



Universidad de los Andes
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Mérida - Venezuela



ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE PELÍCULAS LANGMUIR DE ASFALTENOS EXTRAÍDOS DEL CRUDO
AYACUCHO. EFECTO DEL pH Y LA SALINIDAD EN LA FASE ACUOSA

www.bdigital.ula.ve

Proyecto de Grado

Presentado por: Jenny Márquez

ASESORES:

Prof. Carlos Salas

Prof. José G. Delgado

Prof. Franklin Salazar

MÉRIDA-VENEZUELA

Octubre, 2009

AGRADECIMIENTOS

Gracias a la Universidad de los Andes por haber contribuido en el crecimiento y fortalecimiento de mis conocimientos.

A mi madre, gracias a ella soy lo que soy y estoy donde estoy, Te amo y extraño.

Agradezco a los profesores Carlos Salas, José Delgado y Franklin Salazar por haberme dado la oportunidad de trabajar en este proyecto y por el apoyo brindado en todo el recorrido.

A los laboratorios FIRP, Membranas y al personal técnico por su valiosa participación en el proyecto.

www.bdigital.ula.ve



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Resumen

La importancia que han adquirido las reservas de crudos pesados en el país, debido al agotamiento de los crudos livianos y medianos hace necesario proponer tecnologías adecuadas para el aprovechamiento de dichas reservas.

El objetivo principal de este trabajo consiste en analizar el comportamiento de los asfaltenos en la interfase aire-agua utilizando la técnica de la bandeja de Langmuir, evaluando el efecto del pH de la fase acuosa y la presencia de electrólitos, sobre la estructura de la monocapa. La bandeja de Langmuir es un equipo que permite observar el comportamiento de las monocapas en la interfaz aire/agua.

La primera fase de las pruebas, consistió en calibrar el equipo con ácido esteárico, que debía presentar un crecimiento de la presión superficial similar a lo reportado. Se obtuvo la película de asfaltenos que presentó la fase gaseosa, la líquida expandida y la condensada. Se evaluó el efecto del pH en la fase acuosa sobre la película de asfaltenos, y a pH más básicos las películas presentaron mayor rigidez y menor compresibilidad. Se estudio el efecto de la salinidad (NaCl y CaCl_2) sobre la fase acuosa de las películas de asfaltenos, demostrando que una sal ya sea monovalente o divalente no altera la interacción de los asfaltenos en un medio neutro (pH7). Finalmente se estudió el efecto de pH básico (pH 10 y 12) y la salinidad en la fase acuosa sobre la película de asfaltenos, donde a pH menos básicos (pH 10) y a mayor concentración la película resultó ser menos rígida y más compresible, y a pH muy básico (pH 12) ocurrió lo contrario, a elevadas concentraciones de sal la película de asfaltenos fue mas rígida y menos compresible.

Índice.

Capítulo 1.....	7
Introducción.....	7
1.1 Justificación.....	8
Capítulo 2.....	10
Objetivos.....	10
Capítulo 3.....	11
Asfaltenos.....	11
3.1 Descripción de los Asfaltenos.....	9
3.2 Comportamiento de las Resinas en los Asfaltenos.....	17
Capítulo 4.....	21
4.1 Monocapas de Langmuir.....	21
4.1.1 Tensión Superficial.....	21
4.1.2 Surfactantes.....	22
4.1.3 Presión Superficial.....	24
4.1.4 Monocapas Insolubles.....	25
4.1.5 Concentración Micelar Crítica.....	27
4.2 Películas de Langmuir.....	28
4.3 Descripción de la Bandeja de Langmuir.....	28
4.4. Descripción de la interacción entre los asfaltenos y la bandeja de Langmuir- Blodgett.....	30
Capítulo 5.....	19
Antecedentes	19
Capítulo 6.....	31
6.1 Materiales	31
6.2 Equipos.....	31

6.2 Procedimiento Experimental.....	35
Capítulo 7.....	41
7.1 Medición presión superficial vs. área molecular con el solvente más ácido esteárico	41
7.2 Obtención de la película de asfaltenos.....	42
7.2 Obtención de la película de asfaltenos.....	43
7.4 Efecto de la salinidad en la fase acuosa sobre la película de asfaltenos.....	48
7.5 Efecto de pH básico y la salinidad en la fase acuosa sobre la película de asfaltenos.	51
Conclusiones.....	56
Bibliografía.....	57

www.bdigital.ula.ve



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Capítulo 1.

Introducción

En la actualidad el petróleo es la principal fuente de energía en el mundo y por la disminución de las reservas nacionales de crudos livianos y las inmensas reservas de crudos pesados se hace necesario implementar métodos que proporcionen un mejor aprovechamiento de los crudos pesados.

Venezuela es un país con grandes yacimientos de petróleo de tipo liviano, pesado y extrapesado. La mayor parte de las reservas de éstos últimos se encuentran en la Faja Petrolífera del Orinoco ubicada en la parte sur de la Cuenca Oriental de Venezuela, al norte del Río Orinoco.

Estos crudos se caracterizan por su alta viscosidad, altas concentraciones de aromáticos y asfaltenos, y considerables proporciones de impurezas como el azufre, níquel y vanadio, todos estos indeseables por promover la corrosión de los equipos, envenenar catalizadores, generar problemas de contaminación ambiental durante el tratamiento del crudo, y limitar el uso potencial de los derivados que se obtienen tras su conversión. Por lo antes mencionado se hace necesario tratar de desarrollar tecnologías propias para así obtener productos de alto valor comercial y aprovechar al máximo el potencial de estas reservas.

Por su estructura molecular compleja y su capacidad de asociación con las resinas, bajo condiciones propias de yacimiento y del proceso de extracción de crudo (cambios de temperatura y presión), los asfaltenos ocasionan problemas de precipitación que pueden contribuir a la obstrucción de tuberías, y afectar el proceso de producción.



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Muchos investigadores han estudiado la capacidad de asociación de los asfaltenos, su capacidad de estabilizar emulsiones, y las condiciones que afectan su comportamiento e inducen la precipitación. Entre las investigaciones realizadas se encuentran estudios de adsorción, estudio de la formación de películas Langmuir de los asfaltenos.

En este orden de ideas se propone en el presente trabajo el estudio de la formación de películas de asfaltenos usando la técnica de la bandeja Langmuir que permitirá evaluar éstos compuestos a nivel de interacciones interfaciales.

La presente investigación consta de diferentes fases. En primer lugar se observó el comportamiento del ácido esteárico en la bandeja, lo que sirvió como patrón para la verificación del buen funcionamiento y calibración del equipo. En segundo lugar se realizó el análisis de los asfaltenos por medio de la bandeja, evaluando el efecto del pH de la fase acuosa, la presencia de electrolitos y la interacción electrolito/pH, sobre la estructura de la monocapa en la interfase aire-agua.

La estructura del presente informe consta de 7 capítulos. En el capítulo dos, se muestran los objetivos, en el tres y cuatro se presenta la revisión bibliográfica del tema, en el cinco los antecedentes, el capítulo seis abarca los métodos y materiales usados y en el capítulo siete se muestran resultados.

1.2. Justificación

Como se mencionó anteriormente, los asfaltenos generan problemas de precipitación y formación de agregados en yacimientos y durante los procesos de extracción del crudo (producción), ésta problemática ha generado la necesidad de estudiar el comportamiento de



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

éstas moléculas, con el fin de comprender los mecanismos de precipitación y deposición, para poder minimizar los problemas operacionales.

En el presente trabajo se evalúa, la aplicación de la técnica de Langmuir en aras de contribuir a la comprensión del fenómeno de adsorción de moléculas de asfaltenos. Mediante ésta técnica se analiza la formación de monocapas de asfaltenos en la interfase aire-agua.

www.bdigital.ula.ve



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Capítulo 2

Objetivos

General

Estudiar el efecto del pH y la presencia de electrólitos en la fase acuosa sobre la estructura de la monocapa de asfaltenos en la interfase aire-agua.

Específicos

- Calibrar el equipo con ácido esteárico.
- Obtener asfaltenos por precipitación en n-heptano.
- Realizar isotermas presión superficial (π) –área por molécula, para monocapas de asfaltenos.
- Determinar el efecto del pH en la fase acuosa sobre la monocapa de asfaltenos.
- Determinar el efecto de la variación de las concentraciones de sales sobre la monocapa de asfaltenos.
- Determinar el efecto combinada del pH y los electrolitos sobre la monocapa formada de asfaltenos.



Capítulo 3

Asfaltenos

El petróleo, producto no renovable produce un porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo, se le conoció por primera vez bajo el nombre de aceite de roca. Desde ese momento, inició el desarrollo de la industria del petróleo y la explotación de un recurso que ha permitido el progreso de muchos países y de igual manera la seguridad de la economía Venezolana. El petróleo es un compuesto que tiene diferentes componentes pero estos son insolubles en agua, ya que disfrutan de propiedades que tienden a no poseer polaridad por el gran número de carbonos que los componen. Aunque se conoce de su existencia y utilización desde épocas antiguas, la historia del petróleo como elemento importante y factor valioso del desarrollo es relativamente reciente, de menos de 200 años.

La composición del crudo varía mucho en función de su origen. Para propósitos operativos se puede también considerar el crudo representado por fracciones: saturados, asfaltenos, resinas y aromáticos. Los aceites son mezclas de hidrocarburos saturados y aromáticos de moderado peso molecular; los asfaltenos representan a la fracción de petróleo insoluble en exceso de alcanos; y las resinas son la fracción de petróleo insolubles en estado líquido con propano, pero solubles en n-pentano en condiciones ambientales. Las resinas a menudo son fuertemente adsorbidas por las superficies de materiales activos tales como sílice o alúmina.[1]

Por su estructura química también polar, los asfaltenos influyen la polaridad del crudo, es por ello que se les atribuye poder estabilizador de las emulsiones envejecidas. La polaridad del petróleo resulta del sinergismo entre sus constituyentes polares – no polares – polarizables. [1]



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Para que exista una producción eficiente del petróleo, es necesario evitar la precipitación de los asfaltenos debido a las obstrucciones y daños que estos pueden ocasionar. Para evitar este tipo de precipitación, puede ser útil desarrollar un modelo molecular termodinámico que puede describir el comportamiento del crudo con los asfaltenos disueltos.

3.1. Descripción de los Asfaltenos

El análisis de los asfaltenos ha venido aumentando debido a los problemas que estos presentan, sobre todo la obstrucción en las tuberías cuando se extrae el crudo del yacimiento. Existen definiciones para describir el comportamiento de los asfaltenos pero según estudios y experimentos realizados los asfaltenos se detallan como la fracción de crudo soluble en tolueno (o benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano). La precipitación de los asfaltenos con heptano es el proceso mediante el cual se puede realizar la precipitación del cuando se desea extraer del petróleo. En la relación de hidrógeno y carbono precipitados, la cantidad de asfaltenos precipitados con heptano son más bajos que con pentano, lo que indica alto grado de aromaticidad y las relaciones N/C, O/C y S/C son altas con precipitados con heptano debido a la alta proporción de heteroátomos y estos heteroátomos en un alto contenido, permiten establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos y el kerogeno.[1]

Los diferentes tipos de heteroátomos presentes en los asfaltenos están organizados en grupos funcionales: carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos [2]. Los asfaltenos pueden dividirse en fracciones como bases, ácidos, neutros y componentes polares de intercambio iónico, la compleja composición química y la asociación hacen que sea difícil medir con precisión los pesos moleculares de los asfaltenos.



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

La estructura química y las propiedades fisicoquímicas de asfaltenos no se conocen bien. Sin embargo, análisis de datos infrarrojos muestran que las moléculas de asfaltenos contienen anillos aromáticos condensados que puede tener hasta 4 anillos bencénicos, ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O.

La descripción de los asfaltenos puede ser variada ya que la asociación entre los asfaltenos y resinas ofrece más complicaciones. Los datos en solventes polares indican que, aunque los pesos moleculares de los asfaltenos pueden variar, suelen caer en la gama 2000 y 500. Esta conclusión es apoyada por espectrometría de masas y de pesos moleculares calculados a partir de mediciones. Por otra parte, a pesar de las diferentes fuentes, la dispersión de rayos x de ángulos pequeños sugieren que todos los asfaltenos son moléculas de tamaño y peso molecular similar. Experimentos con difracción de rayos X sugieren que la estructura de asfaltenos pueden ser representadas por laminas planas de anillos aromáticos condensados con sistemas interconectados de sulfuro, éter, cadenas alifáticas o fracción nafténica. Sin embargo, algunos estudios recientes de rayos X y de dispersión de neutrones sugieren que las partículas de asfaltenos parecen ser esféricas con radios en el rango de 3-6 nm [3]. Existen pruebas para sugerir que los asfaltenos en el crudo se estabilizan por resinas con propiedades similares a las de asfaltenos, pero con menor peso molecular y menor polaridad.

Los asfaltenos pueden estar en relación 1:11 de carbono por hidrógeno respectivamente y la mayor parte del carbono es aromático.

Los asfaltenos pueden describirse de distintas formas, ya que se consideran heterocíclicos suspendidos en estado coloidal en un solvente formado por parafinas saturadas, compuestos aromáticos y resinas. La etapa coloidal se presenta en forma de suspensión estable – solución coloidal.



**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

Cuando el movimiento browniano, el cual mantiene la solución dispersa, lo supera la fuerza gravitacional, trae como resultado que la partícula se decante.

Acerca de la estabilidad de los sistemas coloidales existen dos grandes teorías:

* D.V.L.O. (Deryaguin – Verwey – Landou – Overbeek) – aplicable a sistemas electrolíticos donde la estabilización es por doble el efecto de la doble capa eléctrica.

* Estérica – en este modelo la fase dispersa (partícula) es estabilizada por interacciones repulsivas entre las moléculas adsorbidas sobre la superficie de las partículas suspendidas. [1]

El coloide formado por resinas y asfaltenos se conoce como 'micela' y estas sonr estabilizada por la interacción entre las capas de anillos aromáticos. Las resinas estabilizan o peptizan las micelas de asfaltenos.

Existe una compatibilidad entre resinas y asfaltenos [8]. Se ha comprobado que mientras mayor sea la relación Resina/Asfalteno, mayor es la estabilidad de la micela.

Diferentes tendencias se han reportado en relación con el efecto de la temperatura en los asfaltenos. Cuando se hace uso de un alcano normal, con número de carbono por encima de como solvente, la cantidad de asfaltenos precipitados puede aumentar con los aumentos de temperatura.

Para entender el efecto de la presión cabe señalar que la densidad del líquido aumenta a medida que la presión se eleva, con la condición de que no hay cambios en la composición del petróleo. Así, a temperatura y composición constantes un aumento de la presión aumenta la solubilidad de los asfaltenos. Sin embargo, si una fase vapor está presente, un aumento de la presión, es probable que reduzca la solubilidad de los asfaltenos en el petróleo.[1]

Es importante en la descripción del comportamiento de los asfaltenos detallar la solubilidad que estos poseen, para ello existen métodos como la teoría de la solución con polímeros junto con la asociación química entre moléculas de asfaltenos que muestran este comportamiento pero estos no exponen representaciones cuantitativas. Se considera a los asfaltenos como partículas sólidas que quedan suspendidas coloidalmente en el crudo, estabilizado por moléculas de resina, pero también se asume que las micelas de asfaltenos y resinas son siempre solubles en petróleo.

Otro factor importante dentro de la descripción y caracterización de los asfaltenos es conocer su estructura o asociación con las resinas, aspecto que ha permitido estudiar de manera más profunda el comportamiento de los asfaltenos dentro del crudo. Por ello, para obtener las propiedades termodinámicas se puede representar las moléculas de asfaltenos como esferas duras y grandes, asociadas con esferas más pequeñas que serían las resinas asociadas como especies de cadenas a los asfaltenos, los puntos negros denotan los sitios de asociación (Ver Figura 1). [3]

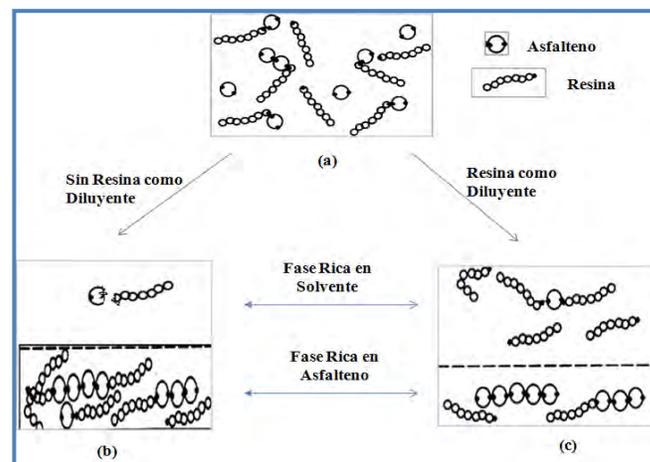


Figura 1. Dos Formas diferentes de precipitación de asfaltenos con la adición de un diluyente. [3]



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Es importante resaltar que las moléculas de asfaltenos son estabilizadas por las de resinas y que esto permite que sean solubles en el crudo. El disolvente que se encuentra en medio de estas dos moléculas afecta las interacciones entre ellas, ya que si este disolvente no tiene afinidad por estas dos moléculas como consecuencia ocurre la precipitación del asfaltenos y la resinas (Ver Figura 1b).[3]

La cantidad de asfaltenos precipitados disminuye si aumenta el número de carbono en los alcanos. Sin embargo, si un diluyente tiene afinidad por las resinas pero no por los asfaltenos, sólo precipitan los asfaltenos (Ver Figura 1c). En ese caso, las precipitaciones de asfaltenos se deben a una disminución en la interacción entre asfaltenos y resinas. Ya que el poder disolvente sobre el diluyente aumenta y la capacidad de las resinas para estabilizar los asfaltenos se debilita, causando la precipitación de los asfaltenos; los alcanos son buenos solventes para las resinas pero no para los asfaltenos.

3.2. Precipitación de los Asfaltenos.

La dilución del petróleo con un alcano ligero desplaza las resinas del coloide asfaltenico entre resinas y los componentes del crudo sin considerar los asfaltenos. Cuando dos partículas de asfaltenos presentan contacto en áreas libres de resina estos se unen y se forma lo que se conoce como agregados. Elementos externos como la gravedad ocasionan que las partículas y agregados asfaltenicos tiendan a precipitarse y a pegarse a las paredes de las tuberías, esto se conoce como deposición orgánica. La deposición orgánica ha sido motivo de inquietud permanente por las consecuencias que estos originan en los yacimientos; los asfaltenos junto a las parafinas de alto peso molecular son los responsables de depósitos orgánicos. Existen modelos termodinámicos, coloidales y otros que tratan de explicar este comportamiento. Los asfaltenos hallados en los depósitos orgánicos se encuentran como una suspensión coloidal en los que las resinas encierran a las moléculas de asfaltenos conformando una micela y siendo



**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

responsables de la peptización (equilibrio de solubilidad). Los depósitos asfálticos pueden provenir de cambios de composición y electrocinéticos, estas soluciones de asfaltenos con sus otras mezclas presentan grandes volúmenes. [1].

Se ha demostrado que los crudos, pueden presentar mayor viscosidad si su composición en asfaltenos es mayor. Además otro comportamiento importante de los asfaltenos es que el aumento de estos disminuye la solubilidad de las parafinas en el crudo.

Sin una fracción de resina los asfaltenos no se pueden disolver en el petróleo crudo. Es probable que las resinas puedan asociarse con las moléculas de asfaltenos a través de interacciones del tipo donador –aceptor de electrones a través de puentes de hidrógeno. La estructura molecular de la resina ha recibido menos atención que la de asfaltenos. Se han supuesto resinas que contienen largas cadenas parafínicas con fracción nafténica y anillos polares. El peso molecular de las resinas es alrededor de 800, más bajos que los asfaltenos. A diferencia de los asfaltenos, la medición de los pesos moleculares de las resinas no varía con la naturaleza del solvente o la temperatura. En general la deposición de los asfaltenos es un tema que todavía no está claro, existen numerosos modelos basados en ecuaciones de estado o teorías que no pueden representar adecuadamente la solubilidad de asfaltenos que se estabilizan con resinas. Pero existen y siempre están evolucionando alternativas termodinámicas moleculares basadas en la teoría de coloides. [2]

**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

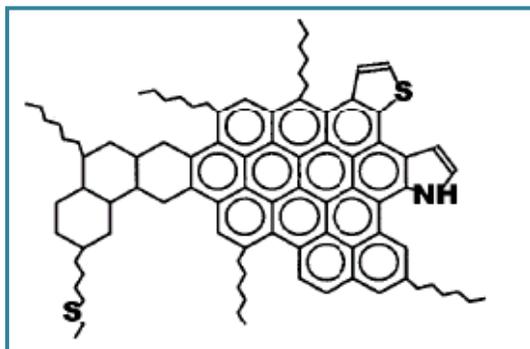


Figura 2. Posible estructura de los asfaltenos

Se busca encontrar un origen y solución al problema de precipitación de los asfaltenos, donde la bandeja de Langmuir es una herramienta útil en esa búsqueda, debido a que permite estudiar la interacción de los asfaltenos en la interface aire-agua.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 4

Bandeja de Langmuir

4.1. Monocapas de Langmuir

Las películas de Langmuir pueden tener diversas aplicaciones como en detectores de pantallas y componentes electrónicos. Una película orgánica delgada puede ser depositada en un sustrato sólido usando diversas técnicas tales como la evaporación térmica, pulverización catódica, la absorción de solución, pero la técnica de Langmuir–Blodgett (LB) es una de las técnicas más prometedoras para la preparación de películas delgadas ya que permite la deposición homogénea de la monocapa en grandes zonas y la posibilidad de realizar múltiples capas con estructuras con mayor o menor composición. Una ventaja adicional de la LB es que la técnica de la monocapa permite depositarse en cualquier tipo de sustrato sólido. [8]

Con el fin de entender el comportamiento de las monocapas y las películas, así como la forma en que se miden las propiedades de las monocapas, es útil la definición y recordatorio de los siguientes términos como lo es la tensión superficial, la deposición y otros términos de interés.

4.1.1. Tensión superficial

La tensión superficial es la medición de la cohesión (exceso) de energía presente en la interface de un gas o líquido. Las unidades comunes de la tensión superficial se dinas/cm o mN/M. [9]

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

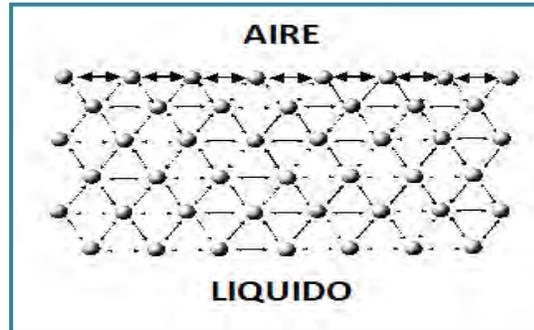


Figura 3. Representación de las moléculas en la Interfase y en el seno del líquido. [9]

Cualquier tipo de contaminación, especialmente por parte de los tensioactivos, bajará la tensión superficial.

4.1.2. Surfactantes

Surfactantes es la abreviatura de "agente activo de superficie". Un surfactante es una molécula con un carácter anfífilo que tiene tendencia a acumularse en las interfaces.

Los surfactantes son una gran clase de moléculas que tienen importancia tecnológica y biológica. En general estas moléculas consisten en una hidrofílica y una hidrofóbica (insoluble en agua). Esta naturaleza anfífila de los tensioactivos, es la responsable de su asociación en solución (micelas, cristales líquidos, etc.) y su acumulación en las interfaces (gas-líquido, líquido-líquido o líquido / sólido). La parte hidrófoba por lo general consiste de hidrocarburos o de cadenas fluorocarbonadas, mientras que los hidrófilos se componen de un grupo polar. [8]

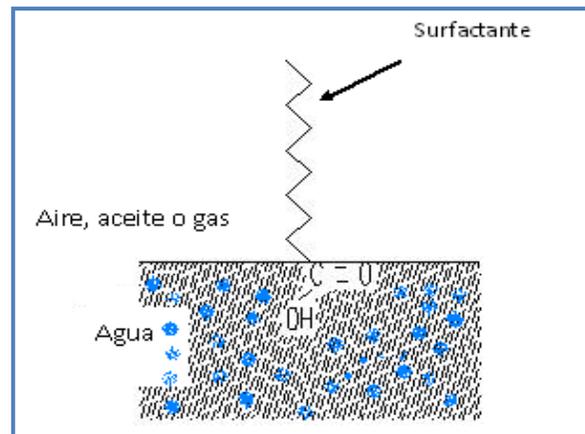


Figura 4. Comportamiento del Surfactante. [9]

La asociación del comportamiento de los tensioactivos en disolución y su afinidad por las interfaces está determinada por las propiedades físicas y químicas de los grupos hidrofóbicos y hidrofílicos, respectivamente.

El tamaño y la forma de la fracción de hidrocarburos y la hidratación de la cabeza hidrófila son de gran importancia. La fuerza motriz de la asociación es la reducción de la energía libre del sistema. Por lo tanto, cuando un surfactante entra en contacto con el agua que se acumula en la interfaz aire / agua causa una disminución en la tensión superficial del agua.

Un tipo de isoterma de adsorción comúnmente observado en la adsorción de soluciones de tensioactivos es la isoterma de Langmuir que permite el estudio de la adsorción de los surfactantes en la interfase.

Este tipo de adsorción es válida en teoría, sólo bajo las siguientes condiciones:

1. El adsorbente es homogéneo.
2. Ambas superficies muestran comportamiento ideal.

3. La adsorción de la película es monomolecular. [10]

4.1.3. Presión superficial

Se considera a la presión superficial una medición a temperatura constante de la superficie disponible para cada molécula en un monocapa flotante (Langmuir).

El indicador más importante de las propiedades de la monocapa de un material anfífilo, viene dado por la medición de la presión superficial en función del área de la superficie del agua a disposición de cada molécula. Esto se lleva a cabo a temperatura constante y se conoce como una presión de superficie - zona isoterma o simplemente "isoterma". Por lo general, una isoterma se registra mediante la compresión de la película (la reducción de la zona con las barreras) a una velocidad constante. Dependiendo del material en estudio, puede ser necesario repetir las compresiones.

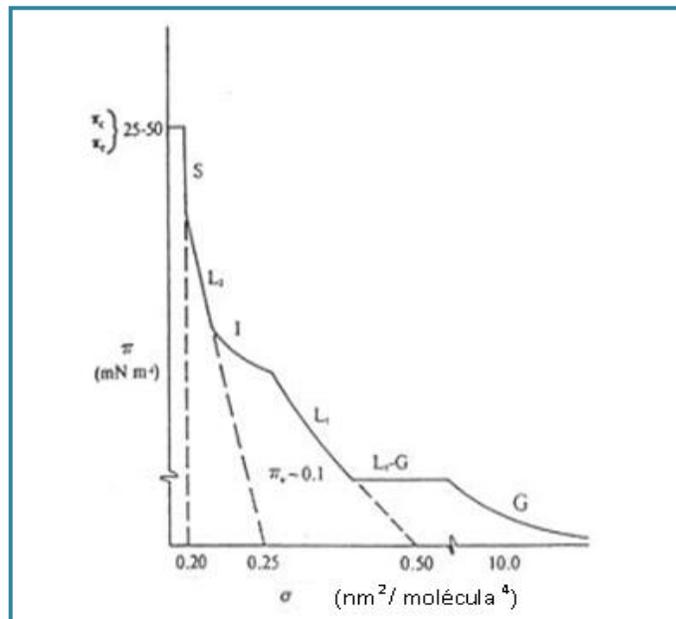


Figura 5. Esquema de la isoterma. [9]

En el estudio de la isoterma son evidentes distintas regiones (ver figura 6). Estas regiones se llaman fases. Como se observa cuando la monocapa se comprime puede pasar a través de diferentes fases que se identifican como discontinuidades en la isoterma. La fase de comportamiento de la monocapa está determinada principalmente por las propiedades físicas y químicas del anfífilo. Por ejemplo, diversos estados de la monocapa existen en función de la longitud de la cadena de hidrocarburos y la magnitud de cohesión y otras fuerzas de repulsión existente entre cabezas de grupo.

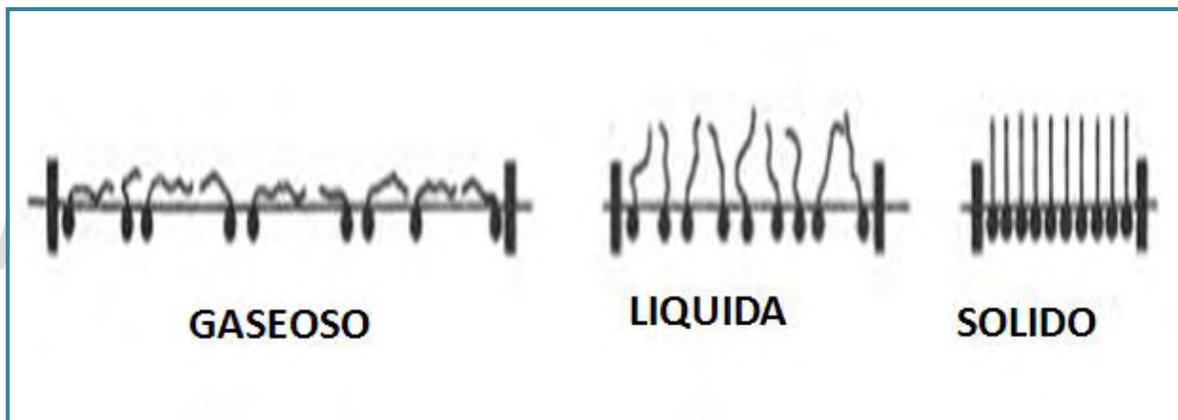


Figura 6. Orientación de las Moléculas en Diferentes Fases. [9]

En la figura 6, a lo largo de la monocapas existe el estado gaseoso (G) y en la compresión puede someterse a una fase de transición hacia el líquido expandido (LE). Una vez más en la compresión, la fase L_1 se somete a una fase de transición hacia el estado líquido condensado (LC), finalmente llega al estado sólido (S). [8]

4.1.4. Monocapas insolubles

Una monocapa insoluble es la propagación de los átomos o moléculas flotantes en el gas y en la interfaz del líquido.

**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

Existe una amplia gama de lípidos, los polímeros orgánicos u otras moléculas con naturaleza anfífilo, que bajan drásticamente la tensión superficial del agua. Muchas de estas sustancias anfífilo insolubles en el agua, pueden con la ayuda de una sustancia volátil insoluble en agua y disolventes, propagarse fácilmente en una superficie de agua para formar una monocapa insoluble en la interfaz aire / agua.

Estas monocapas, las películas de Langmuir (L), representan el caso extremo cuando se considera la adsorción a las interfaces ya que todas las moléculas se concentran en una sola molécula de grosor en la capa de interfase. La naturaleza anfífila de las moléculas dicta la orientación en la interface (aire / agua o aceite / agua) de tal manera que el grupo de cabeza polar se encuentra inmerso en el agua y que la larga cadena de hidrocarburos está apuntando hacia el aire, el gas o el petróleo (ver figura 7).

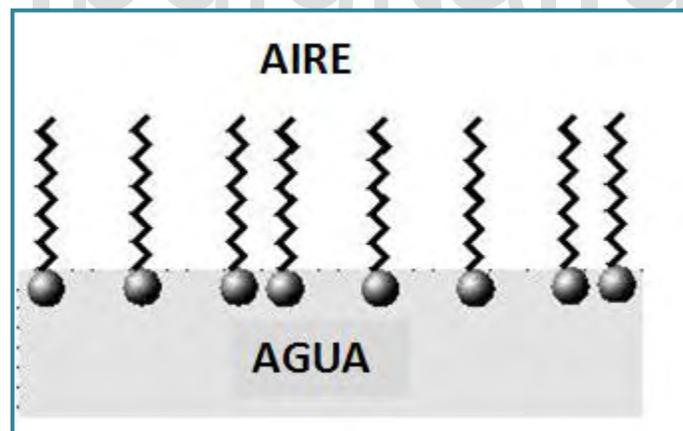


Figura 7. Ilustración del comportamiento de la monocapa aire / agua. [9]

La cadena de hidrocarburos de la sustancia utilizada para los estudios de la monocapa tiene que ser lo suficientemente larga como para poder formar una monocapa insoluble. Una regla es que debe haber más de 12 grupos de hidrocarburos o de la cadena $((CH_2)_n, n > 12)$. Si la cadena es más corta, aunque todavía insoluble en agua, el anfífilo en la superficie del agua tiende a formar

micelas. Estas micelas son solubles en agua, lo que impide la acumulación de una monocapa en la interface. Por otra parte, si la longitud de la cadena es demasiado larga el anfífilo tiende a cristalizar en la superficie del agua y, en consecuencia, no forma una monocapa.

4.1.5. Concentración micelar crítica (CMC).

Concentración micelar crítica (CMC), se define como aquella concentración de un componente anfífilo en solución en la que se inicia la formación de agregados (micelas, varillas redondas, etc.) en solución.

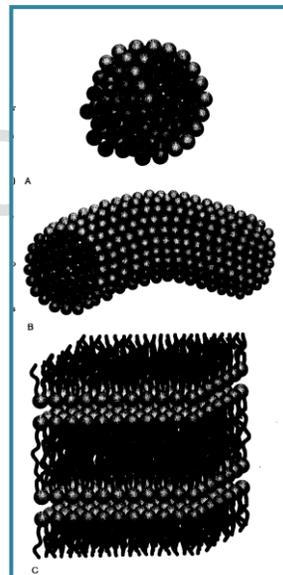


Figura 8. Esquema de la asociación de las moléculas de surfactante en la CMC. [9]

Las moléculas anfífilas pueden formar agregados en los que porciones hidrofóbicas se orientan en el seno del grupo y las partes hidrófilas estén expuestas al disolvente. Tales agregados pueden mostrar una variedad de conformaciones.



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

4.2. Películas de Langmuir

Irving Langmuir, formuló el principio por el que se forman películas monomoleculares sobre la superficie de cristal de las bombillas; estudió la velocidad de absorción de dichas moléculas, de lo que dedujo la isoterma de absorción que lleva su nombre; y amplió los conocimientos sobre estructuras electrónicas. [11]

Tras sus últimos años, descubrió propiedades únicas de películas delgadas. Los trabajos originales de Langmuir suponían la transferencia de monocapas de líquido a sustratos sólidos. Varios años más tarde, Blodgett amplió la investigación de Langmuir para incluir la deposición de varias monocapas en sustratos sólidos

Estudiaron delgadas películas y superficies de adsorción. Ellos introdujeron el concepto de una monocapa (una capa de un material de una molécula densa) y las dos dimensiones físicas que describen esta zona.

4.3. Descripción de la Bandeja de Langmuir.

4.3.1. Descripción de la técnica

Esta técnica permite el cálculo de la presión superficial. Esto se basa en una simple bandeja de algún material inerte. La superficie debe ser barrida por las barreras tanto para limpiarla como para comprimir las monocapas.

Una monocapa insoluble puede limitarse a una porción de la superficie. Para prevenir las fugas de la película se conecta los extremos de la barrera a los bordes de la bandeja. [12]



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Con este tipo de aparato es posible variar el área de propagación de las monocapas y el medio que corresponde a la presión de la película directamente. Este equipo permite lograr entender la insolubilidad de las monocapas.

La bandeja es de teflón. El teflón se usa porque es un inerte hidrofóbico. Si se deseara usar otro tipo de material como el plástico, no se podría ya que es muy ligero para lograr un buen contacto.

El área de la superficie rectangular es fácil de determinar si los bordes de la bandeja son paralelos y los obstáculos perpendiculares a ellos. La curvatura de la superficie en los límites hidrofóbicos introduce un pequeño error, pero dado que la superficie total es del orden de magnitud el 102cm^2 .

Se debe examinar las dificultades asociadas con la cantidad de material depositado en la superficie para determinarlo. La difusión de la técnica requiere la volatilidad de disolvente. Asimismo, las cantidades a usar deben ser micro volumétricas. El disolvente debe estar libre de contaminantes.

Existe también la posibilidad de que el disolvente que va agregarse pueda extraer los contaminantes de la bandeja y las barreras. Contaminantes que contengan grasas pueden también llegar a la superficie del agua por el tacto de los dedos y por la contaminación de la atmósfera. Estas últimas fuentes son especialmente difíciles de controlar: la prueba de reproducibilidad en blanco y compresiones son la mejor prueba de su ausencia. [12]

No todos los disolventes son igualmente adecuados para la difusión de monocapas. Es requisito de que el disolvente se evapore completamente. Se sugiere que el disolvente orgánico disuelva mucha agua. La oxidación del aire también puede ser un problema. El sustrato acuoso es la



**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

fuente de una gran variedad de contaminantes, además de agregar impurezas de aceites. Impurezas iónicas, incluidos los que afectan a los pH, pueden ser un problema también. [12]

4.4. Descripción de la interacción entre los asfaltenos y la bandeja de Langmuir-Blodgett.

Las propiedades de los asfaltenos como la densidad o el peso molecular, se caracterizan por tener valores elevados. Estas propiedades son las responsables de los problemas que este compuesto causa y por ello la necesidad de buscar técnicas para entender y mejorar su comportamiento [5].

Las isothermas que se obtienen a través del equipo exponen la relación de la presión superficial vs. área por molécula de las monocapas formadas por los asfaltenos.

En una interface aire-agua, las moléculas de asfaltenos pueden formar monocapas, lo cual se puede lograr a una muy baja presión superficial dando lugar a la posibilidad de estabilización del aceite en agua o viceversa.

Al no ser comprimidos, las moléculas de asfaltenos se encuentran en fase gaseosa ya que están muy alejadas y no se logra la interacción, en esta fase la presión superficial no tiene cambios; sólo se observan cambios e interacción entre las moléculas de asfaltenos cuando ocurre la compresión porque disminuye la distancia entre las moléculas. Finalmente, cuando el área por molécula se reduce a una zona más crítica se forma una última fase, una completa interacción entre las monocapas de asfaltenos y la presión superficial empieza a disminuir drásticamente ya que esto indica la formación de las monocapas, debido a que las moléculas de asfaltenos se enredan, formando una piel elástica en la interfaz aire-agua [4]



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Capítulo 5

Antecedentes

Existen diferentes publicaciones sobre el comportamiento de los asfaltenos en la interfase aire/agua por medio de las películas de Langmuir.

* En el año 1998 M. Ese y colaboradores [4] estudiaron las propiedades de la monocapa en la interfase aire- agua de las películas de asfaltenos y resinas; comparando mediante la técnica de Langmuir Blodgett los crudos de Venezuela y el continente Europeo. Se separaron los asfaltenos y resinas de los diferentes crudos usando n – pentano. Se encontró que las resinas son más compresibles y polares que las películas de asfaltenos, pero la agregación entre moléculas de asfaltenos fue mayor que entre las moléculas de resinas, para así observar que las resinas dominan las propiedades de las películas.

* En el año 2003 Zhang y colaboradores [5] realizaron el estudio de los asfaltenos en el crudo Athabasca. En este trabajo, se extrajeron subfracciones de alto y de bajo peso molecular de asfaltenos y se evaluó su comportamiento utilizando el método Langmuir, así como de otras técnicas complementarias como ángulo de contacto. Estos investigadores utilizaron la técnica de la bandeja de Langmuir. Sus resultados comprobaron la formación de monocapas a muy baja presión superficial, lo cual sugiere que se puede formar una monocapa de moléculas de asfaltenos en la interface aceite – agua, dando lugar a la estabilización del agua en aceite.

* En el año 2006 M. Lobato y colaboradores [6] realizaron la caracterización y estudio de las propiedades de los asfaltenos extraídos del crudo arabe por medio de las películas de Langmuir. Las películas fueron estudiadas usando tolueno como solvente, los resultados fueron interpretados en modelos de la estructura microscópica de los asfaltenos. En su trabajo los



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

autores llegaron a la conclusión que los procesos de agregación juegan un papel fundamental en las propiedades interfaciales de los asfaltos. La superficie molecular ocupada por los asfaltos fue de menos de 1nm^2 . En general, los experimentos presentados corroboran la importancia de los procesos de agregación en el comportamiento de los asfaltos.

* En el año 2007 M. Díaz y colaboradores [7] realizaron estudios con el crudo de Puertollano, (España) haciendo uso de la técnica de Langmuir Blodgett. Se estudiaron las propiedades interfaciales de las monocapas del bitumen, asfaltos y maltenos en la interfase aire – agua. Los resultados obtenidos muestran la formación de estructuras de agregación de los asfaltos y maltenos en la interfase aire – agua previos a la compresión. Tras la compresión los asfaltos formaron monocapas condensadas. Los maltenos mostraron una alta compresibilidad y los asfaltos la más baja, formando películas rígidas. Todo el proceso fue realizado con la bandeja de Langmuir, la cual reportó para estos crudos un valor de presión superficial de alrededor 20 mN/m.

Capítulo 6

Metodología Experimental

6.1. Materiales

Para la obtención de las películas de asfaltenos fue necesario el uso de una serie de materiales, que se muestran a continuación:

Tabla 1. Reactivos usados en la experiencias.

Compuestos	Densidad	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%) (Grado analítico)	Marca
Tolueno	0,864 – 0,869 (gr/ml)	92,14	99,7	Riedel - deHaën
Ácido esteárico		284,49	99	Merck
Ácido Clorhídrico (HCl)	1,19 Kg/l	36,46	37	Riedel - deHaën
Hidróxido de Sodio (NaOH)	N/A	40	99	Riedel - deHaën
Cloruro de Sodio (NaCl)	N/A	58,44	99,5 – 100,5	Riedel - deHaën
Cloruro de Calcio (CaCl ₂)	N/A	110,99	95	J.T. Baker

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Agua desionizada	Posee una conductividad de 18 Ω M obtenida del equipo marca Millipore
-------------------------	--

Tabla 2. Características del crudo usado. [13]

Origen	$^{\circ}$ API	Viscosidad a 100 $^{\circ}$ F	Peso molecular promedio
Proviene de la faja petrolífera del Orinoco (Crudo Ayacucho)	10	225000 cst	2980

6.2. Equipos

Se utilizaron los siguientes equipos para el la obtención de las isotermas:

- ❖ Material de vidrio: vasos de precipitados, pipetas, cilindros graduados, envases ambar.
- ❖ Mechero
- ❖ Microjeringa con una capacidad de 0,05ml
- ❖ PH – metro marca Netrohn
- ❖ Bandeja de Langmuir

La bandeja de Langmuir utilizada fue elaborada por la empresa KSV Instrument. El equipo es manejado/controlado con un software que contiene las funciones de la bandeja. El equipo

**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

puede ser usado para el análisis de monocapas como para la fabricación de múltiples películas LB en sustratos sólidos. La forma del equipo se observa en la figura 9.



Figura 9. Esquema de la bandeja de Langmuir. [9]

El equipo cuenta con una serie de partes:

- **Placa de platino (Placa Wilhelmy):**

El término placa Wilhelmy es una técnica para medir tensión superficial.

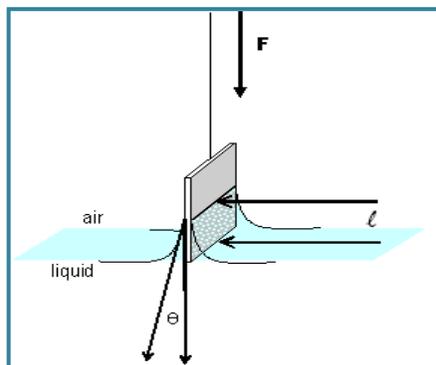


Figura 10. Ilustración del método de placa Wilhelmy. [9]

Descripción de la técnica:

La placa Wilhelmy es una fina placa generalmente del orden de unos pocos centímetros cuadrados. La placa a menudo es de vidrio o platino. La placa se adjunta a un delgado hilo de metal. La fuerza en la placa debido a la humectación se mide a través de un tensiómetro o microbalanza y se utiliza para calcular la tensión superficial (σ). La placa se observa en la figura 11.



Figura 11. Placa de platino usada en el laboratorio. [9]

Esta placa es humedecida solo en su extremo inferior sin sumergirla por completo y con agua totalmente pura, actúa como un monitor del comportamiento de la variación de la presión superficial que sufre el líquido.

El valor de la tensión superficial es de 72,8 mN/m a 20°C para el agua pura y la presión superficial esta definida como la tensión superficial de agua ($\sigma_0=72,8$ mN/m) menos la tensión superficial del agua con un surfactante insoluble (σ), [4]

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad 1.$$

- **Barrera**

Estas barreras son de material delrin y tienen la estructura que se muestra en la figura 12, permiten que ocurra la compresión –descompresión del líquido en la bandeja.



Figura 12. Barreras usadas en la bandeja. [9]

- **Bandeja**

Como se muestra en la figura 13, la bandeja donde se agrega la fase acuosa al momento de realizar cualquier experiencia, esta conformada por un plato de teflón



Figura 13. Bandeja de Langmuir. [9]

6.3. Procedimiento Experimental

➤ **Medición presión superficial vs. área molecular de las películas en la bandeja.**

- Llenado de la bandeja



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

El volumen de sustrato (agua) añadido en cada experiencia fue de 249 ml, medidos en cilindro graduado y luego vertido sobre la bandeja.

- Limpieza de superficie:

Para garantizar la limpieza de la superficie, se realiza una compresión y descompresión de las barreras en la bandeja y se observa si no ocurre un crecimiento de la presión superficial. La no variación de la presión superficial es un indicativo de la pureza del sustrato.

- Limpieza de la placa de Wilhelmy

Antes de cada experiencia, la placa se limpió con metanol, para disolver sustancias adheridas. Luego la placa se colocó en contacto con la llama del mechero para evaporar el metanol. El calentamiento continuo hasta que la placa alcance una coloración rojiza, para calcinar posibles restos de materia orgánica que pueda contaminar.

- Deposición del soluto:

En las experiencias realizadas se preparó una solución madre de concentración 0.5 g de soluto/ 50 ml de solvente, siendo tolueno el solvente usado.

Luego de llenar la bandeja con agua desionizada, se agregó mediante una microjeringa un volumen de 0,01ml de solución sobre la superficie del líquido contenido en la bandeja, de manera que la solución se esparciera sobre toda la superficie disponible, formando una capa adsorbida, tomando un tiempo de 15 min para que la evaporación fuese completa

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

- Velocidad de barrido:

La velocidad de barrido de las barreras móviles, establecida para cada una de las experiencias realizadas fue de 10 mm/min [4], permitiendo una compresión uniforme entre las moléculas que forman la película.

- Experiencia realizada con agua desionizada.

La prueba se realizó con agua desionizada. No hubo ningún crecimiento de la presión superficial ya que la tensión superficial del agua se mantuvo constante. Esta experiencia es necesaria para verificar la limpieza de la bandeja. (ver figura 14)

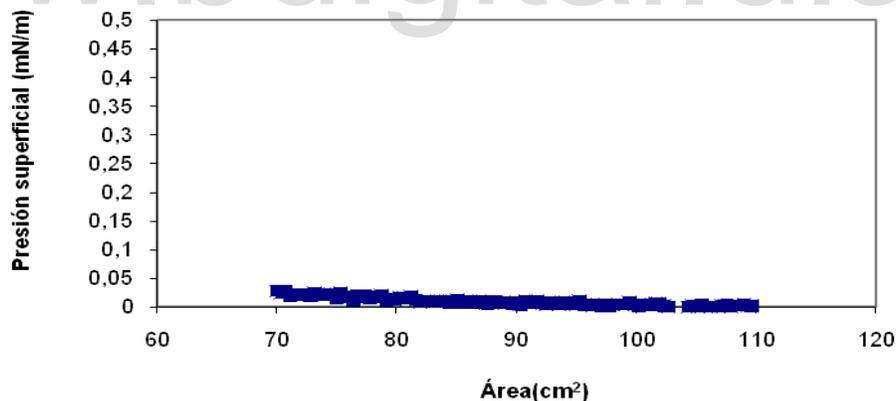


Figura 14. Isoterma presión superficial vs. área molecular para el agua desionizada

- Calibración del equipo por medio la isoterma de adsorción con ácido esteárico.

Se tomó una muestra madre de 0,5g/50ml de solvente, se espero 15min para la evaporación del solvente por referencias. [4]



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Según antecedentes [9], para calibrar la bandeja es necesario obtener una película con ácido esteárico y así garantizar el funcionamiento del equipo.

➤ **Extracción de los asfaltenos.**

Para este trabajo experimental se usaron asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho.

Para ello se hizo el siguiente procedimiento:

- Se colocó en un vaso precipitado 50 gr del crudo Ayacucho, luego se agregó en una relación masa/volumen 1:20 de heptano, esta mezcla se agito durante 24 horas.
 - Se mantuvo en reposo por 24 horas para que el sólido sedimentará.
 - La mezcla se llevó a un proceso de filtración al vacío con un embudo Buchner, el sólido obtenido se llevó a un proceso Soxhlet, como se indica:
El sólido obtenido se introdujo en el dedal, al balón se le agregó 250ml de heptano y se inició el lavado. El lavado se detuvo cuando se observó una coloración amarilla.
 - Los asfaltenos obtenidos se extrajeron del dedal del Soxhlet y se introdujeron en la estufa a 60°C, con la finalidad de evaporar residuos de heptano presentes en la muestra.
 - Los asfaltenos obtenidos poseen un peso molecular de 2980 gr/mol según referencias.
- [13]

➤ **Preparación de la fase acuosa. Variación del pH.**

Se ajusto el pH de la fase acuosa añadiendo solución de hidróxido de sodio (NaOH) a 2N para obtener un pH sobre 7 y ácido clorhídrico (HCl) a 2N para obtener un pH por debajo de 7, verificando el valor con el pHmetro luego de cada adición.

Se prepararon soluciones a acuosas a pH 2, 4, 6, 8,10 y 12, el procedimiento general fue el siguiente:



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

- Se tomó 700ml de agua desionizada y una alícuota de 1 μ l de ácido clorhídrico.
 - Se colocó en agitación constante y se iba añadiendo el ácido monitoreando con el pHmetro hasta alcanzar el pH deseado.
 - Igual procedimiento para pH por encima de 7.
- **Preparación de las soluciones salinas.**

Se varió la concentración del agua añadiendo cloruro de sodio (NaCl) a 2, 1, 0,1, 0,01% en peso, el procedimiento general fue el siguiente:

- Se pesó 16,16 gr de NaCl y se tomó 800ml de agua desionizada, para obtener una solución de 2% en peso.
- La sal se disolvió en el agua, con agitación constante.
- Por último la solución obtenida se dividió en tres envases para realizar 3 experiencias repetitivas en la bandeja.

De igual manera se prepararon soluciones de cloruro de calcio (CaCl_2) a concentraciones de 2, 1, 0,1, 0,001 % en peso.

➤ **Preparación de la solución salina (NaCl) a diferentes pH básicos.**

Se ajustó el pH de la fase acuosa añadiendo solución de hidróxido de sodio (NaOH) a 2N para pH sobre 7 y luego se varió la concentración de la solución obtenida adicionando cloruro de sodio (NaCl).

Se prepararon soluciones acuosas a pH 10 y 12, variando las concentraciones de sal a 2, 0,1 y 0,01 % en peso para cada pH, el procedimiento general fue el siguiente:

**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

- Se tomó 800ml de agua desionizada y 0,1 gr de NaOH.
- Se colocó en agitación constante y se añadió la solución a 2N de NaOH monitoreando con el pH-metro hasta alcanzar un pH 10.
- Se disolvió 16,16 gr de NaCl a la solución básica.

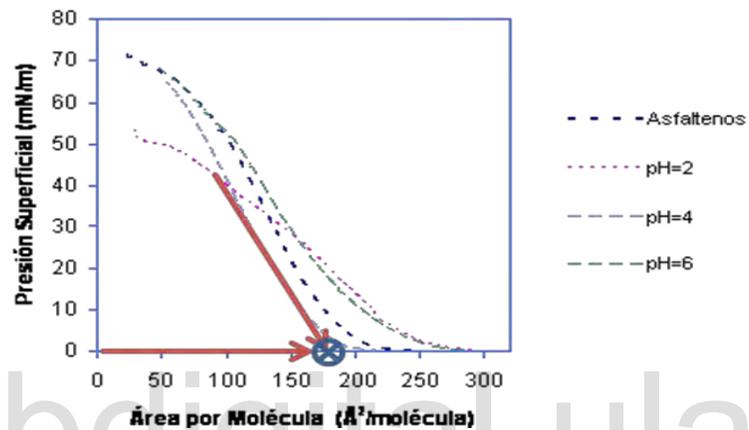
➤ **Obtención de las películas de asfaltenos por medio de la bandeja de Langmuir.**

1. Se agregó 249ml de la solución acuosa a la bandeja.
2. Se limpió la placa de Wilhelmy, haciendo uso del mechero e introduciendo la placa en agua desionizada pura, se observó un color rojizo lo que aseguró que la placa estaba limpia.
3. Se realizó una compresión y descompresión de las barreras con agua para verificar que estaban limpias ya que no debía ocurrir un aumento de la presión superficial.
4. Las barreras se extendieron y se agregaron 4 μ l de la solución de asfaltenos con una concentración de 10ppm, luego se esperó 15 min hasta que el tolueno se evaporó por completo, debido a referencias se considera que este es el tiempo de evaporación [4].
5. Se aplicó el mismo procedimiento para las soluciones preparadas a pH de 4, 6, 8,10 y 12.
6. Para las soluciones salinas (NaCl y CaCl₂) en diferentes medios ácidos-básicos y la solución salina (NaCl) en diferentes medios básicos se realizó el mismo procedimiento.
7. Las experiencias se realizaron a una temperatura de 25°C.

➤ **Obtención del área de mayor empaquetamiento.**

**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

Para obtener el área de mayor empaquetamiento, se trazo una tangente a la película formada. Como ejemplo se muestra la película obtenida en un medio ácido a pH=4:



www.bdigital.ula.ve

Capítulo 7

Resultados y Discusiones

Isotermas de Adsorción

A continuación se muestran las isotermas de adsorción obtenidas con el ácido esteárico y aquellas a través de la formación de las películas de asfaltenos en diferentes fases acuosas:

7.1. Medición presión superficial vs. área molecular con el solvente más ácido esteárico.

La figura 15 muestra la isoterma de adsorción del ácido esteárico obtenida con la finalidad de verificar la calibración del equipo.

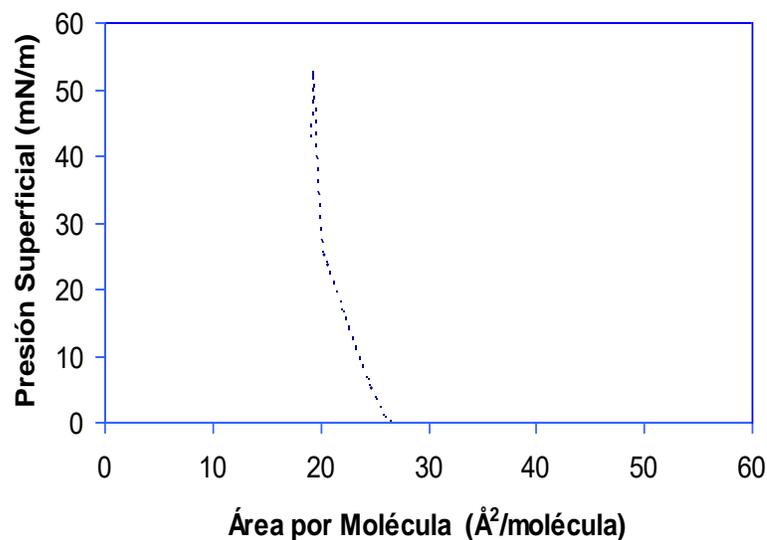


Figura 15. Isotherma presión superficial vs. área molecular usando el ácido esteárico.

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

En la película obtenida en la figura 15, se observa que hasta un valor de $29 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, la película se comporta como una fase gaseosa (G) ya las moléculas están muy alejadas y no interactúan una con la otra. En esta etapa tensión superficial de la subfase acuosa permanecen sin cambios. Cuando el área por molécula se reduce por las barreras alrededor de $27 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, las moléculas están más estrechas y comienzan a interactuar entre sí, creando un fase líquida expandida (LE). Al ocurrir mayor compresión en alrededor de $23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ las moléculas sufren una mayor interacción lo que lleva a una fase líquida condensada (LC). Este comportamiento del ácido esteárico está acorde con lo reportado en la literatura [8], lo que garantizó la calibración del equipo.

7.2. Obtención de la película de asfaltenos.

Como se observa en la figura 16, se muestra la monocapa de asfaltenos obtenida del crudo Ayacucho.

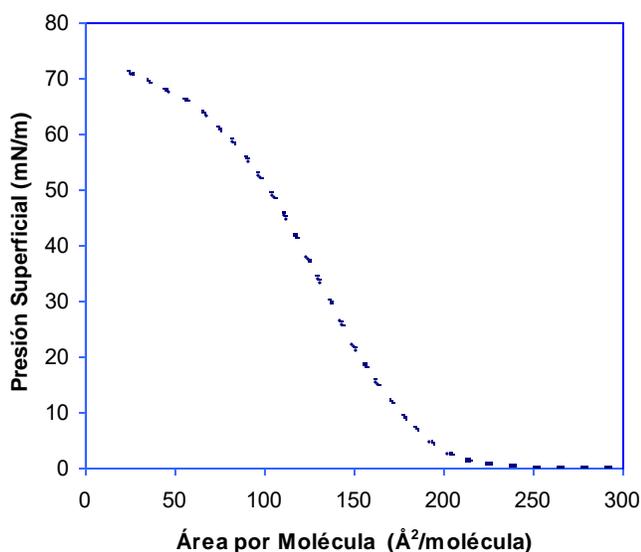


Figura 16. Isoterma presión superficial vs. área molecular para la película de asfaltenos en medio neutro (pH 7).

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Se observó hasta un valor de $220 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ una fase G, ya que las moléculas estaban muy alejadas y no interactuaron entre si. Al reducir el área por molécula por debajo de $218 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, las moléculas de asfaltenos se acercaron unas a otras y comenzaron a interactuar, creando una fase LE expandida y alrededor de $140 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ ocurrió un aumento de la interacción en las moléculas de asfaltenos lo que llevó a una fase LC.

El comportamiento observado en la figura 16 está acorde con lo reportado por Zhang y Colaboradores [4], donde muestran la película obtenida con asfaltenos de diferente peso molecular al usado en estas experiencias, pero la presencia de las fases G, LE y LC es similar (ver figura 17)

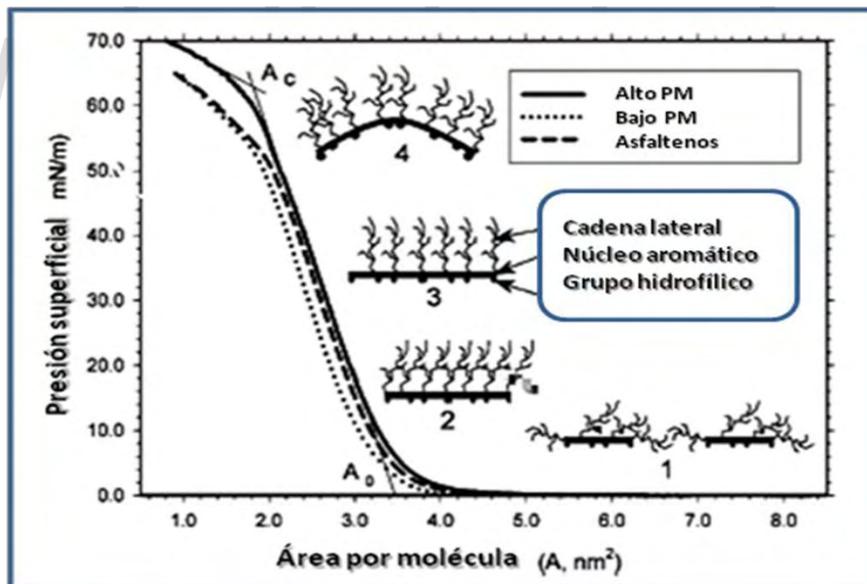


Figura 17. Película de Asfaltenos obtenida por Zhang y colaboradores [4]

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

En las experiencias realizadas al descomprimir la película de asfaltenos, las moléculas no vuelven a su estado original lo cual se debe a la formación de agregados que origina que el proceso sea irreversible.

No se observó una clara transición de la fase gas a la líquida, debido a la distribución del peso molecular de los asfaltenos. Este comportamiento cualitativo es, sin embargo, diferente al de las típicas monocapas anfífilas, lo que sugiere que las moléculas de asfaltenos se distribuyen en la interfase en más de una fase condensada. [4]

7.3. Efecto del pH en la fase acuosa sobre la película de asfaltenos en la interfase aire-agua.

En la figura 18 se observó el efecto del pH ácido sobre la película de asfaltenos.

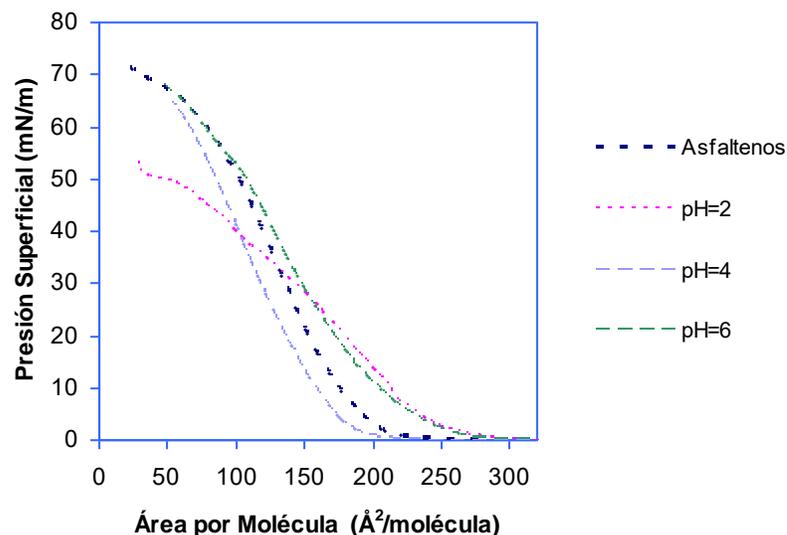


Figura 18. Isoterma presión superficial vs. área molecular en medio ácido.



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

En la película obtenida en fase acuosa a pH=6 se observó hasta $275 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ la película tipo G. Cuando el área por molécula fue reduciéndose alrededor de un valor de $270 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, ocurrió el cambio de transición a la fase LE. Esto sugiere que las moléculas de asfaltenos estaban más cercanas y por ello inició la interacción, hasta formarse la película tipo LC en un valor de $175 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.

La película de asfaltenos obtenida en un medio acuoso a pH= 4, presentó por debajo de $205 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ un comportamiento tipo G, lo que indicó la baja cohesión entre las moléculas produciendo la separación entre ellas. La película presentó un comportamiento de fase LE en un valor de área por molécula de $190 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, se observó el crecimiento de la presión superficial lo que indicó la disminución de la tensión superficial del agua cubierta por la monocapa de asfaltenos. Finalmente el comportamiento de la fase LC se observó en un valor cercano a $140 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.

En la película de asfaltenos obtenida en un medio acuoso a pH=2, se observó que alrededor de $275 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ la película presentó un comportamiento de fase G, y ocurrió el cambio a la fase LE hasta un valor alrededor de $200 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ donde se formó la fase LC.

La interacción de los asfaltenos para la película obtenida a pH=4 fue mayor que aquella a pH=6, ya que la fase líquida expandida se presentó en un valor de área por molécula menor. Lo cual puede estar relacionado con el punto isoeléctrico de los asfaltenos.

Rodríguez y colaboradores [14], muestran que el potencial zeta que es una medida de la carga superficial de los asfaltenos cambia de positivo a negativo con el aumento del pH y se convierte



**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

en cero en el punto isoelectrico y señalan que el valor de pH para el punto de isoelectrico de los asfaltenos es de aproximadamente 4, que está cerca de la pKa de los ácidos carboxílicos, y es similar a lo encontrado para los asfaltenos de diferente orígenes. El alto valor negativo de la carga superficial a valores altos de pH sugiere una disociación de los ácidos en soluciones alcalinas. Por ello esta descripción se puede atribuir el comportamiento de la película de asfaltenos obtenida a pH=4 a lo explicado.

La película de asfaltenos obtenida en medio acuoso a pH= 4, donde se alcanza el punto isoelectrico es la más compresible de todas, ya que hay menor rigidez de la película, por ello la isoterma se encuentra por debajo de aquellas a pH 2, 6 y 7.

La película de asfaltenos obtenida en medio neutro (pH=7), es similar a la obtenida a pH =6, lo que indicó que por ser pH similares no hubo una alteración en la formación de la película.

El comportamiento de la isoterma en medio acuosos a pH=2 puede atribuirse a la acidez del medio que favorece la protonación de aminas y piridinas, esta protonación favorece la interacción entre el nitrógeno de los grupo amino (grupos pirrolicos principalmente) y los grupos carboxilato presentes en los asfaltenos, es decir, que empiezan a formarse enlaces más fuertes que hacen más rígida la estructura de los asfaltenos, esto se compagina con lo observado a simple vista, que la película de asfaltenos es más rígida a elevadas presiones superficiales. El nitrógeno se encuentra como parte de los conjuntos aromáticos de los asfaltenos, indica la presencia de pirrol y otros compuestos nitrogenados dentro de la estructura de los asfaltenos; ya que se relaciona con los grupos pirrolicos, piridinicos y quinolicos, siendo el grupo dominante el pirrolico. [15]

**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

Además a pH=2, se puede asumir una posible micro precipitación en las moléculas de asfaltenos, lo que origina la formación de la fase líquida por encima de las demás isotermas.

Como se observa en la figura 19, la película de asfaltenos obtenida en medio acuoso a pH=12 presentó hasta un valor de 280 Å²/molécula el comportamiento de fase G, donde la presión superficial es cero, al ocurrir una disminución del área por molécula por debajo de 275 Å²/molécula, se presentó la fase LE, finalmente por debajo de 175 Å²/molécula la moléculas de asfaltenos presentaron un comportamiento de fase LC.

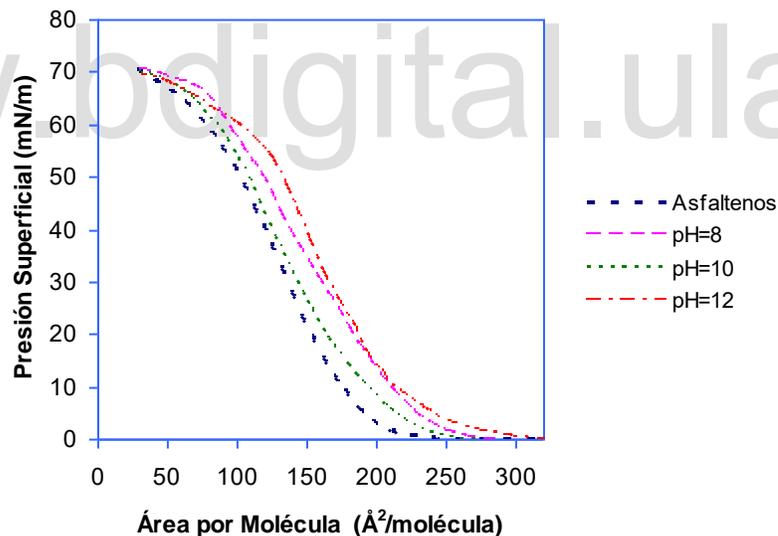


Figura 19. Isoterma presión superficial vs. área molecular en medio básico.

La película de asfaltenos obtenida en un medio acuoso a pH=10 presentó un comportamiento tipo fase G por encima de 240 Å²/molécula, en un valor por debajo de 230 Å²/molécula se observó la formación de la fase LE ya que la presión superficial aumentó, luego a un área por molécula menor de 130 Å²/molécula, se formó la fase LC.



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Se observa que la película obtenida en un medio básico a pH=8 presentó un comportamiento fase G hasta un valor de área molecular de aproximadamente $260 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, a un valor de área molecular de $35 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ comenzó a formar la fase LE y alrededor de $175 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ la fase LC.

La película de asfaltenos formada en un medio acuoso a pH=12 presentó un comportamiento de fase LE a un valor de área por molécula mayor que aquella formada en medio neutro (asfaltenos), lo que indicó que la tensión superficial del agua cubierta por la monocapa de asfaltenos disminuye más en un medio muy básico y muestra que la actividad interfacial es mejor en medio básico.

En general se encontró que la variación de pH en el medio acuoso no afecta significativamente las isotermas. Las isotermas de presión superficial vs. área son similares entre los rangos de los valores de pH de 6,8,10 y 12.

Las películas obtenidas a pH básico no mostraron mucha diferencia con aquella película de asfaltenos obtenida en medio neutro. A medida que el pH aumenta se hace menos compresible ya que hay mayor área por molécula, lo cual se podría relacionar con una mayor rigidez en la película, lo que origina que la película de asfaltenos obtenida en un medio acuoso a pH=12 este por encima de aquellas a pH 7, 8, y 10. [5]

La mayor pendiente se observa para la isoterma a pH=12, lo cual puede estar relacionado con la alta basicidad del medio lo que origina que la película tiende a ser más rígida y la interacción de las moléculas de asfaltenos sufren una mayor repulsión.

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Este comportamiento también se puede relacionar con alta estabilidad de las emulsiones de agua en crudo a niveles de pH elevados, ya que a pH básicos las emulsiones son muy estables. En pH básicos los grupos ácidos se disocian y como son cargados negativamente aumenta la afinidad de los asfaltenos con el agua y se origina una película más rígida y por ello el colapso de las gotas es más difícil. [14]

7.4. Efecto de la salinidad en la fase acuosa sobre la película de asfaltenos.

En la figura 20 se muestra las películas de asfaltenos en un medio acuoso neutro a diferentes concentraciones de NaCl.

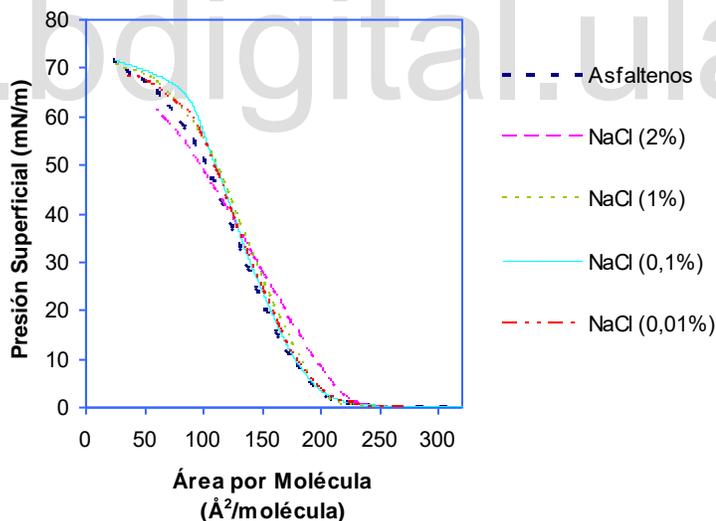


Figura 20. Isoterma presión superficial vs. área molecular para la película de asfaltenos en un medio acuoso a diferentes concentraciones de NaCl a pH neutro.

Se observa que las isotermas de adsorción se superponen unas sobre otras lo que indica que no hay un efecto significativo de la sal sobre la formación de la película.

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

La presencia de la fase G se mantuvo hasta $230 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, alrededor de $210 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ se formo la fase LE y en $130 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ se observó la fase LC.

Como se observa en la figura 21, se obtuvo las películas de asfaltenos en un medio acuoso neutro a diferentes concentraciones de CaCl_2 . Para este caso se usó una sal divalente y así determinar si ocurría un cambio de las películas, ya que con una sal monovalente (NaCl) no lo hubo.

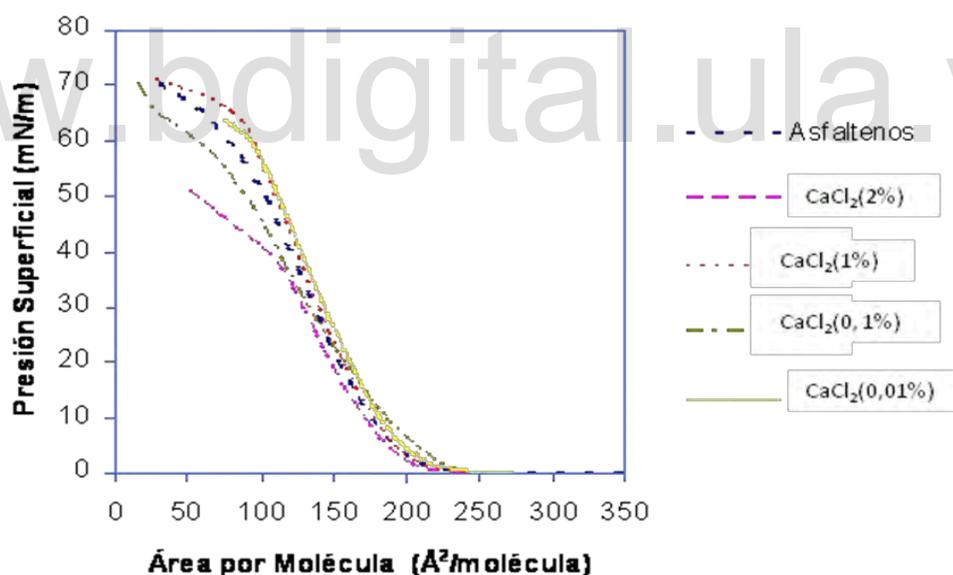


Figura 21. Isoterma presión superficial vs. área molecular para la película de asfaltenos en un medio acuoso a diferentes concentraciones de CaCl_2 a pH neutro.

Las isotermas muestran que CaCl_2 tampoco altera significativamente la interacción de los asfaltenos ya que las películas se superponen.



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

A un área por molécula de $250 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ se observó como la fase G, alrededor de $200 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ se formó la fase LE y alrededor de $150 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ se fue formando la fase LC, lo cual se observa para todas las películas a diferentes concentraciones de sal.

En general en un área por debajo de $110 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ en la figura 19, ocurre una diferencia ya que a una concentración del 2% la película es más compresible y ocurre una menor rigidez, caso contrario en una concentración del 0,01%, es decir, a menor contenido de sal la película se hace más rígida y menos compresible. [5, 14]

A concentraciones de 2 y 0,01 % se observó una diferencia en la pendiente por la formación de la fase LC, lo cual puede estar relacionado con la cantidad de sal.

Es importante agregar, que la película formada a una concentración del 2% de sal por debajo de $100 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ presentó un quiebre, lo cual se debe a una posible formación de la fase sólida.

A través de las figuras 20 y 21, se observó que no hay efectos de la salinidad sobre la formación de la película, ya que los asfaltenos son moléculas grandes, y los iones en solución en la fase acuosa no alteran la película debido a que la polaridad es baja. [5]

7.5 Efecto de pH básico y la salinidad en la fase acuosa sobre la película de asfaltenos.

Se observa en la figura 22 las películas de asfaltenos en un medio acuoso a pH 10 y variando la concentración de sal NaCl en 2, 0,1 y 0,01 %.

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

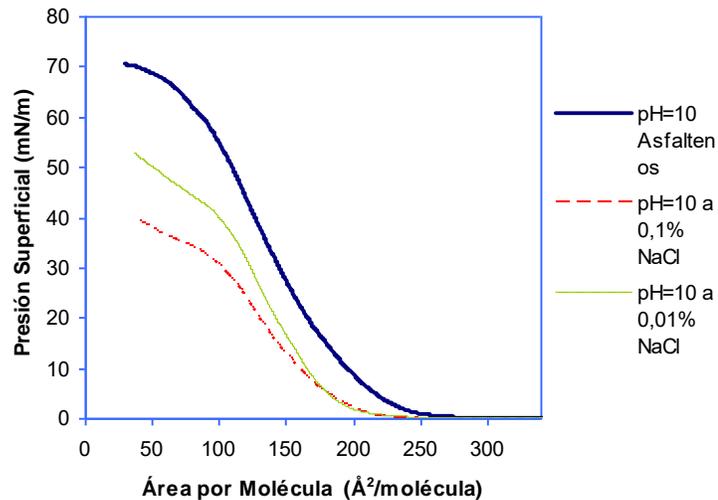


Figura 22. Isoterma presión superficial vs. área molecular de la película de asfaltenos obtenida en un medio básico a pH 10 y variando la salinidad (NaCl).

Para una concentración de la fase acuosa de 0,01% de sal, la fase G se observó hasta un valor de $220 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, la presión superficial aumentó a partir de $210 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ formándose la fase LE, y a un área por molécula de $140 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ la fase LC. En esta zona se considera que la superficie esta saturada y las moléculas de asfaltenos que se añaden no se encuentran solubilizadas en la fase acuosa [16]

La película de asfaltenos formada en un medio acuoso a una concentración 0,1% se observó la fase G alrededor de $220 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, siendo el mismo valor para la formación e la fase G de la isoterma a una concentración de 0,01 %, la fase LE se formó hasta partir de $215 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y la fase LC se observó alrededor $150 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

A mayor concentración se puede hacer la película más flexible, por ende la fase G es más grande, ya que la sal disminuye el apantallamiento entre las moléculas, lo que hace que la película se más rígida y menos compresible a mayores concentraciones de sal.

La película de asfaltenos obtenida en un medio básico sin presencia de sal presentó la formación de la fase LE a un valor mayor de área por molécula que aquella obtenida con una concentración de 0,01 y 0,1 % de NaCl.

A pH=10 a medida que aumentó la concentración de sal, la película se volvió más compresible, lo que indicó que para este pH la sal disminuye la interacción repulsiva entre las moléculas de asfaltenos.

En la figura 23, se muestra las isotermas obtenidas en un medio acuoso a pH=12 variando la concentración de sal en 0,01, 0,1 y 2 % y aquella obtenida en el mismo medio acuoso básico pero sin concentración de sal.

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

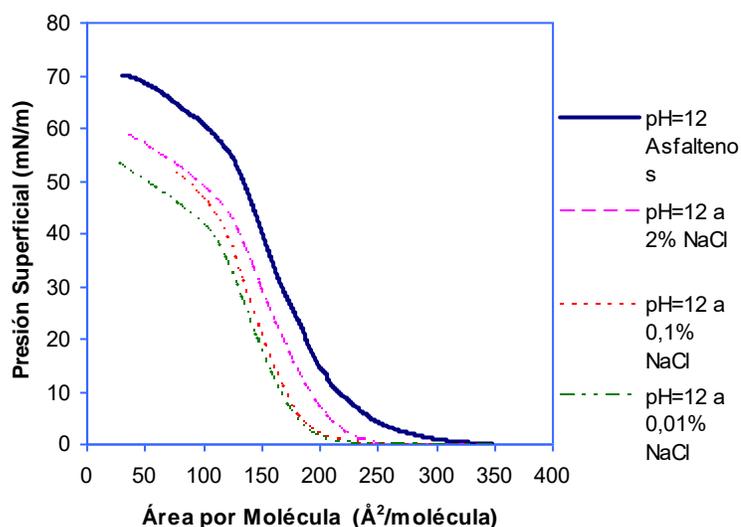


Figura 23. Isotherma presión superficial vs. área molecular de la película de asfaltenos obtenida en un medio básico a pH 12 y variando la salinidad (NaCl).

Para una película en un medio acuoso a una concentración de sal de 0,01% se observó la fase G hasta un valor de 225 Å²/molécula, siendo el mismo comportamiento de fase a una concentración de 0,1%. La fase LE se formó alrededor de 215 Å²/molécula, con igual valor para una concentración 0,1%. La fase LC se observó a 150 Å²/molécula y de 140 Å²/molécula para una concentración de 0.01 y 0.1 % respectivamente.

Para una película acuosa a una concentración de 2%, se observó la fase G hasta un valor de 240 Å²/molécula, una fase LE alrededor de 230 Å²/molécula y una fase LC a partir de 170 Å²/molécula.

La isoterma obtenida a pH=12 se puede asimilar al comportamiento que presentan las emulsiones de agua en crudo, las cuales tienden a ser mas estables en medios muy básicos. [14]

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

En esta experiencia por ser un pH mayor a la anterior, la forma de interacción de las moléculas de asfaltenos cambio. A mayor concentración de sal (2%) la película fue más rígida, lo que causó menor compresibilidad de las moléculas. Caso contrario a la menor concentración de sal (0,01 %) donde ocurrió mayor compresibilidad y la película de asfaltenos fue menos rígida. El comportamiento puede estar relacionado a una mayor interacción de los grupos ácidos de los asfaltenos.

Estas experiencias en medio básico y variando la sal, se realizaron con otras sales como CaCl_2 ó CaCO_3 , pero estas precipitan a pH básicos o ácidos, por ello no se pudo formar la monocapa.

7.6 Área de mayor empaquetamiento de las isotermas obtenidas.

Las variaciones de las pendientes de las películas en diferentes medios acuosos muestran un cambio en el área límite que corresponde al área ocupada por molécula en una situación de máximo empaquetamiento. Las cuales se muestran a continuación para las diferentes isotermas obtenidas:

Tabla 3. Área de mayor empaquetamiento.

pH del medio acuoso	Área de mayor empaquetamiento ($\text{Å}^2/\text{molécula}$)
12	270
10	225
8	260
7	195
6	235
4	180
2	260

**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

Como se observa en la tabla 3, el área de mayor empaquetamiento es para aquella película de asfaltos obtenida a pH=12.

A través de la tabla 4 y 5, se muestra que el área de mayor empaquetamiento fue igual para todos los casos donde se tuvo como medio salino NaCl o CaCl₂ a pH neutro.

Tabla 4. Área de mayor empaquetamiento.

Medio salino (NaCl) a pH neutro (%)	Mayor área de empaquetamiento (Å²/molécula)
2	210
1	210
0,1	210
0,01	210

Tabla 5. Área de mayor empaquetamiento

Medio salino (CaCl₂) a pH neutro (%)	Mayor área de empaquetamiento (Å²/molécula)
2	195
1	195
0,1	195
0,01	195

En la tabla 6, el área de mayor empaquetamiento se observó en la película obtenida a pH=10 sin presencia de sal. Lo que indica que la sal en un medio básico aumenta la compresibilidad de los asfaltos.

Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Tabla 6. Área de mayor empaquetamiento.

Medio salino a pH 10 (%)	Mayor área de empaquetamiento (Å²/molécula)
Sin sal	225
0,1	180
0,01	190

Finalmente la tabla 8 muestra el área de mayor empaquetamiento en la película obtenida a pH=12 sin presencia de sal.

Tabla 8. Área de mayor empaquetamiento.

Medio salino a pH 12 (%)	Mayor área de empaquetamiento (Å²/molécula)
Sin sal	270
2	225
0,1	190
0,01	180



Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.

Conclusiones

- Para valores de pH mayores de 7 se observó que la compresibilidad disminuye con el aumento de la alcalinidad.
- Para valores de pH menores que 7 las películas no presentaron cambios significativos, solo para la isoterma a pH=4 donde se observó mayor compresibilidad.
- A pH neutro el aumento de la salinidad en la fase acuosa no generó cambios significativos en la formación de las películas de asfaltenos.
- A pH básico la presencia de sales en la fase acuosa genera películas más compresibles.

www.bdigital.ula.ve



**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

Bibliografía

- [1] Petróleo Y Gas – Una Contribución Al Análisis De Sus Causas. Juan Carlos Sotomayor. Gpa Estudios Y Servicios Petroleros Srl.
- [2] DELGADO, J. 'ASFALTENOS (Composición, Agregación y Precipitación)'. Cuaderno Firp Nº S369-A. Universidad de los Andes. Mérida (2006)
- [3] J. WU, J. PRAUSNITZ y A. FIROOZABAD, Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria [Versión Electrónica], Fluid Mechanics and Transport Phenomena.
- [4] M.H. ESE, X. YANG y J. SJOBLUM, Film forming properties of asphaltenes and resins. A comparative Langmuir-Blodgett study of crude oils from North Sea, European continent and Venezuela, Colloid Polym. Sci., Vol. 276 (1998) 800.
- [5] L. ZHANG, S. LAWRENCE, Z. XU y J.H. MASLIYAH, Studies of Athabasca Asphaltenes Langmuir Film at Air-Water interface, J. Colloid Interface Sci., Vol. 264 128-140 (2003).
- [6] M. LOBATO, J.M. PEDROSA, A.R. HORTAL, B. MARTÍNEZ-HAYA, R. LEBRÓN-AGUILAR y S.LAGO, Characterization and Langmuir film properties of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil, Colloids Surf., Vol. 298 72-79 (2007).
- [7] M. DÍAZ, F. MONTES y M. GALÁN, Langmuir Films of Bitumen and Its Fractions Extracted from Oil Shales (Puertollano, Spain), Energy Fuels.
- [8] Adamson, A.W. "Physical Chemistry of Surfaces". 3a edición. John Wiley and Sons, New York. (1976)
- [9] KSV Instrument (2000). Instruction Manual. (1era ed.) DC: autor.
- [10] Rosen, Milton. En Capítulo 9. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York. 1978.
- [11] Biografías y vidas (2004, Septiembre). Irving Langmuir. (08/09/2008)
<http://www.biografiasyvidas.com/biografia/l/langmuir.htm>
- [12] Hiemenz, P. Capítulo 7. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Editorial Marcel Dekker. New York. 1936
- [13] S. ACEVEDO, L. GUTIERREZ, G. NEGUIN, J. PEREIRA, B. MENDEZ, F. DELOLME Y G. DERSALCES, Molecular weight of petroleum Asphaltenes. A comparison between mass Spectrometry osmometry, Energy Fuel., Vol. 19 1548-1560 (2005)



**Estudio de la estabilidad de películas Langmuir de asfaltenos extraídos del crudo
Ayacucho. Efecto del pH y la salinidad en la fase acuosa.**

[14] C. R. ABREU, J.G. DELGADO y J. BULLON. Properties of Venezuela Asphaltenes in the Bulk and Dispersed State, Journal Of Oleo Science. Vol.55 , 536-571 (2006).

[15] Alayon, M. “Asfaltenos – Ocurrencia y Floculación”. Cuaderno FIRP N° 369. Universidad de los Andes.

[16] SALAGER, J. “Surfactantes En Solución Acuosa”. Cuaderno FIRP N° S201A. Universidad de los Andes. Mérida (1993).

www.bdigital.ula.ve