

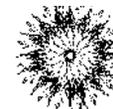
CAPITULO I.INTRODUCCIÓN

Los fenómenos interfaciales son aquellos que ocurren en las interfases y en el caso de la extracción y procesamiento del petróleo juegan un papel fundamental debido a la naturaleza multifásica presente en su entorno. Es por ello que desde hace varios años ha despertado gran interés por el estudio de las películas superficiales formadas en la interfase aire-agua.

Este trabajo surge de la necesidad de comprender y aprovechar la propiedad tensioactiva de los asfaltenos que al absorberse en la interfase forma películas superficiales que modifican el estado de las fuerzas interfaciales.

La investigación se apoya en el uso de una técnica que permite evaluar el acoplamiento de las moléculas en la interfase por una medida directa de la tensión interfacial. Esta técnica se denomina de Langmuir; el asfalteno se disuelve en un solvente orgánico y luego se crea la monocapa a temperatura constante, una vez alcanzado el equilibrio y evaporado el solvente se mide la tensión superficial a través de la placa de Wilhelmy; ésta es transformada por el equipo llamado bandeja de Langmuir para así reportar la presión superficial

Durante años, la presencia de los asfaltenos ha ocasionado graves problemas como la deposición y sedimentación de los mismos en las paredes de tuberías o en la superficie de la roca porosa de los yacimientos causando la obstrucción del flujo, lo cual conlleva altos costos de producción y grandes pérdidas económicas. Los crudos venezolanos presentan altos contenidos de asfalteno por lo que es de gran interés conocer a fondo las propiedades y el comportamiento de los mismos en las interfases líquido-líquido, sólido-líquido y líquido-gas. Este conocimiento permitirá desarrollar herramientas para lograr mayor control en lo concerniente a su estabilidad en las interfases, predecir su comportamiento, evitar su

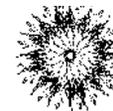


precipitación y a su vez generar soluciones a la posible disposición de los depósitos formados, para evitar así que los asfaltenos continúen siendo un problema.

Esta investigación es un proyecto compartido entre el LABORATORIO DE MEZCLADO, SEPARACIÓN Y SÍNTESIS INDUSTRIAL (LMSSI) y el LABORATORIO DE FORMULACIÓN, INTERFASE, REOLOGÍA Y PROCESOS (FIRP), el primero especialista en membranas, espumas y emulsiones y el segundo pionero en el mundo en el estudio de las aplicaciones con surfactantes y las emulsiones.

Por ser esta investigación una de las primeras en su tipo en Venezuela, busca realizar un aporte mostrando el comportamiento de las películas de asfaltenos y el efecto de añadir moléculas como ácido esteárico, naftaleno y los surfactantes dodigen 1828 y praepagen WB.

Al escoger dichas moléculas se busca comparar el efecto de la adición de diversas sustancias sobre las películas de asfaltenos en la interfase aire-agua.



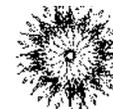
I.1 OBJETIVOS

I.1.1 Objetivos generales:

- ✓ Determinar la isoterma presión superficial(π)-área por moléculas para películas de asfaltenos de un crudo venezolano a una temperatura de 25°C.
- ✓ Estudio del efecto de la adición de diversas moléculas, sobre el comportamiento de la isoterma presión superficial (π)-área por molécula de películas de asfaltenos.

I.1.2 Objetivos específicos:

- ✓ Calibración de la bandeja de Langmuir con un compuesto de estructura conocida como el ácido esteárico.
- ✓ Determinar la isoterma presión superficial(π)-área por molécula para películas de asfaltenos provenientes del crudo Ayacucho.
- ✓ Estudiar el efecto sobre la isoterma presión superficial vs (π)-área por molécula de asfaltenos, de la adición de diversas sustancias como ácido esteárico, naftaleno, dodigen 1828 y praepagen WB.



CAPITULO II.MARCO TEÓRICO

II.1 TENSIÓN SUPERFICIAL

La tensión superficial es una manifestación de las fuerzas intermoleculares, normalmente es conocida como el fenómeno por el cual la superficie de un líquido se comporta como una fina película elástica.

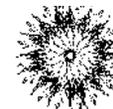
La tensión superficial es producto de que las fuerzas que afectan a cada molécula son de diferentes magnitudes en el interior del líquido y en la superficie.

Una molécula en el interior de un líquido está sometida a la acción de fuerzas atractivas en todas las direcciones, lo cual es conocido como cohesión, siendo la resultante de todas ellas nula debido a que estas tienden a equilibrarse.

Las moléculas de la superficie del líquido por el contrario están sometidas a fuerzas de cohesión en donde la resultante es perpendicular a la superficie, esto se debe a que en la superficie las moléculas están desequilibradas y son atraídas hacia el seno del líquido. [1]

El efecto de esta situación es la disminución de energía libre en la superficie. Este exceso de energía se puede cuantificar como una medida de la energía y el espacio.

En la figura 1, mostrada a continuación se observa cómo se comportan las fuerzas en la superficie y en el seno del líquido. Así, si 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.

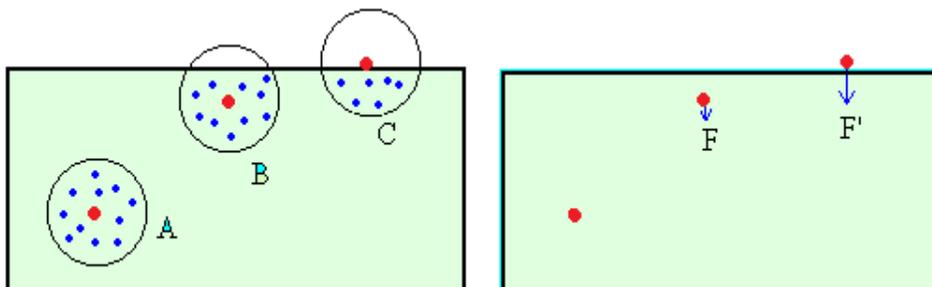
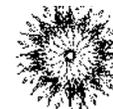


Figura 1. Comportamiento de las fuerzas que interactúan en las moléculas en la superficie y en el seno de un líquido. [2]

Si la molécula se encuentra en el punto B, estará expuesta a una fuerza resultante que la induce hacia abajo, esto se explica por el hecho de que en este punto existen mayor número de moléculas por debajo que por arriba. Por otro lado cuando la molécula se encuentra en el punto C, la resultante de las fuerzas de interacción es mayor que en el caso B. [2]

Todo sistema mecánico tiende a adoptar espontáneamente el estado de más baja energía potencial, así se tiene que la tendencia natural, de un líquido, es reducir su superficie, las moléculas situadas en el interior del líquido tienen menor energía que las situadas en la superficie, consecuentemente la tendencia es disminuir la energía total del sistema lográndose esto al reducir el número de moléculas situadas en la superficie y trayendo como resultado el reajuste del área hasta el mínimo posible.

Si lo que se desea es aumentar la superficie del líquido debe tomarse en cuenta que las fuerzas que afectan a las moléculas que se encuentran en el seno del líquido están equilibradas y para poder desplazar estas hacia la superficie es necesario aplicar cierto trabajo para vencer la resistencia de estas fuerzas. [3]



II.1.1 DEFINICIÓN MECÁNICA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

Considerando un armazón cuadrangular de alambre, el cual consta de tres lados fijos y un lado movable de longitud d como se muestra en la figura 2, se puede aumentar el área superficial aplicando una fuerza F en sentido contrario desplazando el lado movable una distancia Δx . [1]

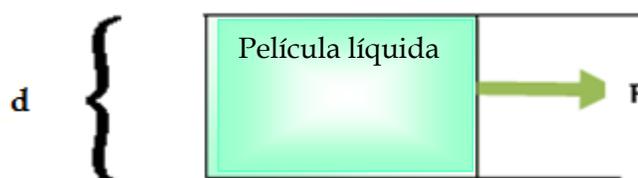


Figura 2. Armazón de alambre. [1]

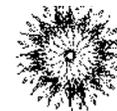
Entonces la distancia X recorrida será proporcional al trabajo W realizado, el cual está dado por:

$$dW = F \cdot dX \quad (1)$$

Donde la fuerza F está balanceada por la tensión superficial y así se tiene que:

$$F = 2\gamma d \quad (2)$$

Tomando en cuenta que la película posee dos superficies:



$$\text{Entonces } dW=2\gamma d.dX \quad (3)$$

Siendo $2\gamma d$ el incremento de área

$$\text{Generando } dA \text{ y } dW = \gamma dA \quad (4)$$

Las ecuaciones (2) y (4) generan dos definiciones equivalentes para la tensión superficial:

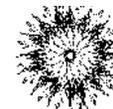
1. La primera ecuación que representa la fuerza en dinas que actúa a lo largo de 1 cm de longitud de película.

$$\gamma = \frac{F}{2d} \quad (5)$$

2. La segunda representa la definición física de la tensión superficial definiéndola como el trabajo en ergios necesario para generar un centímetro cuadrado de superficie ó la energía libre superficial por centímetro cuadrado de área.

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (6)$$

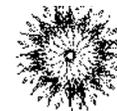
Las unidades de la tensión superficial corresponden a un trabajo por unidad de área (ergios/cm²) o fuerza por unidad de longitud (dinas/cm).



II.1.2 PROPIEDADES DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

Las propiedades más relevantes de la tensión superficial son las siguientes [4,5,6]:

- ✓ El valor de la tensión superficial debe ser $\gamma > 0$, ya que para disminuir la energía del sistema y aumentar el estado del líquido en contacto es necesario trasladar más moléculas a la superficie.
- ✓ La tensión superficial depende de las fases puestas en contacto.
- ✓ Los compuestos con interacciones intermoleculares más débiles presentan los valores más bajos de tensión superficial, mientras que en los compuestos con fuertes interacciones moleculares como elementos polares o que contienen enlaces metálicos la tensión superficial tiende a hacerse mayor.
- ✓ La tensión superficial disminuye aproximadamente de forma lineal con el aumento de la temperatura, esto puede ser explicado por el incremento en la agitación térmica que causa una disminución en la intensidad de las fuerzas moleculares.



Cuando la temperatura de un líquido se aproxima a la temperatura crítica, este tiende a comportarse como su propio vapor formándose una sola fase donde no hay una superficie bien limitada que los diferencie, esto origina que el valor de γ tienda a cero.

- ✓ Al agregar un soluto en un líquido este afecta las interacciones entre las moléculas lo cual modifica el valor de la tensión superficial del líquido.
- ✓ Al incrementar la presión la tensión superficial disminuye.

En la figura 3 mostrada a continuación se observa el efecto de la concentración de diferentes solutos sobre la tensión superficial.

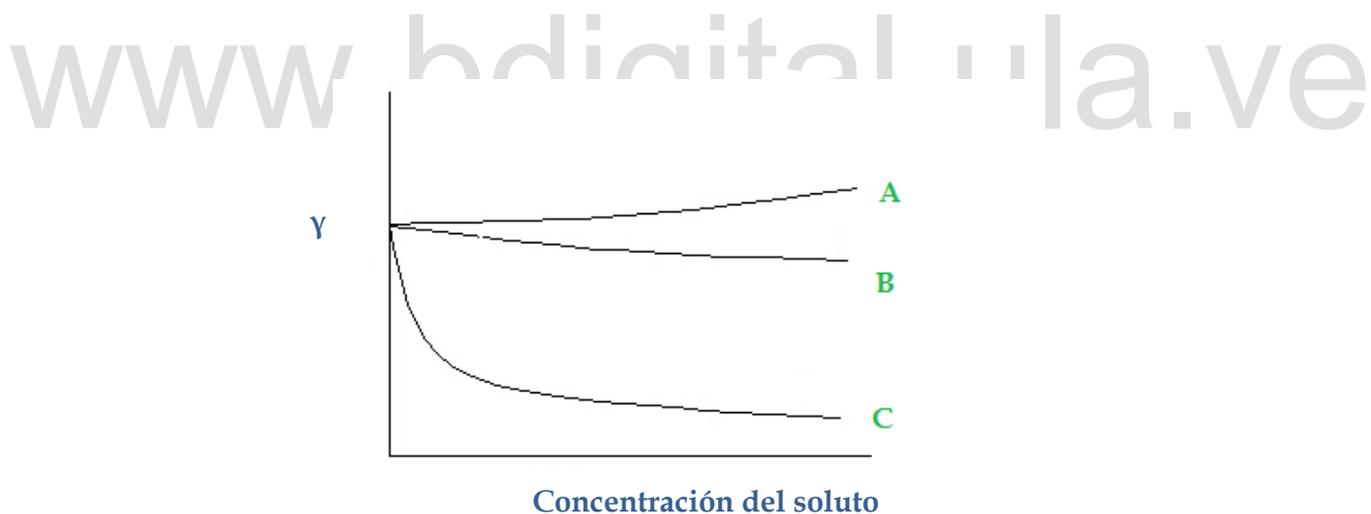
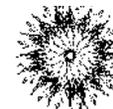


Figura 3. Efecto de la concentración de un soluto sobre la tensión superficial.[1]

En el caso A se muestra como una sal iónica agregada en agua aumenta ligeramente la tensión superficial, esto se explica por el hecho de que esta se disuelve fácilmente en el agua.



La curva B refleja el efecto de un soluto que no se disuelve completamente lo que disminuye las interacciones moleculares y como consecuencia disminuye la tensión superficial. Por otro lado el caso C muestra el efecto de un soluto tensioactivo o surfactante, los cuales al ser agregados en bajas concentraciones reducen violentamente la tensión superficial hasta llegar a una concentración crítica donde se alcanza un valor casi constante de γ . [1,5]

II.2 SURFACTANTES

Los surfactantes, también conocidos como agentes tensioactivos pueden definirse como cualquier sustancia o compuesto que posea una doble afinidad polar-apolar.[6]

La estructura química de un surfactante está caracterizada por ser de naturaleza anfifílica, es decir que posee una doble afinidad gracias a que contienen grupos no polares hidrófobos o lipofílicos solubles en hidrocarburo y grupos polares hidrofílicos solubles en agua. La solubilidad parcial del surfactante tanto en agua como en aceite permite al surfactante ocupar la interfase. [7,8]

En la figura 4 se observa la representación de la estructura típica de un surfactante donde la parte hidrofílica que es el grupo con cierto carácter polar se denomina cabeza, y la parte hidrofóbica es llamada cola.

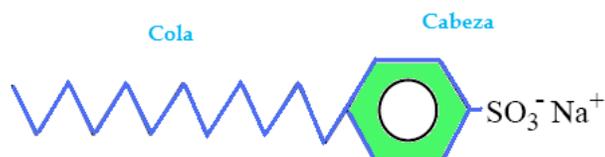
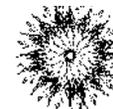


Figura 4. Diagrama esquemático de el surfactante dodecil benceno sulfonato de sodio. [9]

En general las moléculas de surfactante manifiestan una preferencia a migrar a las interfases, ubicando a su grupo polar dentro del agua y orientado a su grupo apolar hacia un solvente orgánico o a la superficie. [7]. Este comportamiento se muestra en la figura 5.

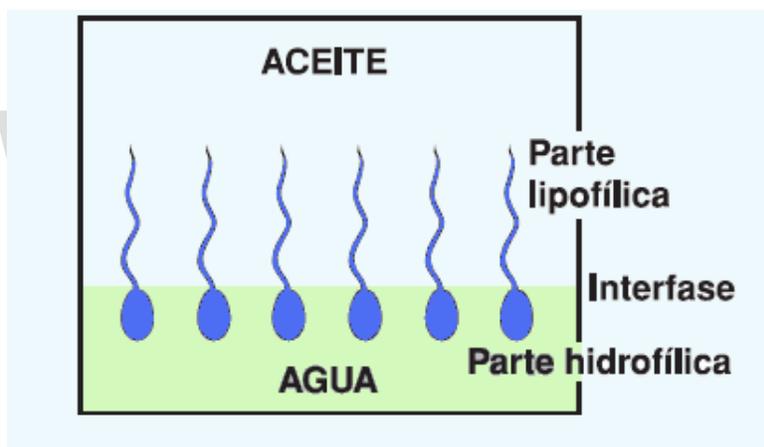
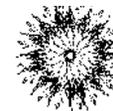


Figura 5. Representación de una interfase aceite -agua con moléculas de surfactante adsorbido. [10]

Una de las propiedades más importantes que caracterizan a los surfactantes es la capacidad de adsorberse en las superficies o interfases modificando la energía superficial o interfacial de un sistema.

Si un surfactante se encuentra en un sistema en una concentración muy baja, las moléculas de este, se propagan hacia la interfase donde se adsorben, lo cual



trae como consecuencia la disminución de la energía libre interfacial y por tanto de la tensión superficial. [6,7]

Del mismo modo cuando se aumenta la concentración del surfactante en la solución, se incrementa el número de moléculas que se pueden adsorber en la superficie y la tensión superficial continua disminuyendo.

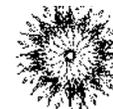
El fenómeno de la adsorción de un surfactante puede producirse tanto en interfaces líquido-líquido, como en las interfases líquido-sólido, y en algunos casos gas-sólido, modificando los equilibrios entre fases y en ciertas oportunidades conduciendo al sistema a la extensión en forma de una monocapa o al cambio de mojabilidad de una superficie. [7]

La velocidad de adsorción de un surfactante a una interfase líquido-gas o líquido-líquido, así como la concentración de surfactante adsorbido, son fuertemente influenciadas por factores tales como: la fuerza iónica de la solución, la temperatura del sistema y a demás por la estructura molecular del surfactante.

Otra de las propiedades más importantes de los surfactantes es su capacidad para asociarse, este fenómeno está impulsado por efectos hidrófobos y ocurre cuando se añade la concentración de surfactante necesaria para que se formen las primeras micelas, las cuales le dan cierto poder solubilizante a un surfactante.

II.2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES

Los surfactantes pueden ser clasificados de diversas formas dependiendo del interés de estudio. Una de las clasificaciones más comunes es de acuerdo a la



estructura de su molécula o según como se disocian. Existen varios grupos bien definidos: [6,7]

II.2.1.1 Surfactantes aniónicos: En general este tipo de surfactante se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es usualmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. [9]

La producción de los surfactantes aniónicos es muy importante, de hecho constituye más del 50% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo.

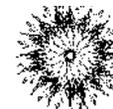
Dentro de esta clasificación se encuentran compuestos como el alquil bencenos sulfonatos, los alquil sulfatos derivados principalmente del petróleo, y de alta utilización en la industria de jabones y detergentes. [6]

II.2.1.2 Surfactantes no iónicos: Poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida, el grupo hidrófobo es usualmente un radical alquilo o alquil benceno y en ciertos casos una estructura de origen natural como un ácido graso. [9]

Son compatibles con otros tipos de surfactantes, pueden ser resistentes al agua dura y a electrolitos de alta concentración. Si un surfactante de este tipo posee una cadena poliéter puede tornarse ligeramente afín al agua.

Pueden ser usados en medios donde la salinidad es alta, son buenos detergentes, emulsificantes y humectantes, la mayoría no es tóxico y por lo general son usados en la fabricación de fármacos, cosméticos y alimentos.

Los surfactantes no iónicos más usados son: alcoholes lineales etoxilados, alquil fenol etoxilados, esterres de ácidos grasos y tioles entre otros. [7]



II.2.1.3 Surfactantes catiónicos: este tipo de surfactante tiene la peculiaridad de que se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Los surfactantes catiónicos son solubles en soluciones acidas, sin embargo, las aminas etoxiladas son solubles en soluciones de cualquier pH. [6,11]

Los surfactantes catiónicos no son muy buenos detergentes o espumantes, se adsorben de manera sencilla sobre sustratos cargados negativamente, lo cual los hace agentes antiestáticos y suavizadores para formulaciones de enjuagues de ropa, de pelo y de telas, también son usados como colectores de flotación, agentes de hidrofobación, emulsionantes-dispersantes de asfalto, pinturas asfálticas, tintas,

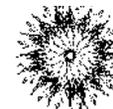
pigmentos, pulpa de papel, desechos magnéticos, bactericidas e inhibidores de corrosión. [6,9]

Un ejemplo de surfactante catiónicos es el cloruro de piridinio.

II.2.14 Surfactantes anfóteros: Se conoce como anfóteros aquellas moléculas con la capacidad de comportarse como aniónicos y como catiónicos.

En el caso de este tipo de tensioactivos el pH tiene gran importancia, debido a que dependiendo del mismo se comportan como aniónicos o como catiónicos, esto se debe a que el catión es soluble en soluciones acidas, mientras el anión es soluble solo en medio alcalino. [6]

Cerca de su punto isoeléctrico ellos son realmente anfóteros, es decir poseen dos cargas a la vez y presentan a menudo un mínimo de actividad superficial. [9]



Como ejemplo de este tipo de surfactante se tiene la alquil betaína y la alquil sulfobetaína y la lecitina. [6]

II.2.1.5 Surfactantes poliméricos: Estos son producidos al unir en forma de bloques o de injertos estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico.

Este tipo de agentes son usados como humectantes, detergentes y como aditivos de deshidratación de petróleo.

El polímero bloque más conocido es el copolímero óxido de etileno - óxido de propileno. [9]

Es necesario destacar que la naturaleza del tensioactivo (iónico o no iónico) no influye a nivel de la adsorción de superficie.

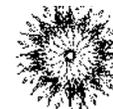
www.bdigital.ula.ve

II.3 FORMACIÓN DE MONOCAPAS O PELÍCULAS SUPERFICIALES

Una monocapa puede ser definida como una película de espesor monomolecular que se expande sobre una superficie acuosa. En una película de este tipo la cantidad de material y el área expandida es tal que la superficie acuosa se cubre con una capa cuyo espesor es igual a la longitud de una molécula de soluto. [1]

Cuando una monocapa se ha formado debido a que el soluto es insoluble en el líquido que representa el sustrato la monocapa es llamada de Langmuir, mientras que si esta se forma por un soluto que es soluble en el sustrato y es adsorbido preferencialmente en la interfase, se conoce como monocapa de Gibbs. [12]

Para formar monocapas de Langmuir anteriormente se usaban materiales anfílicos que poseían una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica, mas tarde se



experimentó con materiales semi anfílicos y con macromoléculas como polímeros.

En la figura 6 se muestran las distintas fases que pueden ser apreciadas en una monocapa al variar la presión superficial versus el área por molécula. Siendo la presión superficial la diferencia existente entre la tensión superficial de el sustrato antes de la formación de la película (γ_0) superficial y después de la formación de la misma γ . La ecuación que define la presión superficial es:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (7)$$

www.bdigital.ula.ve

La compresibilidad definida como la variación de presión mientras la temperatura del sistema se mantiene constante juega un papel fundamental en la formación de las diferentes fases que pueden formarse en una película superficial, las cuales claramente se muestran en la figura 6 y pueden ser clasificadas de la siguiente manera [1, 12,13]:

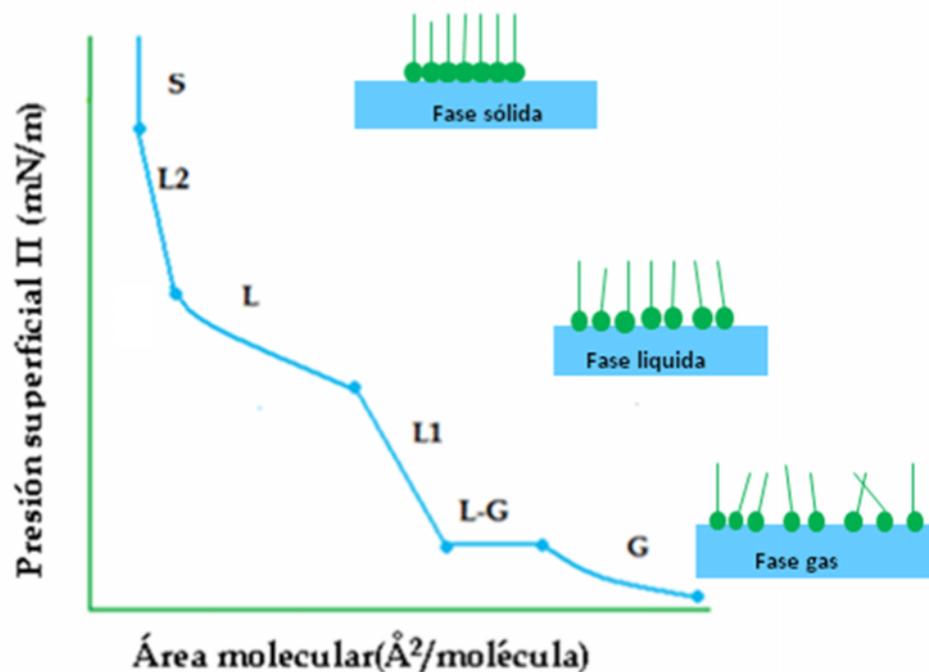
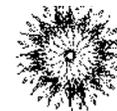


Figura 6. Transición de fases de películas superficiales en isoterma presión superficial –área molecular [13]:

✓ *Películas gaseosas(G)*

En este estado se tienen grandes áreas por molécula a bajas presiones superficiales. La ecuación de gas ideal puede ser aplicada para este tipo de película cuando se opera a presiones bajas. [12]

La película puede expandirse indefinidamente sin cambio de estado.

Usualmente en la película gaseosa las moléculas están localizadas horizontalmente en la superficie como se muestra en la figura 7.

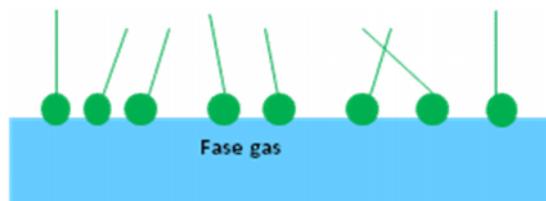
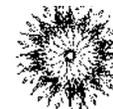


Figura 7. Disposición de las moléculas en la película de fase gaseosa.

✓ *Líquidos expandidos (L_1)*

El estado de líquido expandido es el primero de muchos estados condensados, la compresibilidad de los líquidos expandidos es menor a la de la película gaseosa pero no llegan a ser incompresible.

En la transición L_1 -G existe un calor de transición asociado derivado principalmente de la atracción entre cadenas de hidrocarburo, esta transición es de primer orden.

Son comunes en componentes altamente polares como ácidos, alcoholes y amidas.

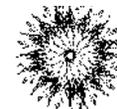
✓ *Películas líquidas (L)*

También es conocido como un estado de transición entre líquido condensado y líquido expandido.

Las áreas resultan mayores que la sección transversal de una molécula, las moléculas en la superficie se disponen de manera desordenada lo que demuestra cierto grado de libertad.

✓ *Líquidos condensados (L_2)*

Cuando una monocapa insoluble es isotérmicamente reducida la compresión de la película aumenta y trae como resultado bajos valores de área por molécula



conociéndose esta como estado condensado. La compresión de la película intermedia L resulta en una transición gradual hacia una película de relativa baja compresibilidad llamada L_2 .

En la figura 8 es mostrada la transición de una película gaseosa a película condensada pasando por el estado de líquido expandido.

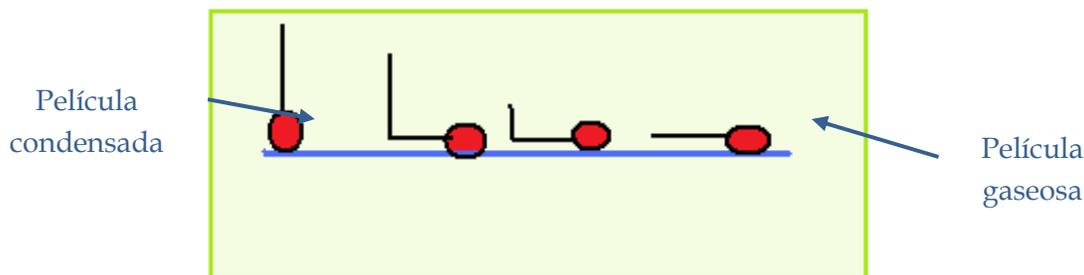


Figura 8. Representación de la transición de una película gaseosa a película condensada.

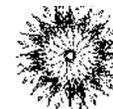
✓ *Películas sólidas (S)*

Es el estado en que las moléculas se encuentran menos expandidas, el área molecular tiende a reducirse, en esta fase las moléculas permanecen unidas por grandes fuerzas intermoleculares que son relativamente independientes de la presión superficial.

En la figura 6 se observa que el comportamiento de la película sólida es casi lineal y el área molecular tiende a valores bajos en comparación con otras fases de la película.

II.3.1 FORMACIÓN DE PELÍCULAS MIXTAS

Se tiene la formación de una película mixta cuando esta está constituida por varias moléculas.



En una película de este tipo las áreas moleculares parciales son diferentes a las de un componente puro, entonces el área molar de la película mixta a una π dada se define por la siguiente expresión:

$$A = x_1 \overline{A_1} + x_2 \overline{A_2} \quad (8)$$

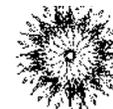
Donde $\overline{A_1}$ y $\overline{A_2}$ son las áreas molares parciales de los compuestos 1 y 2 y X_1 y X_2 son las fracciones molares.

Esta ecuación nos muestra que las áreas moleculares de una película mixta no son aditivas. Al igual que no son aditivos los volúmenes molares, esto se explica por los cambios en los arreglos estructurales y a las interacción entre moléculas.

De existir miscibilidad entre los componentes de la monocapa, ocurre una desviación del comportamiento lineal de A con respecto a la composición. [6,14]

www.bdigital.ula.ve

II.3.2 EFECTO DE CAMBIOS EN EL SUSTRATO ACUOSO SOBRE UNA PELÍCULA SUPERFICIAL



Una de las variables por las que se puede ver afectada una película superficial es la variación del pH en el sustrato acuoso. Por ejemplo, los ácidos grasos se ionizan en sustratos alcalinos y como resultado de la repulsión entre cabezas cargadas, la película se vuelve tipo gaseosa o líquida expandida.

La adición de solutos a una película puede generar mayores áreas por molécula, la presencia de electrolitos disueltos puede tener un fuerte efecto si los iones envueltos tienden a formar compuestos insolubles con el material de la monocapa. [15]

II.3.3 APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS SUPERFICIALES

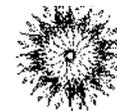
Las películas superficiales pueden ser usadas en diferentes tipos de aplicaciones tales como:

- ✓ Disminuir la velocidad de evaporación de un sustrato. La resistencia que puede ofrecer la película depende de las fuerzas cohesivas en la monocapa y las fuerzas adhesivas entre la monocapa y la superficie.

Un ejemplo de esto es el uso de alcohol cetílico en reservorios para reducir la evaporación de agua.

- ✓ La formación de monocapas es de gran interés para la bioquímica puesto que las membranas biológicas se ordenan en películas bimoleculares.
- ✓ Recientemente, se han propuesto mecanismos para producir monocapas de nano partículas, con usos potenciales para nuevos materiales.

II.4 TÉCNICA DE LA BANDEJA DE LANGMUIR



Para estudiar el comportamiento de una monocapa el instrumento más utilizado es la Bandeja de Langmuir, en la cual se realiza la medición de la tensión superficial a medida que transcurre el proceso de compresión de la película por disminución del área superficial.

La variable presión superficial (π) puede ser definida como la fuerza que se opone a la tensión superficial, así la presión superficial que ejerce la formación de una monocapa tiende a disminuir la tensión superficial del sistema [10], este término puede ser expresado como se indica en la ecuación (7):

El dispositivo clásico usado para medir π se denomina balanza superficial o de Langmuir, cuyo esquema se muestra en la figura 9.

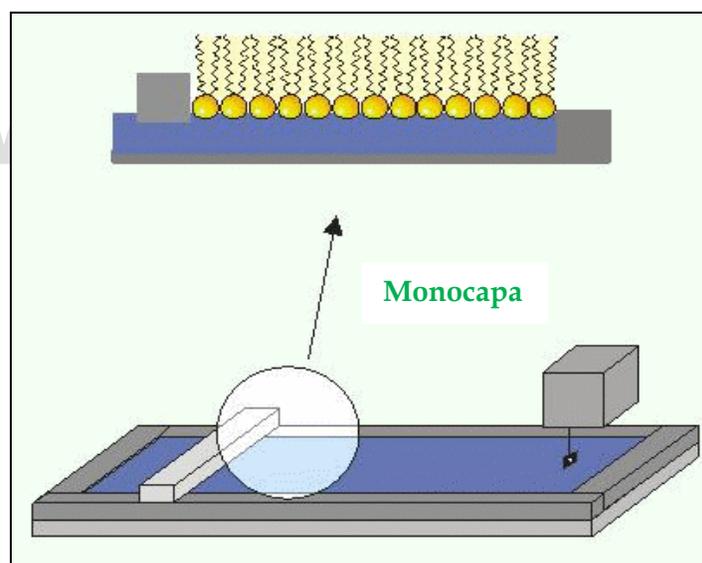
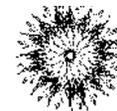


Figura 9. Esquema de la balanza de Langmuir.



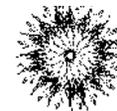
Usualmente el material estudiado es disuelto en un solvente volátil, luego es agregado cuidadosamente sobre la superficie en la cual se requiere expansión, las barras móviles que posee la balanza se van desplazando y los valores de la fuerza que se ejerce sobre la monocapa son reportados. Normalmente los resultados se representan gráficamente, como fuerza por unidad de longitud de la barra fija, esto es, dina/cm, en función de la superficie por molécula de la sustancia activa, lo cual genera las llamadas isothermas $\pi - Area$. [1,12]

Las barras por lo general son de metal encerado o de teflón el cual es el material preferido porque es inerte.

Existen varios factores que deben ser cuidados para la efectiva aplicación de esta técnica, entre ellos se encuentran: [12]

- ✓ Velocidad de las barras: se recomienda que sea constante durante todo el proceso pues la isoterma obtenida puede sufrir alteraciones debido a la velocidad con que sea comprimida la película, sin embargo si se ha alcanzado un verdadero equilibrio debería obtenerse la misma isoterma en una compresión que en una expansión.
- ✓ La temperatura es otro de los aspectos que debe ser controlado en la aplicación de esta técnica, la misma debe mantenerse constante.
- ✓ Es necesario que el solvente usado se evapore completamente, de lo contrario las propiedades obtenidas de la monocapa podrían estar alteradas.

Este método tiene dos desventajas, una de ellas es que en vez de medirse π directamente se mide γ lo cual trae como consecuencia que de presentarse alguna impureza en la solución a medir, esta provoca cambios en la tensión superficial y puede ser atribuido erróneamente a una variación de π . El segundo problema

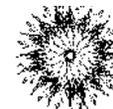


puede ser la dificultad en asegurar un ángulo de contacto cero entre la placa de Wilhelmy y la superficie del sustrato para la correcta medición. [4]

El límite de compresión o máximo valor de π se obtiene teóricamente cuando la monocapa alcanza el equilibrio con todo el volumen presente. La compresión después de este punto puede hacer que la monocapa se comporte como sólido o líquido. Experimentalmente en la mayoría de los casos solo se puede llegar hasta ese punto, aunque existen varias excepciones. [4]

Como es expuesto en la figura 6, cuando son registrados los datos de la isoterma se muestran diferentes discontinuidades. A medida que la monocapa se va comprimiendo se pueden identificar diferentes zonas o fases que dependen de la naturaleza de los componentes del sistema, la temperatura y la composición. Por ejemplo si son usados compuestos en los que las fuerzas de repulsión son altas esto se opondrá a un cambio de fase, mientras que si se usan compuestos con fuerzas de atracción altas se induce a un cambio de fase a través de la condensación. [16]

Como se mencionó anteriormente la bandeja de Langmuir no mide directamente π , sino la tensión superficial γ , y para ello usa la técnica de la placa de Wilhelmy, que será descrito a continuación.



II.4.1 MÉTODO DEL PLATO (WILHELMY)

Consiste en medir la fuerza hacia abajo que se genera sobre una fina placa vertical inmersa parcialmente en un líquido. Para medir esta fuerza se suspende la placa de un brazo de una balanza o de un brazo ligero unido a un alambre de torsión. [4]

La placa es colocada de manera que el borde inferior se ubique en el mismo plano que la superficie horizontal del líquido, entonces el menisco formado en la superficie del líquido es arrastrado a través de todo el perímetro de la placa suspendida.

La fuerza hacia abajo que se genera en la placa es igual al producto del perímetro de la placa por la tensión superficial, que es equivalente al peso del menisco adherido a la placa cuando el ángulo de contacto se hace cero, entonces en el equilibrio se tiene que : [5]

$$W = P \cdot \gamma \cdot \cos\theta \quad (9)$$

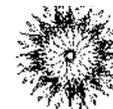
Donde:

W: Peso del menisco.

P: Perímetro de la placa.

γ : Tensión superficial.

θ : Ángulo de contacto.



En la figura 10 se presenta el caso de una placa rectangular, de sección transversal de longitud l y espesor t el perímetro queda expresado por la siguiente ecuación:

$$P = 2(l + t) \quad (10)$$

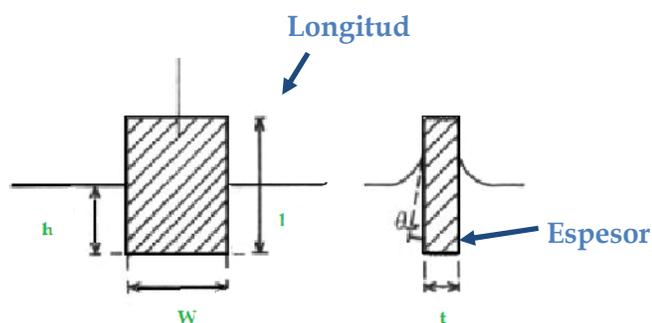


Figura 10. Dimensiones de la placa de Wilhelmy. [10]

En la figura 11 se muestra una vista lateral de la placa de Wilhelmy:

www.bdigital.ula.ve

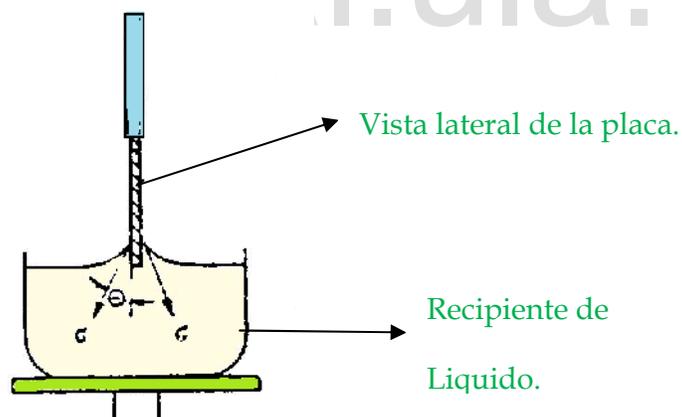
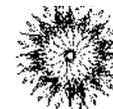


Figura 11. Placa de Wilhelmy. [10]



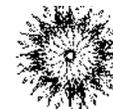
Tomando en cuenta que las fuerzas que actúan sobre la placa constan de la gravedad (g) y la tensión superficial y que la placa tiene dimensiones l , w y t , está construida de un material de densidad ρ_p , sumergida en un líquido de densidad ρ_l , la fuerza generada hacia abajo viene dada por la ecuación : [10]

$$F = \rho_p \cdot g \cdot l \cdot w \cdot t + 2\gamma(t \cdot w) \cdot \cos\theta - \rho_l \cdot g \cdot l \cdot w \cdot h_l \quad (11)$$

Para obtener resultados precisos es necesario resaltar que el método solo es válido cuando el ángulo de contacto es cero, no se debe sumergir la placa totalmente en el líquido sino hacerlo parcialmente, si se desea que la placa se moje por el agua, se puede usar un cubreobjetos de vidrio previamente limpio con ácido crómico caliente o una fina lamina de mica de superficie áspera. Si se recubre la lamina de mica con negro de humo, se moja preferencialmente por líquidos orgánicos. [4]

En general la placa es muy delgada y de platino, pero también pueden ser usadas las placas de vidrio, cuarzo, mica y celulosa.

El método es más preciso que otros usados para medir tensión superficial tales como el método del anillo porque no requiere correcciones por hidrostática, sin embargo no es posible aplicarlo en sistemas donde la fase aceite es la más densa y no es recomendable cuando la fase es aceite es de carácter polar. [4]



II.5 ASFALTENOS

El petróleo está compuesto por parafinas, naftenos, aromáticos, asfaltenos y resinas, donde los dos últimos constituyen la fracción pesada del crudo.

Los asfaltenos representan la fracción del crudo que es insoluble en solventes alifáticos tales como n-pentano y n-heptano y solubles en solventes como cloroformo y tolueno.

Estos no están disueltos en el petróleo, sino que se encuentran dispersos dentro del crudo en estado coloidal, y una vez precipitados son sólidos pesados, con apariencia de polvo negro y no son volátiles. [17]

También se considera que los asfaltenos no son puros, ni son moléculas exactas unas con otras, poseen carga eléctrica, se consideran moléculas planas, poli aromáticas y poli cíclicas formadas por hidrógeno, carbono, un átomo de azufre, oxígeno o nitrógeno por molécula y algunos metales.

A continuación se muestra en la figura 12 la representación esquemática de una molécula de asfalteno.

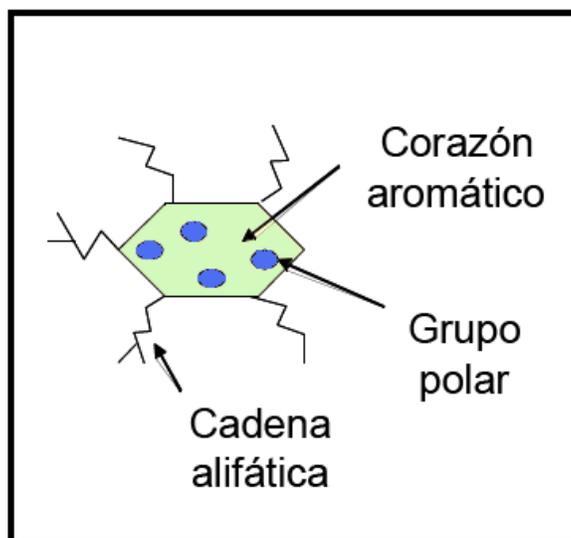
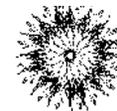
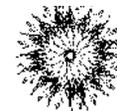


Figura12. Representación esquemática de una molécula de asfalteno. [18]

II.5.1 ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS

Los asfaltenos están formados por sistemas de anillos aromáticos que pueden o no ser policondensados, enlazados entre sí por cadenas alifáticas y sistemas nafténicos con heteroátomos (N,O,S) ubicados en diferentes lugares de la estructura.

Las diferentes tipos de heteroátomos presentes en los asfaltenos están organizados en grupos funcionales como: carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofeno, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos[18]. Por otro lado los metales como níquel y vanadio que se han encontrado en grandes cantidades en las moléculas de asfaltenos no pueden ser atribuidas con precisión a un grupo funcional determinado, se sabe que estos metales son comunes en las porfirinas pero no se conoce con total acierto si estas forman parte de la estructura de los asfaltenos. [19]



En general la relación C-H en los asfaltenos es de 1:1, 1, y se conoce que la mayoría de los carbonos presentes provienen de aromáticos. ; El sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos. [20]

Uno de los aspectos que causa gran confusión cuando de asfaltenos se trata es el peso molecular, pues no existe un único valor sino un amplio rango de valores, por ejemplo el peso molecular de un solo asfalto es muy diferente al peso molecular de varios asfaltenos aglomerados, a pesar de ello algunos estudios tienden a presentar a los asfaltenos con un peso molecular mucho menor, entre 800 y 3000. [18]

Cuando el peso molecular de la fracción de asfaltenos es elevado, por lo general también es elevado el grado de aromaticidad de la fracción y el número de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre.

A continuación se muestra la estructura de dos tipos de asfalto en la figura 13:

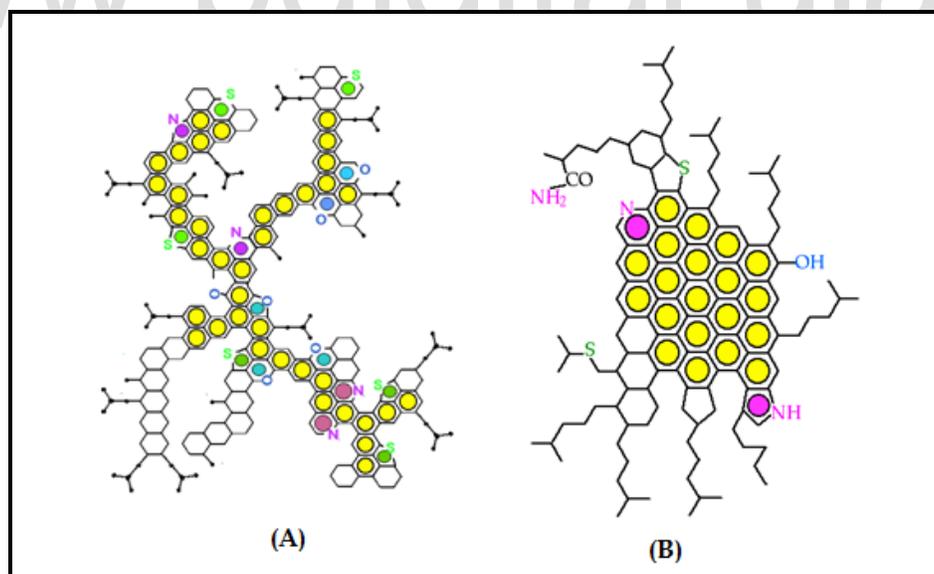
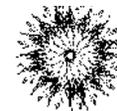


Figura 13. A) Asfalto del crudo Maya. B) Asfalto de un crudo venezolano estudiado por Carbognani. [21]



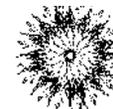
En cuanto a la polaridad, los asfaltos poseen una afinidad polar -apolar que le otorga propiedades interfaciales, ya que están constituidos por cadenas alifáticas apolares y por fracciones relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos funcionales. [18]

Las relaciones C-H en un asfalto, al igual que la relación carbono-heteroátomos varían de acuerdo a si los asfaltos fueron precipitados con n-pentano o con n-heptano. Si es usado n-heptano significa precipitará la parte más polar de la molécula. [20]

Ahora bien una de las propiedades más interesantes de los asfaltos es su capacidad para formar "micelas", debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las micelas de asfaltos, se aglomeran en forma de partículas ramificadas debido al precipitante introducido. Inclusive en soluciones diluidas, los asfaltos tienden a asociarse.

La formación de "micelas" se realiza en función de la concentración de asfaltos en el petróleo, de la polaridad del disolvente y de la temperatura para la cual se ejecutan las mediciones.

De acuerdo a lo anterior podemos decir que los asfaltos pueden ser considerados surfactantes naturales, es decir su afinidad polar-apolar, su capacidad de formar micelas, además de su facilidad de adsorberse en interfases le confiere cierta actividad interfacial.



II.5.2 PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS SUPERFICIALES DE ASFALTENOS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA.

Los asfaltenos son insolubles en el agua, pero con la ayuda de un solvente orgánico adecuado como un aromático, los asfaltenos se pueden propagar fácilmente en la superficie del agua formando así una monocapa de asfaltenos en la interfase aire-agua.

Estas monocapas pueden ser estudiadas a través de la bandeja de Langmuir a temperatura constante; en esta película formada, todas las moléculas se concentran en una sola capa en la interfase, el tensioactivo se orienta de manera que el grupo de cabeza polar se encuentra inmerso en el agua y la cadena de hidrocarburos está apuntando hacia el aire.

Una vez que se ha alcanzado el equilibrio y evaporado el solvente se mide la presión superficial y se obtiene la grafica de π versus área molecular tal como se muestra a continuación en la figura 14:

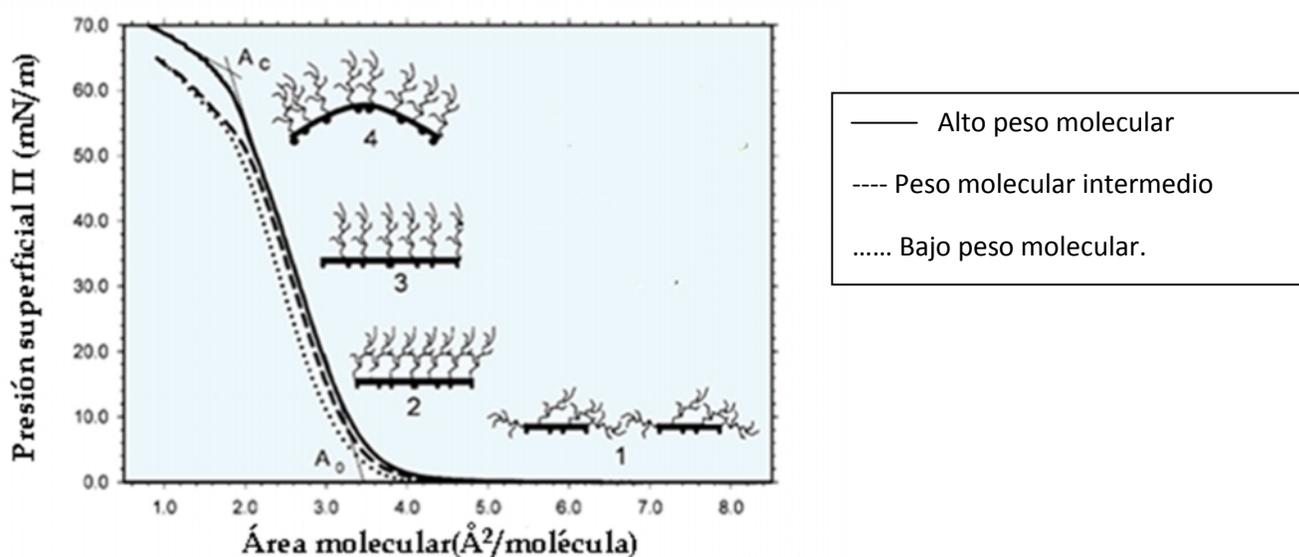
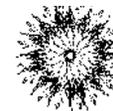


Figura 14. Isotherma presión superficial versus área para asfaltenos. [22]

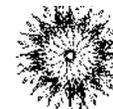


En la isoterma mostrada anteriormente no se observa transición marcada de fases, lo cual puede deberse a la variedad de moléculas que presenta el asfalteno, sin embargo a elevadas áreas por molécula, la película de asfalteno se comporta como una fase gaseosa donde las moléculas se ubican casi horizontalmente y no interactúan con las demás moléculas cercanas; en esta región la energía libre no sufre cambios.

A medida que las barras de la bandeja de Langmuir se van cerrando se aumenta la compresión y se disminuye el área por molécula, y al estar las moléculas más cerca unas de otra la interacción entre ellas se acentúa, creando una fase líquida expandida (Zona 2).

Continúa la compresión y las cadenas alifáticas presentes en las moléculas de asfaltenos se orientan paralelamente una respecto a la otra, dando origen a una fase líquida condensada (Zona 3).

Cuando la compresión es llevada al límite máximo, se produce un quiebre en la monocapa. (Zona 4). [22]



CAPITULO III. ANTECEDENTES.

A pesar de que existen gran cantidad de trabajos dedicados al estudio de las películas superficiales son muy pocos los destinados a observar el comportamiento de las monocapas de asfaltenos.

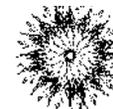
El primero en estudiar la formación de películas fue Benjamin Franklin en 1774, este observo como una película de aceite podía tener un espesor de solo unos pequeños nanómetros. [23]

En 1920 Irving Langmuir estudió la formación de monocapas monomoleculares formadas por materiales orgánicos en la interfase aire-agua, su trabajo atribuyo las discontinuidades existentes en las isothermas de presión superficial- área molecular como cambios de fase, a demás determinó la orientación con la que se arreglan las moléculas en la interfase aire-agua. Gracias a estas investigaciones Langmuir recibió un premio Nobel en 1932. [23]

Contemporánea con Langmuir, Katharine Blodgett estudió la formación de monocapas y desarrolló la técnica de inmersión, que mas adelante seria conocida como Langmuir-Blodget film. Posteriormente Blodgett demostró una aplicación de la técnica Langmuir- Blodget film a través del diseño de un voltímetro cuyas caras estaban cubiertas con ácidos grasos para generar un efecto antireflectivo. [23]

En 1960 Hans Kuhn estudió la transferencia de energía en estructuras super moleculares que construyó a partir de la técnica de Langmuir-Blodget film. [23]

En el año 1982 Melvin Pomerantz y colaboradores [23] condujeron estudios de magnetismo sobre las películas de Langmuir-Blodget, estos encontraron que las interacciones entre los iones de manganeso y el ester de manganeso son ligeramente anisotrópicas.



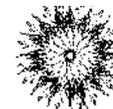
En el año 1998 X. Yang y J. Sjoblom [24] se abocaron a realizar un estudio comparativo de las películas de asfaltenos y resinas formadas por crudos de diferentes partes del mundo, en general se encontró que las resinas son más compresibles y más polares que el asfalteno correspondiente.

Fabrice Bauget y colaboradores en el 2001 [25] estudiaron el efecto de la variación en la concentración de asfaltenos y resinas en el petróleo sobre las propiedades estáticas y dinámicas de la monocapa formada encontrando cambios en el comportamiento de dichas películas cuando la concentración se aumentaba por encima del 10% en peso.

Li Yan Zhang y colaboradores [25] estudiaron en el 2003 el comportamiento de una película superficial de asfalteno al agregar un agente demulsificante encontrando que este reduce la rigidez de la película a medida que se agrega más cantidad de demulsificante.

En el mismo año Li Yan Zhang y otros colaboradores [22] realizaron un estudio sobre el asfalteno proveniente del crudo Athabasca, de este estudio se dedujo que para diversas fracciones del crudo con diferentes contenidos de asfalteno las moléculas se comportan de manera similar en la interfase aire-agua, caracterizándose por una estrecha semejanza en la variación del área molecular con respecto a la presión superficial, en los fenómenos de histéresis y relajación de las isotermas.

En el año 2005 Dalmazzone y colaboradores [26] dedicaron una investigación para observar las propiedades elásticas de un crudo en la interfase aire-agua en presencia de demulsificante polimérico, esto permitió la determinación del módulo de elasticidad en presencia y en ausencia de copolímeros.



CAPITULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1 Sustancias, materiales y equipos.

IV.1.1 Sustancias:

En las tablas 1 y 2 se muestran las sustancias utilizadas durante la investigación.

Tabla 1. Sustancias utilizadas en la obtención de las isotermas presión superficial-área por molécula.

<u>Sustancias:</u>	
✓ <i>Sustrato</i>	Se utilizó agua desionizada como sustrato, con una conductividad de 1,2 μS .
✓ <i>Solvente:</i> ⊕ <i>Tolueno</i>	Fabricado por la casa comercial Riedel de Häen Pureza: 99,8% Fórmula molecular: C ₇ H ₈ Peso molecular (g/gmol): 92,14 g/mol
⊕ <i>Cloroformo</i>	Fabricado por la casa comercial Riedel de Häen Labor Chemikalien GMBH&CO Grado analítico. Fórmula molecular: CHCl ₃ Peso molecular (g/gmol): 119,4
✓ <i>Solutos:</i> ⊕ <i>Asfalteno del crudo Ayacucho</i>	Peso molecular (g/g mol): 2980 [27]
⊕ <i>Dodigen 1828</i> (Cloruro de estearil dimetil amonio)	Fabricado por la casa comercial Clariant Fórmula molecular: <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">Donde R=C18</p> </div> Peso molecular (g/gmol): 424 g/mol Densidad (g/ml): 0,865 g/ml CMC(g/ dl): 3,2X10 ⁻³ g/ dl
⊕ <i>Ácido esteárico</i>	Fabricado por la casa comercial Riedel de Häen Pureza: ≥99,5 % Fórmula molecular: CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH Peso molecular (g/gmol): 284,5

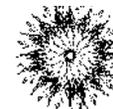
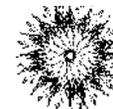


Tabla 2. Sustancias utilizadas en la obtención de las isotermas presión superficial-área por molécula y en la extracción del asfalto del crudo Ayacucho.

Sustancias:	
<p>⊕ <i>Praepagen WB</i> (Cloruro de di-estearil dimetil amonio)</p>	<p>Fabricado por la casa comercial Clariant Fórmula molecular:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Peso molecular (g/gmol): 424 g/mol Densidad (g/ml): 0,865 g/ml CMC(g/dl): $3,2 \times 10^{-3}$ g/dl</p>
<p>⊕ <i>Naftaleno</i></p>	<p>Fabricado por la casa comercial Sigma Chemical Company. Pureza: 99% Fórmula molecular:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Peso molecular (g/gmol): 531 g/mol Densidad (g/ml): 1,14g/ml</p>
<p>✓ Material de limpieza: ⊕ <i>Metanol</i></p>	<p>Fabricado por la casa comercial Riedel de Häen Fórmula molecular: CH₃OH Peso molecular (g/gmol): 32 g/mol</p>
<p>✓ Material de limpieza: ⊕ <i>Acetona</i></p>	<p>Fabricado por la casa comercial Riedel de Häen Fórmula molecular: C₃H₆O Peso molecular (g/gmol): 58.08</p>
<p>✓ Extracción del asfalto: ⊕ <i>Heptano</i></p>	<p>Fórmula molecular: CH₃(CH₂)₅CH₃ Pureza: 99.8% Peso molecular (g/gmol): 100,2 Punto de ebullición: 98,4 °C</p>
<p>⊕ <i>Crudo Ayacucho</i></p>	<p>Grados API: 10. [27] Viscosidad cinemática a 100 °F : 225.000 cSt. [27]</p>

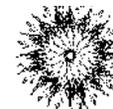


IV.1.2 Materiales:

En la tabla 3 que se presenta a continuación se observan los materiales usados en la obtención de las isothermas presión superficial- área por molécula y en la extracción del asfalteno del crudo Ayacucho.

Tabla 3. Materiales utilizados en la obtención de las isothermas y en la extracción del asfalteno del crudo Ayacucho.

<u>Materiales:</u>	
✓ Preparación de las soluciones:	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Balón aforado de 10 ml. ⊕ Espátula. ⊕ Vaso precipitado de 50 ml. ⊕ Pipeta graduada de 10 ml.
✓ Para añadir la muestra a la superficie de agua en la bandeja:	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Micro jeringa (Marca Hamilton) de 10 μl.
✓ Extracción del asfalteno del crudo Ayacucho:	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ 1 Vaso precipitado 500 ml. ⊕ 1 Kitasato de 1000 ml.



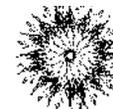
IV.1.3 Equipos:

En la tabla 4 que se presenta a continuación se observan los materiales usados en la obtención de las isothermas presión superficial-área por molécula y en la extracción del asfalteno del crudo Ayacucho.

Tabla 4. Equipos utilizados en la obtención de las isothermas y en la extracción del asfalteno del crudo Ayacucho.

<u>Equipos:</u>	
<p>✓ Obtención de las isothermas presión superficial-área por molécula:</p>	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Bandeja de Langmuir KSV minitrough. ⊕ Microjeringa de 10 μl. ⊕ Mechero Bunsen. ⊕ Baño termostatado.
<p>✓ Extracción del asfalteno del crudo Ayacucho:</p>	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Embudo buchner, utilizando filtros de vidrio poroso. ⊕ Balanza marca Denver Intrumentes APX-200. ⊕ Agitador metálico marca Magmix. ⊕ Equipo de extracción Soxhlet.

A continuación se describen los equipos utilizados en la obtención de las isothermas de presión superficial-área por molécula:



✓ *Bandeja de Langmuir:*

Este equipo es usado para medir la presión superficial de las monocapas formadas en una interfase agua-aire y sometidas a un proceso de compresión. También puede emplearse en la deposición de mono o multicapas sobre sustratos sólidos (películas de Langmuir-Blodgett).

El equipo genera una precisión mayor al 99% y es fabricado por la compañía KSV Instruments Ltd, el modelo del equipo es KSV Minitrough.

El área superficial de la bandeja puede modificarse haciendo un barrido de las barreras sobre la superficie de la bandeja. La presión superficial y el área molecular son constantemente monitoreadas durante la compresión.

La presión superficial es medida a través del método de la Placa de Wilhelmy, para ello la placa se coloca parcialmente bajo la superficie de la interfase.

El principio de medición es conectar la placa de Wilhelmy a un sistema micro electrónico para el control de la presión superficial. El rango dinámico de medición de presión superficial puede ir desde 0 a 150 mN/m.

El equipo está provisto de un software, que controla la operación del equipo, utilizando los parámetros de medición definidos por el usuario.

Es importante destacar que la bandeja de Langmuir se encuentra ubicada dentro de una caja protectora para reducir las perturbaciones de agentes externos que podrían alterar los resultados obtenidos.

A continuación es mostrada la bandeja de Langmuir en la figura 15.

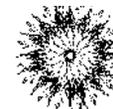


Figura 15. Fotografía de la bandeja de Langmuir usada en los experimentos.

La bandeja de Langmuir está formada por varias partes:

✦ *Bandeja*

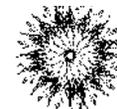
El recipiente que contiene al líquido, en este caso el agua desionizada, está hecha esencialmente de TEFLÓN (PTFE sólido), que es un material impermeable e inerte, el grosor del TEFLÓN es de 1,5 mm y este se ubica sobre una base de aluminio. Puede soportar un rango de temperatura de 0 a 60 °C .

Las dimensiones de la bandeja son:

Ancho: 75 mm

Largo: 260 mm

Profundidad: 5 mm



✦ *Placa de Wilhelmy*

La placa de Wilhelmy es placa muy fina, hecha de platino. El esquema y las dimensiones de la placa utilizada se muestran en la figura 16, las dimensiones se encuentra expresadas en mm.

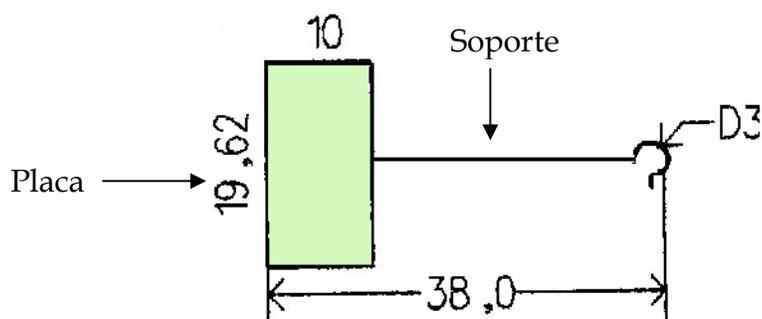
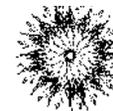


Figura 16. Placa de Wilhelmy utilizada.

✦ *Barreras móviles*

Está formada por dos barras que se mueven simétricamente y cuyo movimiento está controlado por un software, la velocidad de estas barras va desde 0,01 mm hasta 400 mm/min. Estas barras están elaboradas de un material hidrofílico Delrin, lo suficientemente grueso y opresivo para evitar fugas de la monocapa a través de las barreras.



IV.2 Procedimiento experimental.

IV.2.1 Extracción del asfaltenos del crudo venezolano Ayacucho.

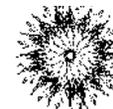
El crudo venezolano Ayacucho es proveniente de la Faja petrolífera del Orinoco, la cual se encuentra al sur de los estados Guárico, Anzoátegui y Monagas. Este es un crudo pesado que contiene altos contenidos de asfalteno.

Para extraer los asfaltenos de este crudo, se coloca en un vaso de precipitado 50 gr del crudo Ayacucho, luego se agrega n-heptano en una relación masa/volumen de 1:20, esta mezcla se somete a un proceso de agitación durante 24horas. Luego de transcurrido este tiempo se verifica que la dilución ha sido completa, de lo contrario, se continua con el proceso de agitación por 24 horas más.

Una vez que la dilución se ha completado se retira la mezcla del agitador y se mantiene en reposo durante 24 horas.

Posteriormente la solución se filtra al vacío usando un embudo buchner, con filtros de vidrio poroso. La torta se coloca en un papel de filtro y se somete a un proceso Soxhlet como se indica a continuación:

La torta proveniente de la filtración se introduce en el dedal de extracción Soxhlet, se añaden 250ml de n-heptano al balón del equipo y con ello se comienza el lavado, el balón es sometido a un proceso de calentamiento lo largo de todo el proceso. El lavado debe ser detenido cuando se observe una coloración ligeramente amarilla en dicho solvente. Este procedimiento debe ser repetido hasta purificar todos los asfaltenos precipitados.



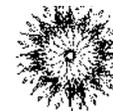
Los asfaltenos se extraen del dedal del proceso Soxhlet y se llevan a la estufa a 60 °C y 18mmHg, con la finalidad de evaporar cualquier residuo de n-heptano que haya quedado presente. El producto obtenido se almacena en frascos color ámbar para evitar su oxidación, y cada vez que se aperture el mismo, el aire dentro del envase debe ser desplazado con una corriente de nitrógeno.

El n-heptano utilizado en el proceso de extracción y purificación se recupera en el rotavapor a 65 °C y a presión de vacío.

En la figura 17 se muestra el equipo de extracción Soxhlet:



Figura 17. Equipo Soxhlet llevado a cabo para la extracción del asfaltenos del crudo Ayacucho.



IV.2.2 Verificación de la calibración de la bandeja Langmuir y obtención de películas insolubles:

Este procedimiento es usado para la calibración de la bandeja de Langmuir en la obtención de la isoterma presión superficial-área por molécula del agua, agua-solvente, ácido esteárico y a su vez en la obtención de diferentes películas insolubles formadas por un solo componente como: asfalteno del crudo Ayacucho, surfactante dodigen 1828, praepagen WB o naftaleno. Por otro lado para asegurar la reproducibilidad de dichas isotermas cada prueba se realizó tres veces.

IV.2 .2.1 Limpieza de la bandeja y las barras:

Impregnar un paño tipo adsorbente de acetona, y limpiar con este la bandeja y las barras, enjuagar con suficiente agua destilada y finalmente enjuagar con suficiente agua desionizada.

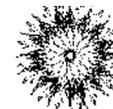
* La tensión superficial es muy sensible a las impurezas, por tanto, se debe asegurar de que todas las partes que se encuentren en contacto con el líquido estén completamente limpias. La presencia de 1 mg de impureza puede afectar el área molecular en unos 100 Å. [28]

IV.2 .2.2 Limpieza de la placa de Wilhelmy:

Sumergir la placa en cloroformo, luego en metanol e introducir la misma en la llama del mechero, dejar la placa dentro de la llama hasta que esta se encuentre totalmente roja.

IV.2 .2.3 Llenado de la bandeja:

El volumen de sustrato (agua) añadido en cada experiencia fue de 250ml, medidos en un balón aforado y luego vertido sobre la bandeja.



Luego de agregada el agua se realiza una experiencia preliminar, esto con el objeto de verificar que la superficie esté libre de impurezas, para ello la variación de la presión superficial debe mantenerse constante. El pH de la solución se mantuvo constante durante todo el proceso y fue usado pH neutro.

IV.2 .2.4 Adición de la muestra en la superficie:

La muestra es agregada a través de una microjeringa, se esparce un volumen de 10 μL de solución (en el caso del ácido esteárico 4 μL) sobre la superficie del líquido contenido en la bandeja, inmediatamente se forma una película superficial, se espera un tiempo de 20 min para que se evapore el solvente; se escoge este tiempo debido a que en las investigaciones realizadas por J. Sjoblom y colaboradores [24,], Li Yan Zhang y colaboradores [22] sugieren un tiempo de 15 min.

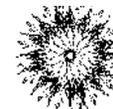
La ausencia de solvente sobre la superficie se comprueba al realizar la corrida preliminar y obtener un valor constante de presión superficial.

IV.2 .2.5 Velocidad de Barrido:

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

IV.2 .2.6 Temperatura de operación:

La temperatura se mantiene a 25 °C a través de un baño termostatado conectado directamente a la bandeja de Langmuir.



IV.2.3 Protocolo para la determinación de una isoterma presión superficial- área por molécula para una película de varios componentes.

IV.2.3.1 Mezcla asfalteno del crudo Ayacucho-ácido esteárico

Con el objetivo de obtener isotermas de presión superficial-área por moléculas reproducibles para las mezclas en estudio se realizaron dos protocolos que se explican a continuación:

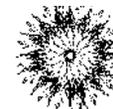
IV.2.3.1.1 Protocolo 1:

El procedimiento a seguir es el mismo que se explica el apartado IV.2.2 para el caso de la obtención de películas insolubles, exceptuando la preparación de la solución que se realiza como se explica a continuación:

IV.2.3.1.1.1 Preparación de la solución para diferentes relaciones molares de ácido esteárico y asfalteno del crudo Ayacucho disueltas en tolueno:

En la tabla 6 se muestran las masas pesadas en la balanza analítica para la preparación de una solución de 10.000 ppm de mezcla ácido esteárico-asfalteno en diferentes relaciones molares.

Ambas masas se colocan en un balón aforado de 10 ml y se disuelven con tolueno hasta el aforo.



IV.2.3.1.2 Protocolo 2:

El procedimiento a seguir es el mismo que se explica el apartado IV.2.1 para el caso del asfalteno del crudo Ayacucho, exceptuando la preparación de la solución y adición de la muestra que se realizan como se explica a continuación:

IV.2.3.1.2.1 Preparación de la solución para diferentes relaciones molares de ácido esteárico y asfalteno del crudo Ayacucho disueltas en tolueno:

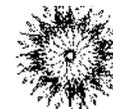
En este caso se prepara una solución de ácido esteárico y en otro balón aforado se prepara una solución del asfalteno del crudo Ayacucho, para ello se usan las cantidades necesarias de cada uno de los componentes para mantener las relaciones molares.

Se coloca en un balón aforado de 10 ml la masa de ácido esteárico y se diluye con tolueno hasta el aforo, de igual forma se hace para el asfalteno del crudo Ayacucho.

La mezcla asfalteno -ácido esteárico se realiza directamente en la bandeja, lo cual nos lleva a plantear dos formas de realizar el protocolo 2 como se muestra a continuación:

Protocolo 2.A:

Consiste en agregar en primer lugar a la bandeja la solución de ácido esteárico y luego agregar inmediatamente la solución de asfalteno del crudo Ayacucho. La mezcla entre ambos deben cumplir las relaciones molares.



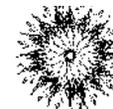
Protocolo 2.B:

Consiste en agregar en primer lugar a la bandeja la solución asfalteno del crudo Ayacucho y luego agregar inmediatamente la solución de ácido esteárico. La mezcla entre ambos deben cumplir las relaciones molares.

El protocolo 1 explicado en el apartado IV.2.3.1.1 es el usado en la obtención de varias isotermas formadas por mezclas de dos y tres componentes tales como:

- ⊕ Asfalteno -surfactante dodigen 1828.
- ⊕ Asfalteno -surfactante praepagen WB.
- ⊕ Asfalteno-Naftaleno.
- ⊕ Asfalteno-ácido esteárico.
- ⊕ Asfalteno-dodigen 1828-ácido esteárico.
- ⊕ Asfalteno-naftaleno-ácido esteárico.
- ⊕ Asfalteno-praepagen WB-ácido esteárico.

Las relaciones molares usadas para estudiar las mezclas de dos componentes fueron 1:1, 3:7, 7:3 y 1:9. En el caso de mezclas de 3 componentes las relaciones usadas fueron 6:2:2, 2:6:2, 2:2:6. El primer número de todas las relaciones molares indica el contenido del asfalteno en dicha mezcla.



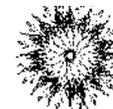
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

V.1 Extracción del asfalto del crudo Ayacucho.

A continuación se presenta en la tabla 5 los resultados obtenidos en la extracción del asfalto del crudo Ayacucho.

Tabla 5. Resultados obtenidos de la extracción del asfalto proveniente del crudo Ayacucho.

Peso del crudo	50,23 g
Peso asfalto proveniente del soxlet después de ser llevado a la estufa para la evaporación del solvente	5,31 g
% Recuperación de los asfaltos del crudo Ayacucho	10,57%



V.2 Calibración de la bandeja de Langmuir.

V.2.1 Isoterma del agua

El primer paso en la calibración de la bandeja de Langmuir es la realización de un barrido usando solo el sustrato, en nuestro caso agua desionizada.

La isoterma presión superficial -área por molécula para el agua mostrada en la figura 18 muestra que la presión superficial tiende a cero.

Este hecho puede ser explicado según la ecuación (7) debido a que no se produce variación en la tensión superficial del agua debido a que no existe la formación de una monocapa en la interfase. El valor de γ_0 que representa el valor de la tensión superficial en ausencia de una monocapa y γ que representa la tensión superficial en presencia de una monocapa, tienen el mismo valor durante todo el proceso de compresión por lo que la presión superficial tiende a cero.

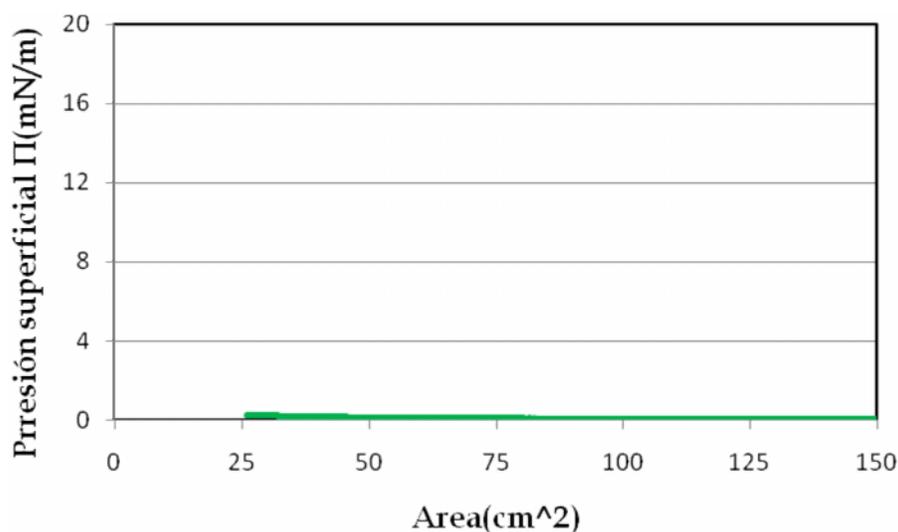
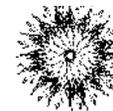


Figura 18. Isoterma del agua desionizada.



Li Yan Zhang y colaboradores [22] sugieren que para asegurar que el sustrato esté libre de impurezas la presión superficial del mismo debe ser menor a 0.10 mN/m. De acuerdo a lo anterior la figura 18 muestra que la presión superficial es constante y tiende a cero con lo cual se confirma que el sustrato está limpio.

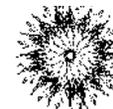
V.2.2 Isotherma de la mezcla agua y solvente (cloroformo):

En esta experiencia se busca comprobar la evaporación del solvente usado, y el descarte de impurezas presentes en el mismo, puesto que si este no se evapora por completo o posee impurezas genera perturbación en la tensión superficial y debe ser descartado en el análisis de la presión superficial.

En este caso el solvente usado fue cloroformo, para comprobar su completa evaporación se procedió a llenar la bandeja con el sustrato agua desionizada y posteriormente se realizaron varias pruebas agregando diferentes volúmenes de solvente, $4\mu\text{L}$ y $10\mu\text{L}$.

El tiempo esperado para la evaporación del solvente fue de 20 min, luego se procedió a realizar el barrido para las diferentes cantidades de solvente agregadas encontrándose resultados reproducibles e independientes de la cantidad de solvente añadido.

Los resultados obtenidos mostrados en la figura 19 indican que en el periodo de tiempo evaluado el solvente logra evaporarse totalmente quedando solo el sustrato.



Entonces al realizarse el barrido se registra los mismos valores que en un barrido de agua pura, es decir la tensión superficial permanece constante y como consecuencia la presión superficial es cero.

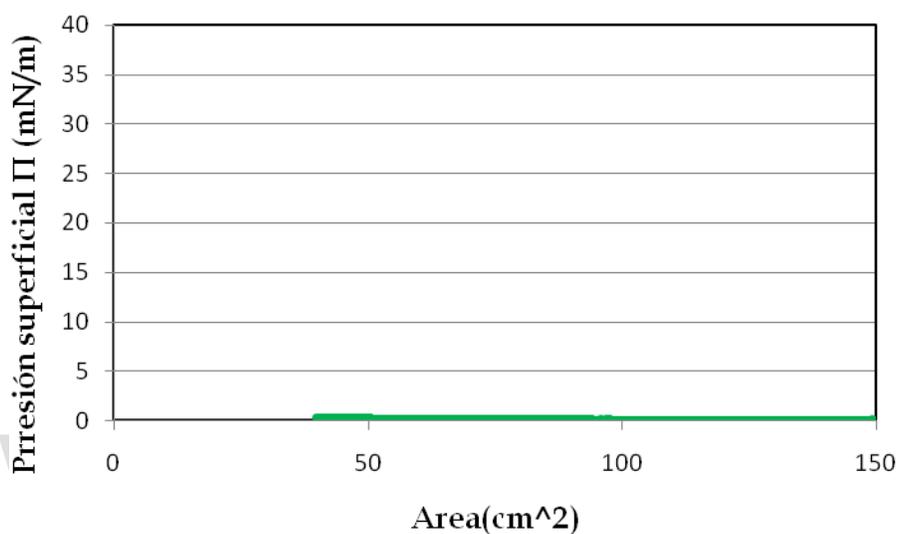
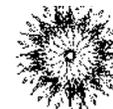


Figura 19. Isoterma de la mezcla agua y cloroformo.

La figura 19 nos indica la completa evaporación del solvente por lo que el cloroformo resulta confiable en la determinación de la isoterma presión superficial-área molecular del ácido esteárico.



V.2.3 Isotherma del ácido esteárico:

En la obtención de la isoterma del ácido esteárico se realizaron pruebas tipo ensayo y error para conocer el volumen y la concentración óptima en la que se puede encontrar claramente la isoterma de Langmuir de presión superficial versus área por molécula.

Se encontró entonces que para volúmenes agregados mayores a $10 \mu\text{L}$, el ácido esteárico precipitaba en el sustrato, evitando la formación de la monocapa y generando entonces isotermas erróneas.

Finalmente se obtuvo la isoterma agregando una solución de 10.000 ppm de ácido esteárico en cloroformo y añadiendo un volumen de $4 \mu\text{L}$ de la solución.

Los resultados obtenidos se observan a continuación en la en la figura 20, y expresan la variación de la presión superficial en función del área molecular ocupada por la capa de ácido esteárico formada.

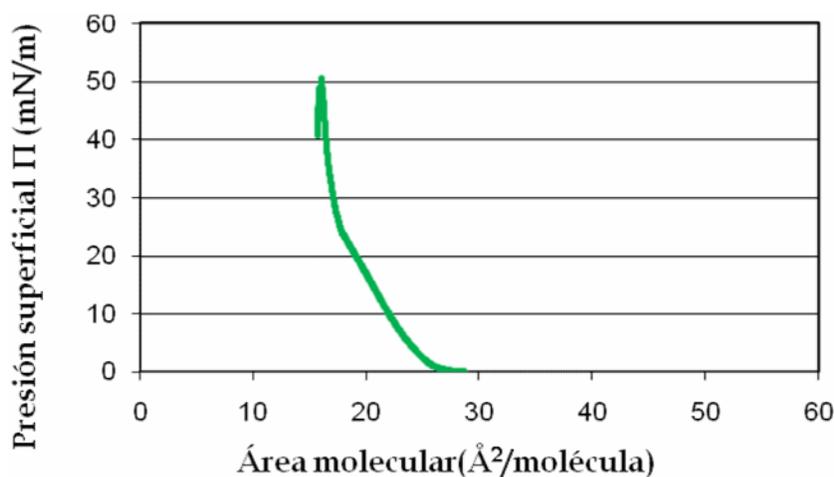
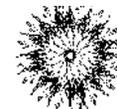


Figura 20.- Isotherma presión superficial-área molecular para ácido esteárico.

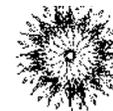


La figura 20 muestra que la película de ácido esteárico es compresible para valores de área molecular entre 25 y 30 Å²/molécula, lo que nos indica que en este rango la película es de tipo gaseoso.

Posteriormente la presión superficial comienza aumentar y la película se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 17,43 Å²/molécula, en donde la película muestra un ligero cambio en la pendiente que revela una transición probable a película líquida condensada.

También se observa que a un valor de 16 Å²/molécula la película sufre una ruptura, es decir que en este punto se encuentra la máxima compresión que puede ser aplicada a la película antes de que se quebrante, dicho valor de compresión es de 50 mN/m.

La isoterma obtenida para el ácido esteárico concuerda perfectamente con la reportada por la literatura [4], mostrada en los anexos, figura 35, lo cual nos indica que la bandeja de Langmuir está calibrada y las perturbaciones han sido eliminadas, por lo tanto sus resultados son confiables.



V.3 Determinación de la isoterma presión superficial-área por molécula para la película de asfalteno del crudo Ayacucho.

En la obtención de la isoterma del asfalteno del crudo Ayacucho también fueron realizadas varias pruebas tipo ensayo y error para conocer el volumen y la concentración óptima en la que se puede encontrar claramente la isoterma.

Se halló entonces que para volúmenes agregados mayores a 20 μL , el asfalteno precipitaba en el sustrato, observando la formación de pequeñas partículas de color negro suspendidas, evitando la formación de la película superficial y generando entonces isotermas erróneas.

Finalmente se encontró una isoterma reproducible agregando un volumen de 10 μL de la solución de 10.000 ppm del asfalteno del crudo Ayacucho.

Los resultados obtenidos presentan en la en la figura 21, y expresan la variación de la presión superficial en función del área molecular ocupada por la capa de asfaltenos formados.

Al comparar estos resultados con los reportados por Li Yan Zhang y colaboradores [22] y J. Sjoblom y colaboradores [24], se encuentran grandes similitudes, es decir que a pesar de que los experimentos fueron realizados con diferentes tipos de asfaltenos su comportamiento con respecto a la compresión parece seguir el mismo patrón.

A continuación se muestra en la figura 21 la isoterma presión superficial -área molecular del crudo Ayacucho:

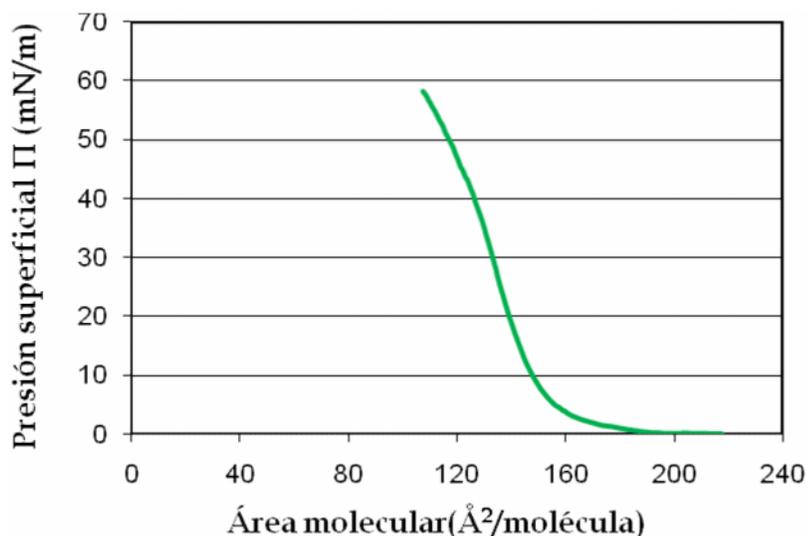
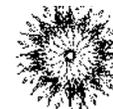
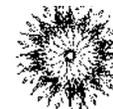


Figura 21. Isotherma presión superficial-área por molécula del asfalteno del crudo Ayacucho.

Comparando la isoterma obtenida para el asfalteno con la del ácido esteárico se observa que se alcanzan mayores áreas por molécula en el caso del crudo Ayacucho lo cual puede deberse a la que los asfaltenos poseen altos pesos moleculares ya que su estructura es más grande y compleja, es decir mientras el ácido esteárico es un ácido graso que posee una cadena lineal de 18 carbonos, el asfalteno está formado en general por sistemas de anillos aromáticos poli condensados enlazados por cadenas alifáticas y sistemas naftenicos con ciertos heteroátomos.

Se observa que cuando el área molecular es mayor a 150 Å²/molécula, el área por molécula tiende a ser elevada y en este punto la película de asfalteno se comporta como una fase gaseosa, donde las moléculas que forman la monocapa se orientan de manera horizontal y alejada unas de otras, por lo que las interacciones entre ellas son débiles.

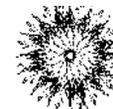


Al disminuir el área molecular en la bandeja aumenta la compresión, lo que hace que la distancia entre las moléculas que forman la película superficial se acorte y se comporte entonces como un líquido expandido entre 171,87 y 130,75 Å²/molécula.

Aproximadamente a 130,75 Å²/molécula y 40 mN/m, se observa una pequeña inflexión de la curva, la presión superficial continúa aumentando a medida que el área por molécula disminuye y las moléculas se encuentran tan cercanas entre sí que se orientan paralelamente comportándose la monocapa como un líquido condensado.

Otro aspecto interesante que fue observado es la formación de pequeños hilos de color marrón formados al expandir las barras luego de finalizada la compresión. Al disminuir el área molecular las moléculas del asfalto se agregan, si luego se aumenta el área molecular estas no vuelven a dispersarse.

Estas hileras representan la formación de una película sólida que generalmente es irreversible debido a las fuertes interacciones moleculares de los asfaltos.



V.4 Isotermas presión superficial-área por molécula de películas insolubles.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la en la figura 22, y expresan la variación de la presión superficial en función del área molecular ocupada por las diferentes películas insolubles estudiadas.

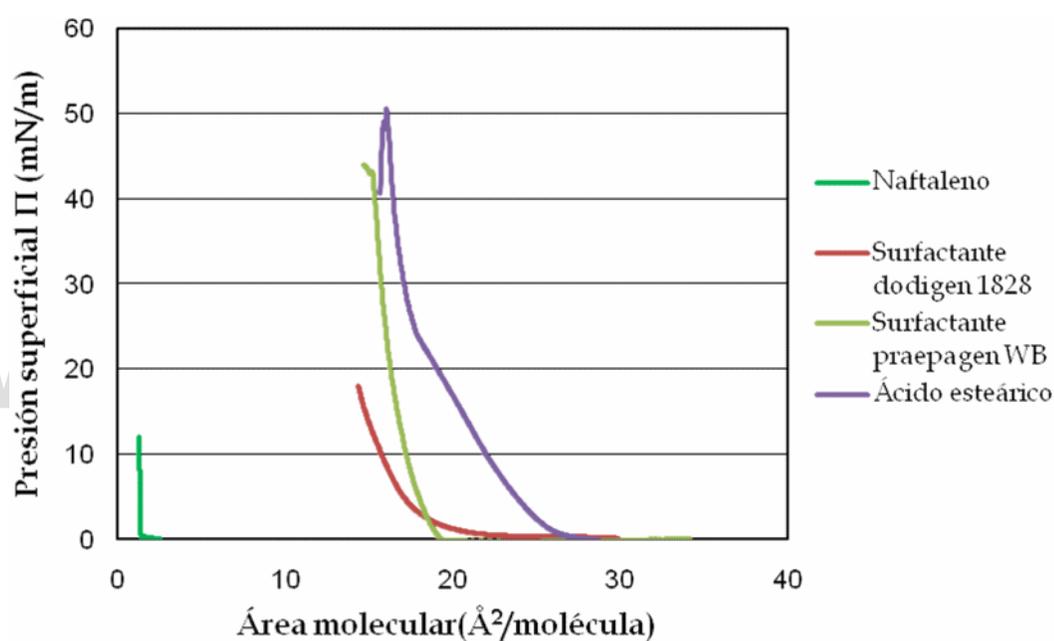
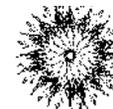


Figura 22. Isotermas presión superficial-área por molécula del dodigen 1828, praepagen WB, naftaleno y ácido esteárico.



La figura 22 muestra que la película del surfactante dodigen 1828 es compresible para valores de área molecular entre 30 y 20 Å²/molécula, lo que nos indica que en este rango la película es de tipo gaseoso.

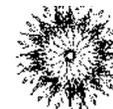
Posteriormente el área molecular disminuye y la película se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta 14,36 Å²/molécula.

La isoterma del surfactante praepagen WB indica que cuando el área molecular disminuye, las moléculas están unas más cerca de otras y las interacciones entre ellas se acentúan, entonces se dice que la película se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 14,77 Å²/molécula y una presión superficial de 44 mN/m.

También se observa que a partir de los 44 mN/m la película de praepagen sufre una ruptura, es decir que en este punto se encuentra la máxima compresión que soporta dicha película.

En el caso del naftaleno se genera un área molecular muy pequeña, sin embargo esto puede deberse a su estructura aromática poli cíclica que pudiese contribuir a que este se acomode en la superficie en forma de placas verticales evitando así la formación de una película superficial significativa [3]. Otra posible explicación es que no se forma película debido a la solidificación del naftaleno en la superficie del líquido.

Sin embargo el naftaleno fue incluido en el estudio de películas superficiales formada por mezclas de diferentes sustancias debido a que posee una estructura aromática poli cíclica y puede usarse como un modelo del asfalteno ya que éste último posee en su interior estructuras aromáticas poli cíclicas pero unidas por cadenas alifáticas y sistemas naftenicos.

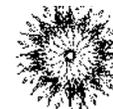


La figura 22 muestra que las isothermas obtenidas para los surfactantes estudiados alcanzan menores áreas por molécula que en el caso del ácido esteárico. Probablemente puede deberse a la diferencia existente entre las estructura de estos compuestos, principalmente a la hidratación del grupo ácido por moléculas del agua del sustrato. El grupo polar COOH del ácido tiende a formar puentes de hidrogeno con el sustrato, mientras que en el caso de los surfactantes se generan fuerzas de repulsión entre la cadena carbonada y el halógeno presente en su estructura. [3]

Por otro lado al comparar la isoterma de los surfactantes dodigen y praepagen con la del asfalteno se observa que la película de surfactante alcanza áreas por molécula menores a las del asfalteno del crudo Ayacucho, debido a que este ultimo posee una estructura más grande y compleja de sistemas de anillos aromáticos enlazados por cadenas alifáticas y sistemas naftenicos .

Finalmente al comparar la isoterma del praepagen WB con la del dodigen 1828 se observa que para los mismos valores de presión superficial aplicados sobre las películas superficiales el área molecular decrece más rápidamente en el caso del dodigen, esto puede explicarse por el hecho de que el praepagen posee en su estructura dos colas C18 que ocupan mayor volumen en la película, mientras que el praepagen solo posee una cola C18.

Los resultados obtenidos para los surfactantes catiónicos estudiados coinciden con los reportados por Yujie Wang y colaboradores [29], es decir a pesar de que los experimentos fueron realizados con diferentes tipos de surfactantes catiónicos el comportamiento de las películas superficiales frente a la compresión varía según la diferencia en la longitud de sus cadenas hidrofobicas, siendo común el hecho de que para cadenas entre C16 y C18 las películas se comportan como líquidos entre 20 y 40 Å²/molécula. [3]



V.5 Selección del protocolo para la determinación de una isoterma presión superficial-área por molécula para una película de dos componentes.

En la selección del protocolo más adecuado para el estudio de las películas superficiales formadas por varios componentes se escogió la mezcla asfalteno-ácido esteárico relación 1:1. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 23, y expresan la variación de la presión superficial en función del área molecular ocupada por la capa de la mezcla asfalteno-ácido esteárico ubicada en la superficie.

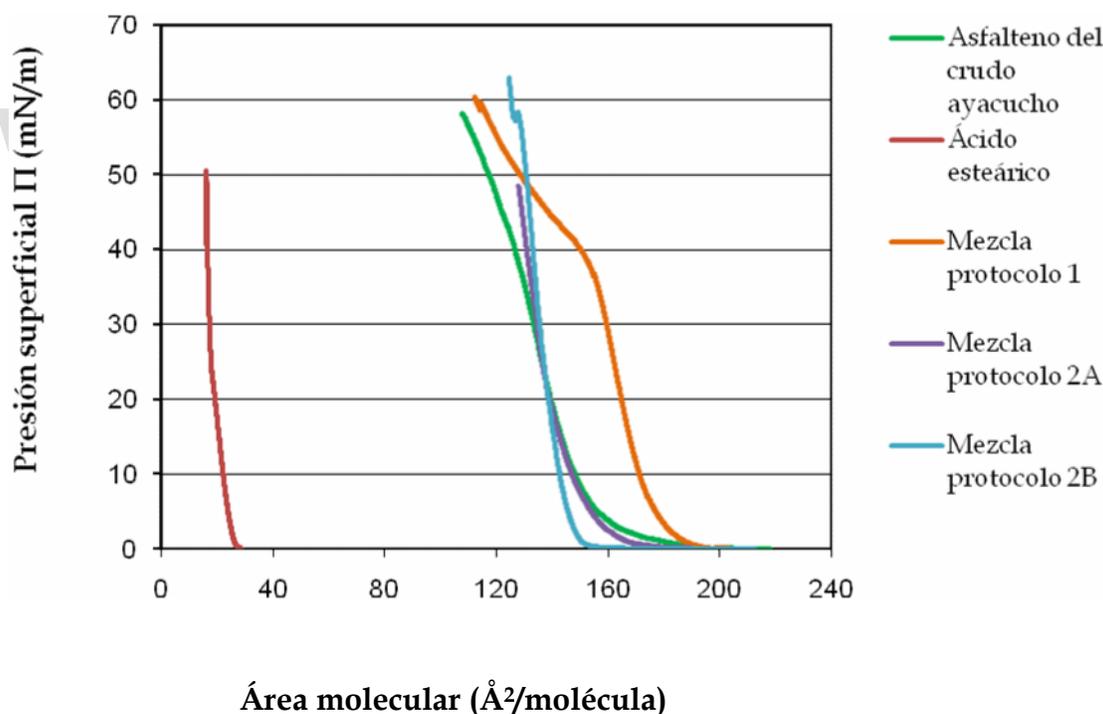
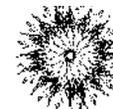


Figura 23. Isotermas presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-ácido esteárico obtenidas a través de los diferentes protocolos estudiados.



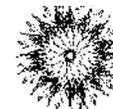
Al comparar las isotermas obtenidas para la mezcla asfalteno-ácido esteárico a través de los diferentes protocolos se observa que el adecuado para este estudio es el protocolo 1 ya que al prepararse la solución antes de agregar a la bandeja de Langmuir se provee tiempo suficiente para la posible formación de una estructura entre el asfalteno y el ácido esteárico.

La conformación de dicha estructura probablemente se deba a la formación de agregados de moléculas en solución de tolueno entre el ácido esteárico y el asfalteno.

Una posible explicación podría ser que al utilizar el protocolo 1 se da tiempo suficiente para que haya difusión de los asfaltenos en la solución y se pueda conformar la estructura entre ambos compuestos buscando la energía mínima entre ambas especies. Esta podría ser la razón por la cual en el protocolo 1 se obtienen mayores áreas por molécula.

En el protocolo 2 se agregan por separado el ácido esteárico y el asfalteno, sin embargo al comparar las isotermas obtenidas para el protocolo 2 A y 2B se observa que estas difieren entre sí mostrando que el orden de agregación afecta la película superficial formada mostrando 2B mayores áreas por molécula y un quiebre en la película a aproximadamente $125,53 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.

Por otro lado comparando la isoterma del asfalteno con la obtenida a través del protocolo 2A se observa que para un mismo valor de presión ambos sistemas muestran la misma área molecular indicando que el sistema muestra en la interfase prácticamente solo al asfalteno.



V.6 Determinación de la isoterma presión superficial-área por molécula para la película de la mezcla asfalteno-ácido esteárico a diferentes relaciones molares.

La isoterma presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-ácido esteárico fue estudiada en diferentes relaciones molares y los resultados obtenidos se presentan en la figura 24.

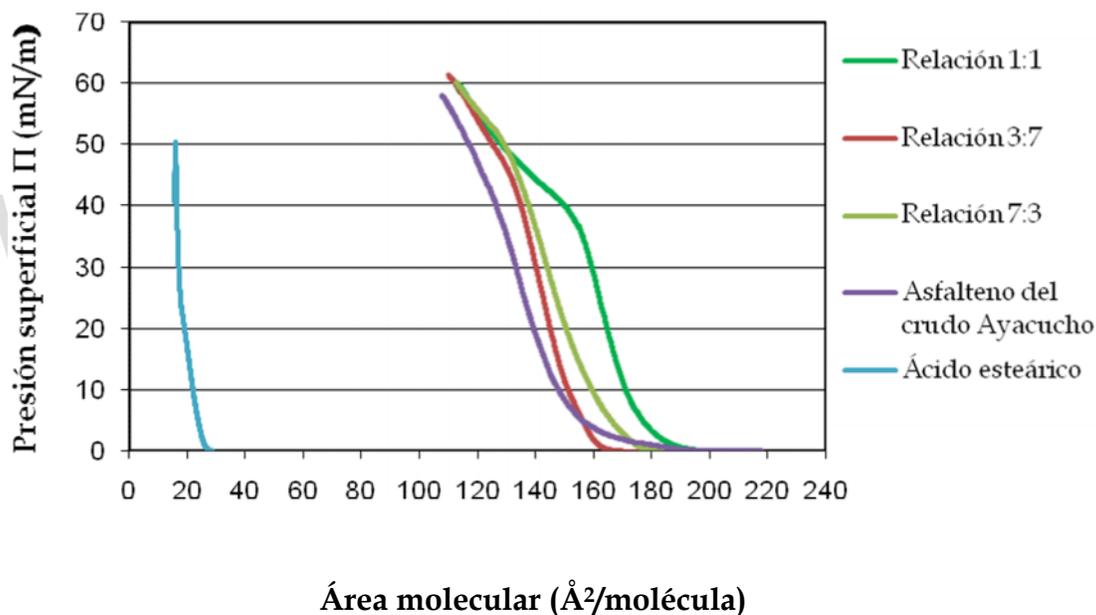
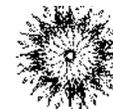


Figura 24. Isotermas presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-ácido esteárico a diferentes relaciones molares.



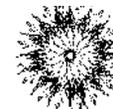
La figura 24 muestra que la película de la mezcla asfalteno-ácido esteárico relación 1:1 es la de mayor área molecular y transición de fases pronunciada. Es compresible para valores de área molecular entre 210 y 178 Å²/molécula, lo que nos indica que en este rango la película es de tipo gaseoso.

Posteriormente la presión superficial comienza aumentar y la película se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 157,73 Å²/molécula, en donde la película muestra un ligero cambio en la pendiente que revela una transición probable a película líquida condensada.

En el caso de la isoterma asfalteno -ácido esteárico relación 3:7 (3 de asfalteno) se observa para valores de área molecular entre 160 y 155,4 Å²/molécula que la película es compresible, lo que nos indica que en este rango la película es de tipo gaseoso.

Posteriormente la presión superficial aumenta y la película se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 128,23 Å²/molécula y 47mN/m, en donde la película muestra un ligero cambio en la pendiente que revela una transición probable a película líquida condensada.

La isoterma asfalteno-ácido esteárico relación 7:3 (7 de asfalteno) muestra que se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de compresión de 148,12 Å²/molécula y 51,55 mN/m, en donde la película muestra un ligero cambio en la pendiente que revela una transición probable a líquido condensado.



El área molecular predominante en todas las isothermas obtenidas para la mezcla asfalto-ácido esteárico es la de el asfalto, una posible explicación es que el asfalto al ser una estructura de mayor tamaño y complejidad ocupe mayor espacio en la película superficial obligando al ácido esteárico a ubicarse en los espacios libres.

Esto nos indica que la formación de una estructura entre el asfalto y el ácido esteárico probablemente ayude a que las moléculas se orienten en la superficie como se indica a continuación en la figura 25:

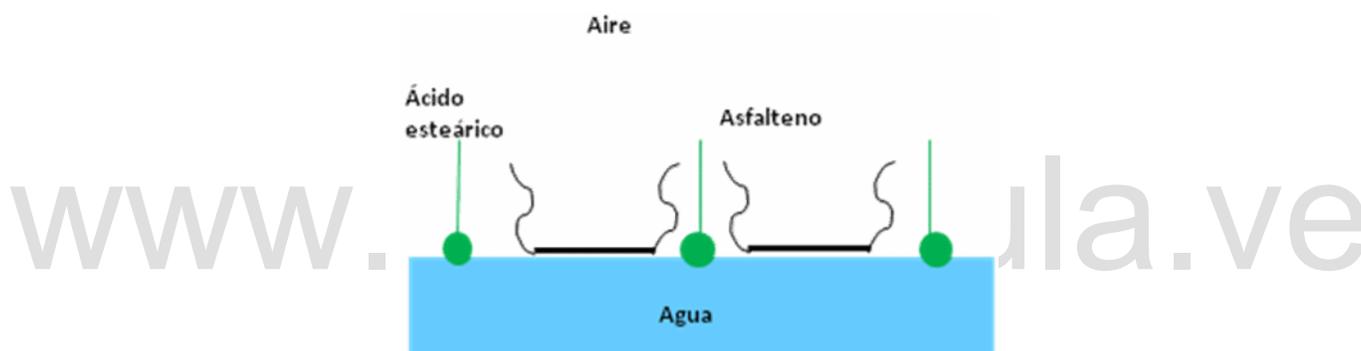
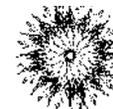


Figura 25. Posible ordenamiento de las moléculas de ácido esteárico y asfalto en la película superficial formada por la mezcla de ambos componentes.



V.7 Determinación de la isoterma presión superficial-área por molécula para la película de la mezcla asfalteno-dodigen 1828 a diferentes relaciones molares.

La isoterma presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-dodigen 1828 fue estudiada en diferentes relaciones molares y los resultados obtenidos se presentan en la en la figura 26.

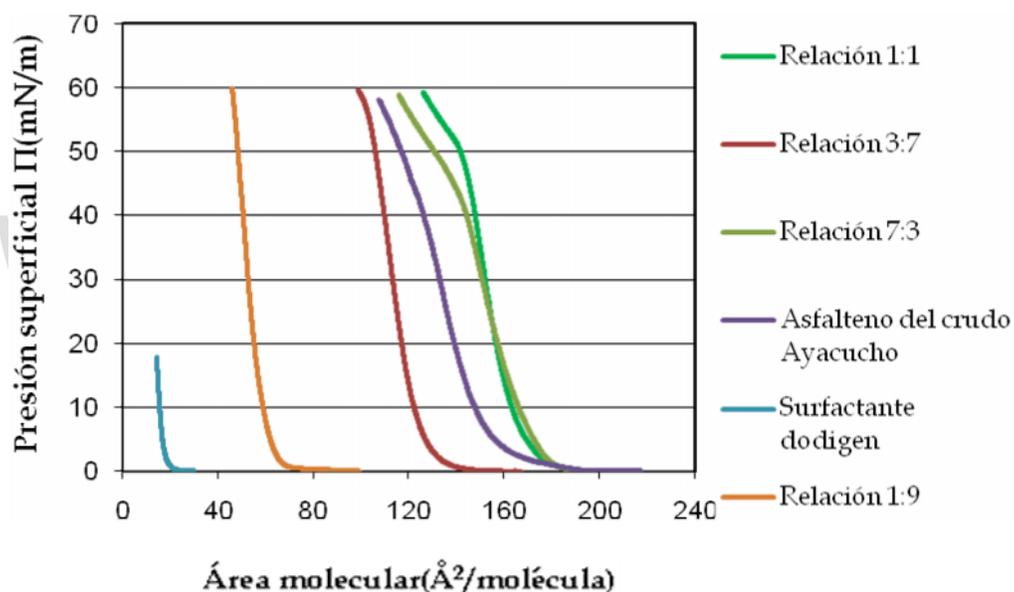
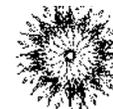


Figura 26. Isotermas presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-surfactante dodigen 1828 a diferentes relaciones molares.



La figura 26 muestra que la película de la mezcla asfalto-dodigen 1828 relación 1:1 es compresible para valores de área molecular entre 163 y 188 Å²/molécula, lo que indica que en este rango la película es de tipo gaseoso.

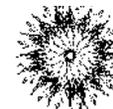
Posteriormente la presión superficial comienza a aumentar y la película se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 136,90 Å²/molécula y 53,19 mN/m, en donde la película muestra un ligero cambio en la pendiente que revela una transición probable a película líquida condensada.

En el caso de la isoterma asfalto-dodigen 1828 relación 3:7 (3 de asfalto) se observa para valores de área molecular entre 123,9 y 150,23 Å²/molécula que la película es compresible, lo que nos indica que en este rango es de tipo gaseoso.

Posteriormente la presión superficial aumenta y la película se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 102,77 Å²/molécula y 56,49 mN/m, en donde la película muestra un ligero cambio en la pendiente que revela una transición probable a líquido condensado.

La isoterma asfalto-dodigen 1828 relación 7:3 (7 de asfalto) muestra que para valores de área molecular entre 170 y 193 Å²/molécula la película es compresible, lo que nos indica que en este rango es de tipo gaseoso.

Luego la presión superficial aumenta y la película se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 132,51 Å²/molécula y un valor de presión superficial de 49,19 mN/m, en donde la película muestra un ligero cambio en la pendiente que revela una transición probable a líquido condensado.

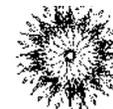


La isoterma asfalto-dodigen 1828 relación 1:9 (1 de asfalto) muestra valores de área molecular mucho menores que en los casos anteriores y esto es debido a que en esta relación molar de la mezcla el número de moléculas de dodigen 1828 es mayor a las de asfalto, también se observa que para valores de área molecular entre 62 y 91 $\text{Å}^2/\text{molécula}$ es compresible, lo que nos indica que en este rango la película es de tipo gaseoso.

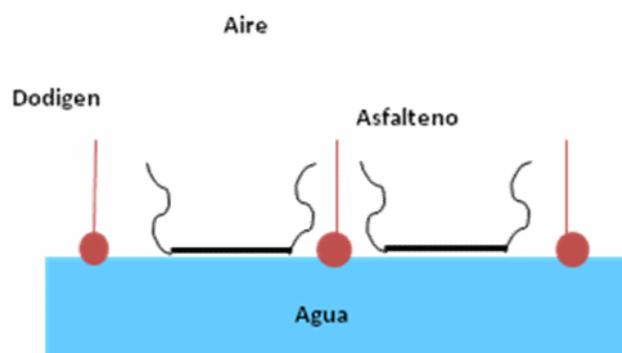
Luego la presión superficial aumenta y la película se comporta como un líquido expandido.

Al estudiar el comportamiento de la mezcla asfalto-dodigen en las diferentes relaciones molares se observa que hay isotermas contenidas en el espacio entre ambos componentes, mientras que en el caso del ácido esteárico todas las isotermas correspondientes a las mezclas son mayores que la del asfalto. Dos posibles explicaciones para este hecho serían:

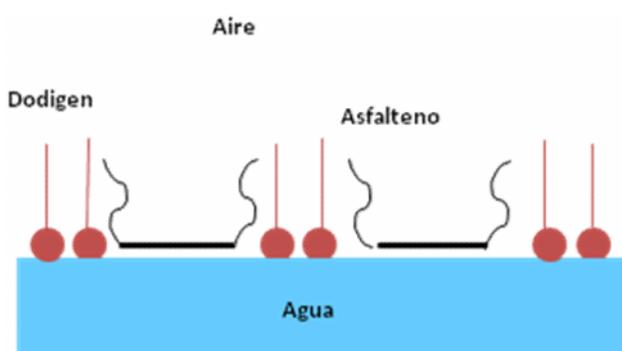
- ✓ En las relaciones molares donde las moléculas de asfalto predominan (relaciones 1:1 y 7:3) las moléculas de dodigen se ubican en la película ocupando los espacios disponibles, pero cuando aumenta la cantidad de moléculas de dodigen (relaciones 3:7 y 1:9) el asfalto no tiene espacio suficiente y se produce una microprecipitación que no puede ser observada a simple vista.
- ✓ Otra explicación posible sería un cambio en las interacciones moleculares, es decir cuando la cantidad de moléculas de dodigen presente en la película superficial es mayor que las de asfalto puede surgir un efecto de atracción más fuerte entre las moléculas del dodigen, lo cual hace que las moléculas de asfalto ocupen menos espacio.



Esto nos indica que probablemente en estas mezclas, las moléculas de dodigen y asfalteno se orienten en la superficie como se indica a continuación en la figura 27:

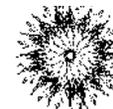


(a)



(b)

Figura 27. Posible ordenamiento de las moléculas de dodigen y asfalteno en la película superficial formada por la mezcla de ambos componentes. (a) Relaciones molares 1:1 y 7:3. (b) Relaciones molares 3:7 y 1:9.



V.8 Determinación de la isoterma presión superficial-área por molécula para la película de la mezcla asfalteno-praepagen WB a diferentes relaciones molares.

La isoterma presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-praepagen WB fue estudiada en diferentes relaciones molares, los resultados obtenidos se presentan en la figura 28, y expresan la variación de la presión superficial en función del área molecular de la película superficial formada por dicha mezcla.

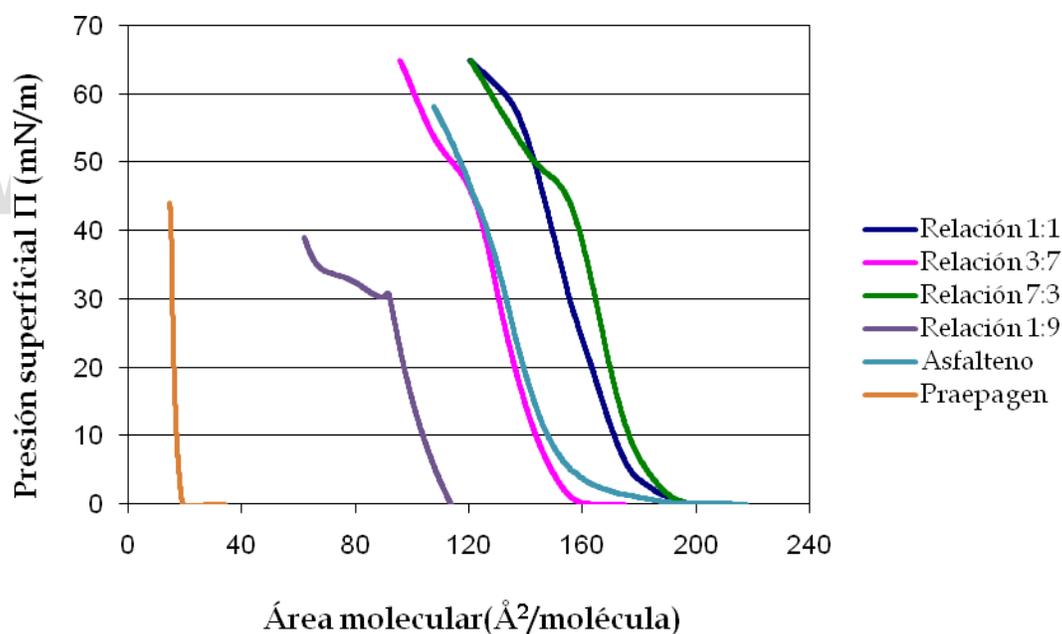
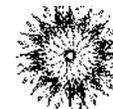


Figura 28. Isotermas presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-surfactante praepagen WB a diferentes relaciones molares.

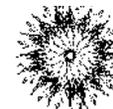


La figura 28 muestra que en el caso de ciertas relaciones como 7:3, 3:7, y 1:9 de la mezcla asfalto-*praepagen*, la película formada presenta transición de fases más pronunciada que en las mezclas anteriormente discutidas. Esto puede deberse a que la molécula de *praepagen* es más grande que la del *dodigen* y el ácido esteárico, a demás posee 2 colas C18 que genera mayores interacciones moleculares con el asfalto.

La relación 1:1 de la mezcla asfalto-*praepagen* WB es de tipo gaseoso entre 191 y 174 Å²/molécula, desde este punto es líquido expandido hasta 156,17 Å²/molécula y 50,70 mN/m, donde pasa a líquido condensada.

Por su parte la relación 7:3 (7 de asfalto) muestra que para valores de área molecular entre 163 y 158 Å²/molécula la película es de tipo gaseoso, luego pasa a líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 141,95 Å²/molécula, en donde cambia a líquido condensado.

La isoterma asfalto-*praepagen* WB relación es 1:9 (1 de asfalto) es la que presenta mayores diferencias con respecto a las demás relaciones, siendo la de menor área molecular y presentado un quiebre particular debido a que contiene el mayor número de moléculas de *praepagen*. También se observa que para valores de área molecular entre 118,1 y 99,3 Å²/molécula la película se comporta como un líquido expandido y a un valor de presión superficial de 99,3 Å²/molécula y 30,44 mN/m la película sufre un quiebre que indica que este es el valor máximo de presión que puede soportar la película. Resalta el hecho de que el *praepagen* puro presenta también ruptura de película.



Los resultados obtenidos para la mezcla asfalto-*praepagen* son similares a los obtenidos para la mezcla asfalto-*dodigen*, salvo que las áreas son mayores debido a la doble cola del surfactante. Esta doble cola hace que este surfactante tenga mayor carácter hidrofóbico que el de una cola. Según lo anterior probablemente las moléculas de *praepagen* y asfalto se orienten en la superficie como se indica a continuación en la figura 29:

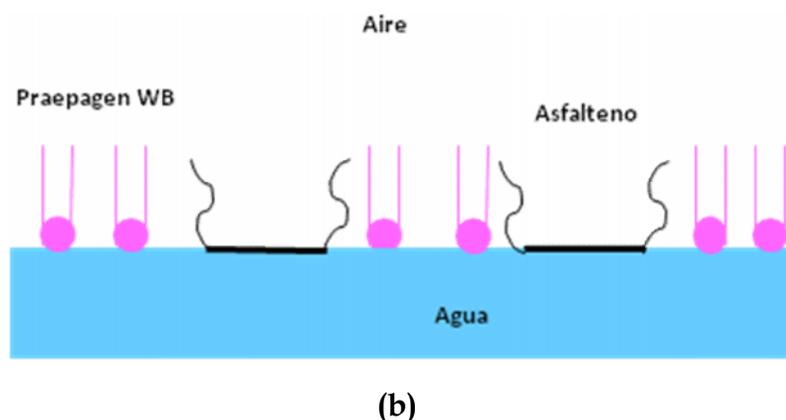
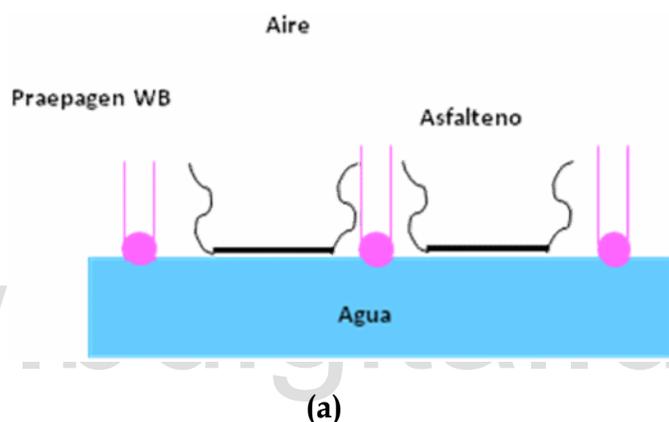
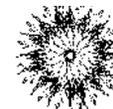


Figura 29. Posible ordenamiento de las moléculas de *praepagen* y asfalto en la película superficial formada por la mezcla de ambos componentes. (a) Relaciones molares 1:1 y 7:3. (b) Relaciones molares 3:7 y 1:9.



V.9 Determinación de la isoterma presión superficial-área por molécula para la película de la mezcla asfalteno-naftaleno a diferentes relaciones molares.

Las películas superficiales formadas por las diferentes relaciones molares de la mezcla asfalteno-naftaleno se muestran en la figura 30:

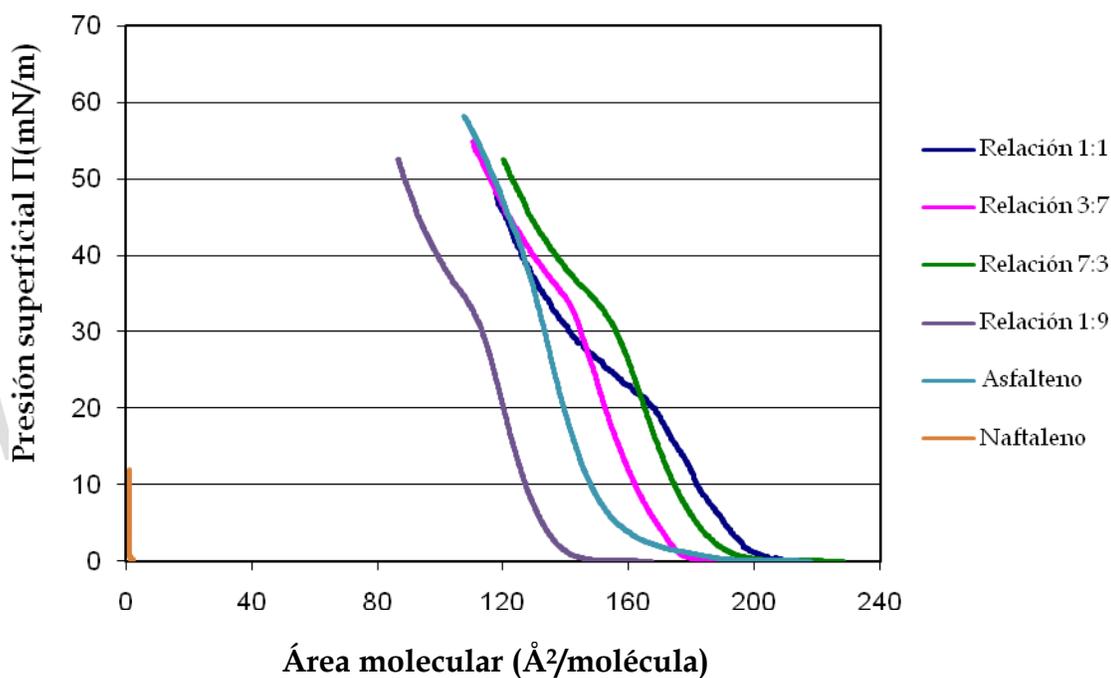
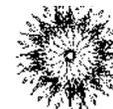


Figura 30. Isotermas presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-naftaleno a diferentes relaciones molares.

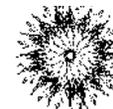


La isoterma de la película superficial del naftaleno puro expuesta en la figura 22 , no mostró un área molecular significativa, sin embargo al combinar el mismo con el asfalto las áreas moleculares observadas en la figura 30 son representativas para las diferentes relaciones molares y la transición de fases es pronunciada. Esto puede deberse a que las interacciones naftaleno-asfalto favorecen la formación de la película.

En la figura 30 se observa que la película de relación 1:1 se comporta como estado gaseoso entre 202,54 y 180,8 Å²/molécula, luego pasa a líquido expandido aproximadamente hasta un valor de 163,06 Å²/molécula, y a partir de este valor pasa a película líquida condensada.

En el caso de la isoterma asfalto-naftaleno relación 3:7 (3 de asfalto) se observa que la película es de tipo gaseoso hasta un valor de 147,2 Å²/molécula, desde ese punto hasta 128,35 Å²/molécula se comporta como líquido expandido.

La isoterma asfalto-naftaleno relación 7:3 (7 de asfalto) y la isoterma asfalto-naftaleno relación 1:9 (1 de asfalto) se muestran como película gaseosa entre valores de 197,45-187,06 Å²/molécula y 147,32-133,35 Å²/molécula respectivamente. Posteriormente dichas películas muestran un ligero cambio en la pendiente que revela una transición probable a película líquida expandido, luego pasan a líquido condensado a un valor de 146,77 Å²/molécula en el caso 7:3 y 114,98 Å²/molécula en el caso 1:9.



Por otro lado en la figura 30 también se observa el hecho de que las isoterms de las relaciones molares 1:1, 3:7 y 7:3 poseen áreas moleculares mayores que para la relación 1:9, esto puede deberse al hecho de que esta posee mayor contenido de moléculas de naftaleno las cuales ocupan un espacio más pequeño en la película debido a que su estructura es menos compleja y a su posible acomodamiento en forma de placas verticales. [3]

Esto nos indica que probablemente las moléculas de naftaleno y asfalteno las se orienten en la película como se indica a continuación en la figura 31:

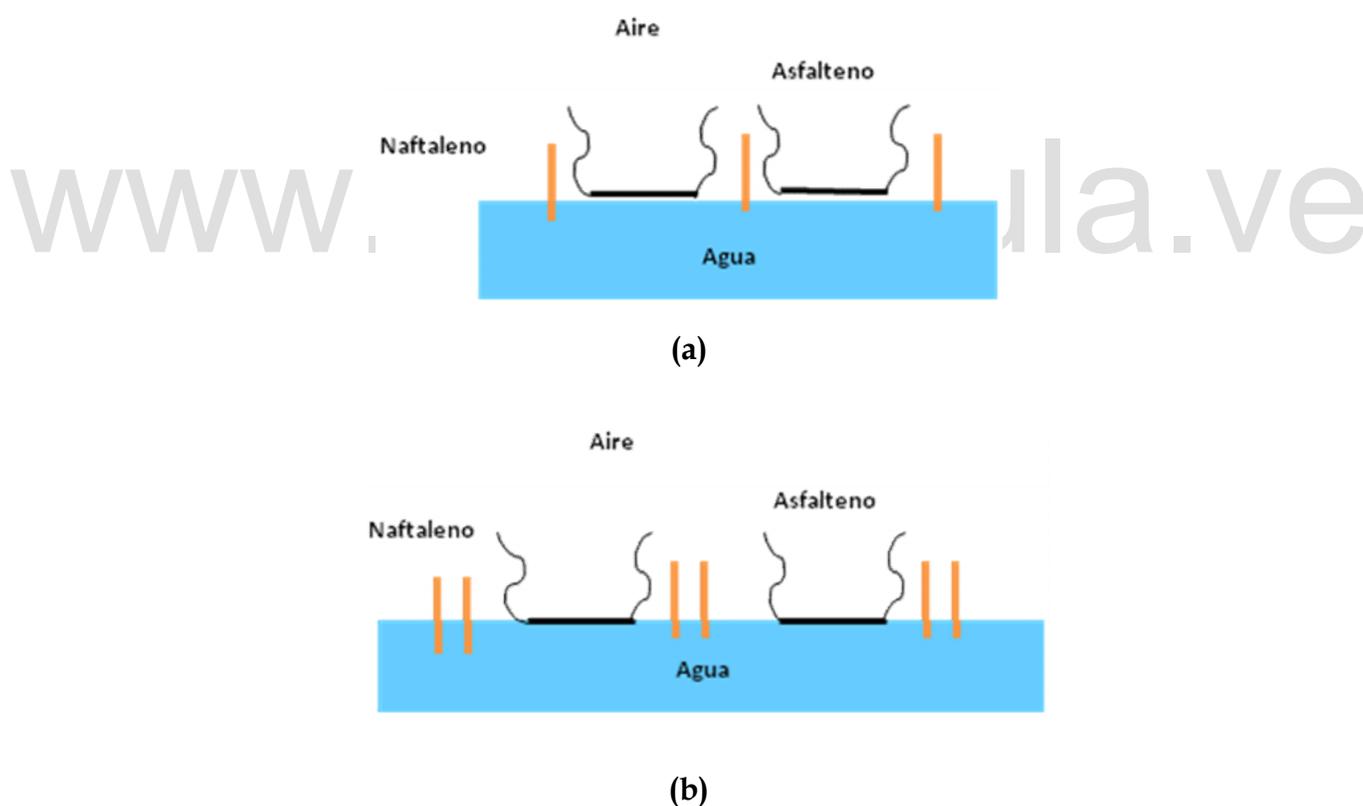
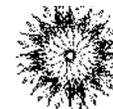


Figura 31. Posible ordenamiento de las moléculas de praepagen y asfalteno en la película superficial formada por la mezcla de ambos componentes. (a)

Relaciones molares 1:1, 3:7 y 7:3. (b)Relación 1:9.



V.10 Determinación de la isoterma presión superficial-área por molécula para la película de la mezcla asfalteno-surfactante dodigen-ácido esteárico a diferentes relaciones molares.

La mezcla asfalteno-surfactante dodigen 1828-ácido esteárico fue estudiada en diferentes relaciones molares y las isotermas obtenidas se muestran en la figura 32:

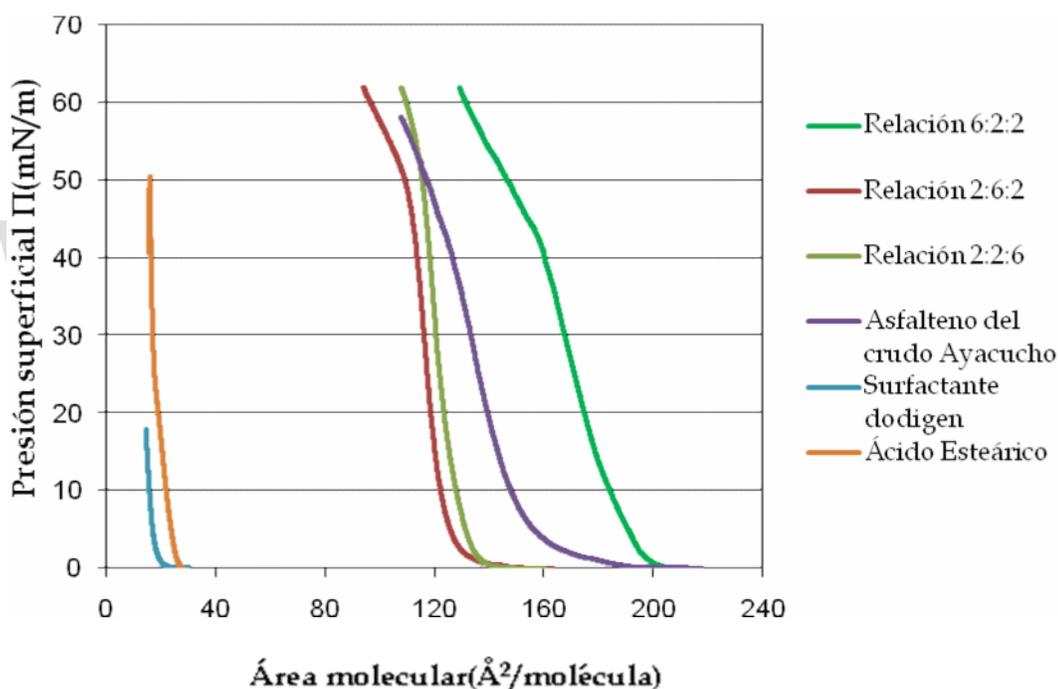
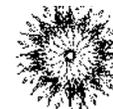


Figura 32. Isotermas presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-surfactante dodigen-ácido esteárico a diferentes relaciones molares.



La figura 32 muestra que en todas las isothermas obtenidas para las relaciones molares estudiadas el área molecular se aproxima a la del asfalteno, esto debido a que es la molécula que ocupa mayor espacio en la película superficial. Por otro lado se observa que las relaciones donde predominan las moléculas de surfactante dodigen y ácido esteárico (2:6:2 y 2:2:6) se encuentran por debajo de la isoterma del asfalteno puro. En este tipo de mezclas de varios componentes resulta difícil predecir el ordenamiento de las moléculas en la película superficial por lo que sería necesaria la utilización de un método de análisis adicional. Otro de los aspectos es que resulta complicado prever la influencia de las interacciones moleculares debido a que habrá interacciones entre las mismas moléculas de una sustancia, interacciones entre las moléculas de las tres sustancias involucradas y finalmente las de cada sustancia con el sustrato.

Analizando la transición de fases para las isothermas de las diferentes relaciones molares encontramos que la relación 6:2:2 (6 de asfalteno) muestra para valores de área molecular entre 200 y $190 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ que la película es de tipo gaseoso, luego se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de $155,89 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, en donde muestra un cambio en la pendiente que revela una transición probable a líquido condensado.

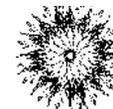
En el caso de las isothermas de relación: 2:6:2 (6 dodigen) y 2:2:6 (6 de ácido esteárico) se encuentran grandes similitudes, ambas isothermas siguen la misma tendencia, por lo que podría decirse que en esta mezcla cuando predomina el ácido esteárico se ejercen el mismo efecto sobre el ordenamiento de la película que cuando predomina el dodigen, debido a su similitud en la longitud de sus respectivas cadenas carbonadas de 18 carbonos.



Estas isothermas se asemejan en su transición de fases, observándose para la relación predominante de moléculas de dodigen una película gaseosa en el rango 126,23 y 152,50 Å²/molécula y para la relación predominante de ácido esteárico en el rango 153,76 y 133,58 Å²/molécula.

Al disminuir el área molecular ambas isothermas se comportan como un líquido expandido reportando dicho cambio aproximadamente en el mismo valor de presión superficial de 52 mN/m. A partir de este valor de presión superficial se observa que pasan a líquido condensado.

www.bdigital.ula.ve



V.11 Determinación de la isoterma presión superficial-área por molécula para la película de la mezcla asfalteno-naftaleno-ácido esteárico a diferentes relaciones molares.

En la figura 33 se muestran las diferentes isothermas de presión superficial-área molecular determinadas en el estudio de la mezcla asfalteno-naftaleno-ácido esteárico.

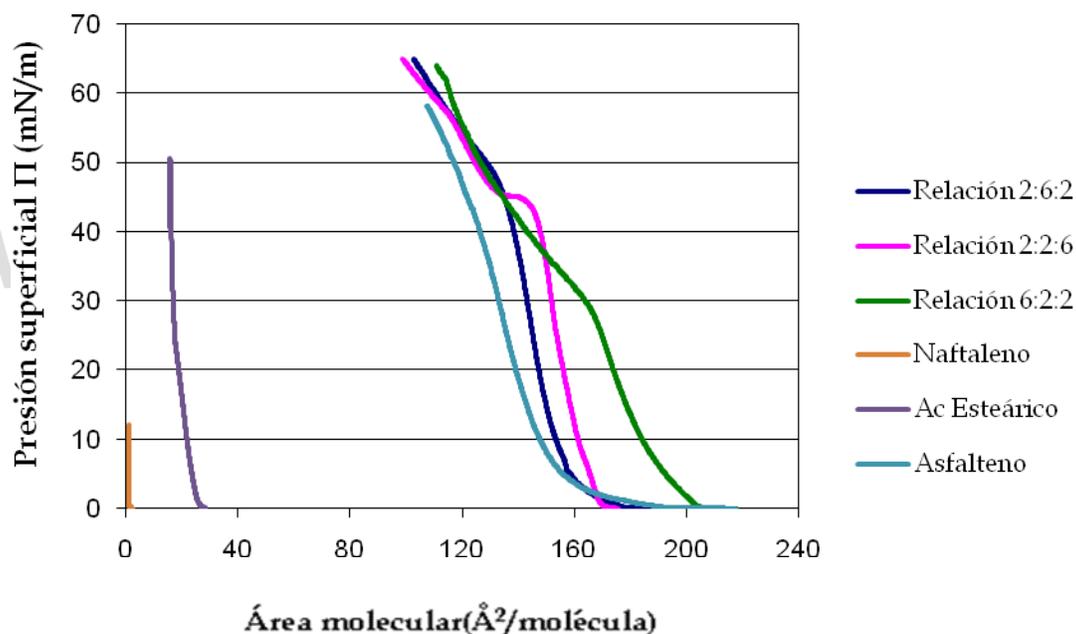
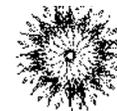


Figura 33. Isothermas presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-naftaleno-ácido esteárico a diferentes relaciones molares.

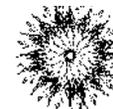


La figura 33 muestra isoterma con transición de fase marcada en los casos donde predomina el asfalteno y el ácido esteárico. También se observa que independientemente de la relación molar estudiada todas las isotermas presentan áreas moleculares mayores a las del asfalteno.

Por su parte la relación 6:2:2 (6 de asfalteno) se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de compresión de 165,86 Å²/molécula, en donde muestra un cambio en la pendiente que indica una transición a líquido condensado. Posteriormente al seguir disminuyendo el área molecular la película superficial sufre un quiebre 121,63 Å²/molécula y 63,73 mN/m. Este quiebre o colapso de la película ocurre porque el área molecular ha sido disminuida hasta el punto mínimo en que las moléculas que conforman la película pueden estar unas al lado de la otra.

En el caso de la isoterma de relación 2: 2:6 (6 de ácido esteárico) se observa para valores de área molecular entre 164 y 172,10 Å²/molécula que la película se comporta como una fase gaseosa, luego pasa a líquido expandido aproximadamente hasta un valor 153,49 Å²/molécula, en donde muestra un cambio brusco en la pendiente pasando así a líquido condensado. Este cambio brusco puede ser debido a un cambio significativo en las interacciones moleculares.

La isoterma relación 2:6:2(6 de naftaleno) muestra que la película se comporta como una fase gaseosa entre 176,9 y 156,8 Å²/molécula y hasta un valor de compresión de 6,87 mN/m, en donde la película pasa a líquido expandida y aproximadamente a un valor de 136,29 Å²/molécula y 51,81 mN/m se transforma a líquido condensado.



V.12 Determinación de la isoterma presión superficial-área por molécula para la película de la mezcla asfalteno-praepagen-ácido esteárico a diferentes relaciones molares.

Las isotermas presión superficial-área por molécula para diferentes relaciones de la mezcla asfalteno- praepagen-ácido esteárico se muestran a continuación en la en la figura 34:

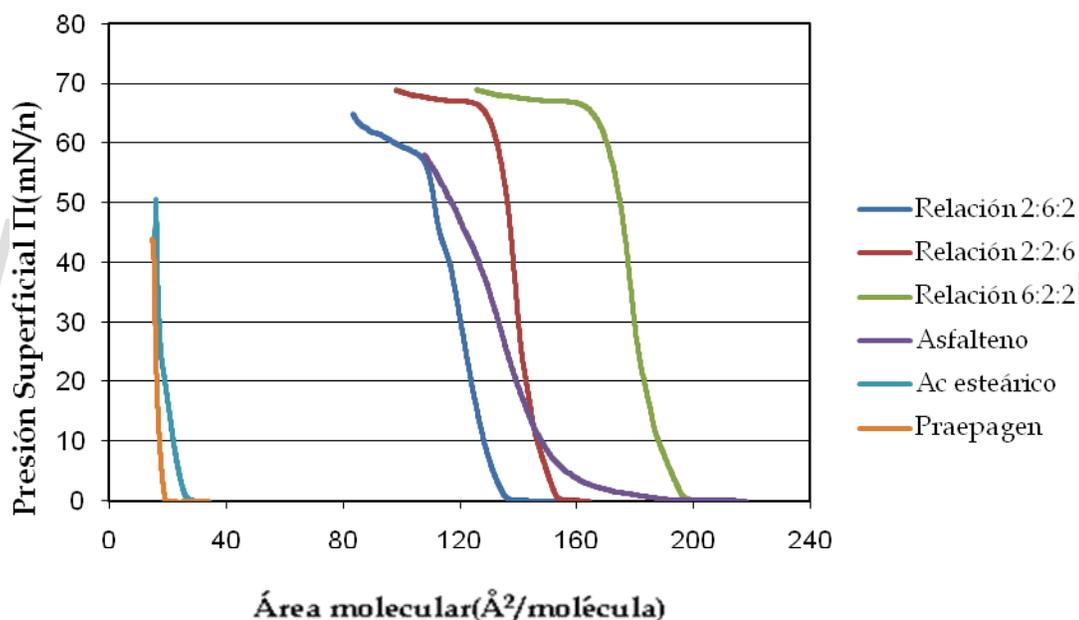
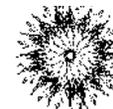


Figura 34. Isotermas presión superficial-área por molécula de la mezcla asfalteno-praepagen- ácido esteárico a diferentes relaciones molares.

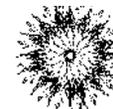


Al observar la figura 34 resalta el hecho de que independientemente de la relación estudiada la película sufre ruptura. Esta similitud puede deberse a que las moléculas de la mezcla son las de estructura más grande de las estudiadas, por lo que ocupan una mayor espacio en la película y al disminuir a través de la bandeja el área molecular disponible para su ordenamiento estas no tienen suficiente espacio y la película colapsa. Otro aspecto interesante es que las isothermas contenidas por encima de la del asfalteno son aquellas donde predomina el ácido esteárico y el asfalteno, mientras que la de menor área molecular es la que contiene mayor número de moléculas de surfactante praepagen, coincidiendo este comportamiento con lo observado para las isothermas de las sustancias puras.

La relación 6:2:2 (6 de asfalteno) se comporta como un líquido expandido aproximadamente hasta un valor de $168,65 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, en donde muestra un fuerte cambio en la pendiente que revela una ruptura de la película.

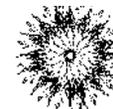
En el caso de la isoterma de relación 2: 6:2 (6 de praepagen) se observa para valores de área molecular entre $133,84$ y $117,67 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ que la película se comporta como un líquido expandido, luego la isoterma cambia la pendiente mostrando ruptura de la película. Esta relación molar es la que muestra menores áreas moleculares con respecto a las demás y es importante destacar que al finalizar el proceso de compresión se observó en la superficie como la película se orienta de manera curva hacia la placa de Wilhelmy.

La isoterma relación 2:2:6 (6 de ácido esteárico) se comporta como líquido expandido entre $151,66$ y $133,21 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, luego de este rango la película sufre un quiebre.



CAPITULO VI. CONCLUSIONES

- ✓ Se logró efectivamente la calibración de la bandeja de Langmuir, al obtener una isoterma del ácido esteárico equivalente a la reportada por la bibliografía.
- ✓ La isoterma obtenida para el ácido esteárico muestra que se comporta como una película gaseosa entre 30 y 25 \AA^2 /molécula y al ir disminuyendo el área, la compresión va aumentando, entonces ocurre la transición a película líquida expandida entre 25 y 17,43 \AA^2 /molécula, y luego la película sufre ruptura a 16 \AA^2 /molécula.
- ✓ La isoterma obtenida para el asfalteno muestra que la película de asfalteno formada en la interfase aire-agua se comporta como una película gaseosa cuando el área molecular es mayor a 150 \AA^2 /molécula y al ir disminuyendo el área, la compresión va aumentando, entonces ocurre la transición a película líquida expandida entre 171,87 y 130,75 \AA^2 /molécula. A partir de 130,75 \AA^2 /molécula la película cambia de fase a líquido condensado.
- ✓ La isoterma obtenida para el dodigen 1828 muestra que la película formada en la interfase aire-agua se comporta como una película gaseosa entre 30 y 20 \AA^2 /molécula, luego se comporta como líquido expandido hasta 14,36 \AA^2 /molécula.
- ✓ La isoterma obtenida para el praepagen WB muestra que la película formada en la interfase aire-agua se comporta como una película líquida expandida hasta 14,77 \AA^2 /molécula y al ir disminuyendo el área ocurre un quiebre en la película a 44 mN/m.

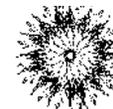


- ✓ Las isothermas del dodigen 1828 y del praepagen WB difieren entre sí a pesar de que ambos son surfactantes catiónicos, a iguales valores de presión superficial el área molecular del dodigen decrece más rápidamente que en el caso del praepagen, esto debido a la diferencia en la longitud y número de sus cadenas hidrofóbicas, es decir el dodigen posee una cola C18 mientras que el praepagen posee dos colas C18.

- ✓ En el caso del naftaleno los resultados muestran que genera un área molecular muy baja, lo cual lleva a dos posibles explicaciones: este se acomoda en la superficie en forma de placas verticales evitando así la formación de una película superficial significativa, o no se forma película debido a la solidificación del naftaleno en la superficie del líquido.

- ✓ Para el estudio de isothermas de mezclas de dos o más componentes se preparó la solución antes de agregar a la bandeja, para dar tiempo a la formación de una estructura entre los diferentes componentes.

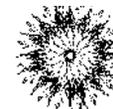
- ✓ Se obtuvo la isoterma de presión superficial(π)-área por molécula para las películas formadas por dos componentes: asfalteno-ácido esteárico, asfalteno-dodigen 1828, asfalteno-praepagen WB, asfalteno-naftaleno en diferentes relaciones molares 1:1, 3:7 y 7:3 y 1:9, observándose en todos los casos que el área molecular obtenida es similar a la del asfalteno puro. En el caso de las mezclas surfactantes-asfalteno se originan isothermas contenidas en el espacio entre ambos componentes para las relaciones 3:7 y 1:9 donde predomina la presencia de surfactante. Para el naftaleno ocurre lo mismo que para los surfactantes pero solo en la relación 1:9.



- ✓ Se obtuvo la isoterma de presión superficial(π)-área por molécula para las películas formadas por tres componentes: asfalto-dodigen-ácido esteárico, asfalto-naftaleno-ácido esteárico, asfalto-paraepagen-ácido esteárico, en diferentes relaciones molares como son 6:2:2, 2:6:2, 2:2:6, observándose en todos los casos que el área molecular obtenida es similar a la del asfalto puro. En el caso de la mezcla asfalto-dodigen-ácido esteárico el área molecular es mayor que la del asfalto puro para la relación 6:2:2 (6 de asfalto).

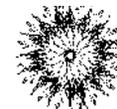
La mezcla asfalto-naftaleno-ácido esteárico genera isotermas de área molecular mayor a las del asfalto puro y en todas las relaciones de la mezcla asfalto-paraepagen-ácido esteárico ocurre ruptura de la película.

- ✓ En todas las mezclas estudiadas destaca el hecho de que independientemente de la relación molar y la naturaleza de las sustancias estudiadas el asfalto muestra preponderancia en el área molecular ocupada.

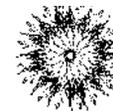


REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Adamson, A.W. "Physical Chemistry of Surfaces". (5^{ta} edición). John Wiley and Sons, Estados Unidos. 1990.
- [2] Levine, I.N. "Fisicoquímica". (5^{ta} edición). Mc Graw Hill, España. 2004
- [3] Gaines G.L. "Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces". John Wiley and Sons, Estados Unidos. 1996.
- [4] Riedel, K ; Davis, J. "Intefacial phenomena". (2da edición). Academy Press. Estados Unidos .1963
- [5] Chairman, S.R. "Chemistry and physics of interfaces". American Chemical Society, Estados Unidos. 1965.
- [6] Osipow, L.I. "Surface Chemistry". Krieger. New York. 1977.
- [7] Rosen, M.J. "Surfactants and interfacial phenomena". John Wiley and Sons, Estados Unidos. 1978.
- [8] Miller C.A ; Neogi, P. "Interfacial phenomena ,equilibrium and dynamic effects". Marcel Dekker, Estados Unidos. 1985.
- [9] Salager, J.L. "El Mundo de los Surfactantes". Cuaderno FIRP N° 311. Universidad de los Andes. Mérida .1992.
- [10] Manual del equipo, bandeja de Langmuir KSV Minitrough. *What and How?*. 2000
- [11] Jungerman ,E. "Cationic Surfactants", Marcel Dekker, New York (1970)
- [12] Hiemenz, P.C ; Rajagopalan, R. "Priciples of Colloid and Surface Chemistry". (3era edicion). Marcel Dekker, New York. 1997
- [13] Víctor Manuel Rosas García. "Tensión superficial". Disponible en: <http://www.geocities.com/quimico69/fqav/superf.htm>. Fecha: 10/08/2008
- [14] Chatteraj, D.K. ; Birdi, K.S. "Adsorption and the Gibbs Surface Excess". Plenum Press. 1984.



- [15] Krasteva, N ; Vollhardt, D. "Morphology and phase behaviour of monoglyceride monolayers on aqueous sugar substrates". Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects. (2000). 171, 49-57
- [16] Taylor, S; Czarnecki, J; Masliyah J. "Disjoining Pressure Isotherms of Water-in-Bitumen Emulsion Films ". Journal of Colloid and Interface Science. (2002), 252, 149/160.
- [17] Delgado J. "Asfaltenos, composición, agregación, precipitación". Cuaderno FIRP N°S-369 -A. 2006
- [18] Alayon, M. "Asfaltenos, ocurrencia y floculación". Cuaderno FIRP N° S-369. PP. Universidad de los Andes. Mérida .2004.
- [19] Eslava G. "Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos". Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional. México, 2000.
- [20] Groenzin, H; Mullins, O.C. " Asphaltene molecular size and structure". Journal of Physical Chemistry. (1999), 103, 50, 11237-11245
- [21] Carbognani. "Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles". Disponible en: <http://tiger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule.html>. Fecha: 10/08/2008
- [22] Zhang, L; Lawrence, S; Zhenghe, X; Masliyah, J. "Studies of Athabasca asphaltene Langmuir films at air-water interface". Journal of Colloid and Interface Science (2003). 264, 128.
- [23] Vijendra K. Agarwal, "Langmuir-Blodgett Films". Physics Today. (1988), 40-46
- [24] Yang, X.; Sjo-blom, J. "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. (1998), 276 ,800-809.



[25]Bauget, F; Langevin,D ; Lenormand, R. "Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil-Air Interface". Journal of Colloid and Interface Science. (2001), 239, 501-508.

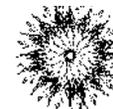
[26] Delphine,D; Dalmazzone, C."Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers ".Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 270-271, 257-262.

[27]Acevedo ,S; Gutierrez, L; Negrin, G; Pereira, J.C; Mendez, J; Delolme, F; Dessalces, G; Broseta, D. "Molecular weight of petroleum asphaltenes a comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry".Energy Fuel.(2005). 19,4,1548-1560.

[28]Bikerman, J.J. "Physical surfaces".Academy Press, Inc,New York.1970.

[29]Wang,Y; Pereira,C.M;. Marques,E.F; Brito,R; Ferreira, E.S. ; Silva, F. "Catanionic surfactant films at the air-water interface". Thin Solid Films. (2006), 515,2031-2037

www.bdigital.ula.ve



ANEXOS

Tabla 6. Relaciones másicas y molares para la mezcla asfalteno-ácido esteárico.

Mezcla Ácido esteárico-asfalteno del crudo Ayacucho			
	Relación 1:1	Relación 3:7 (3 de asfalteno)	Relación 7:3 (7 de asfalteno)
Masa de ácido esteárico (gr)	0,0087	0,01822	0,0039
Masa de asfalteno (gr)	0,09128	0,08178	0,0966

Tabla 7. Relaciones másicas y molares para la mezcla asfalteno-dodigen1828.

Mezcla asfalteno del crudo Ayacucho- surfactante dodigen 1828				
	Relación 1:1	Relación 3:7 (3 de asfalteno)	Relación 7:3 (7 de asfalteno)	Relación 1:9 (1 de asfalteno)
Masa de dodigen 1828 (gr)	0,0124	0,0249	0,0057	0,0562
Masa de asfalteno (gr)	0,0876	0,0756	0,0943	0,0438

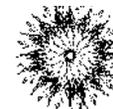


Tabla 8. Relaciones másicas y molares para la mezcla asfalteno-praepagen WB.

Mezcla asfalteno del crudo Ayacucho-surfactante Praepagen WB				
	Relación 1:1	Relación 3:7 (3 de asfalteno)	Relación 7:3 (7 de asfalteno)	Relación 1:9 (1 de asfalteno)
Masa de Praepagen WB (gr)	0,0151	0,0294	0,0071	0,0616
Masa de asfalteno (gr)	0,0849	0,0706	0,0929	0,0384

Tabla 9. Relaciones másicas y molares para la mezcla asfalteno-naftaleno.

Mezcla asfalteno del crudo Ayacucho-Naftaleno				
	Relación 1:1	Relación 3:7 (3 de asfalteno)	Relación 7:3 (7 de asfalteno)	Relación 1:9 (1 de asfalteno)
Masa de Naftaleno (gr)	0,0041	0,0091	0,0018	0,0279
Masa de asfalteno (gr)	0,0959	0,0909	0,0982	0,0721

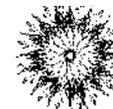


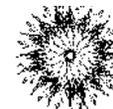
Tabla 10. Relaciones másicas y molares para la mezcla asfalteno-dodigen 1828-ácido esteárico.

Mezcla asfalteno del crudo Ayacucho-Dodigen1828-Ácido esteárico			
	Relación 6:2:2 (6 de asfalteno)	Relación 2:6:2 (6 de dodigen)	Relación 2:2:6 (60 de Ácido esteárico)
Masa de asfalteno del crudo Ayacucho(gr)	0,0927	00,0657	0,0699
Masa de dodigen 828 (gr)	0,0044	0,0281	0,0096
Masa ácido esteárico (gr)	0,0029	0,0063	0,0201

Tabla 11. Relaciones másicas y molares para la mezcla asfalteno-naftaleno-ácido esteárico.

Mezcla asfalteno del crudo Ayacucho-Naftaleno-Ácido esteárico			
	Relación 6:2:2 (6 de asfalteno)	Relación 2:6:2 (6 de naftaleno)	Relación 2:2:6 (6 de Ácido esteárico)
Masa de asfalteno del crudo Ayacucho(gr)	0,0956	0,08167	0,0752
Masa de naftaleno (gr)	0,0014	0,0137	0,0032
Masa ácido esteárico (gr)	0,0030	0,0078	0,0215

Tabla 12. Relaciones másicas y molares para la mezcla asfalteno-praepagen WB-ácido esteárico.



Mezcla asfalteno del crudo Ayacucho-Praepagen WB-Ácido esteárico			
	Relación 6:2:2 (6 de asfalteno)	Relación 2:6:2 (6 de praepagen WB)	Relación 2:2:6 (6 de Ácido esteárico)
Masa de asfalteno del crudo Ayacucho(gr)	0,0916	0,0613	0,0683
Masa de praepagen WB (gr)	0,0054	0,328	0,0122
Masa ácido esteárico (gr)	0,0029	0,0059	0,0196

www.bdigital.ula.ve

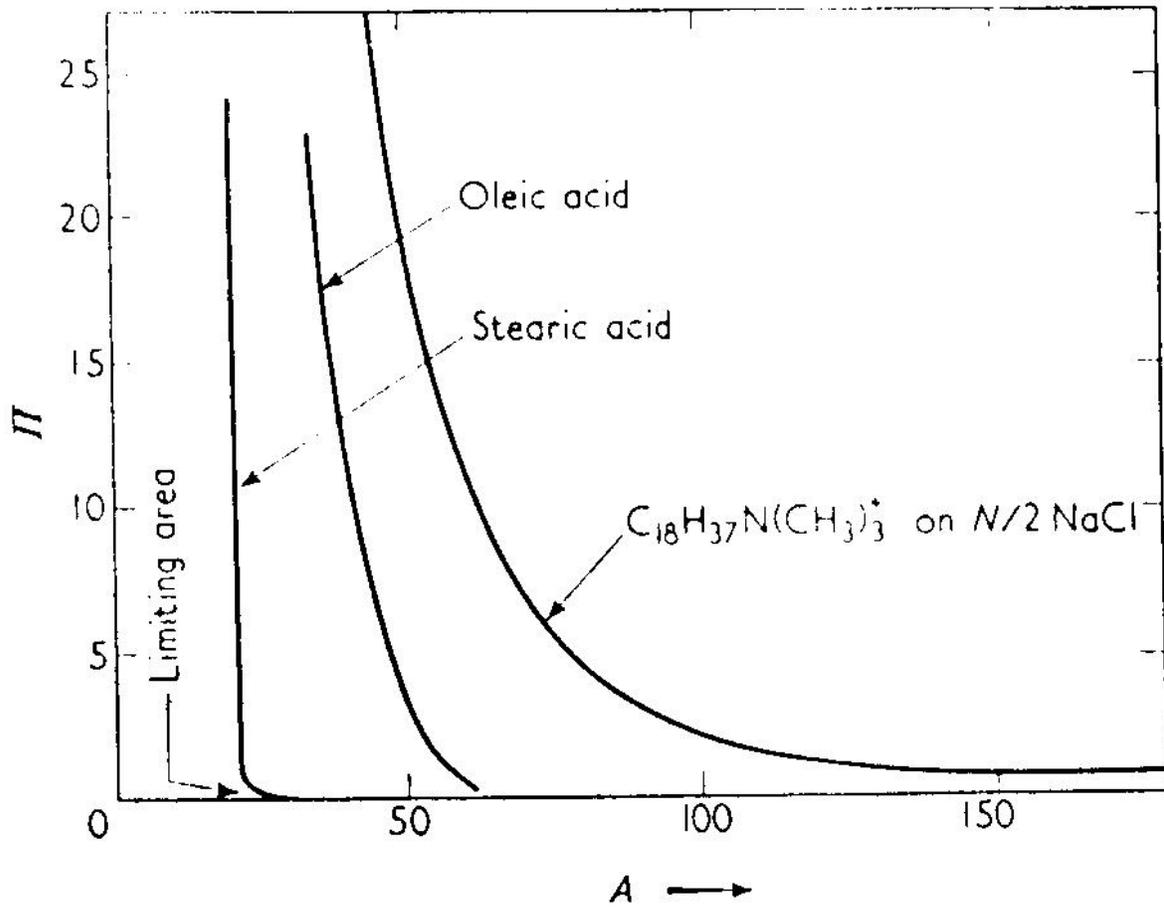
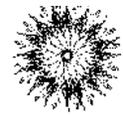


Figura35. Isotherma presión superficial -área molecular para el ácido esteárico y otras moléculas. [1]

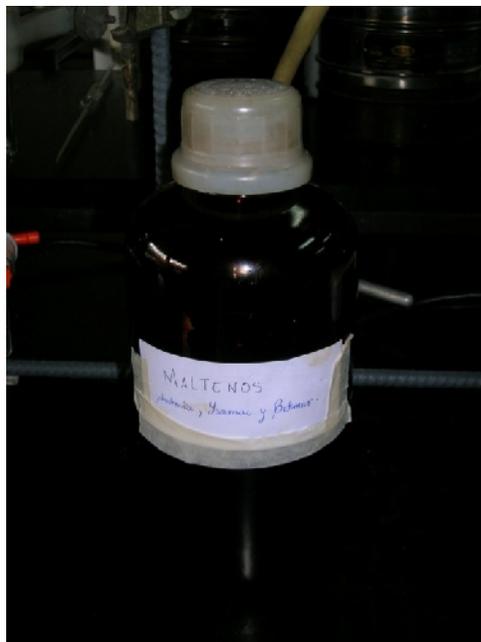
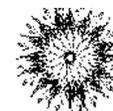


Figura 36. Máltenos del crudo Ayacucho obtenidos a través de los procesos de filtración.

www.bdigital.ula.ve

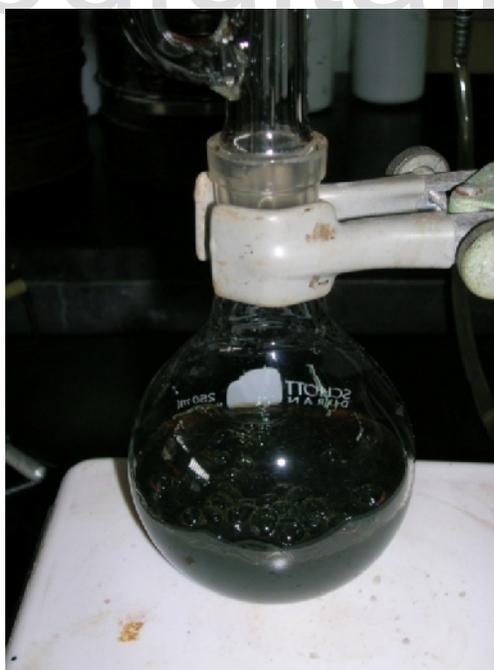
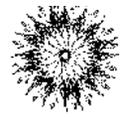


Figura 37 .Proceso Soxhlet



www.bdigital.ula.ve