Asphaltene in Petroleum Reservoirs***. International Symposium on Oilfield Chemistry. Texas-USA. (Febrero, 2001).
25. LEÓN, O., URBINA, A., IZQUIERDO, A. ***Determinación del Umbral de Flocculación***. Informe Técnico. INT-4000, 97. INTEVEP, S.A. Los Teques-Venezuela. (1997)

26. YENT, T., ERDMAN, G., POLLCK, S. **Journal of Anal. Chem.** 11587. (1961).
27. FOUREST, J. **Study of Asphaltenes Precipitation from Hamaca Crude Oil, Technical Report of FIRP.** Laboratorio de fenómenos Interfaciales y de recuperación de petróleo. Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela. (1995).
28. WADE L. **Química Orgánica.** Segunda Edición. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. (1993).
29. SKOOD, D., LEARY, J.J. **Análisis Instrumental.** Cuarta Edición. Mc Graw Hill, España. (1994).
30. SILVERSTAEIN, R., BASSLER, C., MORRAL, T. **Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos.** (1980).
31. PHILLIPS, S. **Chemical and Mathematical Modeling of Asphaltene Reaction Pathways.** University of Delaware. USA. (1986).
32. MORRISON, R. **Química Orgánica.** Quinta Edición. Editorial Pearson. México. (1998).
33. LEVINE, I. **Fisicoquímica.** Cuarta Edición. McGraw-Hill. Volumen 1. España. (1996).
34. MAK S., WONG K., **The Measurement of the Surface Tension by the Method of Direct Pull.** American Journal. Phys. 58. pp. 791-792. (1990, Agosto).
35. ALCOBÉZ, D., Ruiz, J., Vargas, J. **Determinación de la Tensión Superficial del Sistema Aceite-Aire empleando el Método de Gota Colgante.** Miniproyecto de Ingeniería Química. (s.f.).

36. MARON, S., PRUTTON, C. **Fundamentos de Fisicoquímica**. Limusa Noriega Editores. México. (1995).
37. D'ORAZIO, D., MARCANO, E., STAMMITI, A. **Determinación de la Tensión Interfacial en el Sistema n-Heptano/Solución Acuosa a Distintas Concentraciones de NaCl a 25°C**. Miniproyecto de Ingeniería Química. (s.f.).
38. ESCALANTE, D. **Las Componentes de Tensión Superficial de Crudos: Su Aplicación en Fenómenos Interfaciales**. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela. (Abril, 2005).
39. VERLHAC, P., VAN NIEUWENHUYZE, K., VERZARO, F., CAGNA, A., BOINON, CH. **Interfacial Tension Measurements of Bitumen at High Temperature using a Drop Tensiometer**. (2001, Noviembre).
40. Enciclopedia interactiva Wikipedia<sup>®</sup>, disponible en: [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com). (2006).
41. SALAGER, JL. **Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos**. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química. Mérida-Venezuela. (2002)
42. VAN OSS, C.J. **Acid-Base Interfacial Interactions in Aqueous Media, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Elsevier Science Publishers. Departamento de Microbiología y Departamento de Ingeniería Química. State University of New York at Buffalo. Buffalo-USA. (1993).
43. CORNELISSEN, E., VAN DER BOOGAARD, T. **Physicochemical Aspects of Polymer Selection for Ultrafiltration and Microfiltration Membranes**. Departamento de Ingeniería Química. University of Twente. Enschede, Holanda. (1996).

44. HIEMENZ, P., RAJAGOPALAN, R. **Capítulo 6. Surface Tension and Contact Angle.** Principles of Colloid & Surface Chemistry. Tercera Edición. Dekker. (1997).
45. CENTENO, G., TREJO, F., ANCHEYTA, J., CARLOS, A. **Precipitación de Asfaltenos del Crudo Maya en un Sistema a Presión.** Instituto Mexicano del Petróleo. México. (2004, Julio).
46. DELTA VOLPE, C., MANIGLIO, D., BRUGNARA, M., SIBONI, S., MORRA, M. **The Solid Surface Free Energy Calculation I. In Defense of the Multicomponent Approach.** Journal of Colloid and Interface Science. Departamento de Materiales de Ingeniería de la Universidad de Trento. Trento-Italia. (2003, Septiembre).
47. PERRY, R. **Manual del Ingeniero Químico.** Sexta Edición. McGraw-Hill. México. (1992).
48. PÉREZ, C., TORRES, L. **Lineamientos Metodológicos para la Redacción y Elaboración del Plan de Trabajo.** Universidad de Carabobo. (2005, Mayo)

## APÉNDICE A

### MODELOS MATEMÁTICOS Y CÁLCULOS TÍPICOS

#### A.1. MODELOS MATEMÁTICOS

##### A.1.1. Masa de las fracciones del crudo

$$m_i = m_1 - m_2 \quad (\text{A.1.1})$$

Donde:

$m_i$ : Masa de la fracción, g.

$m_1$ : Masa del recipiente lleno, g.

$m_2$ : Masa del recipiente vacío, g.

##### A.1.2. Porcentaje en peso de las fracciones del crudo

$$\% \text{ peso}_i = \frac{m_i}{m_t} \times 100 \quad (\text{A.1.2})$$

Donde:

%peso<sub>i</sub>: Porcentaje en peso de la fracción, %.

$m_t$ : Masa total del crudo alimentado al proceso de fraccionamiento, g.

#### A.2. CÁLCULOS TÍPICOS

##### A.2.1. Masa de la fracción del crudo

Se calcula de la fracción de asfalteno obtenida para el crudo Hamaca Bare, como se muestra a continuación:

$$m_{asf} = (105,9400 - 104,9300)g$$

$$m_{asf} = 1,0100g$$

##### A.2.1.1. Cálculo del error por propagación de errores

$$\Delta m_{asf} = \left| \frac{\delta m_{asf}}{\delta m_1} \right| \Delta m_1 + \left| \frac{\delta m_{asf}}{\delta m_2} \right| \Delta m_2$$

$$\Delta m_{asf} = \Delta m_1 + \Delta m_2$$

$$\Delta m_{asf} = 0,0002g$$

Reportando el valor de la masa de asfaltenos con el número apropiado de cifras significativas, que de la siguiente manera:

$$m_{asf} = (1,0100 \pm 0,0002)g$$

### A.2.2. Porcentaje en peso de las fracciones del crudo

Calculando el %peso para la fracción asfáltica Hamaca Bare, como se muestra a continuación:

$$\% \text{ peso}_{asf} = \frac{1,0100g}{10,000g} \times 100$$

$$\% \text{ peso}_{asf} = 10,1\%$$

#### A.2.2.1. Cálculo del error por propagación de errores

$$\Delta \% \text{ peso}_{asf} = \left( \left| \frac{\delta \% \text{ peso}_{asf}}{\delta m_i} \right| \Delta m_i + \left| \frac{\delta \% \text{ peso}_{asf}}{\delta m_t} \right| \Delta m_t \right) \times 100$$

$$\Delta \% \text{ peso}_{asf} = \left( \left| \frac{1}{m_i} \right| \Delta m_i + \left| \frac{1}{m_t^2} \right| \Delta m_t \right) \times 100$$

$$\Delta \% \text{ peso}_{asf} = 0,001\%$$

### A.2.3. Densidad

Con la ecuación (II.1), se calculando la densidad de la solución tolueno/asfalteno Cerro Negro CI-210 a 20°C.

$$\rho = \frac{(13,4832 - 9,1662)g}{5mL}$$

$$\rho = 0,84624g / mL$$

#### A.2.3.1. Cálculo del error por propagación de errores

$$\Delta\rho = \left| \frac{\delta\rho}{\delta\Delta m} \right| \Delta m + \left| \frac{\delta\rho}{\delta V_b} \right| \Delta V_b$$

$$\Delta\rho = \left| \frac{1}{V_b} \right| \Delta(\Delta m) + \left| \frac{\Delta m}{V_b} \right| \Delta V_b$$

$$\Delta\rho = 0,00004 \text{ g / mL}$$

Reportando el valor de densidad con el número apropiado de cifras significativas, que de la siguiente manera:

$$\rho = (0,84624 \pm 0,00004) \text{ g / mL}$$

#### A.2.4. Gravedad API

Tomando la ecuación (II.2), se calcula los grados API para el crudo Cerro Negro, como se muestra a continuación:

$$^{\circ} API_H = \frac{141,5}{\frac{1,0145 \text{ g / mL}}{0,999972 \text{ g / mL}}} - 131,5$$

$$^{\circ} API = 7,9736$$

##### A.2.4.1. Cálculo del error por propagación de errores

$$\Delta^{\circ} API_H = \left| \frac{\delta^{\circ} API}{\delta\rho_H} \right| \Delta\rho_H + \left| \frac{\delta^{\circ} API}{\delta\rho_{H2O}} \right| \Delta\rho_{H2O}$$

$$\Delta^{\circ} API_H = \left| \frac{145\rho_{H2O}}{\rho_H^2} \right| \Delta\rho_H$$

$$\Delta^{\circ} API_H = 0,007$$

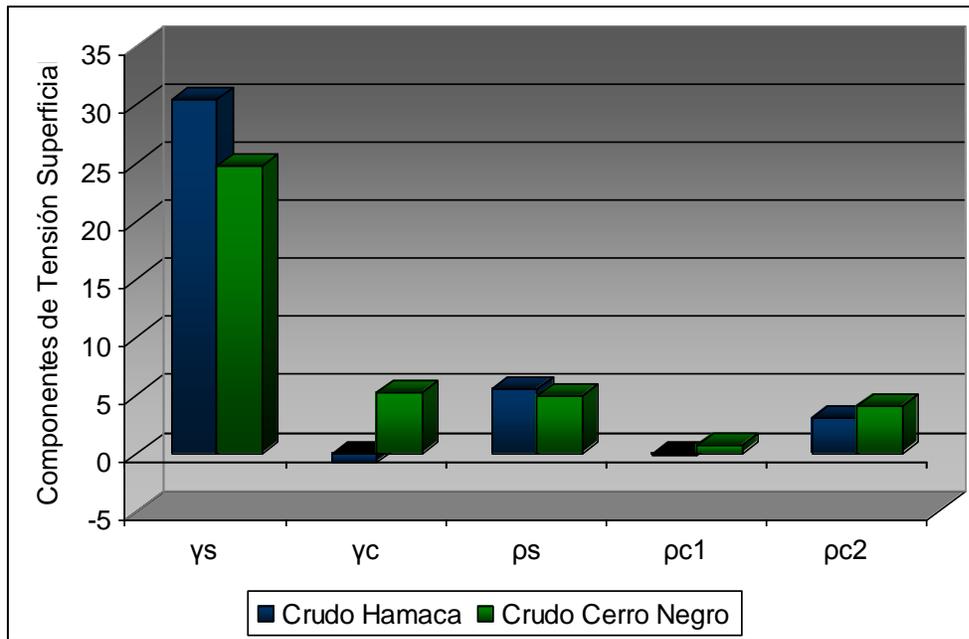
Reportando el valor de gravedad API para el crudo Cerro Negro, como se muestra a continuación:

$$^{\circ} API = (7,9740 \pm 0,007)^{\circ}$$

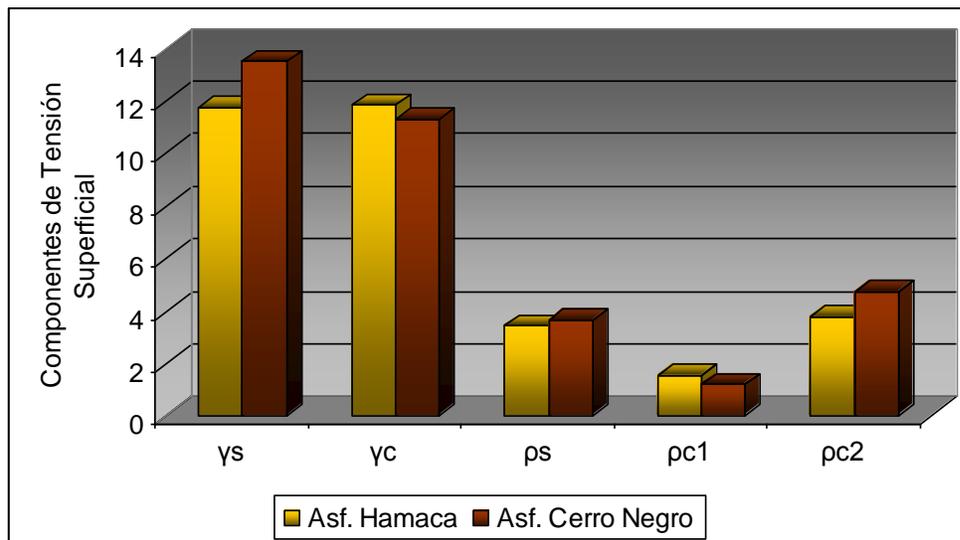
#### A.2.5. Cálculo de errores para las medidas de tensión superficial, interfacial y ángulo de contacto, y correspondientes errores

Para ello no se aplicó el método de propagación de error sino que se aplicó la desviación estándar para hallar la incertidumbre de las medidas y poder reportar los valores con el número apropiado de cifras significativas.

**APÉNDICE B**  
**OTROS RESULTADOS**



**Figura B.1 Comparación de las C.T.S. de los crudos obtenidas por ángulo de contacto.**



**Figura B.2 Comparación de las C.T.S. de las fracciones asfálticas obtenidas por ángulo de contacto.**

**Tabla B.1 Energía de Adhesión de Gibbs entre crudos y fracciones con minerales de yacimiento en presencia de agua, obtenidas por C.T.S de gota colgante.**

<b>Sistema</b>	<b>Calcita</b>	<b>El Turpial</b>	<b>El Nacional</b>	<b>Macuto</b>
<b>H. Bare</b>	0,519912	0,289104	3,259824	-11,454872
<b>C.N. CI-210</b>	5,126412	4,405276	8,540288	-4,97078
<b>Malt. C.N. CI-210</b>	1,028952	-0,486232	3,322426	-9,509044
<b>Malt. HB</b>	4,778192	2,243592	7,514398	-4,319956
<b>Asfalt. C.N. CI-210</b>	4,794142	3,318898	7,860982	-4,811538
<b>Asfalt. H. Bare</b>	8,96184	7,125368	12,89737	-0,038908

**Tabla B.2. Energía de Adhesión de Gibbs entre crudos y fracciones con minerales de yacimiento en presencia de agua, obtenidas por C.T.S de ángulo de contacto.**

<b>Sistema</b>	<b>Calcita</b>	<b>El Turpial</b>	<b>El Nacional</b>	<b>Macuto</b>
<b>H. Bare</b>	5,21979	4,743818	9,009286	-6,240722
<b>C. N. CI-210</b>	11,334828	9,648244	15,425498	4,535576
<b>Asfalt. H. Bare</b>	10,477782	6,794098	13,201472	7,029162
<b>Asfalt. C.N. CI-210</b>	18,684486	14,485298	23,004676	17,120642

**Tabla B.3. Energía de Adhesión de Gibbs entre crudos y fracciones con minerales de yacimiento en presencia de metano, obtenidas por C.T.S de gota colgante.**

<b>Sistema</b>	<b>Calcita</b>	<b>El Turpial</b>	<b>El Nacional</b>	<b>Macuto</b>
<b>H. Bare</b>	-3,874392	-2,120904	-3,889944	-5,989464
<b>C.N. CI-210</b>	-3,70698	-2,02926	-3,72186	-5,73066
<b>Malt. C.N. CI-210</b>	-0,43846	-0,24002	-0,44022	-0,67782
<b>Malt. HB</b>	1,243632	0,680784	1,248624	1,922544
<b>Asfalt. C.N. CI-210</b>	-1,566498	-0,857526	-1,572786	-2,421666
<b>Asfalt. H. Bare</b>	-1,897336	-1,038632	-1,904952	-2,933112

**Tabla B.4 Energía de Adhesión de Gibbs entre crudos y fracciones con minerales de yacimiento en presencia de metano, obtenidas por C.T.S de ángulo de contacto.**

<b>Sistema</b>	<b>Calcita</b>	<b>El Turpial</b>	<b>El Nacional</b>	<b>Macuto</b>
<b>H. Bare</b>	-4,699494	-2,572578	-4,718358	-7,264998
<b>C. N. CI-210</b>	-2,519152	-1,379024	-2,529264	-3,894384
<b>Asfalt. H. Bare</b>	3,655162	2,000894	3,669834	5,650554
<b>Asfalt. C.N. CI-210</b>	2,682578	1,468486	2,693346	4,147026

**APÉNDICE C**  
**DATOS BIBLIOGRAFICOS**

**Tabla C.1. Fraccionamiento S.A.R.A. para los crudos Cerro Negro y Hamaca <sup>[11]</sup>**

<b>CRUDO</b>	<b>%Sat.</b>	<b>%Aro.</b>	<b>%Res.</b>	<b>%Asf.</b>
<b>Cerro Negro</b>	13,5	41,4	32,3	13,1
<b>Hamaca</b>	13,8	45,8	27,8	13,0

**Tabla C.2. Componentes de tensión superficial para los líquidos patrones <sup>[38]</sup>**

<b>Líquido Patrón</b>	<b><math>\rho^s</math></b>	<b><math>\rho^{c1}</math></b>	<b><math>\rho^{c2}</math></b>
<b>Agua</b>	4,669	5,050	5,050
<b>Glicerol</b>	5,831	1,980	7,576
<b>Formamida</b>	6,245	1,510	6,293
<b>Etilenglicol</b>	5,385	1,386	6,856
<b>Dimetilsulfóxido</b>	6,000	0,707	5,657
<b>Metano</b>	4,347	0,000	0,000

**Tabla C.3. Componentes de tensión superficial para los minerales de yacimiento <sup>[38]</sup>**

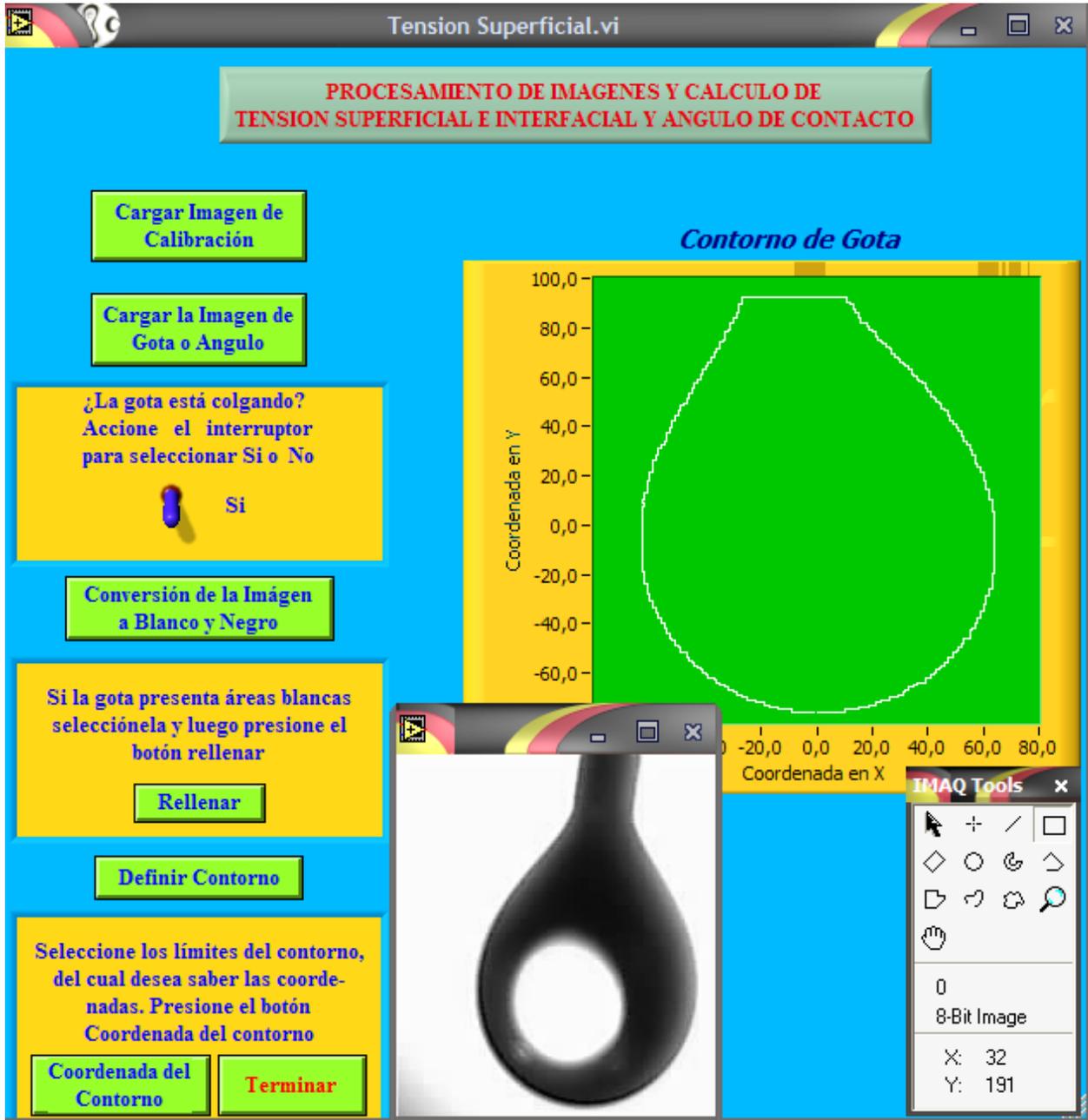
<b>Mineral</b>	<b><math>\rho^s</math></b>	<b><math>\rho^{c1}</math></b>	<b><math>\rho^{c2}</math></b>
<b>Calcita</b>	6,340	1,140	7,376
<b>El Turpial</b>	5,438	1,516	7,032
<b>El Nacional</b>	6,348	0,524	7,987
<b>Macuto</b>	7,428	-0,292	7,014

**Tabla C.4. Tabla de densidad del agua a 4°C <sup>[47]</sup>**

<b>Densidad del agua</b>	<b>999,972</b>
--------------------------	----------------

## APÉNDICE D APLICACIÓN DE SOFTWARE

### D.1. TENSIÓN SUPERFICIAL VERSIÓN VI



## D.2. DROP

```

C:\Documents and Settings\Caldera Vargas\My Documents\UC\Tesis\Gotas\Calibracion 12-9-...
*****
* PROGRAMA PARA CALCULAR VALORES DE TENSION SUPERFICIAL *
* E INTERFACIAL PARA EL METODO DE GOTA COLGANTE *
*****

Nombre del archivo de entrada?
16
Nombre del archivo de salida?
out-16
Nombre del archivo de resultados?
result-16
Diferencia de densidades en gr/cc?
0.8631

X = 68.500000 Y = 68.500000

*****
* BUSCAR EN UNA REGION ALREDEDOR DE ESTOS DOS VALORES *
* SOLO SI LA GOTA ES ELONGADA *
*****

Numero capilar= 31.158910 Curvatura= 15.580320 <cm-1>

Intervalo de Numeros capilares?
31.158900 31.158920
Paso?
0.000001

Intervalo de curvaturas al origen?
15.580310 15.580330
Paso?
0.00001_

```

```

C:\Documents and Settings\Caldera Vargas\My Documents\UC\Tesis\Gotas\Calibracion 12-9-...
c= 31.158910 h= 15.580320 error= 7.872780E-04
c= 31.158910 h= 15.580330 error= 7.873083E-04
c= 31.158910 h= 15.580310 error= 7.873750E-04
c= 31.158910 h= 15.580320 error= 7.873019E-04
c= 31.158910 h= 15.580330 error= 7.873401E-04
c= 31.158910 h= 15.580310 error= 7.873750E-04
c= 31.158910 h= 15.580320 error= 7.873019E-04
c= 31.158910 h= 15.580330 error= 7.873401E-04
c= 31.158920 h= 15.580310 error= 7.873497E-04
c= 31.158920 h= 15.580330 error= 7.872686E-04
c= 31.158920 h= 15.580310 error= 7.873497E-04
c= 31.158920 h= 15.580330 error= 7.872686E-04
c= 31.158920 h= 15.580310 error= 7.873419E-04
c= 31.158920 h= 15.580320 error= 7.873283E-04
c= 31.158920 h= 15.580330 error= 7.873271E-04
c= 31.158920 h= 15.580310 error= 7.873419E-04
c= 31.158920 h= 15.580320 error= 7.873283E-04
c= 31.158920 h= 15.580330 error= 7.873271E-04

*****
RESULTS
*****
NUM. CAP.= 31.158910 CURU.= 15.580320<1/cm>
ERROR= 7.872570E-04
TENSION= 27.173640<mN/m>
ANGULO DE CONTACTO 76.432980
*****

```

```

result-16 - Notepad
File Edit Format View Help
Nombre del archivo:out-16
Factores de escala: hor= 68.500000 vert= 68.500000
Radio de la aguja= -7.299270E-04 (cm)
Diametro ecuatorial= 1.313869E-01
Numero de puntos experimentales= 384
diferencia de densidad= 8.631000E-01 (gr/cc)
numero capilar= 31.158900 curvatura= 15.580320 (1/cm)
Tension= 27.173650 (mN/m)
error del ajuste= 7.872425E-04
area= 3.743573E-01 (cm2) volumen= 1.374612E-02 (cm3)
angulo de contacto 76.431800

```

Tablas de los UV-visible  
Tablas de los SARA teóricos  
Fotos de los umbrales  
Hojas de Excel  
Tensiones  
Angulos  
Componentes  
Calculos de los SARA  
Densidades  
De los errores

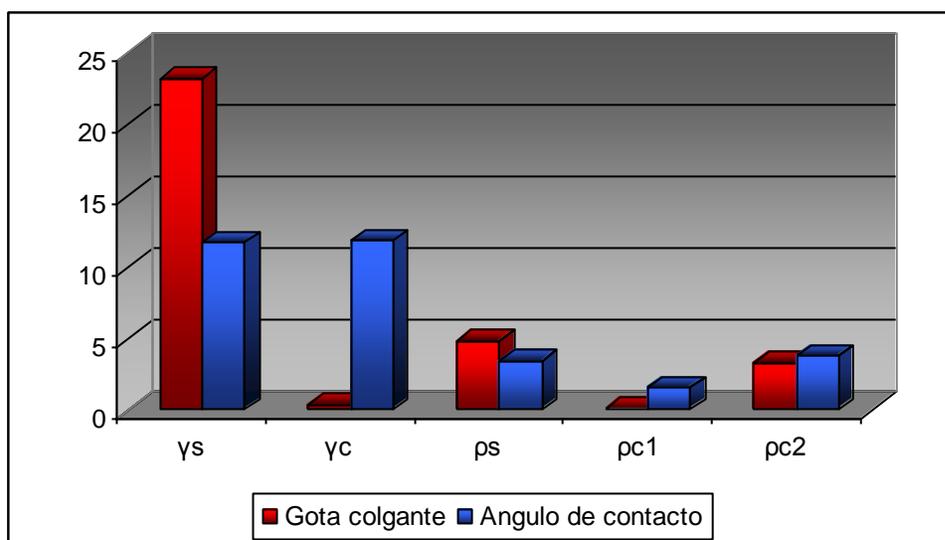
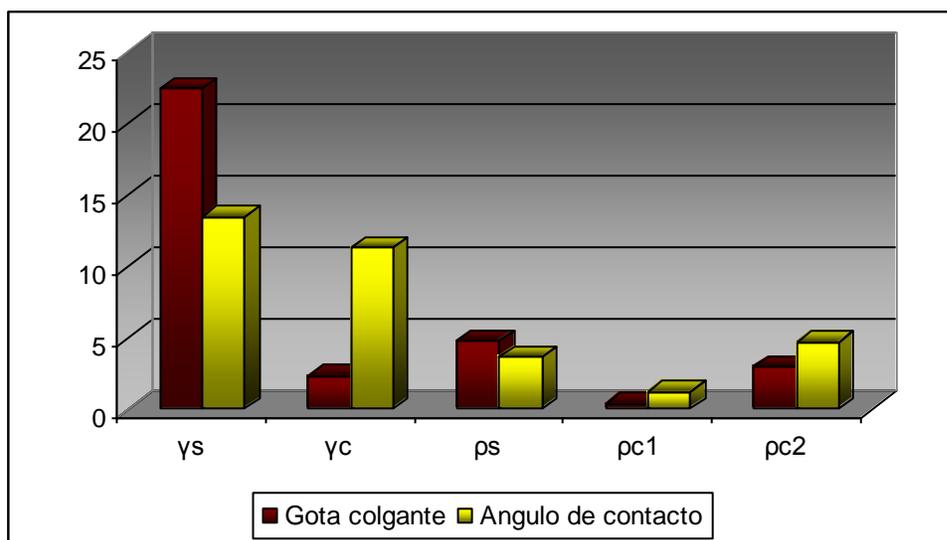


Figura 4.19. Comparación de las componentes de tensión superficial de la fracción asfáltica del crudo Hamaca pozo Bare obtenidas por gota colgante y ángulos de contacto.



**Figura 4.20. Comparación de las componentes de tensión superficial de las fracciones asfálticas del crudo Cerro Negro CI-210 obtenidas por gota colgante y ángulos de contacto.**

**Tabla 4.11.**

	$\Delta G$ (C.T.S por Metodo de gota colgante)			
	Calcita	El Turpial	El Nacional	Macuto
<b>H-W</b>	-48,639552	-48,408744	-51,379464	-36,664768
<b>CN-W</b>	-41,108292	-40,387156	-44,522168	-31,0111
<b>MaltCN-W</b>	-50,260668	-48,745484	-52,554142	-39,722672
<b>MaltH-W</b>	-52,110592	-49,575992	-54,846798	-43,012444
<b>AsfCN-W</b>	-44,327616	-42,852372	-47,394456	-34,721936
<b>AsfH-W</b>	-44,242224	-42,405752	-48,177754	-35,241476

**Tabla 4.12.**

Sistema	$\Delta G$ (C.T.S por Método ángulo de contacto)			
	Calcita	Turpial	Nacional	Macuto
H-A	-48,954272	-48,4783	-52,743768	-37,49376
CN-A	-29,592152	-27,905568	-33,682822	-22,7929

AsfH-A	-31,178296	-27,494612	-33,901986	-27,729676
AsfCN-A	-25,719672	-21,520484	-30,039862	-24,155828