



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DE EXTRACTOS ETANÓLICOS VEGETALES
APLICADOS A LA DESHIDRATACIÓN DE CRUDOS”**

Trabajo de Grado presentado ante la ilustre Universidad de los Andes por:

Br. Cerrada D., Néstor A.

Con la asesoría de.

Tutor: Ing. Rivera Yezabel.

Co-tutor: Ing. Garmendia Henry

MÉRIDA-VENEZUELA
Junio 2017

DEDICATORIA

Este Trabajo Especial de Grado quiero

Dedicarlo a la persona que siempre ha estado a mi lado

Apoyándome e incentivándome a luchar y seguir adelante.

Gracias a mi Madre Lina Rosa Díaz

Por enseñarme a nunca bajar la cabeza

Y a luchar por mis metas.

www.bdigital.ula.ve

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, Lina Rosa Diaz, porque siempre ha creído en mí y me ha enseñado a nunca abandonar mis sueños. Las habilidades sin perseverancia y sacrificio no son nada.

A mi padre, Néstor Alfonso Cerrada Díaz por ser un ejemplo de trabajo y sacrificio. Nunca podré agradecer todas tus enseñanzas.

A mis abuelos, por ser pilares fundamentales en mi formación.

A mi familia, por darme el apoyo a lo largo de esta gran etapa de mi vida.

A mi tutora académica Yezabel Rivera, por todo el tiempo invertido en la realización de esta investigación. Los agradecimientos se quedan cortos para su aporte en esta investigación. Gracias por confiar en mí y nunca dudar en ayudarme.

A mi co-tutor académico Henry Garmendia por todas las enseñanzas impartidas durante la experiencia experimental. Gracias por todos los consejos, conocimientos y charlas.

A mis compañeros de clases, Pablo Guerrero y Alejandro Villamarin, trabajar con ustedes será un grato recuerdo que perdurará por siempre en mi memoria.

A mis compañeros de tesis, Nieves Carrero, Brian Márquez, Carlos Julio, Jesús López y Josep Gutiérrez. Las tardes llenas de crudo en nuestras manos serán difíciles de olvidar.

Al personal técnico del Laboratorio de Petróleo y Catálisis de la Universidad de los Andes: Carlos, Cesar y Jorge. Gracias por todo.

Al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes de la Universidad de Los Andes (CDCHTA-ULA) por su contribución financiera a través del proyecto I-1472-16-02-F.

A todas las personas que forman parte de mi vida y en todo momento me han brindado ayuda. A todos ustedes Gracias.

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
COMISIÓN DE PROYECTOS DE GRADO

**“EVALUACIÓN DE EXTRACTOS ETANÓLICOS VEGETALES APLICADOS
A LA DESHIDRATACIÓN DE CRUDOS”**

Autor: Cerrada Díaz Néstor Alfonso

Tutor: Ing. Rivera Yezabel

Co-Tutor: Ing. Henry Garmendia

Fecha: Junio de 2017

RESUMEN

La estabilidad de las emulsiones formadas durante la producción de petróleo está asociada a la presencia de agentes tensoactivos naturales presentes en el crudo. Estas emulsiones se pueden romper por medio de diferentes procedimientos, siendo el más usado la deshidratación química; la química deshidratante consiste en el uso de estructuras moleculares de carácter hidrofílico con alta actividad interfacial que por lo general son surfactantes no iónicos con diferentes grados de etoxilación, los cuales están siendo considerados como contaminantes emergentes. Se estudió la aplicación formulados naturales a partir de extractos etanólicos vegetales de las especies *Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens* como alternativa al uso de deshidratantes sintéticos. El tamizaje fitoquímico de los extractos etanólicos evidenció la presencia de fenoles y taninos en los tres extractos, triterpenos y esteroides en las muestras de *Gliricidia sepium* y *Cupressus sempervirens*; así como la presencia de saponinas en esta último. La evaluación de los formulados deshidratantes se hizo sobre emulsiones obtenidas en el laboratorio con crudos característicos del suelo venezolano (Rosa Mediano, Merey y Boscán) por medio del ensayo ASTM D-96 para la determinación de agua y sedimentos. Los resultados experimentales muestran que el formulado de *Gliricidia sepium* y *Cupressus sempervirens* tienen la capacidad de romper las emulsiones de los crudos Rosa Mediano y Merey, mientras que el formulado de *Mangifera indica* tiene baja tendencia al rompimiento de las emulsiones con estos dos crudos. Respecto al crudo Boscán se observó baja interacción de los tres formulados vegetales. El estudio revela que existe relación entre la presencia de los metabolitos secundarios en los formulados deshidratantes y el rompimiento de las emulsiones; esto abre la puerta a futuras investigaciones para formular agentes en el rompimiento de emulsiones como alternativa ecológica al uso de surfactantes comerciales en la deshidratación de crudos.

Palabras clave: Agentes desemulsificantes, surfactantes, metabolitos secundarios, extractos etanólicos.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. EL PROBLEMA	17
Planteamiento y formulación del problema	17
Objetivo general	20
Objetivos específicos	20
Justificación.....	21
Hipótesis.....	21
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	22
Antecedentes de la investigación	22
Marco teórico	26
El petróleo, generalidades	26
Características físicas	26
Composición del petróleo	28
Hidrocarburos alifáticos saturados	29
Hidrocarburos aromáticos	29
Hidrocarburos alifáticos insaturados, olefinas o alquenos	30
Compuestos organometálicos.....	30
Otros elementos en la estructura del crudo	30
Asfaltenos y resinas.....	31
Asfaltenos.....	31

Resinas	33
Emulsiones: Sistema surfactante-agua-aceite	34
Surfactantes	35
Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión	38
Fenómenos involucrados en la ruptura de una emulsión	40
Deshidratación del petróleo.....	44
Agentes emulsionantes en los sistemas de producción de petróleo	46
Efecto de los asfaltenos en la estabilidad de las emulsiones petroleras	48
Formación de emulsiones petroleras y sus propiedades	49
Tratamiento de emulsiones petroleras.....	51
Rompimiento de emulsiones en la industria petrolera mediante el uso de formulados deshidratantes.....	52
Extractos naturales y metabolitos secundarios.....	55
Metabolitos secundarios.....	57
Especies vegetales utilizadas en la investigación.....	58
<i>Gliricidia sepium</i> (Mata ratón)	58
<i>Cupressus sempervirens</i> (Ciprés común).....	59
<i>Mangifera indica</i> (Mango).....	61
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	63
Revisión bibliográfica	64
Procedimiento Experimental.....	64

Obtención de los extractos etanólicos de las especies vegetales <i>Gliricidia sepium</i> , <i>Mangifera indica</i> y <i>Cupressus sempervirens</i>	64
Caracterización de las muestras de crudo	65
Porcentaje de agua y sedimentos (Norma ASTM D-96)	66
Determinación de la Gravedad °API, densidad y gravedad específica	66
Contenido de agua por destilación según la norma ASTM D-4006	67
Viscosidad dinámica del crudo	68
Contenido de asfaltenos	69
Determinación de carbono residual.....	70
Caracterización de los extractos etanólicos.....	70
Preparación de emulsiones agua en crudo (W/O).....	73
Evaluación de los formulados ecológicos en la deshidratación de crudo	74
Equipos.....	76
Reactivos	77
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
Caracterización de los crudos (Rosa Mediano, Merey y Boscán)	78
Determinación de la gravedad API	79
Contenido de agua por centrifugación	80
Contenido de agua por destilación según la norma ASTM D-4006	80
Determinación del contenido de asfaltenos según la norma ASTM D-3279.....	81
Contenido de carbono residual.....	82

Determinación de la viscosidad dinámica del crudo.....	83
Obtención de los extractos etanólicos.....	85
Caracterización de los extractos etanólicos.....	86
Formulación de los extractos naturales para la deshidratación de crudos	88
Formulación de las emulsiones de agua en crudo.....	89
Evaluación de los formulados vegetales en el rompimiento de las emulsiones de agua en crudo.....	91
Evaluación de los formulados vegetales en el proceso de deshidratación de crudos sobre las emulsiones preparadas con Rosa Mediano	93
Evaluación de los formulados vegetales en el proceso de deshidratación de crudos sobre las emulsiones preparadas con Merey	98
Evaluación de los formulados vegetales en el proceso de deshidratación de crudos sobre las emulsiones preparadas con Boscán.....	102
Efecto de los formulados vegetales en las emulsiones preparadas con los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán	104
Conclusiones	111
Recomendaciones.....	113
Bibliografía	114
APENDICE A: Caracterización de los crudos.....	121
APENDICE B: Evaluación de los formulados vegetales para la deshidratación de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán.....	123

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Composición elemental general del petróleo.</i>	27
<i>Tabla 2. Clasificación de los crudos según el ° API</i>	28
<i>Tabla 3. Clasificación científica (Gliricidia Sepium)</i>	59
<i>Tabla 4. Clasificación científica de la especie Cupressus sempervirens</i>	60
<i>Tabla 5. Metabolitos secundarios más comunes en las plantas cupresaceas</i>	60
<i>Tabla 6. Clasificación científica de la especie Mangifera indica</i>	61
<i>Tabla 7. Parámetros para el acondicionamiento de la muestra. Norma ASTM D-4006</i>	67
<i>Tabla 8. Formulados preparados a partir de los extractos etanólicos</i>	75
<i>Tabla 9. Lista de equipos usados parte experimental</i>	76
<i>Tabla 10. Lista de reactivos usados parte experimental</i>	77
<i>Tabla 11. Densidad y gravedad °API de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán</i>	79
<i>Tabla 12. Clasificación experimental de los crudos según su gravedad API</i>	79
<i>Tabla 13. Contenido de agua y sedimentos %v/v de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán</i>	80
<i>Tabla 14. Contenido de agua por destilación de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán según la norma ASTM D-4006</i>	81
<i>Tabla 15. Contenido de asfaltenos según la norma ASTM D-3279 para los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán</i>	82
<i>Tabla 16. Contenido de carbono residual de las muestras de crudos</i>	82
<i>Tabla 17. Viscosidad (cP) dinámica de los crudos estudiados con variación de temperatura</i>	83
<i>Tabla 18. Resumen de la caracterización de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán</i>	84
<i>Tabla 19. Tabla resumen de la caracterización según la bibliografía de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán</i>	85
<i>Tabla 20. Obtención de los extractos etanólicos de las especies Gliricidia Sepium, Cupressus sempervirens y Mangifera indica</i>	85
<i>Tabla 21. Densidad y contenido de humedad de los extractos etanólicos</i>	86
<i>Tabla 22. Tamizaje fitoquímico de los extractos etanólicos</i>	87
<i>Tabla 23. Composición de los formulados obtenidos de los extractos etanólicos</i>	88
<i>Tabla 24. Emulsiones de agua en crudo formuladas</i>	89
<i>Tabla 25. Contenido de agua en las emulsiones agua en crudo</i>	92
<i>Tabla 26. Resumen del comportamiento de los formulados vegetales respecto a las emulsiones del crudo Rosa Mediano</i>	98
<i>Tabla 27. Resumen del comportamiento de los formulados vegetales respecto a las emulsiones del crudo Merey</i>	102

<i>Tabla 28. Determinación de los grados API de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán. Apéndice A..</i>	<i>121</i>
<i>Tabla 29. Determinación de agua por centrifugación de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán.</i>	
<i>Apéndice A.....</i>	<i>121</i>
<i>Tabla 30. Contenido de agua por destilación de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán. Apéndice A</i>	<i>121</i>
<i>Tabla 31. Determinación del contenido de asfaltenos de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán.</i>	
<i>Apéndice A.....</i>	<i>122</i>
<i>Tabla 32. Determinación de la viscosidad de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán. Apéndice A</i>	<i>122</i>
<i>Tabla 33. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B</i>	<i>123</i>
<i>Tabla 34. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B</i>	<i>123</i>
<i>Tabla 35. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B</i>	<i>124</i>
<i>Tabla 36. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B</i>	<i>124</i>
<i>Tabla 37. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B</i>	<i>124</i>
<i>Tabla 38. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B</i>	<i>125</i>
<i>Tabla 39. Evaluación del formulado NM23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B</i>	<i>125</i>
<i>Tabla 40. Evaluación del formulado NM23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B</i>	<i>125</i>
<i>Tabla 41. Evaluación del formulado NM23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B</i>	<i>126</i>
<i>Tabla 42. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>126</i>
<i>Tabla 43. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>126</i>
<i>Tabla 44. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabla 45. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabla 46. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>127</i>

<i>Tabla 47. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabla 48. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabla 49. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabla 50. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>129</i>
<i>Tabla 51. Evaluación del formulado MN23 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>129</i>
<i>Tabla 52. Evaluación del formulado MN23 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>129</i>
<i>Tabla 53. Evaluación del formulado MN23 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>130</i>
<i>Tabla 54. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>130</i>
<i>Tabla 55. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>130</i>
<i>Tabla 56. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>131</i>
<i>Tabla 57. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna 20% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>131</i>
<i>Tabla 58. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna 20% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>131</i>
<i>Tabla 59. Evaluación del formulado MN23 sobre la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna 20% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>132</i>
<i>Tabla 60. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna 20% p/p. Apéndice B.....</i>	<i>132</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Estructura hipotética de la fracción saturada del petróleo.</i>	29
<i>Figura 2. Estructura hipotética de la fracción aromática del petróleo.</i>	30
<i>Figura 3. Moléculas de asfaltenos según el modelo de Yen-Mullins.</i>	32
<i>Figura 4. Estructura hipotética de la fracción de resinas del petróleo.</i>	33
<i>Figura 5. Estructura de las emulsiones (O/W), (W/O) y emulsiones múltiples.</i>	35
<i>Figura 6. Estructura de un surfactante. Dodecil benceno sulfonato de sodio.</i>	36
<i>Figura 7. Esquema de efectos retardadores del drenaje de la película intergota.</i>	43
<i>Figura 8. Representación gráfica de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes presentes en el petróleo crudo.</i>	47
<i>Figura 9. Formación de película en la interfase agua-crudo.</i>	48
<i>Figura 10. Producción de crudo asociado a la formación de emulsiones petroleras.</i>	50
<i>Figura 11. Variación de la estabilidad de la emulsión con variación de formulación.</i>	55
<i>Figura 12. Partes de la especie vegetal <i>Gliricidia sepium</i>.</i>	59
<i>Figura 13. Descripción botánica de la especie.</i>	61
<i>Figura 14. Emulsión del crudo Rosa mediano con un contenido de agua 50%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.</i>	93
<i>Figura 15. Emulsión del crudo Rosa mediano con un contenido de agua 40%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.</i>	95
<i>Figura 16. Emulsión del crudo Rosa mediano con un contenido de agua 30%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.</i>	96
<i>Figura 17. Emulsión del crudo Merey con un contenido de agua 50%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.</i>	99
<i>Figura 18. Emulsión del crudo Merey con un contenido de agua 40%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.</i>	100
<i>Figura 19. Emulsión del crudo Merey con un contenido de agua 30%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.</i>	101
<i>Figura 20. Emulsión del crudo Boscán con un contenido de agua 20%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.</i>	103
<i>Figura 21. Ejemplo de un tanino. Ácido gálico</i>	107
<i>Figura 22. Taninos más complejos. A) Taninos hidrolizables, B) Taninos condensados.</i>	107
<i>Figura 23. Estructura química de uno de los flavonoides más comúnmente hallados en la naturaleza, la quercetina.</i>	108
<i>Figura 24. Principal flavonoide encontrado en los extractos etanólicos de <i>Gliricidia Sepium</i></i>	109

INTRODUCCIÓN

Debido al impacto de las diferentes industrias sobre el medio ambiente la evolución de la ingeniería química como ciencia práctica se está enfocando en el desarrollo de procesos industriales amigables al ecosistema. En cuanto a desarrollo energético, el petróleo continúa siendo la punta de la lanza de muchos países industrializados, ya que es la principal fuente de energía mundial y sus productos derivados satisfacen el mercado en muchas fases de la producción; el estudio de las fracciones de petróleo, su extracción, acondicionamiento y mejoramiento es de gran importancia en países denominados petroleros como Venezuela, en donde gran parte de la producción está ligada a la extracción conjunta con agua, ya sea por su naturaleza o debido a los procesos de recuperación mejorada.

Desde los inicios de la explotación del crudo, la industria petrolera ha tenido que enfrentarse a la producción conjunta de crudo y agua, lo que ocasiona la formación de emulsiones no deseadas. Una parte del agua producida, llamada agua libre, se separa fácilmente del crudo por acción de la gravedad tan pronto como la velocidad del fluido sea lo suficientemente baja. La otra parte del agua está íntimamente ligada con el crudo en forma de una emulsión (una dispersión estable de finas gotas de uno de los fluidos en el otro).

Las emulsiones en la producción petrolera son sistemas indeseables que generalmente incrementan los costos operacionales y reducen la eficiencia de los equipos; de igual forma el factor económico juega un papel fundamental ya que el crudo debe cumplir parámetros mínimos de calidad para su comercialización. Otro de los problemas que conlleva a tener agua emulsionada es la solubilización de sales, Martell (2011) define que la presencia de agua en el petróleo es un inconveniente no sólo por su presencia, sino por las impurezas (sales) que contiene y como efecto colateral generan incrustaciones en los sistemas de refinación e intercambio de calor, reduciendo la eficiencia de estos procesos.

La deshidratación del crudo es la operación que permite acondicionar el crudo según las especificaciones del mercado. Los tratamientos son: térmicos, mecánicos,

eléctricos, químicos e inclusive una variación de todos los métodos según sea la complejidad de la emulsión. El tratamiento químico es el más utilizado en la industria ya que permite generar una acción antes de que las emulsiones se formen; este tratamiento se hace por medio de la denominada química deshidratante. El rol del agente deshidratante es compensar la acción estabilizante de los agentes emulsionantes naturales en el crudo y así generar un sistema inestable que permita retirar el agua emulsionada. Varias investigaciones coinciden en señalar a los asfaltenos y las resinas como responsables de estabilizar las de las emulsiones que se forman en la etapa de producción y que complican significativamente los procesos de deshidratación de crudo (Delgado, 2005).

La formulación de los agentes deshidratantes está compuesta por una o varias moléculas que tienen alta actividad interfacial y son de carácter hidrofílico, están presentes entre el 30-40%p en los formulados deshidratantes y el resto lo conforma algún solvente aromático y un alcohol de cadena larga. Los componentes activos más utilizados son los alquil fenoles etoxilados, bloques de polímeros polietoxilados y otras estructuras que puedan competir con los asfaltenos y resinas en la interfase agua crudo.

La mayoría de estos compuestos son contaminantes persistentes debido a que no son descompuestos fácilmente por la acción bacteriana, por lo cual su biodegradabilidad es baja y se debe tener cuidado de la deposición final de los mismos. Aunque estas sustancias son menos persistentes que otros desperdicios químicos, el uso anual de millones de kilogramos de surfactantes no iónicos los hace un factor importante como contaminantes de cuerpos acuíferos (Manahan, 2007).

Nuevas investigaciones han surgido desde el punto de vista de obtener surfactantes biodegradables, los llamados biosurfactantes (Doshi, Maniyar, Bhuyan, & Mujumdar, 2010) (Reis, Pacheco, Pereira, & Freire, 2013) (Gudiña, Pereira, Costa, Evtuguin, Coutinho, & Teixeira, 2015); su principal aplicación es en la biorremediación (cualquier proceso que utilice microorganismos, hongos, plantas o las enzimas derivadas de ellos para retornar un medio ambiente alterado por contaminantes a su condición natural). En su publicación Raiger y López (2009) dan a tratar la aplicación de los biosurfactantes en la industria petrolera y postulan que las principales ventajas de los

mismos con respecto a los surfactantes químicos son su biodegradabilidad, baja toxicidad, biocompatibilidad, especificidad y la amplia variedad de estructuras químicas disponibles.

La mayoría de los trabajos de biosurfactantes estudian organismos celulares vivos, como las bacterias. En estas investigaciones vinculan la actividad interfacial de los organismos celulares a la gran variedad de las estructuras disponibles, especialmente a los metabolitos. La obtención de los biosurfactantes es costosa y se necesitan equipos especializados para su producción, es debido a esto que se plantea la disponibilidad de los metabolitos en otras estructuras celulares como las especies vegetales. Desde otro punto de vista, el petróleo es el resultado de la degradación de organismos naturales de carácter orgánico, por lo tanto, se busca moléculas afines a los asfaltenos y resinas en la misma naturaleza.

El estudio de especies naturales como materia activa para la preparación de agentes desemulsificantes permite proponer y evaluar nuevas formulaciones que sean más amigables con el medio ambiente, a su vez abre un nuevo abanico de oportunidades para el estudio de estructuras vegetales destinadas a las diferentes fases de producción y adecuación del crudo. El presente trabajo pretende hacer un aporte al conocimiento de la formulación de agentes desemulsionantes desde un punto de vista ecológico, y así expandir los conocimientos en un área poco explorada por los investigadores. En este sentido es una contribución importante porque presenta un nuevo enfoque destinado a la producción de nuevos componentes activos extraídos de materia vegetal.

Esta nueva búsqueda de agentes deshidratantes a partir de materias vegetales genera varias etapas de investigación, las cuales son: desarrollo del marco bibliográfico, la extracción etanólica de especies vegetales de *Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens* y su caracterización, formulación de agentes desemulsionantes a partir de los extractos etanólicos usando un solvente de carácter aromático, la caracterización de los crudos a utilizar (Rosa Mediano, Merey y Boscán), generar las emulsiones de agua en crudo con diferente contenido de fase interna, aplicar los formulados vegetales a las emulsiones agua en crudo preparadas y evaluar la actividad

deshidratante en los mismos. El método de evaluación de estos agentes es por el ensayo ASTM D-96 para la determinación de agua y sedimentos en crudos.

El estudio está enmarcado dentro de la modalidad experimental, basado en las pruebas de las formulaciones de agentes deshidratantes realizadas a nivel de laboratorio, donde los resultados obtenidos podrán ser verificados de manera cuantitativa y cualitativa. Es importante destacar que las pruebas mencionadas se realizaron en el laboratorio de Petróleo y Catálisis de la Escuela de Ingeniería Química de la ilustre Universidad de los Andes, ubicado en la Facultad de Medicina, en la ciudad de Mérida, estado Mérida.

El informe está distribuido de la siguiente manera: en el Capítulo I se presenta el planteamiento del problema, en el Capítulo II la revisión bibliográfica y los antecedentes de la investigación, el Capítulo III se muestra la metodología experimental que se lleva a cabo y el Capítulo IV donde se muestran los resultados obtenidos y una interpretación de los mismos. Se culmina el trabajo con las referencias bibliográficas y los anexos.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO I. EL PROBLEMA

Planteamiento y formulación del problema

La industria petrolera en sus fases de producción y refinación, entra en una clara diatriba entre el impacto ecológico que genera y los ingresos económicos de su práctica; teniendo esta última mayor preponderancia. Una mayor producción está asociada al uso de métodos más invasivos y degradantes del medio ambiente. Aunque los procesos están regulados y son operados bajo estrictas normas de seguridad para así evitar daños ambientales, los solventes industriales, biocidas y aditivos químicos usados tienden a acumularse en los cuerpos acuíferos y terrestres siendo resistentes a la degradación natural.

El motivo de este trabajo es proponer nuevos aditivos que sean biodegradables para así atenuar el impacto ecológico que causan sus pares sintéticos. Un producto biodegradable es aquel que puede descomponerse en los elementos químicos que lo conforman debido a la acción de agentes biológicos, como: plantas, animales, microorganismos y hongos, bajo condiciones ambientales naturales. Se parte de la premisa que los productos formulados a partir de materia vegetal tendrán una mayor interacción y compatibilidad con el medio ambiente, por lo tanto, su acción contaminante disminuirá.

El caso de estudio consiste en la aplicación de formulados ecológicos en la deshidratación de crudos. El proceso de deshidratación se basa en retirar el agua emulsionada del crudo de producción. Según Salager (1999), “la formación de emulsiones petroleras es un fenómeno con que el ingeniero de producción debe convivir, ya que tarde o temprano se van a formar durante la fase de producción debido a las fuerzas que se generan sobre el sistema, ya sea en el bombeo, el empuje del gas o en la expansión en las válvulas de alivio, por estas razones la mezcla de crudo y agua está siempre sometida a diferentes esfuerzos que resultan en la dispersión de una fase en la otra, en general en forma de gotas de agua dispersas en el crudo. Esta dispersión se llama emulsión”.

Siguiendo el mecanismo de estabilización de las emulsiones petroleras descrito por Kilpatrick & Spiecker (2001), las emulsiones son estabilizadas por especies químicas hidrófobas presentes en el petróleo (asfaltenos y resinas) que se adsorben en la interfase y se oponen a la coalescencia por diversos mecanismos. Para romper estas emulsiones, se utiliza generalmente un combinado de varios métodos que incluyen la adición de productos químicos, calentamiento o la aplicación de campos eléctricos.

Uno de los métodos utilizados para la deshidratación de crudos es la adición de la llamada “química deshidratante”, a través de formulados que contienen moléculas anfifílicas (moléculas que poseen afinidad por medios polares y apolares), las cuales son de uso común en prácticamente todas las ramas de la industria petrolera empleándose como dispersantes de lodos, emulsionantes en estimulación y desemulsionantes en deshidratación de crudos (Salager, 1999).

El tratamiento químico consiste en inyectar un formulado que tiene combinaciones de surfactantes disueltos en un solvente aromático en el múltiple de producción, y en los lugares donde se asegure una mayor agitación del sistema. La química deshidratante anteriormente estaba formada principalmente por surfactantes no iónicos de alto peso molecular como los alquil-fenoles ramificados. Actualmente se desarrollan surfactantes tales como resinas fenólicas etoxiladas con óxido de etileno y óxido de propileno (Marfisi, Alvarez, Puruta, Moreno, & Salager, 2009) y resinas siliconadas etoxiladas (Jarque, Oliveira, & Mansur, 2014).

Los alquilfenoles etoxilados a pesar de su baja volatilidad, han sido detectados en aire urbano, lo cual indica que puede evaporarse desde agua o suelo contaminados. Pueden ser degradados por acción de los microorganismos; sin embargo, en condiciones anaeróbicas este proceso es muy limitado. Sus metabolitos pueden lixivarse hasta las aguas subterráneas y suelen ser más persistentes, y biológicamente más activos. Su degradación es más lenta conforme aumenta su número de grupos de etoxilación. Es tóxico para peces, invertebrados acuáticos y algas, en los peces interaccionan con la mucosa de las branquias y alteran su actividad respiratoria.

Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones, contaminantes en su mayoría apolares, tóxicos, persistentes y acumulables en medios acuosos y terrestres. Sin embargo, en los últimos años el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar la presencia de otros contaminantes potencialmente peligrosos, denominados globalmente como contaminantes emergentes. Este es el caso de los surfactantes de tipo alquilfenol etoxilados y sus derivados (Barcelo & Lopez de Alda, 2010); el mencionado estudio está basado en matrices ambientales (fundamentalmente aguas superficiales, residuales y sedimentos) a nivel urbano y no toma en cuenta el uso de este tipo de moléculas a nivel industrial ni el impacto que pueda tener sobre el suelo y cuerpos acuíferos a su alrededor.

Por lo antes expuesto, se constata la existencia de una problemática de carácter emergente en cuanto al impacto ambiental de este tipo de surfactantes. Por lo cual, se plantea el estudio de formulados ecológicos a partir de extractos etanólicos vegetales como materia activa en el rompimiento de emulsiones petroleras, aprovechando la presencia de estructuras moleculares como los metabolitos secundarios que puedan competir con los agentes estabilizantes naturales presentes en el crudo.

Es por tal motivo que para esta investigación surgen las siguientes interrogantes:

- ¿Pueden ser aplicados los deshidratantes ecológicos formulados a partir de extractos etanólicos en la deshidratación de crudos?
- ¿Los metabolitos secundarios presentes en los extractos etanólicos tendrán alguna interacción con los surfactantes naturales de los crudos?
- De existir alguna interacción con los asfaltenos y las resinas presentes en el crudo, ¿a qué se puede atribuir esta interacción?

- ¿Los formulados ecológicos podrán igualar la capacidad deshidratante de productos comerciales en la desestabilización de emulsiones (W/O) de las muestras de crudos utilizadas?
- ¿La naturaleza de los tipos de crudos utilizados será un factor a tomar en cuenta respecto a la interacción con los metabolitos secundarios presentes en los formulados deshidratantes naturales?
- ¿Cuál es el comportamiento de los deshidratantes naturales respecto a las diferentes emulsiones preparadas con los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán?

Objetivo general

- Evaluar la eficiencia de formulados ecológicos a partir de materia vegetal en la ruptura de emulsiones (W/O) en el proceso de deshidratación de crudos como alternativa al uso de la química deshidratante.

Objetivos específicos

- Caracterizar tres muestras de crudos (Rosa Mediano, Merey y Boscán) procedentes de la cuenca del Lago de Maracaibo, Cuenca de Maturín y Suroeste del Zulia respectivamente.
- Obtener los extractos etanólicos a partir de la materia vegetal de *Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens*.
- Caracterizar los extractos etanólicos obtenidos de las especies vegetales de *Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens*.
- Formular los agentes deshidratantes ecológicos a partir de extractos etanólicos de materia vegetal de las especies *Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens*.

- Comparar la eficiencia de los formulados deshidratantes vegetales respecto al uso de un deshidratante comercial utilizado en el laboratorio.

Justificación

La producción de petróleo está asociada a emulsiones (W/O), este es uno de los problemas más frecuentes en la industria petrolera y el ingeniero de producción debe aprender a convivir con este tipo de sistemas, tratándolos con variaciones de métodos eléctricos, mecánicos, térmicos y químicos. Desde la década del 50 vienen utilizándose agentes químicos como deshidratantes sintéticos, algunos ejemplos clásicos son: copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, resinas alquil-fenol, aminas etoxiladas y diferentes variaciones de polímeros etoxilados. Estos tipos de productos sintéticos tienden a acumularse en sustratos terrestres y migrar hacia cuerpos acuíferos debido a fracturas del terreno o permeabilidad del mismo. El aumento de las cadenas etoxiladas y ramificaciones en los surfactantes disminuye su biodegradabilidad, por tales motivos, se hace necesaria la búsqueda de nuevas alternativas para la ruptura de emulsiones petroleras que sean más amigables al medio ambiente.

En referencia al uso de agentes que generen un menor impacto al medio ambiente y que puedan ser utilizados como agentes deshidratantes, se estudia la aplicación de extractos etanólicos vegetales como alternativa a los deshidratantes comerciales para la desestabilización de emulsiones petroleras; lo cual conlleva a un avance de importancia en la investigación de nuevos productos de menor impacto ecológico. La base fundamental de este tipo de estudios es la gran disponibilidad molecular que existe en las especies vegetales, principalmente en el grupo de los metabolitos secundarios.

Hipótesis

Debido a las características de los metabolitos secundarios obtenidos de los extractos etanólicos de materia vegetal, se pueden formular agentes para el rompimiento de emulsiones (W/O) como alternativa ecológica al uso de surfactantes comerciales en la deshidratación de crudos.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

Antecedentes de la investigación

Salager y colaboradores (1987), publicaron un artículo titulado *“Bases Fundamentales del Papel de la Química Deshidratante: Influencia de la Formulación Fisicoquímica Sobre la Estabilidad de una Emulsión”*, haciendo referencia a la estabilidad de las emulsiones influenciadas por la química deshidratante. Esta investigación expone que la estabilidad de una emulsión petrolera se debe principalmente a efectos producidos por la presencia de surfactantes naturales adsorbidos en la interfase crudo-agua. Se hace referencia a la acción de los agentes deshidratantes, donde se establece que combinan sus propiedades con la de los surfactantes naturales del crudo para generar emulsiones inestables en un punto de formulación óptimo. Se establecen sistemas modelos en los cuales se determina la influencia de la formulación fisicoquímica sobre la estabilidad de una emulsión y se interpreta el proceso de deshidratación en el desarrollo de un mapa de formulación a diferentes relaciones de agua-aceite (WOR).

Esta investigación establece el estudio de emulsiones (W/O) y el rompimiento de las mismas por medio de la química deshidratante; plantea variables de formulación y de estabilidad, así como un mecanismo secuencial de la ruptura de un sistema disperso. La evidencia experimental de este trabajo muestra que un mecanismo de rompimiento de una emulsión, es la remoción del surfactante de la interfase agua-aceite por atrapamiento del mismo en una microemulsión. Tal fenómeno se produce en formulación óptima del sistema SOW (surfactant-oil-water), que corresponde a una tensión interfacial ultra-baja y a la formación de un sistema trifásico. El estudio conduce y orienta esta investigación porque profundiza en muchos aspectos de la deshidratación de crudos, lo cual es de gran relevancia para el marco teórico y experimental.

Revisando casos particulares para la evaluación de agentes deshidratantes, se cita a la tesis doctoral presentada por Marfisi (2005), titulada *“Estabilidad de emulsiones relacionadas con el proceso de deshidratación de crudos”*, se realizan barridos de formulación y pruebas de botella con un deshidratador eléctrico en distintos ambientes

fisicoquímicos (tipo y concentración del deshidratante, relación agua-aceite, salinidad de la fase acuosa, tipo de alcohol y temperatura), midiendo la estabilidad de la emulsión. En esta investigación se logra relacionar la estabilidad de emulsiones (W/O) con el proceso de deshidratación de crudos aplicando un campo eléctrico y química deshidratante (productos a base de resinas fenol formaldehído etoxiladas, siliconas y nonil fenol etoxilados).

Marfisi (2005), encontró que el deshidratante debe ser ligeramente hidrofílico para producir un sistema inestable en un punto de formulación SAD= 0. El proceso de evaluación de los agentes deshidratantes consistió en dos etapas, en la primera se preparó una emulsión (W/O) mezclando en proporciones definidas un crudo mediano (27°API) y una salmuera. Como segunda etapa se hicieron medidas de estabilidad al dosificar los agentes desemulsificantes donde se analizó la concentración y naturaleza del deshidratante, tipo de alcohol como co-surfactante, salinidad de la fase acuosa, modo de corriente y geometría del electrodo de la celda eléctrica. Los criterios para la selección del mejor deshidratante se basaron en obtener la máxima separación de agua en un tiempo definido, con base a las siguientes características: al menos 70% de agua separada, una interfase lisa y bien definida, la calidad del agua transparente y sin observar resto de crudo en las paredes. La importancia de esta investigación aparte de todo el contenido teórico es la evaluación experimental; ya que se define la emulsificación de un crudo y se estiman parámetros de selección para un agente deshidratante.

Los asfaltenos son conocidos como los agentes estabilizantes de las emulsiones agua en crudo producidas en los pozos de producción de petróleo. Stark y Asomaning (2005), en su investigación *“Synergies between Asphaltene Stabilizers and Demulsifying Agents Giving Improved Demulsification of Asphaltene-Stabilized Emulsions”* estudiaron dos casos particulares que muestran el efecto de la química deshidratante cuando se aplica sola y en combinación con estabilizadores de asfaltenos en la deshidratación de crudos. Los resultados demostraron que el uso de una combinación de estos dos aditivos aumenta la eficiencia del proceso de desestabilización de las emulsiones. Cuando se usa este tipo de combinación los dispersantes tienden a

estabilizar a los asfaltenos en el crudo, retrasando así la adsorción de los mismos en la interfase de la emulsión. Este atraso en la adsorción permite que el agente desemulsificante actúe antes de que la emulsión se forme o que sea estable. Stark y Asomaning (2005), establecen una relación entre los estabilizadores de asfaltenos y los aditivos deshidratantes, la cual es de importancia para esta investigación debido a que existen antecedentes del uso de dispersantes ecológicos para evitar la precipitación de asfaltenos (Rojas Navas, 2014). Esto es un punto de partida para establecer una relación entre los formulados ecológicos dispersantes de asfaltenos y formulados ecológicos en la deshidratación de crudos.

Rondón y colaboradores (2007), estudiaron el efecto de la concentración de los asfaltenos, la naturaleza del agente desemulsificante y del medio de disolución en los procesos de deshidratación de un crudo (10% p/p de asfaltenos) en su investigación ***“Breaking of Water in Crude Oil Emulsions 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action”***. Los investigadores realizaron barridos de formulación empleando como surfactantes hidrofílicos nonilfenol polietoxilados; como fase aceite se empleó variaciones de ciclohexano y tolueno con concentraciones de asfaltenos entre los 100 y 10.000 ppm preparadas mediante dilución de crudo. Se observa que para todas las concentraciones de asfaltenos existe un mínimo de estabilidad para todas las emulsiones preparadas. Se concluye que a medida que aumenta la concentración de asfaltenos es necesaria una mayor concentración de agente desemulsionante para romper la emulsión hasta un punto de saturación. Rondón y colaboradores también estudiaron la variación de la concentración de agente desemulsionante en función de la proporción de los solventes en el medio para una concentración definida de asfaltenos; cuando los asfaltenos se encuentran disueltos en tolueno es necesaria una concentración menor de agente desemulsionante para romper la emulsión. Esta investigación presenta un análisis preciso del efecto de los asfaltenos en la estabilidad de las emulsiones (W/O), así como la cantidad necesaria de desemulsificante para encontrar el punto óptimo de formulación en función de la concentración de los asfaltenos en la fase orgánica; estos aspectos son de gran importancia ya que permiten tener una visión más acertada del comportamiento del

sistema así como el efecto que tiene la adición de un solvente polar en la estabilidad de las emulsiones estudiadas.

El desarrollo de tecnologías ecológicas y la aplicación de la ingeniería verde han ido en constante desarrollo, a la par del adelanto de nuevas tecnologías industriales va el crecimiento de la investigación y propuestas de procesos ecológicos. Pernía (2011), en su proyecto final de grado ***“Efecto de la Adición de Terpenos sobre la Físico-Química de la Deshidratación del Petroleo”*** estudió la estabilidad de emulsiones (W/O) utilizando como aditivos trementina y mentol. La presencia de trementina provocó un aumento en la estabilidad de las emulsiones y en la concentración óptima de surfactante requerida. El mentol, por su parte, ocasionó que la saturación de la interfase ocurriese a una mayor relación de asfaltenos; sin embargo para alcanzar la formulación óptima requirió mayor cantidad del surfactante EON-15 (Nonil fenol etoxilado). Referente al uso del mentol como aditivo asociado al deshidratante Tween 80, se logró reducir la dosificación para alcanzar la formulación óptima. La importancia de este estudio es que presenta un análisis del uso de aditivos naturales para la deshidratación de crudos, observándose que se puede mejorar la eficiencia de un proceso de deshidratación con productos que tengan una mayor compatibilidad con el medio ambiente.

Khorram y colaboradores (2015), en su investigación ***“Feasibility study of new natural leaf-derived surfactants on the IFT in an oil - aqueous system: experimental investigation”*** estudian el efecto de tres plantas (Oliva, Spistan y Prosopis) como surfactantes naturales en la reducción de la tensión interfacial de un sistema agua-aceite. Para este propósito, tres surfactantes naturales fueron extraídos de las hojas de las especies mencionadas y se hicieron microfluidos con una base de agua, las medidas de tensión interfacial fueron realizadas con un equipo de gota giratoria. Los resultados mostraron que los extractos naturales lograron disminuir la tensión interfacial del sistema hasta en un 50 % para el extracto de oliva. De acuerdo a los resultados obtenidos se estudia la posibilidad de utilizar este tipo de formulaciones en el futuro de la recuperación mejorada de petróleo. La importancia de esta investigación radica en el estudio de nuevos surfactantes que tengan un menor impacto ambiental. En los resultados se observa que existe una disminución de la tensión interfacial y se asocia a

su uso para la recuperación mejorada de petróleo. Esta investigación muestra la aplicación de nuevos surfactantes naturales y se presenta como una investigación actual, dando a entender que la búsqueda de nuevas estructuras naturales está siendo tomada en cuenta por diferentes investigadores a nivel mundial.

Marco teórico

El petróleo, generalidades

Según Speight & Ozum (2002), el petróleo es una mezcla extremadamente compleja de compuestos hidrocarbonados, usualmente con un bajo contenido de nitrógeno, oxígeno y azufre, así como la presencia de pequeñas trazas de metales. En su estado más básico, el petróleo tiene un mínimo valor comercial, pero cuando es refinado provee combustibles líquidos, solventes, bases, lubricantes y muchos otros productos.

En las distintas refinerías del mundo se procesan en mayor o menor volumen cientos de tipos diferentes de crudos. Cada tipo de crudo es una mezcla compleja de miles de componentes, creando estructuras moleculares de gran tamaño. La mayoría de los componentes de un crudo son compuestos orgánicos, su red fundamental se basa en cadenas de átomos de carbono e hidrógeno que se repiten estructuralmente, a las cuales se le unen heteroátomos y otras estructuras que hace que los sistemas sean más complejos.

La disposición y la concentración de los distintos heteroátomos hacen que las propiedades físicas y químicas de los hidrocarburos sean distintas; a esto se le debe sumar los tipos de enlaces químicos presentes. Por lo tanto, una molécula de un crudo vista desde un punto menos formal es un cúmulo de muchas moléculas enlazadas con distintas disposiciones en sus enlaces; asociado a una imagen en común es como ver un corte transversal de un panal de abejas donde los paneles representan las miles de combinaciones posibles de las estructuras moleculares que conforman al petróleo.

Características físicas

Coloración: La tendencia general es pensar que el petróleo presenta una única coloración oscura (negra). Sin embargo, tiene una variación de color que va desde el

color ámbar, amarillo pálido, rojo, marrón hasta llegar al conocido color negro. Por lo general, su tonalidad tiende a ser de forma oscura con el aumento del peso específico (Manning & Thompson, 1995).

Olor: El olor del crudo es característico de moléculas aromáticas. Se asemeja a olores característicos de fracciones livianas como la gasolina o el keroseno. Si contiene elevadas proporciones de azufre el olor puede llegar a ser repugnante.

Constituyentes del petróleo: Los crudos están constituidos por mezclas de un número muy elevado de componentes, aumentando la dificultad de la descripción de las distintas fracciones. Es concerniente para la investigación conocer los constituyentes del crudo, y así tener un orden de ideas sobre su estructura y composición. El crudo está constituido por hidrocarburos (constituyen los elementos esenciales del petróleo; sus moléculas no contienen más que carbono e hidrógeno y algunos heteroátomos). En resumen, el petróleo contiene carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y algunos metales (particularmente níquel y vanadio). A esto se le debe adicionar la presencia de compuestos de azufre, aminas, amidas, piridinas y compuestos organometálicos. La cantidad de elementos puros (en porcentaje en peso) para la mayoría de los crudos puede variar según los límites que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. *Composición elemental general del petróleo.*

Componente	Porcentaje (%p/p)
Carbono	83,0-87,0
Hidrógeno	10,0-14,0
Nitrógeno	0,1-2,0
Oxígeno	0,05-1,5
Azufre	0,05-6,0
Metales (Níquel y Vanadio)	<1000 ppm

Fuente: Speight y Ozum (2002)

Densidad: La densidad relativa del petróleo se mide empleando una escala arbitraria denominada gravedad °API (American Petroleum Institute), la cual establece la relación correspondiente de peso específico (ge) de los crudos con respecto al agua (Speight & Ozum, 2002). La relación empleada para la determinación de la gravedad °API se muestra en la Ec. 1.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{ge@60^{\circ}F} - 131,5 \quad \text{Ec. 1}$$

El peso específico depende de la composición química del petróleo. Se establece un rango de (45°API) para crudos livianos hasta menos de (10 °API) para crudos pesados y bitúmenes. Un rango de grados °API para los tipos de crudos se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. *Clasificación de los crudos según el ° API*

Crudo	Rango °API
Extra pesados	≤ 9,9
Pesados	10- 22,3
Medianos	22,3-31,1
Livianos	≥31,1

Fuente: Speight y Ozum (2002)

Viscosidad: La viscosidad es una magnitud física que mide la resistencia interna de un fluido a moverse (por el esfuerzo de corte). Es un parámetro importante en la caracterización de crudos, ya que fluidos muy viscosos dificultan su transporte y generarán mayores caídas de presión en las tuberías. La viscosidad es función de la temperatura, por lo tanto, debe ser reportada a la temperatura a la cual fue medida, típicamente se reporta a 40°C o 100°C, inclusive ambas si se requiere un índice de viscosidad (Fahim, Al-Sahhaf, & Elkilani, 2010).

Composición del petróleo

Según Delgado (2005), el petróleo crudo es un líquido coloidal muy complejo, en general es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA. Sin embargo, también están presentes algunos heteroátomos, familias orgánicas y estructuras organometálicas. El petróleo puede ser visto como un sistema disperso donde los asfaltenos están en estado coloidal. Las moléculas de asfaltenos se encuentran en el centro de la estructura del petróleo, los otros componentes se organizan alrededor de la capa de asfaltenos en orden decreciente de polaridad: resinas, hidrocarburos aromáticos y saturados.

Hidrocarburos alifáticos saturados

Llamados también alcanos o parafinas, son hidrocarburos no polares, los cuales pueden ser de carácter lineal, ramificado o cíclico. Están constituidos por una cadena de átomos de carbono con enlaces sencillos; cuando su estructura es cíclica, se llaman hidrocarburos cíclicos saturados o naftenos (Wauquier, 2004).

Según Mullins y colaboradores (2007), la proporción de compuestos saturados en el crudo normalmente disminuye con el aumento del peso molecular de las fracciones, por lo que se asocia que estos compuestos representan la fracción liviana del crudo. Representan entre 5-50% de la masa total del petróleo, con un peso molecular entre 470-1200 g/gmol y una densidad a 20°C entre 0,7-0,8 g/mL. Una estructura hipotética se muestra en la Figura 1.

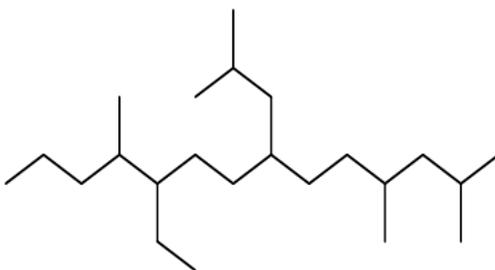


Figura 1. Estructura hipotética de la fracción saturada del petróleo.
Fuente: Da Silva (2010)

Hidrocarburos aromáticos

Son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados (es decir, tienen más de un doble enlace entre sus carbonos) que están presentes en una gran proporción en el petróleo (Wauquier, 2004). Según Mullins y colaboradores (2007), generalmente son moléculas de benceno que poseen ramificaciones o moléculas de estructuras similares al naftaleno y al antraceno, pero mucho más complejas; junto con las resinas son los componentes más abundantes del crudo, ya que representan entre 30-45% de la masa total del petróleo, poseen un peso molecular entre 570-1500 g/gmol. Dependiendo de la composición del crudo estos pueden encontrarse en mayor o menor medida, en el caso de crudos ligeros la presencia de estos compuestos es mayor. Una estructura hipotética se muestra en la Figura 2.

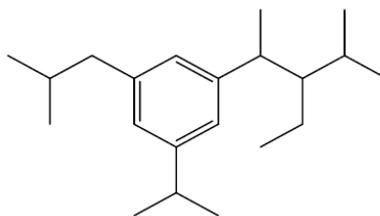


Figura 2. Estructura hipotética de la fracción aromática del petróleo.
Fuente: Da Silva (2010)

Hidrocarburos alifáticos insaturados, olefinas o alquenos

En esta familia, algunos átomos de carbono de la molécula están ligados solamente a tres átomos, lo que implica la presencia de uno o varios dobles enlaces. Las olefinas apenas se encuentran en el petróleo crudo o en los productos de destilación directa, pero pueden estar presentes en los productos del refino, particularmente en las fracciones procedentes de los procesos de conversión de fracciones pesadas. Los primeros componentes de esta familia son también materias básicas de gran importancia en la petroquímica (etileno, propileno, butenos), (Wauquier, 2004). Estos derivados son de gran importancia en la aplicación de la química deshidratante de emulsiones petroleras, ya que gran parte de estos químicos son en base a cadenas repetidas de óxido de etileno y propileno.

Compuestos organometálicos

En las resinas y los asfaltenos las fracciones más pesadas, se encuentran átomos metálicos como el níquel y el vanadio. Forman parte de moléculas de la familia de las porfirinas, cuya base está constituida por un conjunto de cuatro anillos pirrólicos, con el metal en el centro de la forma Ni^{+2} o VO^{+} (Wauquier, 2004).

Otros elementos en la estructura del crudo

Compuestos de azufre: El azufre es el heteroátomo más abundante en los petróleos crudos, representa el tercer constituyente atómico más abundante del petróleo. Su concentración puede variar entre 0,1 y más del 8% en peso; está presente en todas las fracciones, desde las más livianas hasta las más pesadas. El azufre puede estar presente en forma elemental, ácido sulfhídrico, sulfuro de carbonilo o formando parte de moléculas orgánicas como mercaptanos y derivados del tiofeno (Wauquier, 2004).

Compuestos de nitrógeno: El nitrógeno se encuentra especialmente en las fracciones de alto peso molecular. En las fracciones livianas, se puede encontrar en estructuras como la quinolina y piridina; y su forma predominante en las fracciones pesadas de asfaltenos son las porfirinas. Los compuestos de esta familia son los que pueden dar un carácter básico a los productos petrolíferos siendo un veneno para los catalizadores ácidos (Wauquier, 2004).

Asfaltenos y resinas

Los asfaltenos y las resinas son las fracciones más pesadas del crudo y las causantes de los mayores inconvenientes en la industria petrolera. La presencia de estas moléculas incide en la estabilidad de las emulsiones formadas en la extracción del crudo y causa problemas de taponamientos masivos al precipitar como agregados sólidos. Son estructuras de gran peso molecular, las cuales tienen algunos componentes que les dan cierto grado de polaridad.

Asfaltenos

Los asfaltenos tienen actividad interfacial, tendencia a la agregación y son moléculas de naturaleza coloidal en solución. Tienen una estructura compuesta por un agregado de anillos aromáticos condensados y sustituidos por grupos alifáticos y nafténicos. Dentro de esta estructura se encuentran heteroátomos como N, S y O, también metales como Ni, Fe y V.

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir a los asfaltenos y debido a su complejidad estructural una definición desde el punto de vista operacional se basa en su solubilidad. Los asfaltenos son insolubles en hidrocarburos no polares, tales como nafta de petróleo, éter de petróleo, n-heptano y n-pentano; y solubles en líquidos como tetracloruro de carbono, benceno y tolueno (Speight & Ozum, 2002). La parte soluble de los asfaltenos en n-heptano, está constituida por los maltenos (Wauquier, 2004), la cual representa a la parte oleosa del crudo.

Según Mullins y colaboradores (2007), están constituidos por una acumulación de láminas poliaromáticas condensadas unidas por cadenas saturadas, con elevado contenido de heteroátomos. Representan entre 2-20% de la masa total del petróleo, son

estructuras con masas moleculares promedio entre 800-3500g/gmol, las cuales interaccionan de forma compleja entre ellas mismas y con otros componentes del crudo.

La estructura de los asfaltenos ha sido un tema de mucho estudio en los últimos años. Esto debido a las propiedades que le da al crudo, y a las características que se le atribuyen las cuales lo hacen actuar como parte del sistema que mantiene estable las emulsiones W/O en la extracción del petróleo en los yacimientos. La extensión de tales estructuras y su peso molecular ha sido de gran controversia los últimos años, principalmente por la tendencia que tienen los asfaltenos a formar agregados aún a concentraciones muy bajas, lo que dificulta la determinación precisa de los parámetros estructurales características de la molécula.

Muchos han sido los postulados acerca de una estructura aproximada de lo que son los asfaltenos, predecir una estructura concreta es muy difícil ya que los asfaltenos básicamente son un cúmulo de moléculas que se han condensado en el corte más pesado del petróleo, por lo cual, hacer un mapeo se ha tornado un tanto difícil. Sin embargo, la última década ha marcado un gran avance en el campo de la química del petróleo, con el uso de nuevas y precisas técnicas de análisis se han dilucidado varios aspectos relacionados con la estructura y comportamiento coloidal de los asfaltenos, agrupado en el modelo conocido como Modelo de Yen-Mullins (Mullins, 2011), (Delgado, 2015). En la Figura 3 se muestra un modelo de la estructura de los asfaltenos según el Modelo de Yen-Mullins.

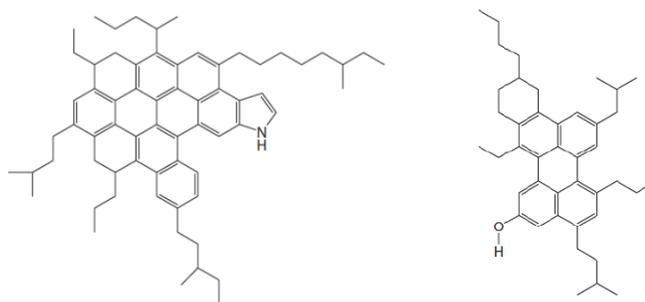


Figura 3. Moléculas de asfaltenos según el modelo de Yen-Mullins.
Fuente: Delgado (2015)

Resinas

En el crudo, los asfaltenos están presentes como partículas coloidales dispersas en la fase oleosa (maltenos); las propiedades de estos coloides dependen del contenido de resinas y otros componentes del crudo. Las resinas son parte del medio oleoso, pero tienen elevada polaridad. Esta propiedad les facilita a las resinas ser fácilmente absorbidas sobre los asfaltenos, actuando como neutralizante de carga o agente peptizante. Cualquier variación en la matriz del petróleo podría desestabilizar este sistema, promoviendo la interacción mutua entre las moléculas de asfaltenos; es decir, se generarían agregados asfálticos de proporciones variables que inducen la precipitación de los mismos (Delgado, 2016).

Las resinas poseen estructuras parecidas a la de los asfaltenos pero de menor tamaño y polaridad. Tienen una proporción mayor de cadenas alquil aromáticas. Las resinas representan la fracción no coloidal del crudo, constituyendo la transición entre la parte más pesada y polar (asfaltenos) y las fracciones relativamente no polares (maltenos). Presentan una estructura intermedia entre los aceites y los asfaltenos; además, mantienen a estos últimos dispersos en el crudo, actuando así como surfactantes. Debido a la polaridad intermedia de la resina, estos compuestos hacen de interfase entre los asfaltenos, de alta polaridad y el resto de componentes del residuo de tipo parafínico y aromático de menor polaridad como los maltenos, dando estabilidad al sistema de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Urpi, 2008). A continuación se muestra en la Figura 4 una estructura hipotética de la fracción de resinas del crudo.

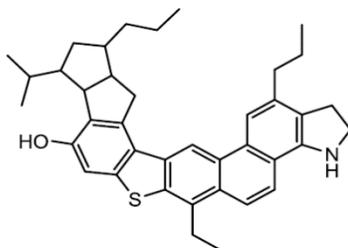


Figura 4. Estructura hipotética de la fracción de resinas del petróleo.
Fuente: Da Silva (2010)

Emulsiones: Sistema surfactante-agua-aceite

Una emulsión es una suspensión estable de finas gotas dispersas en un líquido continuo (Manning & Thompson, 1995). Es importante distinguir las dos fases de una emulsión, la fase discontinua y la fase continua. La fase continua es el líquido en el cual muy pequeñas gotas de otro líquido están dispersas. La fase discontinua es el líquido que está disperso en forma de pequeñas gotas finas en la fase continua. En la industria petrolera las emulsiones más comunes son las W/O (agua en aceite) (Simanzhenkov, 2003). Una emulsión puede definirse como una dispersión termodinámicamente inestable de dos líquidos inmiscibles, la cual puede durar minutos, horas, días, meses o incluso años en separarse (Kilpatrick & Spiecker, 2001); por lo tanto la definición de estabilidad es relativa.

Los tres requerimientos básicos para formar una emulsión son: 1) Dos líquidos inmiscibles, 2) La suficiente agitación para dispersar un líquido en forma de pequeñas gotas, 3) La presencia de un agente emulsificante que estabilice las gotas dispersas (Manning & Thompson, 1995). Estos agentes emulsificantes también llamados surfactantes, pueden adsorberse a la interfase de la gota dispersa y formar una película rígida que resulta en una alta estabilidad de la emulsión.

Según Sjoblom (2001), se reporta la existencia de tres tipos de emulsiones, agua/aceite (W/O), aceite/agua (O/W) y emulsiones múltiples. Una emulsión de agua en aceite (W/O), es aquella en la cual la fase dispersa es agua y la fase continua es aceite; mientras que una emulsión (O/W) tiene un comportamiento inverso. En cuanto a emulsiones múltiples, se observan sistemas más complejos en donde una emulsión se encuentra dentro de otra emulsión; estos tipos de sistemas suelen formarse cuando se tiene una gran cantidad de una de las fases respecto a la otra. La Figura 5 muestra una representación de los tipos de emulsiones mencionadas.

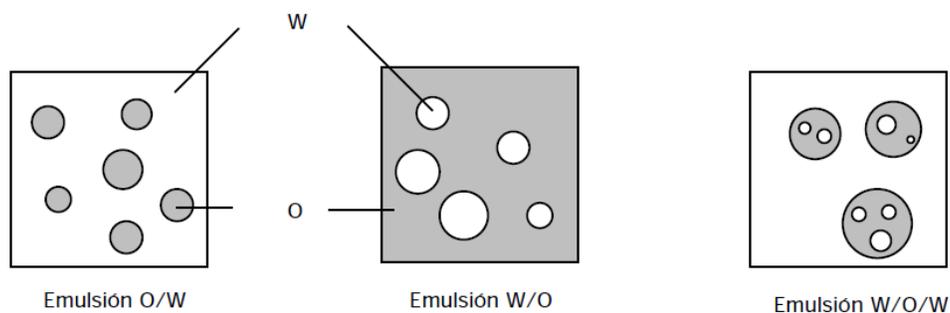


Figura 5. Estructura de las emulsiones (O/W), (W/O) y emulsiones múltiples.
Fuente: Salager (1999)

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables porque su energía libre de formación es mayor que cero y por lo tanto, la tendencia espontánea es la separación de las fases. Esta inestabilidad es el resultado de la energía asociada con la gran área interfacial de las gotas en el interior de la emulsión, dada por el producto de la tensión interfacial de las gotas y el área total de contacto. A pesar de esto, las emulsiones son cinéticamente estables debido a la presencia de una capa de surfactante adsorbida a la interfase; esta barrera puede producir una repulsión de naturaleza electrostática (adsorción de surfactantes iónicos) o estérica (adsorción de surfactantes no iónicos o polímeros).

Surfactantes

Para Salager (1992), el campo de aplicación de los surfactantes es probablemente el más interdisciplinario de la ciencia y la tecnología moderna. Cuando se examina una superficie o una interfase, es decir, un límite entre dos sustancias inmiscibles, hay una fuerte probabilidad de encontrar fenómenos interfaciales que ponen en juego la acción de por lo menos un surfactante.

En su trabajo Marfisi (2005), define a los surfactantes como una sustancia química que por su doble afinidad que le confiere su estructura molecular, constituida por una parte polar (hidrofílica) y otra apolar (lipofílica), tiene actividad interfacial y se adsorbe a una interfase líquido/líquido o a una superficie condensada/fluido en forma orientada, disminuyendo la tensión interfacial o superficial. Es importante destacar que al hablar de tensión interfacial se está haciendo referencia a la tensión generada entre

dos fases condensadas (sólido-sólido, líquido-líquido y sólido-líquido); mientras que al referirse a tensión superficial se está refiriendo a la tensión entre una fase condensada y una fase no condensada (sólido-gas, líquido-gas).

Las moléculas típicas de un surfactante tienen dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P o N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil con 2 a 20 átomos de carbono. En la Figura 6 se muestra una representación de una molécula de surfactante.



Figura 6. Estructura de un surfactante. Dodecil benceno sulfonato de sodio.
Fuente: Salager (1992).

En vista de su dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante no puede satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar, ni en un solvente orgánico. Cuando una molécula de surfactante se coloca en una interfase agua-aire o agua-aceite, ella puede orientarse de manera a que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubique fuera del agua; en el aire o en aceite (Salager, 1992). La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de la energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad.

La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o en una interfase líquido-líquido, produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial. La tensión es responsable de la curvatura de las interfases, de la formación de gotas, de fenómenos capilares y de la estabilización de sistemas dispersos. La adsorción de surfactantes iónicos permite producir un efecto antiestático, si el balance de cargas adsorbidas no alcanza la neutralidad, las superficies tienden a repelerse, lo cual constituye un mecanismo de estabilización a sistemas dispersos. El impedimento estérico producido por moléculas de surfactantes adsorbidos puede ser también responsable de la estabilización de muchos sistemas dispersos.

Desde el punto de vista comercial los surfactantes se clasifican según su aplicación. Sin embargo, se prefiere clasificarlos según la estructura de su molécula, o más exactamente según la forma en que se disocian en el agua.

Surfactantes aniónicos: Se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este grupo pertenecen los detergentes sintéticos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes, los humectantes entre otros.

Surfactantes catiónicos: 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. Tienen propiedades bactericidas y rápida adsorción sobre sustratos biológicos. La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado anfótero.

Surfactantes noiónicos: En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno. En ocasiones se utilizan estructuras de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad.

Los surfactantes no-iónicos pueden provenir de alcoholes y alquilfenoles etoxilados, mediante diversas reacciones químicas, dando lugar a productos comerciales corrientes como son los octil, nonil y dodecil fenol etoxilados con 4 a 40 grupos de óxido de etileno. Debido a que los grupos alquilo no lineales no son biodegradables, la tendencia actual es sustituir estos productos por alcoholes etoxilados.

Surfactantes poliméricos: Son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en formas de bloques o injertos. Ciertos de estos tipos de surfactantes son indispensables en procesos donde están involucrados macromoléculas naturales como en la deshidratación de crudo.

Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión

Algunas emulsiones estables pueden tomar semanas o meses para separarse si se dejan solas sin tratamiento. Otras emulsiones inestables se pueden separar en fases relativamente puras en cuestión de minutos (Stewart & Arnold, 2009). La estabilidad de una emulsión depende de varios factores, a considerar:

Diferencia de densidad: La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia de densidades entre la fase continua y la fase dispersa. Es por tanto que la fuerza de atracción gravitacional actúa directamente sobre la fase más pesada haciendo que la misma descienda en el sistema, promoviendo su separación. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, se acelera la coalescencia (Stewart & Arnold, 2009).

Tamaño de las gotas dispersas: El tamaño de las gotas dispersas afecta la velocidad con que se mueven a través de la fase continua, mientras mayor tamaño tengan las gotas la emulsión será más inestable ya que estas pueden flocular y coalescer fácilmente. Gotas muy pequeñas de 10 μm generalmente producen emulsiones más estables. El tamaño de las gotas dependen del grado de agitación de la emulsión luego de su formación, mientras exista más agitación el tamaño de las gotas será menor (Salager & Marfisi, 2006).

Viscosidad de la fase externa: Una viscosidad alta en la fase externa de la emulsión disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad. Una alta concentración de la fase interna también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza al sistema. Este efecto puede ser minimizado al calentar la emulsión (Salager & Marfisi, 2006).

Tensión interfacial: Una emulsión estable es un sistema el cual tiene absorbido en la interfase surfactantes, los cuales generan una capa rígida que mantiene estable a la emulsión debido a fenómenos de repulsión electrostática y de impedimento estérico. Una manera de desestabilizar estos sistemas es alterando de forma fisicoquímica al medio, de forma tal de obtener un punto de mínima estabilidad el cual está asociado a un

punto de tensión interfacial mínima. Es por esto que se asocia a los agentes desestabilizantes como precursores de la disminución de la tensión interfacial en una emulsión.

Presencia y concentración de agentes emulsificantes: Los productos desemulsificadores son normalmente usados para reducir la tensión interfacial. La eficiencia de estos formulados está relacionada al mezclado, el tiempo y la temperatura del sistema. Un adecuado mezclado y un tiempo suficiente son requeridos para obtener un contacto íntimo entre el agente activo y la fase dispersa (Stewart & Arnold, 2009).

Salinidad de la salmuera: La salinidad del agua es una medida de la totalidad de sólidos disueltos en el agua. Si la salinidad del agua incrementa, la densidad del agua aumenta, lo cual incrementa la diferencia de densidad entre las fases y aumenta la velocidad de sedimentación gravitacional. Por lo tanto, agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones (Stewart & Arnold, 2009)

Edad de la emulsión: Cuando una emulsión tiene más tiempo tiende a ser más estable y por ende ser más difícil su desestabilización. El tiempo que requiere para aumentar la estabilidad varía ampliamente y depende de muchos factores. A medida que la interfase envejece la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 a 4 horas. Esta película alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. Por lo tanto, entre mayor edad tenga la emulsión más difícil será tratarla (Stewart & Arnold, 2009).

Relación de volumen de fases: Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión (Salager & Marfisi, 2006).

Temperatura: Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial

y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión (Salager & Marfisi, 2006).

Fenómenos involucrados en la ruptura de una emulsión

La ruptura de una emulsión es un proceso de múltiples etapas consecutivas, y basta con inhibir o frenar uno de los fenómenos involucrados para aumentar considerablemente la estabilidad del sistema. Una emulsión más allá de todos los aspectos involucrados en su estabilidad y los mecanismos asociados a su ruptura, es un sistema asociado a un campo gravitacional. Por lo tanto, las leyes fundamentales que rigen la estabilidad de una emulsión son leyes físicas que son afectadas por la fuerza de gravedad. En su trabajo Delgado, Gutiérrez, Salazar y Mercado (2013) emplean un desarrollo crítico de la importancia de la Ley de Stokes en el proceso de deshidratación de crudos. Este enfoque es muy importante para entender uno de los pasos del mecanismo de ruptura de una emulsión, la velocidad de sedimentación gravitacional.

La ruptura de una emulsión comprende fundamentalmente tres etapas según Jeffreys y Davies (1971), a entender: 1) Acercamiento macroscópico de las gotas de la fase dispersa o interna entre sí, hasta llegar a flocular (distancia típica de 0,5 a 1 micra), al final de esta etapa las gotas se aplastan y se genera una película intergota. 2) Drenaje de la película intergota hasta un adelgazamiento del orden de 0,1 micras o menos. 3) Ruptura de la película y coalescencia de las gotas.

1) Acercamiento macroscópico de las gotas:

Corresponde al acercamiento de las gotas más o menos grandes (diámetros entre 1 a 100 μm) debido al fenómeno de sedimentación gravitacional, dado por la Ley de Stokes (Marfisi, 2005). Esta primera etapa corresponde esencialmente a un fenómeno de sedimentación gravitacional y está gobernada por una ley fenomenológicamente semejante a las leyes de Stokes o de Hadarmard relativa a una gota única. En el caso de la sedimentación gravitacional de una partícula en un líquido viscoso, las fuerzas se equilibran y su velocidad terminal alcanza un valor constante determinada por la Ec. 2.

$$V_s = \frac{2(\rho_p - \rho_f)gR^2}{9\mu} \quad \text{Ec. 2}$$

V_s = velocidad terminal de sedimentación

ρ_p = densidad de la partícula

ρ_f = densidad del fluido

g = aceleración de gravedad

R = radio de la partícula

μ = viscosidad del fluido

Esta ecuación es conocida como la Ley de Stokes, aplicables en sistemas donde las partículas son esferas no deformables ni mutuamente interactuantes moviéndose en el seno de un fluido viscoso en régimen laminar. La expresión sugiere que la velocidad de sedimentación es proporcional a la diferencia de densidades de los elementos (partícula y fluido), a la fuerza de gravedad y al cuadrado del radio de la partícula e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido. Normalmente el acercamiento de las gotas se lleva a cabo bajo la acción de la gravedad. Esto representa un sistema de numerosas gotas desplazándose en un fluido viscoso, asumiendo la forma esférica de cada gota y despreciando su interacción mutua y deformación, el fenómeno descrito puede modelarse de manera muy general. A pesar de las restricciones impuestas por el modelo propuesto para su deducción, esta sencilla ley fenomenológica constituye una importante herramienta teórica en la formulación y diseño de procesos industriales para la deshidratación de crudos.

De esta manera a medida que aumenta la diferencia de densidades de los fluidos y el radio de las gotas se incrementa la velocidad de sedimentación y consecuentemente de deshidratación; el mismo efecto lo tiene la disminución de la viscosidad del medio continuo. El efecto de aumentar el radio de las gotas es mucho más significativo debido al factor exponencial del mismo. La modificación de estas variables repercute directamente en la estabilidad de la emulsión, el calentamiento reduce la viscosidad de la fase externa y a menudo aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos, la introducción de una mayor fase interna para reducir el recorrido promedio de cada gota antes de su contacto, es posible aplicar fuerzas diferentes a la gravedad natural para

aumentar la probabilidad de contacto entre las gotas de la fase dispersa. Esta etapa de la ruptura del sistema es importante pero no es la fase lenta, por lo que no define la velocidad del proceso de desestabilización.

2) Drenaje de la película intergota

Al final de la etapa anterior, las gotas se deforman (adelgazamiento del orden de 0,1 micras o menos) y se genera una película (espesor alrededor de 500Å) entre dos gotas, dando así inicio a la segunda etapa; donde están involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos (Marfisi, 2005). El drenaje de la película es función de la reología interfacial en equilibrio con interacciones hidrodinámicas y termodinámicas. Las interacciones hidrodinámicas cobran importancia a medida que las gotas se acercan entre sí. Las fuerzas de superficie incluyen tanto corto como largo alcance; las fuerzas de largo alcance son la atracción de Van der Waals y fuerzas estructurales asociadas a las moléculas involucradas en la interface, las fuerzas de corto alcance incluyen los enlaces químicos de los grupos en la superficie, la interacción dipolo y la repulsión de Born (Sjoblom, 2001).

La velocidad de drenaje de la película depende de las fuerzas que actúan en la interfase. Cuando dos gotas se aproximan una a la otra debido a las fuerzas gravitacionales, convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases. El flujo de líquido trae consigo moléculas de surfactantes (en el caso del crudo surfactantes naturales y partículas con actividad interfacial) lo cual produce un gradiente de concentración. Esto produce una variación en el valor local de la tensión interfacial (gradiente de tensión negativo), que genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película intergota (Marfisi, 2005). Es en este punto donde la adición de un desemulsionante hace efecto sobre desestabilización de una emulsión, ya que las moléculas logran adsorberse en los espacios vacantes producidos por el drenaje de la interfase.

En su investigación Salager (1987), define que existen cuatro efectos retardadores del drenaje de la película intergota, a saber: 1) Repulsión electrostática, 2)

Repulsión estérica, 3) Efecto electro-viscoso y 4) Aumento de la viscosidad interfacial. En la Figura 7 se observan factores que retardan el drenaje de la película intergota.

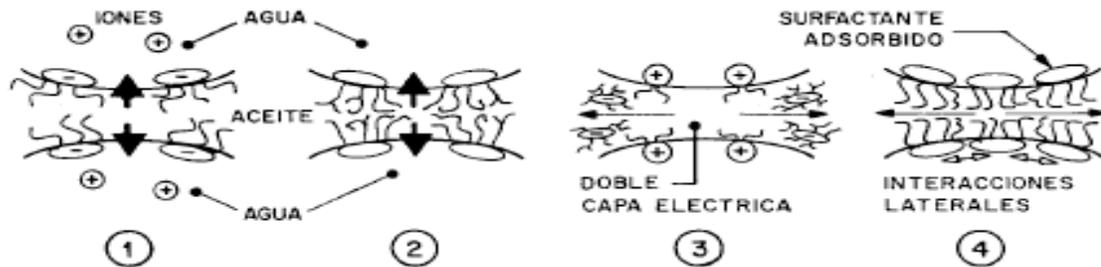


Figura 7. Esquema de efectos retardadores del drenaje de la película intergota. Fuente: Salager (1987)

En la repulsión electrostática un surfactante aniónico, por ejemplo: un carboxilato adsorbido en la interfase y sus cationes en la doble capa en el interior de las gotas, al acercarse las interfases cargadas se produce una repulsión electrostática entre las gotas. En el segundo caso la repulsión estérica puede deberse a las interacciones entre los grupos lipofílicos de las moléculas de surfactante u otros compuestos con actividad interfacial como los asfaltenos; en los cuales las cadenas laterales pueden extenderse considerablemente en la fase aceite retrasando la coalescencia (Marfisi, 2005).

Un ejemplo del efecto electro-viscoso es el que se presenta debido a la disociación del surfactante natural. Al drenarse la película inter-gota, ocurre un arrastre de los iones de la doble capa, lo que produce la deslocalización de carga y resulta el efecto electro-viscoso llamado potencial de flujo. El campo eléctrico creado tiende a devolver los iones a su posición inicial, es decir, se produce una fuerza opuesta al drenaje de la película. El caso cuatro para el aumento de la viscosidad interfacial, se ilustra la formación de una película interfacial rígida mediante interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas de surfactante, y mediante la inmovilización de la capa de aceite que solvata las colas lipofílicas. Esto produce un considerable aumento de la viscosidad interfacial y de la viscosidad aparente del aceite de la película; ambos efectos se oponen al drenaje (Salager, 1987).

3) Coalescencia

La coalescencia se define como un fenómeno irreversible en el cual las gotas pierden su identidad, el área interfacial se reduce y también la energía libre del sistema (condición de inestabilidad). Sin embargo, este fenómeno se produce sólo cuando se vencen las barreras energéticas asociadas con las capas de emulsionante adsorbido y se drena la película de fase continua entre dos gotas.

Ahora bien, la primera y la tercera etapa dependen de fenómenos físicos y son relativamente rápidas. La segunda etapa es la que determina la estabilidad del sistema ya que es la etapa lenta y depende de fenómenos físicos, termodinámicos y de la formulación fisicoquímica del sistema.

Una de las formas de disminuir o retardar estos efectos, es mediante la formulación fisicoquímica del sistema para disminuir la estabilidad de la emulsión. Para que esto suceda varios autores (Salager & Marfisi, 2006), coinciden en que se debe adicionar un surfactante de características opuestas al que se encuentra estabilizando a la emulsión. Dependiendo de la eficiencia de este deshidratante y a las variaciones del sistema se obtendrá la máxima separación de las fases.

Deshidratación del petróleo

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua que está asociada al crudo en forma de una emulsión de agua en crudo. En la producción de petróleo crudo, la mayor parte de la producción ocurre como una emulsión de agua en aceite. Los emulsionantes naturales contenidos en el crudo tienen una estructura química muy compleja, por lo tanto, para poder compensar su efecto los mecanismos de deshidratación se ajustan para cada yacimiento. La emulsión debe ser desestabilizada antes de que el crudo sea aceptado en la línea de transporte. Para que un crudo tenga una calidad aceptable de distribución es necesario reducir su contenido de agua a menos de 1,0% (Fink, 2003). Las emulsiones formadas durante la operación de extracción son usualmente (W/O) con un diámetro que va de 0,1 a 100 μm (Sjoblom, 2001).

El agua libre es el porcentaje de agua que no está asociado íntimamente al crudo, es una parte del agua producida en el pozo. Se separa fácilmente por acción de la

gravidad debido a la diferencia de las densidades de los fluidos, y esto ocurre cuando las velocidades son lo suficientemente bajas como para promover la separación de las fases. La otra parte del agua está íntimamente combinada con el crudo en forma de una emulsión estabilizada por agentes naturales de la fase orgánica. Esta intimidad entre las fases está asociada a una emulsión de gotas de agua dispersas en el aceite, comúnmente conocidas en el ámbito petrolero como emulsiones directas o emulsiones W/O.

La deshidratación de crudos envuelve la sinergia y optimización de cuatro técnicas, llámense: desemulsificación química, tiempo de retención, calor y electricidad, para producir crudo y agua limpia. Un sistema de deshidratación que implemente el tiempo de retención y aplicación de calor puede ser mucho más económico que agentes químicos o la implementación de deshidratadores eléctricos, pero muchas veces en los campos de extracción se encuentran sistemas extremadamente estables los cuales demandan la aplicación de procedimiento más agresivos y específicos (Manning & Thompson, 1995). En general, se usa una combinación de los métodos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr la deshidratación efectiva de la emulsión W/O (Salager & Marfisi, 2006).

El tratamiento químico consiste en aplicar un producto desemulsionante sintético denominado en las áreas operacionales de la industria petrolera como “química deshidratante”, el cual debe ser inyectado a la salida del pozo de ser posible; esto permite más tiempo de contacto y puede prevenir la formación corriente abajo. El tratamiento por calentamiento consiste en calentar el crudo mediante equipos de intercambio de calor, tales como calentadores de crudo y hornos. El tratamiento mecánico se caracteriza por utilizar equipos de separación dinámica que permiten la dispersión de las fases de la emulsión y aceleran el proceso de separación gravitacional. El tratamiento eléctrico consiste en aplicar un campo eléctrico para acelerar el proceso de acercamiento de las gotas dispersas en equipos denominados deshidratadores electrostáticos (Salager & Marfisi, 2006).

Salager (1987), propuso un enfoque comprensivo del proceso de deshidratación utilizando sistemas modelos que permitían entender la interacción de los surfactantes naturales en el crudo con la adición de los formulados deshidratantes. El mecanismo

físico-químico de la acción de los formulados deshidratantes está asociado a la formulación del sistema óptimo ($SAD=0$), en la cual se producen emulsiones extremadamente inestables y la diferencia de afinidad del surfactante es cero, es decir, el surfactante no tiene preferencia por ninguna de las dos fases.

Agentes emulsionantes en los sistemas de producción de petróleo

En el campo del petróleo, los dos tipos básicos de emulsiones son agua en aceite (W/O) y aceite en agua (O/W), representando las primeras un 95% de las emulsiones. La dificultad en desestabilizar las emulsiones petroleras radica en varios factores a tener en cuenta, tales como: 1) Las fuerzas externas aplicadas sobre el sistema, 2) La cantidad de fase interna, 3) Las propiedades de las fases involucradas, 4) La cantidad y tipos de agentes estabilizantes.

La fase orgánica está comprendida por una gran variedad de estructuras funcionales, tales como: parafinas lineales, ramificadas y nafténicas, aromáticos, heteroátomos y otras macromoléculas de gran estructura como los asfaltenos y resinas. Esta lista no muestra con detalle todos los componentes del crudo, pero sí da un panorama de lo complejo que es el petróleo crudo y cuantas moléculas y estructuras hacen parte del sistema (Becker, 1997). A esto se le debe sumar sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación y otros químicos de producción añadidos tales como inhibidores de corrosión, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes. Las ceras (parafinas) que se encuentran en el crudo también pueden afectar la estabilidad de la emulsión si logran migrar a la interfase. Cada uno de estos componentes se puede encontrar en la película que cubre a las gotas dispersas en las emulsiones petroleras, haciendo que presenten una gran estabilidad. Un ejemplo representativo se observa en la Figura 8.

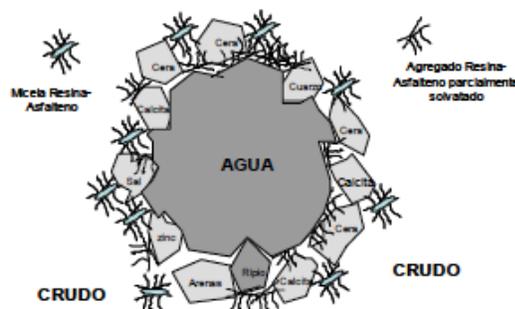


Figura 8. Representación gráfica de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes presentes en el petróleo crudo.

Fuente: Salager y Marfisi (2006)

Los surfactantes naturales se definen como macromoléculas con actividad interfacial alta que tienen un alto contenido de aromáticos, y por lo tanto la estructura de su molécula es relativamente plana con grupos polares y apolares. La presencia de macromoléculas polares es un indicativo de especies emulsificantes que estabilizan las emulsiones petroleras (Sjoblom, 2001).

Las primeras investigaciones, artículos y publicaciones acerca de la desemulsificación de crudos fueron a emulsiones de crudos medianos y livianos. En gran medida, los conocimientos adquiridos acerca de la estabilidad de las emulsiones petroleras estaban basadas en crudos parafínicos y de bajo contenido en asfaltenos. Cuando se hicieron estudios de estabilidad de emulsiones petroleras con crudos pesados como el Alberta de Canadá, el Boscán de Venezuela, y crudos con alto contenido de aromáticos y asfaltenos, se encontró que las emulsiones eran mucho más estables y rígidas (Sjoblom, 2001), demostrando que mientras mayor sea la concentración de asfaltenos en el petróleo, las emulsiones (W/O) son más estables y requieren una mayor cantidad de fuerzas externas para desestabilizarlas.

La naturaleza química del agua también tiene una gran influencia en la estabilidad de las emulsiones petroleras. El agua de producción se puede dividir en dos grupos básicos según su naturaleza: el primer grupo es agua dura, conteniendo cloruro de calcio, cloruro de magnesio y otras sales; el segundo grupo es agua de naturaleza alcalina. La presencia de mayores cantidades de ácido en el agua conduce a la formación

de emulsiones más estables. La adición de álcali a la emulsión puede reducir la cantidad de ácido en el agua, haciendo a la emulsión más inestable (Simanzhenkov, 2003).

Efecto de los asfaltenos en la estabilidad de las emulsiones petroleras

Se ha demostrado experimentalmente que los asfaltenos y las resinas poseen actividad interfacial, por lo que tienden a adsorberse en la interfase agua-crudo. Para poder comprender como los asfaltenos y las resinas son capaces de disminuir la tensión interfacial del sistema agua-crudo es necesario comprender que los asfaltenos se encuentran como coloides en solución, sin embargo debido a sus características de doble afinidad tienden a adsorberse en la interfase agua-crudo como agregados que estabilizan las emulsiones debido a que generan una película rígida alrededor de las gotas de agua, lo que dificulta el colapso de la emulsión (W/O); esto es lo argumentado por Delgado (2006). Este comportamiento se muestra en la Figura 9.



Figura 9. Formación de película en la interfase agua-crudo.
Fuente: Delgado (2006)

Un factor fundamental para el efecto estabilizante de los asfaltenos es la auto asociación en la interfase formando una red rígida y elástica que conlleva a la formación de una película plástica capaz de resistir considerables fuerzas de deformación (Kilpatrick & Spiecker, 2001).

En su investigación Del Carpio García (2011) define a los asfaltenos como macromoléculas las cuales pueden estar en solución de forma insoluble, como moléculas solubles pero interfacialmente inactivas y como moléculas solubles e interfacialmente activas. La acción emulsionante va a depender en gran medida en cómo se encuentren los asfaltenos en solución, en donde los asfaltenos solubles e interfacialmente inactivos y

los agregados asfálticos insolubles existen solamente en la fase continua, mientras que los asfaltenos solubles e interfacialmente activos se encuentran ubicados en la interfase.

Una característica crítica para la estabilidad de las emulsiones petroleras es la relación de Resinas/Asfaltenos (R/A) en el crudo. Cuando R/A es baja las emulsiones tienden a ser más difíciles de romper. Una mayor concentración de resinas mantiene más de los agregados de asfaltenos en la fase oleosa, es decir de una forma soluble pero interfacialmente inactivos. Esto reduce significativamente la cantidad de agregados de asfaltenos que son capaces de moverse a la interfase, disminuyendo así la estabilidad de la emulsión. Existen tres factores que gobiernan el estado de los asfaltenos en solución, los cuales son: A) Aromaticidad de la fase aceite, B) Proporción relativa entre las moléculas de asfaltenos y resinas, C) Características estructurales de los asfaltenos y las resinas (Del Carpio Garcia, 2011).

Formación de emulsiones petroleras y sus propiedades

El crudo está compuesto principalmente por hidrocarburos. La solubilidad de los hidrocarburos es muy baja en el agua. Esto marca una clara tendencia en la interacción del agua y el aceite, y su coexistencia como sistemas condensados no interactuantes debido a sus diferencias de afinidad. Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo crudo y agua de formación se desplazan en el medio del lecho poroso a una velocidad del orden de un pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el aparataje de producción durante el levantamiento y transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc.) (véase Figura 10) se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en forma de pequeñas gotas en el petróleo crudo como una emulsión W/O, estabilizadas por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo (Salager & Marfisi, 2006).

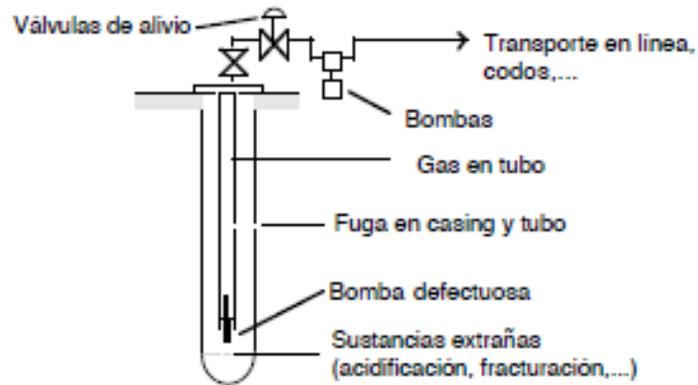


Figura 10. Producción de crudo asociado a la formación de emulsiones petroleras.
Fuente: Salager (1999)

El grado de emulsificación depende de varios factores: la energía del proceso, la cantidad de agentes tensoactivos y su origen, las propiedades físicas del crudo, la composición del agua de proceso, la adición de agentes químicos como lodos de perforación, el tiempo de residencia así como la edad de la emulsión (Sjoblom, 2001).

En las emulsiones directas, la fase acuosa dispersa se refiere como agua y sedimento (A&S) y la fase continua es petróleo crudo. El A&S es principalmente agua salina; sin embargo, sólidos tales como arena, lodos, carbonatos, productos de corrosión y sólidos precipitados o disueltos se encuentran también presentes, por lo que A&S también es llamada Agua y Sedimento Básico (A&SB) (Salager & Marfisi, 2006).

La cantidad de agua remanente emulsionada varía ampliamente desde 1 al 60 % en volumen. En los crudos medianos y livianos (> 20 °API) las emulsiones contienen típicamente de 5 a 20 % de volumen de agua, mientras que en los crudos pesados y extrapesados (< 20 °API) tienen a menudo de 10 a 35 % de agua. La cantidad de agua libre depende de la relación agua/aceite y varía significativamente de un pozo a otro. Cuando se hace referencia al agua, se está tomando en cuenta como agua producida y lo que lleva consigo en la fase de producción (salmuera de cloruro de sodio y otras sales, así como pequeñas partículas de sólidos) (Salager & Marfisi, 2006).

Estas emulsiones pueden ser muy viscosas (alto contenido de fase interna) y extremadamente estables. Por otra parte, la experiencia indica que al envejecer estas emulsiones forman películas interfaciales rígidas que aumentan aún más su estabilidad.

Por lo tanto, la mejor manera de lidiar con estos sistemas es evitando o retardando la formación de las emulsiones (Salager, 1999).

Tratamiento de emulsiones petroleras

El tratamiento de las emulsiones petroleras busca la ruptura de la película que envuelve a las gotas de agua, la clarificación de la fase ligera y el asentamiento de la fase pesada. Según la estabilidad de la emulsión uno o más tratamientos deben ser aplicados para desestabilizar el sistema, entre los más usados se encuentran:

Tratamiento mecánico: Se utilizan equipos que proporcionan un volumen y un tiempo de retención suficientes como para que la fuerza de gravedad actúe sobre los componentes del sistema. Se basan especialmente en la diferencia de densidad entre las fases y su principio fundamental en la sedimentación gravitacional y la decantación de los líquidos inmiscibles. Generalmente estos equipos están asociados a una separación primaria ya que debido a la estabilidad de las emulsiones solo se separa el agua libre.

Tratamiento eléctrico: Los equipos de tratamiento eléctrico son similares a los tanques de calentamiento y separadores mecánicos. Poseen electrodos que generan un campo eléctrico y ocasionan que las gotas de agua se carguen y colisionen entre sí cuando se mueven hacia cada uno de los electrodos. De esta forma se generan gotas más grandes que facilitan la velocidad de sedimentación. Un análisis profundo de este tipo de tratamientos es realizado por varios autores: (Marfisi, 2005), (Pérez Hernandez & Garfías Vázquez, 2002), (Marfisi, Alvarez, Puruta, Moreno, & Salager, 2009).

Tratamiento térmico: Este consiste en el calentamiento del crudo mediante el uso de equipos de transferencia de calor como calentadores verticales u horizontales. Generalmente en la industria se hace el uso de separadores trifásicos en los cuales se asocian tratamientos mecánicos, térmicos y eléctricos.

Aplicación de solventes: Según el tipo de crudo se puede agregar algunos solventes aromáticos los cuales disminuyen la viscosidad y facilitan el choque de las gotas de la fase interna. También afectan el ambiente de los asfaltenos en solución y disminuye su actividad interfacial. Al agregar formulados químicos permite una mejor difusión de los componentes activos para que migren a la interfase.

Tratamiento químico: Consiste en la adición de algún formulado desemulsionante que ayude a desestabilizar el sistema (W/O). Este producto debe ser inyectado en la salida del pozo productor para aprovechar el margen de tiempo (20h) que tardan los surfactantes naturales en adsorberse en la interfase y así inhibir su acción. A nivel industrial se suele inyectar este tipo de productos en lugares donde se asegure la agitación del sistema, por ejemplo, antes de una bomba y accesorios generen un cambio en el régimen del fluido.

Rompimiento de emulsiones en la industria petrolera mediante el uso de formulados deshidratantes

El objeto de usar un deshidratante, es romper la emulsión con la menor concentración posible y, con el menor consumo de calor en los procesos siguientes para lograr la separación completa del agua y el crudo (Fink, 2003).

Los formulados comerciales están conformados generalmente por un 30 a 40% de materia activa más la adición de solventes adecuados y alcoholes de cadena larga, los cuales aseguran la rápida difusión de la materia activa a la interfase, siendo este un factor crítico para obtener una deshidratación eficiente. El formulado debe tener relativa solubilidad en el crudo para que se pueda difundir hasta la interfase. En algunos casos se puede utilizar algún solvente que sirva como medio de transporte para el principio activo. La mayoría de los solventes son alcoholes de cadena larga y glicoles, así como solventes comerciales (xileno-tolueno). Dependiendo de la afinidad de la materia activa del formulado se pueden usar fracciones de crudo más livianas.

Los formulados químicos son ampliamente usados en la industria petrolera para la deshidratación de crudos. El principio fundamental de estos métodos es el rompimiento de las emulsiones de agua en petróleo utilizando aditivos químicos. Muchos tipos de estos aditivos han sido desarrollados en la industria petrolera ya que la eficiencia del proceso de deshidratación depende sustancialmente del tipo de aditivo usado. La elección de un aditivo eficiente depende del tipo de emulsión que debe ser desestabilizada. En cada caso, la elección del aditivo es hecha luego de que el crudo haya sido analizado a nivel de laboratorio (Simanzhenkov, 2003).

A diferencia de los otros métodos, la desemulsificación química tiene la gran ventaja de ser capaz de romper las emulsiones in situ. Los desemulsificadores pueden ser agregados de tal forma de no solo romper la emulsión sino de inhibirla. Los agentes desemulsificantes tienen un peso molecular relativamente alto y son en general polímeros con actividad interfacial capaz de adsorberse en la interface de la emulsión W/O y desplazar la película que envuelve a las gotas dispersas. La resistencia de la emulsión a la coalescencia está determinada por la estructura y propiedades físicas de los productos químicos adsorbidos en la interface. La desemulsificación sólo puede tener lugar cuando la película interfacial ha sido rota por la acción de un agente cuya actividad interfacial es mayor que la de los agentes naturales del crudo.

Las teorías de la acción de los agentes desemulsificantes aún tienen algunos vacíos, ya que muchas veces los sistemas son muy específicos, sin embargo, se ha llegado a la generalización de que los desemulsificantes efectivos tienen un peso molecular alto comparable con el de los agentes emulsificantes naturales, y que el uso en exceso causa emulsiones inversas a las del sistema donde se aplican. Asociado a esto, los desemulsificantes deben tener cuatro acciones básicas (Manning & Thompson, 1995):

Una fuerte atracción a la interfase agua – aceite. Ellos deben desplazar y/o neutralizar a los agentes emulsificantes que rodean la interfase de la gota.

Floculación. Deben neutralizar cualquier carga de repulsión eléctrica entre las gotas dispersas que no permitan que las gotas se acerquen.

Coalescencia. Deben permitir que las pequeñas gotas se combinen en gotas de mayor tamaño. Esto requiere que la película que rodea y estabiliza a las gotas dispersas desaparezca.

Humectación de sólidos. Se debe tener en consideración que en los crudos están presentes partículas sólidas, con lo cual parte del agente deshidratante mojará la superficie de las partículas y no migrará a la interfase agua-aceite.

La necesidad de encontrar valores cuantificables para la desestabilización de emulsiones llevó al desarrollo de teorías que lograron explicar el comportamiento de la estabilidad de las emulsiones; Salager (1987) planteó que para que una emulsión se desestabilice rápidamente es necesario desplazar la formulación fisicoquímica del sistema hasta un $SAD=0$ (SAD, Diferencia de Afinidad del Surfactante). En este punto de formulación óptima existe un estado de equilibrio entre las afinidades del surfactante para la fase acuosa y la fase oleosa.

Se han determinado cuantitativamente los efectos de las diferentes variables de formulación (salinidad, ACN, EON, WOR, temperatura, entre otras) sobre el equilibrio hidrofílico/lipofílico entre el surfactante y su ambiente físico químico (Salager & Marfisi, 2006).

En un sistema surfactante-agua-aceite, la formulación óptima se logra cuando en un barrido unidimensional de cualquier variable de formulación, el sistema presenta una tensión interfacial mínima o ultra baja, acompañada en general por la aparición de un sistema trifásico en la cual la mayor parte del surfactante está en la fase media. Esta nueva fase es erróneamente llamada como una microemulsión, cuando en realidad es un sistema micelar con gran contenido de fase interna; en esta nueva interfase se va a encontrar la mayor concentración del surfactante, ya que es acá donde satisface sus necesidades.

Para conseguir esta condición en una emulsión W/O que ya contiene un surfactante lipofílico (modelo de los surfactantes naturales en el crudo), se debe añadir un surfactante hidrofílico de peso molecular promedio de manera que el parámetro característico de la mezcla produzca una emulsión inestable (Salager, 1987).

Por lo general, los agentes desemulsionantes comerciales son mezclas de varios componentes que tienen estructuras químicas diferentes y materiales poliméricos, así como una amplia distribución de peso molecular. Están conformados por un 30 a 50% de materia activa más la adición de solventes adecuados, tales como aromáticos y alcoholes (Sjoblom, 2001). El alcohol le dará a la formulación un carácter más hidrofílico y el solvente aromático será el medio de transporte que ayude a la difusión de

la materia activa; muchas veces la materia activa es una fase condensada sólida que debe ser diluida para que pueda actuar en la emulsión. Entre los surfactantes más utilizados están los polímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, las resinas alquil-fenol formaldehidas, las poliamidas, alcoholes grasos, aminos oxialquiladas y poliesteraminas y sus mezclas.

En este punto ($SAD=0$) el drenaje de la película intergota es extremadamente rápido, asegurando así que el paso lento del mecanismo de desestabilización se acelere. Esto se explica con la aparición de esa tercera fase intermedia con alta concentración de surfactante. Allí el surfactante posee un potencial químico mucho menor que en cualquiera de las otras dos fases, por lo que la energía libre del sistema se reduce, produciendo un proceso donde las moléculas anfífilas migran hacia el nuevo sistema dejando a la interfase de la emulsión (W/O) sin ningún agente que estabilice a la emulsión (Salager & Marfisi, 2006)

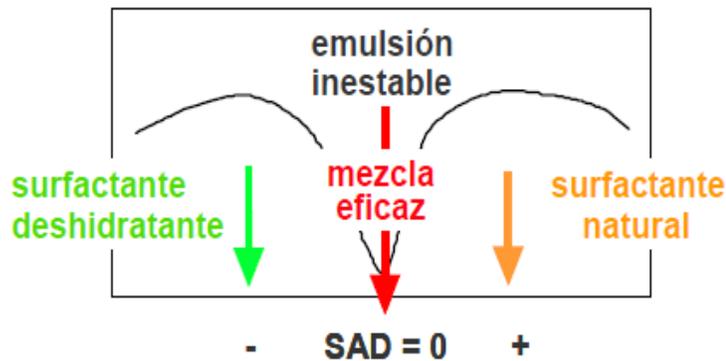


Figura 11. Variación de la estabilidad de la emulsión con variación de formulación.
Fuente: Marfisi (2005)

Extractos naturales y metabolitos secundarios

A lo largo de la historia, los metabolitos secundarios de las plantas han sido utilizados por la humanidad convirtiéndose en fuente inagotable de compuestos químicos y complejas sustancias activas. Varios estudios se han realizado con la finalidad de obtener compuestos naturales con un menor grado de impacto para el medio ambiente. La llamada biotecnología es hoy en día una de las ramas de la ciencia aplicada con mayor proyección.

La biotecnología tiene sus fundamentos en ser la ciencia que estudia y aprovecha los mecanismos e interacciones biológicas de los seres vivos, en especial los unicelulares, mediante un amplio campo multidisciplinario; se usa ampliamente en la agricultura, farmacia, ciencia de los alimentos, medio ambiente, generación de energía (biocombustibles) y medicina.

La ciencia está en constante cambio, y este cambio debe ir de la mano de las necesidades de la humanidad y su entorno; naciones que basan su economía en la industrialización se han visto desbordadas debido al alto índice de contaminación. Es por esto que los nuevos avances tecnológicos están asociados a producir energía limpia mediante una ingeniería y ciencia verde.

En nuestros días la producción de energía eléctrica es muy dependiente de los combustibles fósiles, siendo así, se plantea como objetivo principal el desarrollo de un biodiesel como una fuente complementaria de energía. Desde este punto de vista varias investigaciones han destinado sus estudios a plantas oleaginosas, como por ejemplo la *Jatropha Curcas* (Cifuentes Jara & Fallot, 2013), (Harinder & Becker, 2009) para obtener biodiesel. La búsqueda de este tipo de materia prima para la generación de procesos más ecológicos ha llevado a los investigadores a realizar pruebas en diferentes campos de la ciencia aplicada, como por ejemplo, la búsqueda de reductores de viscosidad aplicados a los crudos pesados (Solórzano, 2012); (López, 2016), dispersantes de asfaltenos (Azuaje, 2013). En la deshidratación de crudos Pernía Paredes (2011), hace referencia al uso de terpenos y Fink (2003), menciona el uso de un desemulsificante a partir de extracto de la familia Opuntia.

La obtención de la materia prima para estos productos está asociada a procedimientos los cuales tienen un menor grado de impacto para el medio ambiente. En los casos mencionados anteriormente la materia prima consta de materia vegetal, por lo cual la extracción de los componentes esenciales de interés se hace por medio de procedimientos físicos como prensados o extracciones sólido - líquido. Los métodos para la obtención de componentes valiosos de materia vegetal toman como ventaja la variación de la solubilidad de las fracciones en un solvente en particular, como puede ser diferentes alcoholes. El método de extracción que atañe la presente investigación está

asociado a la extracción de agentes activos de materia vegetal por medio de una extracción sólido – líquido utilizando etanol como solvente, específicamente una extracción por maceración. La base fundamental de estos estudios es la disponibilidad de metabolitos secundarios de origen vegetal. La estructura molecular de esta materia orgánica permite su uso en un amplio rango de aplicaciones industriales; de interés en este trabajo, la formulación de agentes deshidratantes de crudos a partir de extractos etanólicos de materia vegetal.

Metabolitos secundarios

Una de las características de los seres vivos es la presencia de actividad metabólica. El metabolismo es el conjunto de reacciones químicas que ocurren al interior de las células. En el caso de las células vegetales, el metabolismo acostumbra a ser dividido en primario y secundario. Se entiende por metabolismo primario al conjunto de procesos metabólicos que desempeñan una función esencial en el vegetal, tal como la fotosíntesis, la respiración y el transporte de solutos.

En contrapartida el metabolismo secundario origina compuestos que no poseen una distribución universal, pues no son necesarios en todas las plantas. Más allá que el metabolismo secundario no siempre sea necesario para que una planta complete su ciclo de vida, desempeña un papel importante en la interacción de las plantas con el medio ambiente; en este contexto, los metabolitos secundarios vegetales presentan un gran valor desde el punto de vista social y económico. Estos compuestos químicos se presentan típicamente en sólo una especie o un grupo de plantas taxonómicamente relacionadas, por lo que muchos de ellos se consideran marcadores taxonómicos de familias y géneros.

Según García, Pérez y Carril (2009), se agrupan en cuatro grupos fundamentales:

Terpenos: Entre los que se encuentran hormonas, pigmentos o aceites esenciales. Los terpenos, constituyen el grupo más numeroso de los metabolitos secundarios (más de 40.000 moléculas diferentes). El grupo de los terpenos, incluye hormonas, pigmentos carotenoides, esteroides, derivados de los esteroides, látex y aceites esenciales (proporcionan el olor y el sabor característico de las plantas). Suelen ser insolubles en

agua debido a sus largas cadenas de carbono, todos ellos derivan de la unión de unidades de isopreno (cinco átomos de carbono).

Compuestos fenólicos: Cumarinas, flavonoides, lignina y taninos. Las plantas sintetizan una gran variedad de productos secundarios que contienen un grupo fenol. Estas sustancias reciben el nombre de compuestos fenólicos, polifenoles o fenilpropanoides. Desde el punto de vista de la estructura química, son un grupo muy diverso que comprende desde moléculas sencillas como los ácidos fenólicos hasta polímeros complejos como los taninos y la lignina. De este grupo es de gran importancia los flavonoides. Su esqueleto carbonado contiene 15 carbonos ordenados en dos anillos aromáticos unidos por un puente de tres carbonos.

Glicósidos: Los glicósidos son metabolitos vegetales de gran importancia. Saponinas, glicósidos cardiacos, glicósidos cianogénicos y glucosinalatos. Las saponinas se encuentran como glicósidos esteroideos, glicósidos esteroideos alcaloides o bien glicósidos triterpenos. Las saponinas tienen la particularidad de ser moléculas anfífilas y funcionar como surfactantes.

Alcaloides: Los alcaloides son familia de más de 15.000 metabolitos secundarios que tienen en común tres características: son solubles en agua, contienen al menos un átomo de nitrógenos en la molécula, y exhiben actividad biológica.

Especies vegetales utilizadas en la investigación

***Gliricidia sepium* (Mata ratón)**

Es un árbol de tamaño medio perteneciente a las leguminosas forrajeras (familia Fabaceae) (ver Tabla 3) que normalmente alcanza una altura de 10 a 12 metros; normalmente se utiliza como cercas naturales y como alimento forrajero debido a es una especie que fija nitrógeno; uno de sus usos más comunes es su aplicación como insecticida y para ahuyentar roedores de las plantaciones. Es una especie ampliamente distribuida en América, algunos nombres comunes son: madre de cacao, mata ratón, palo de hierro, cocoite (América Central), kakawati (Filipinas) gamal (Indonesia). En la Figura 12 se presenta la descripción botánica de la especie.



Figura 12. Partes de la especie vegetal *Gliricidia sepium*

Fuente: Forest (1998)

Tabla 3. Clasificación científica (*Gliricidia Sepium*)

Nombre común	Mata ratón
Orden	Fabales
Familia	Fabaceae
Género	Gliricidia
Especie	Gliricidia Sepium

Fuente: Forest (1998)

Los extractos de hojas, semillas y corteza de *Gliricidia Sepium* tienen un gran potencial como fungicidas, rodenticidas e insecticidas, por eso se han realizado varios estudios asociados a la búsqueda del componente activo responsable de esta actividad. Se han encontrado principalmente flavonoides, los estudios sugieren que este grupo de metabolitos debería utilizarse para formular productos controladores de plagas más compatibles con el medio ambiente.

Urdaneta, Sanabria, Dorian y Camacaro de Perez (2013) determinaron algunos flavonoides presentes en el extracto etanólico de hojas de *Gliricidia Sepium* por medio de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC); se encontró una gran proporción de ácido ortocumárico (28,26%), cumarinas (3,71%), quertecina (2,42%), luteolina (1,07%), kaenferol (0,36%) y miricetina (0,10%).

***Cupressus sempervirens* (Ciprés común)**

Es una especie arbórea de hoja perenne de la familia de las *Cupresáceas*. Es originaria de regiones del este del Mediterráneo y ampliamente expandida a nivel

mundial. Son árboles y arbustos con madera y follaje aromáticos. Es una familia de climas cálidos a templados. Son especies muy utilizadas por la longevidad de su madera, en la Tabla 4 se observa la clasificación científica.

Tabla 4. *Clasificación científica de la especie Cupressus sempervirens*

Nombre común	Ciprés
Orden	Cupressales
Familia	Cupressaceae
Género	Cupressus

Fuente: Ahmad & Hassanzadeh (2004)

Natarajan y colaboradores (1990), encontraron que los principales metabolitos secundarios en el ciprés común son: cupressuflavona, amentoflavona y hinokflavona, siendo estos flavonoides. Ahmad y colaboradores (2004), realizaron un estudio para determinar los principales metabolitos presentes en plantas de la familia Cupressaceae (Tabla 5).

Tabla 5. *Metabolitos secundarios más comunes en las plantas cupresaceas*

Metabolitos secundarios	Distribución en Cupressaceas
Alfapineno	Amplia
Canfeno	Amplia
Taninos	Media
Catequicos	Media
Flavonoides	Amplia

Fuente: Ahmad & Hassanzadeh (2004)

Un estudio realizado por Hosni y Hassen (2014), sobre el aceite esencial de la especie *Cupressus sempervirens* determinó un total de 54 componentes. Considerando la gran cantidad de componentes químicos, la mayor densidad de componentes fueron monoterpenos hidrocarbonados (85,5-95,5%) en forma de alfa-pineno y beta-careno como principales componentes. Una de las conclusiones más importantes de la investigación indica la diferencia de concentración existente entre grupos de estudio de la misma especie recolectadas en lugares diferentes. Aunque los componentes encontrados eran los mismos las proporciones de metabolitos no eran semejantes, lo que hace referencia a la importancia del crecimiento de las diferentes especies vegetales según las condiciones medio ambientales de su entorno.

***Mangifera indica* (Mango)**

La especie *Mangifera indica* L, (mango) es un árbol frutal perteneciente a la familia de las Anacardiaceae y del género *Mangifera*, nativo del sudeste asiático; en la Tabla 6 se puede observar la descripción científica detalladamente.

Tabla 6. Clasificación científica de la especie *Mangifera indica*

Nombre común	Mango
Orden	Sapindales
Familia	Anacardiaceae
Género	<i>Mangifera</i>

Fuente: Curtis (2000)

Es una especie ampliamente cultivada en el territorio nacional debido al valor nutricional de sus frutos y el valor medicinal de su corteza, semilla y hojas. En la Figura 13 se observan las características botánicas de la especie.



Figura 13. Descripción botánica de la especie

Fuente: Curtis (2000)

Las propiedades antioxidantes se le atribuyen a la presencia de polifenoles y otros microelementos como el selenio; en el extracto acuoso de la corteza de *Mangifera indica* L se han encontrado gran variedad de elementos, como son polifenoles, mangiferina, terpenoides, poli-alcoholes, ácidos grasos, lignina y otros elementos en menor proporción (Guevara García, Laime Gonzáles, & Alvarez León, 2003).

Diversos estudios han demostrado que las distintas partes de la especie de *Mangifera indica* L (raíces, tallos, corteza, flores y frutos) presentan diversas

aplicaciones farmacológicas; entre otras, el extracto de la corteza del tronco ha demostrado una potente actividad antioxidante, debido a que previene el estrés oxidativo. Estas propiedades están relacionadas con su capacidad secuestradora de diferentes especies reactivas del oxígeno y de la interacción con el Fe^{2+} , lo que representa un importante mecanismo antioxidante (Vilchez Benites & Vivar López, 2005).

Por otra parte, existen estudios que han evaluado la actividad antibacteriana de los tallos, hojas, frutos y flores, mostrando como resultado que los extractos acuosos y etanólicos tienen actividad antibacteriana. En la corteza es donde reside la mayor proporción de la mangífera, por lo que se ha buscado la manera más eficiente de obtenerla utilizando diferentes solventes, siendo el resultado de estas investigaciones que se extrae mejor en metanol que en otros solventes (Vilchez Benites & Vivar López, 2005).

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

“Una investigación puede definirse como un esfuerzo que se emprende para resolver un problema, claro está, un problema de conocimiento” (Sabino, 1990).

Los tipos de investigación no son, para nada, categorías cerradas y excluyentes, constituyen apenas una de las tantas formas de clasificarlas. Saber de qué tipo es la investigación no tiene un valor por sí mismo ni es un requisito que otorga al trabajo mayor rigurosidad o valor: sirve para hacer consciente del fin de la investigación, cómo será llevada a cabo, para razonar con más claridad acerca de los objetivos y resultados obtenidos (Sabino, 1990).

El nivel de investigación se refiere al grado de profundidad con que se aborda un fenómeno u objeto de estudio. Según Fidias (2012), el nivel de investigación puede clasificarse en: exploratorio, descriptivo y explicativo.

En concordancia con lo anteriormente expuesto, el nivel de la presente investigación es exploratorio y explicativo. Se define en las dos categorías ya que se hace un análisis exploratorio del uso de diferentes extractos vegetales etanólicos como agentes deshidratantes de crudos; y a su vez explicativo porque se analizan las relaciones causales existentes o, al menos, las condiciones en que se produce la deshidratación del crudo con los extractos estudiados.

La presente investigación se enmarca de tipo experimental, se pretende establecer una relación causa-efecto entre las variables. Se estudia el efecto de extractos etanólicos de especies vegetales en emulsiones de agua en crudo obtenidas en el laboratorio. Su carácter es explicativo, ya que el propósito es demostrar que los cambios en la variable dependiente (cantidad de agua separada) fueron causados por la variable independiente (extractos vegetales y el tipo de crudo). Este tipo de investigaciones se caracteriza fundamentalmente por la manipulación y control de las variables o condiciones que ejerce el investigador durante el experimento.

El trabajo se desarrolló en el “Laboratorio de Petróleo y Catálisis” adscrito a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes (ULA), en Mérida, estado Mérida; el tamizaje fitoquímico para la caracterización de los extractos etanólicos fue realizado en el laboratorio de “Productos Naturales” de la misma universidad. A continuación se explican las etapas que se realizan para el desarrollo de la investigación.

Revisión bibliográfica

En esta fase se realiza un arqueo documental con la finalidad de conocer el contexto del estudio, y así recabar la información necesaria para abordar los problemas y objetivos planteados en la investigación. Se efectúa la búsqueda, clasificación, revisión y análisis de libros, tesis, artículos y revistas científicas, páginas web, ponencias, apuntes, informes técnicos, entre otras fuentes documentales.

Procedimiento Experimental

El desarrollo experimental está sostenido en la evaluación de tres formulados deshidratantes cuya materia activa es obtenida de extractos etanólicos de materia vegetal de las especies: *Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens*, en emulsiones W/O preparadas a partir de crudos de origen nacional como lo son: Rosa Mediano, Merey y Boscán.

La metodología experimental consiste en la caracterización de los crudos, la obtención y caracterización de los extractos etanólicos, la formulación de los agentes deshidratantes y por último la evaluación de formulados hechos a partir de los extractos sobre las emulsiones de agua en crudo preparadas en el laboratorio. La finalidad es evaluar el efecto deshidratante de los formulados ecológicos en las emulsiones de agua en crudo preparadas.

Obtención de los extractos etanólicos de las especies vegetales *Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens*

Los extractos consisten en muestras de *Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens*. El procedimiento de extracción sigue las pautas establecidas en

trabajos experimentales previos, como por ejemplo: (Briceño, García, Maselli, & Rosales, 2010), (Rojas Navas, 2014), (Azuaje, 2013). El material que se utiliza consiste en hojas libres de manchas y perforaciones por insectos y corteza del tallo. Estas muestras luego de ser recolectadas se dejan secar una semana bajo sombra. Luego, se llevan a una estufa a 55°C por un periodo de dos días para secar completamente el material. Las hojas secas son molidas y trituradas en una licuadora convencional hasta obtener un polvo fino; de haber corteza de las muestras se tritura con un molino de café. Seguidamente, se trasvasan en un envase de vidrio y se les agrega etanol al 95% hasta cubrir el material por completo; se deja macerar durante 30 días en un lugar fresco y protegido por la luz. Pasados los 30 días se hacen filtraciones sucesivas para garantizar la ausencia de partículas sólidas en los extractos.

Luego, mediante el uso del equipo apropiado se destila al vacío aproximadamente el 70% en volumen del alcohol a una temperatura de 55°C. Se conservan los extractos en frascos estériles color ámbar a temperatura ambiente protegiéndolos del contacto con la luz natural.

Caracterización de las muestras de crudo

En el estudio se utilizan diferentes cortes de crudo, como lo son: Rosa Mediano, Merey y Boscán. Estos crudos son aportados por el Laboratorio de Petróleo y Catálisis de la Universidad de los Andes y son provenientes de diferentes yacimientos del territorio nacional. Es importante resaltar que estos crudos tienen un tiempo prolongado almacenados y debido a esto algunas de sus características pueden que no concuerden con datos de la revisión bibliográfica, la principal causa de esto es que los componentes volátiles se van evaporando y los componentes más pesados tienen a ir al fondo del recipiente donde se encuentran almacenados.

La caracterización de las muestras de crudo es de importancia debido a que permiten tener un entendimiento básico de las características de cada crudo, para así poder relacionar de mejor forma los resultados obtenidos en la parte experimental.

Porcentaje de agua y sedimentos (Norma ASTM D-96)

Esta prueba permite determinar la cantidad de agua y sedimentos (%AyS) presentes en las muestras de petróleo crudo utilizando la norma ASTM D-96. Se utilizan tubos de centrifuga calibrados; se agrega la cantidad de deshidratante según sea la concentración necesaria en el sistema, se enrasa hasta la medida de 50% de capacidad con un solvente (Xileno o Tolueno), se agitan los tubos para homogenizar el sistema. Se agrega el crudo hasta la marca de 100% con la muestra a ensayar y se agita levemente para asegurar la correcta dilución. Los tubos se calientan en una estufa por 15 minutos a una temperatura aproximada de 50°C; seguidamente se centrifugan durante 10 minutos a 1.800 rpm; las pruebas se hacen por duplicado. El contenido de agua y sedimento se obtiene multiplicando la lectura medida de (%AyS) por el volumen total de la muestra y dividiéndose entre 100, según la Ec. 3. El protocolo sigue las pautas determinadas por (American Society for Testing and Materials, 1998).

$$V = \frac{V_{total}}{100\%} * \% (AyS) \quad \text{Ec. 3}$$

Determinación de la Gravedad °API, densidad y gravedad específica.

Se toma en cuenta la naturaleza del crudo; según esto se aplica el uso del hidrómetro para los crudos livianos y medianos. Si la muestra es muy viscosa se debe calentar para así facilitar su manipulación teniendo siempre en cuenta la temperatura del crudo para después corregirla según la norma. Para los crudos pesados la determinación de la densidad se realiza siguiendo el siguiente procedimiento.

Se pesa un cilindro graduado seco y se reporta su peso; en el mismo cilindro se vierte la cantidad necesaria de crudo hasta el aforo correspondiente del cilindro. El cilindro graduado con la muestra se pesa y por diferencia se obtiene la masa del crudo. Se relaciona la masa del crudo con el volumen de la muestra y se obtiene la densidad; este procedimiento se hace por triplicado para asegurarse de la bondad de los resultados. Conociendo la densidad del agua y del crudo se determina la gravedad específica, la cual se expresa como la densidad del crudo dividido por la densidad de referencia (agua); la

densidad del agua se puede obtener por medio del uso de un hidrómetro. A partir de la gravedad específica es posible conocer la gravedad °API de cada crudo según la Ec. 1.

Contenido de agua por destilación según la norma ASTM D-4006

La muestra de crudo es calentada bajo condiciones de reflujo con un solvente inmisible en agua, el cual se destila con el agua de la muestra. El solvente y el agua condensados son continuamente separados en una trampa; el agua se deposita en la sección graduada de la misma y el solvente se devuelve al balón de destilación. La cantidad de muestra se debe seleccionar en base al contenido de agua esperado, como se indica en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros para el acondicionamiento de la muestra. Norma ASTM D-4006

Contenido de agua esperado (% en peso o volumen)	Cantidad aproximada de muestra(gramos)
50,1 - 100,0	5
25,1 - 50,0	10
10,1 - 25,0	20
5,1 - 10,0	50
1,1 - 5,0	100
0,5 - 1,0	200
Menos de 0,5	200

Fuente: American Society for Testing and Materials (1998)

Para determinar el contenido de agua en base a volumen, se miden en un cilindro graduado el volumen necesario según la Tabla 7. Se debe tener cuidado de verter la muestra lentamente en el cilindro graduado para evitar la incorporación de aire. Cuidadosamente se vierte el contenido del cilindro en el balón de destilación y se hacen lavados sucesivos con xileno (también se puede usar una mezcla de tolueno y xileno) para asegurar la transferencia completa de la muestra. Se enrasa el balón con la cantidad necesaria de solvente.

Se calienta el balón con el uso preferiblemente de una manta térmica, se recomienda aislar todo el equipo con algodón hasta la zona de condensación. La temperatura debe aumentar lentamente durante las etapas iniciales de la destilación (aproximadamente una hora) para impedir la ebullición violenta y la posible pérdida de agua en el sistema. El condensado se descarga en la trampa a una velocidad de

aproximadamente dos a cinco gotas por segundo. La destilación continúa hasta que el volumen de agua en la trampa permanezca constante por lo menos cinco minutos. El agua de la muestra se calcula por la Ec. 4.

$$\%Volumen = \frac{A}{C} * 100 \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde, (A) representa mililitros de agua en la trampa y (C) mililitros de muestra en la prueba.

Viscosidad dinámica del crudo

Se mide la viscosidad dinámica del crudo con el uso de un viscosímetro de Brookfield, esta medida se expresa en centipoises (1cP = 1 mPa*s). Para el acondicionamiento del equipo se debe tener en cuenta la velocidad de rotación del vástago (rpm) y el número de la espiga a utilizar, si se conoce la viscosidad esperada se pueden utilizar tablas de referencia para obtener una lectura en el intervalo aceptable sin tener que hacer un barrido con las diferentes espigas y velocidades de rotación. De no tener esta referencia se debe aumentar la velocidad por etapas desde el mínimo del equipo hasta el máximo y observar el comportamiento en el intervalo aceptable de medición, de no estar en el intervalo aceptable (40-60) % se debe cambiar la espiga.

El procedimiento de medición es el siguiente, una vez se ha seleccionado el vástago y la velocidad adecuada, se sumerge en la muestra el vástago hasta la marca de referencia teniendo en cuenta que no se debe tocar las paredes del recipiente; el mantener la profundidad adecuada de inmersión es esencial para la buena reproducibilidad y respetabilidad de los resultados.

Una vez ajustado el sistema se toman las lecturas como se indica a continuación: se oprime el encendido del viscosímetro, se enciende el motor y se selecciona la velocidad del equipo, se toman las lecturas de viscosidad y la desviación de la medida. La viscosidad es función de la temperatura, debido a esto se utiliza una manta de calentamiento para mantener el crudo a la temperatura necesaria de medición; las

mediciones de los crudos pesados están en el intervalo de (50-90) °C, mientras que los crudos livianos y medianos están en el intervalo de (25-50) °C.

Contenido de asfaltenos

La determinación del contenido de asfaltenos se hace siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D-3279. El material a ensayar se disuelve en n-heptano, la parte insoluble conteniendo asfaltenos y parafinas se separan por filtración en un papel de filtro. En las muestras de productos de petróleo líquido se debe examinar su homogeneidad antes de tomar una alícuota, se debe agitar evitando el calentamiento excesivo.

El procedimiento consiste en pesar una fiola y un pedazo de papel de filtro por separado. En la misma fiola se pesan aproximadamente dos gramos de muestra y se añade n-heptano en una relación de 40 mL por gramo de muestra. De ser la muestra muy viscosa se recomienda calentarla en la fiola antes de agregar n-heptano. Cuando el crudo esté totalmente diluido en n-heptano, se acopla la fiola a una plancha y se mantiene la temperatura hasta alcanzar 60°C. En este punto se conecta la fiola al condensador a reflujo total y se mantiene por 45 minutos. Se saca la fiola y se deja enfriar tapando la fiola con su tapa de vidrio.

Sin agitar, se decanta el líquido de la fiola a través de un papel de filtro fino (se debe seguir el protocolo de doblado del papel para así evitar pérdida de asfaltenos por escurrimiento). Se transfiere al papel de filtro el residuo de la fiola con lavados sucesivos de n-heptano caliente tanto como sea posible.

Al finalizar el proceso de filtración, el papel de filtro y la fiola se llevan a la estufa dejándolos reposar para que se sequen. Una vez se verifica que la fiola y el papel de filtro mantienen pesos constantes en un intervalo de tiempo se obtiene por diferencia respecto a los pesos iniciales la masa de asfaltenos contenida en la fiola y en el papel de filtro. Los resultados de porcentaje de asfaltenos se reportan según la Ec. 5.

$$\%Asfaltenos = \frac{Masa_{final}}{Masa_{inicial}} * 100 \quad \text{Ec. 5}$$

Determinación de carbono residual

Este análisis se realizó según la norma ASTM D-189-97. Para esto se pesó los crisoles vacíos y limpios. Se agregó la muestra en el respectivo crisol y se fue pesando simultáneamente; entre 2 y 5 g de muestra líquida. Si la muestra es de alta viscosidad, entonces debe ser precalentada para que fluya hacia el crisol. Posteriormente los crisoles con sus respectivas muestras fueron llevados al horno para su calentamiento, el cual se efectúa de manera gradual, en incrementos de 100°C, hasta alcanzar los 500°C, temperatura a la cual se mantiene luego por 1 ó 2 horas. Luego de terminar el calentamiento, se dejó enfriar las muestras de un día para otro. Finalmente se colocaron los crisoles en el desecador y se pesó el residuo hasta obtener una masa constante. Se reportaron los resultados de porcentaje de carbono residual según la Ec. 6

$$\%CarbonoResidual = \frac{Masa_{final}}{Masa_{inicial}} * 100 \quad \text{Ec. 6}$$

Caracterización de los extractos etanólicos

El tamizaje fitoquímico o screening fitoquímico es una de las etapas iniciales de la investigación fitoquímica. Permite determinar cualitativamente los principales grupos químicos presentes en una especie de origen vegetal. El tamizaje consiste en la extracción de la materia activa de una especie vegetal con diferentes solventes (variación de polaridad) y la aplicación de técnicas de estudio basadas en la coloración y precipitación. Son ensayos sencillos y fáciles de aplicar siempre y cuando se tengan los reactivos adecuados. Los resultados constituyen únicamente una orientación y debe complementarse con más estudios.

Los extractos etanólicos se obtienen por maceración en frío, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Los extractos se almacenan a bajas temperaturas hasta el momento de su caracterización. Para el estudio fitoquímico se toman los extractos y se secan en una estufa hasta obtener un material viscoso, el cual se considera como la materia activa.

Para la realización del tamizaje fitoquímico se hace una solución madre a partir del material viscoso obtenido en el secado del extracto etanólico. Se pesan en tubos de

ensayo 0,0300 g de materia activa y se diluyen en 6 mL de etanol, los tubos de ensayo se llevan a un agitador sónico para mejorar la homogenización de la mezcla. Cuando se asegure que la solución madre esta homogénea, se toman alícuotas en tubos de ensayo para la identificación de a) saponinas, b) alcaloides (Wegner-Mayer-Dragendorff), c) flavonoides, d) fenoles y taninos, e) triterpenos y esteroides.

a) **Identificación de saponinas:** Se utiliza el ensayo de espuma. En un tubo de ensayo se toma un mililitro de la solución madre del extracto, más nueve mililitros de agua destilada. Se agita vigorosamente durante 30 segundos, preferentemente con la mano. Se deja reposar por quince minutos. Si la altura de la espuma es menor de cinco milímetros: se considera negativo (-), y no contiene saponinas; alrededor de cinco a diez milímetros: argumenta un contenido moderado (+ +); una altura mayor a los 15 mm: se le atribuye un alto contenido de saponinas (+ + +).

b) **Determinación de alcaloides:** Las técnicas de reconocimiento están basadas en la capacidad que tienen los alcaloides en estado de sal (extractos ácidos), de combinarse con el yodo y metales pesados como el bismuto, mercurio y tungsteno para formar precipitados. Estos ensayos preliminares son fáciles de hacer siempre y cuando se tengan los reactivos adecuados.

Se pueden detectar alcaloides de diferentes maneras según sean los reactivos que se tengan en disposición: la solución de yodo-yoduro de potasio (reactivo de Wagner), mercurio tetrayoduro de potasio (reactivo de Mayer), tetrayoduro bismuto de potasio (reactivo de Dragendorff) son las de interés para esta investigación.

La prueba de Wegner se hace adicionando gotas del reactivo de Wegner a una alícuota del extracto etanólico disuelto en dos mililitros de HCL al 5% v/v; al mezclarse y de existir la presencia de alcaloides se forma un precipitado color café o rojo pardo. El reactivo Wegner se prepara con yodo y yoduro de potasio.

El reactivo de Mayer se prepara disolviendo 1,3 g de bicloruro de mercurio en 60 mL de agua destilada y cinco gramos de yoduro de potasio. Se afora a 10 mL. Los alcaloides se detectan como un precipitado blanco o de color crema soluble en ácido acético y etanol. En un tubo de ensayo se toma una alícuota del extracto etanólico y se disuelve en dos mililitros de HCl al 5%, se agregan cinco gotas del reactivo de Mayer y se agita vigorosamente hasta observar la reacción.

El reactivo de Dragendorff: se prepara mezclando 8 g de nitrato de bismuto pentahidratado en 20 mL de ácido nítrico al 30% con una solución de 27,2 g de yoduro de potasio en 50 mL de agua. Se deja en reposo por 24 horas, se decanta y se afora a 100 mL. La presencia de alcaloides se detecta por la formación de un precipitado naranja rojizo cuando se le adiciona este reactivo a una solución ácida de alcaloides, la adición es de una cuentas gotas a una muestra del extracto etanólico con dos mililitros de HCl al 5%.

- c) **Ensayo de flavonoides:** La determinación de los flavonoides se hace por medio de la prueba de Shinoda. A una alícuota del extracto etanólico se adiciona un mililitro de metanol y tres gotas de HCl concentrado; se homogeniza y se adiciona virutas de Mg. Se deja reaccionar por varios minutos y se observa la respuesta. La formación de una coloración roja indica la presencia de flavonoides.
- d) **Determinación de fenoles y taninos:** La determinación de fenoles y taninos se hace por medio de la prueba con $\text{FeCl}_3(\text{ac})$. Se toma una alícuota del extracto etanólico y se adiciona tres gotas de una solución de tricloruro férrico al 5% en solución salina fisiológica (NaCl al 0,9% en agua). La prueba da positiva a compuestos fenólicos en general cuando se genera una coloración rojo vino. El desarrollo de una coloración color verde intensa significa la presencia de taninos pirocatecólicos y una coloración azul es positiva a la presencia de taninos pirogalotánicos.

- e) **Determinación de triterpenos y esteroides:** Se toman dos mililitros del extracto etanólico y se diluye en un mililitro de diclorometano. Se agregan tres gotas de ácido sulfúrico concentrado y se deja reposar por cinco minutos. La prueba da positivo para la presencia de esteroides cuando se observa la formación de una interfase de color azul o verde. La formación de una interfase de color rosa, rojo, magenta o violeta indica la presencia de triterpenos.

Preparación de emulsiones agua en crudo (W/O)

Fase orgánica (Crudo): La fase orgánica consiste en las diferentes muestras de crudos con las que se cuenta para la investigación, entiéndase como: Rosa Mediano, Merey y Boscán. Cada crudo se analiza por separado, por lo tanto, se preparan emulsiones a partir de cada una de las muestras.

Fase acuosa: La fase acuosa es una solución salina (NaCl) al 3% p/p con agua destilada.

Formulación del sistema: El trabajo experimental consiste en la evaluación de diferentes formulados vegetales en sistemas emulsionados en el laboratorio. Las emulsiones se hacen con las fases mencionadas anteriormente y debido a las características de cada crudo el protocolo de emulsionamiento varía un poco en cada caso.

El crudo Rosa Mediano es un crudo liviano, por lo que su manipulación se hace bastante sencilla. Las emulsiones preparadas con este crudo son del tipo W/O con diferentes contenido de fase interna. En un vaso de precipitado se debe pesar la cantidad de crudo necesaria según sea la formulación, se prepara la solución de NaCl al 3% p/p y se agrega al crudo por medio de una bureta gota a gota. El sistema se emulsiona con la ayuda de un agitador de aspas a 1800 rpm por un periodo de cuatro horas. La emulsión se deja reposar 24 horas y se utiliza para las pruebas con un lapso de duración no mayor a una semana.

El Merey es un crudo mediano, para facilitar su manipulación se hace necesario calentarlo; se calienta aproximadamente a 60 °C. Una vez el crudo disminuya su viscosidad se pesa la cantidad necesaria de crudo para preparar las diferentes

emulsiones, el protocolo de emulsiónamiento es similar al mencionado anteriormente, sin embargo, debido a las características del crudo se debe acoplar una plancha de calentamiento al momento de emulsionar el crudo con el agitador, esto permite un mejor mezclado y homogenización de las fases. La temperatura se mantiene a unos 60°C.

El crudo Boscán es un crudo bastante viscoso y pesado, debido a esto también es necesario calentarlo para facilitar la manipulación. El crudo se calienta en una estufa por aproximadamente media hora y se agita para homogenizar. El protocolo de emulsiónamiento es similar al descrito con el crudo Merey y el Rosa mediano, se debe acoplar un sistema de calentamiento al momento de emulsionar el sistema. La temperatura debe mantenerse entre 60 a 70 °C para facilitar el mezclado de las fases.

Evaluación de los formulados ecológicos en la deshidratación de crudo

El diseño experimental se plantea la evaluación de los formulados a partir de la determinación de agua y sedimentos por centrifugación a las emulsiones preparadas en el laboratorio. Esta prueba debido a sus características está diseñada para romper emulsiones de forma rápida y sencilla. Se preparan tantos sistemas como barridos a diferentes concentraciones de materia activa sean necesarios. Esta prueba se aplica a las emulsiones (W/O) preparadas en el laboratorio, siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM D-96. El procedimiento que se aplica detalladamente es el siguiente:

1. Añadir la cantidad necesaria de formulado a los tubos de centrífuga según sea necesario para la concentración de materia activa en el sistema.
2. Agregar hasta la marca de 50% del tubo de centrifugado el solvente (tolueno). Tapar y agitar levemente hasta homogenizar.
3. Enrasar con la emulsión (W/O) hasta la marca de 100% del tubo de centrifugado. Tapar y agitar levemente hasta homogenizar.
4. Llevar el sistema a la estufa por 15 minutos a una temperatura de $50 \pm 1^\circ\text{C}$.
5. Centrifugar a 1800 rpm los tubos por 10 minutos.
6. Anotar el porcentaje de agua y sedimento.
7. Repetir el procedimiento desde el paso cuatro para hacer las mediciones por duplicado.

Nota: El solvente utilizado es tolueno, por lo tanto, se deben tener las precauciones necesarias para su uso.

Al momento de realizar las pruebas se debe tener cuidado que cada sistema sea homogéneo, es decir, que tanto el solvente, el formulado y la emulsión se hayan mezclado bien. Un mal mezclado hará difícil que el formulado pueda desplazarse hasta la interfase de la emulsión. Cuando el crudo es muy viscoso cuesta en mayor medida el mezclado con el solvente, esto se debe a la poca área que brindan los tubos de centrifuga para el mezclado; la parte pesada se va al fondo y la más liviana (solvente) queda en lo alto de los tubos. Para solucionar este problema, se prepara una solución madre en un vaso de precipitado con la relación en volumen de solvente y emulsión, se homogeniza y se agrega a cada tubo de centrifuga, luego se añade la cantidad de formulado deshidratante necesaria. Por lo general es necesario calentar la emulsión para mejorar la solubilidad en el solvente.

Los formulados ecológicos se hacen tomando como base el extracto etanólico de cada especie vegetal estudiada (*Gliricidia sepium*, *Mangifera indica* y *Cupressus sempervirens*) a partir de cada extracto se prepara un formulado con las características que se observan en la Tabla 8. Se asigna las siglas de (MR23) para la formulación de *Gliricida sepium*, las siglas (CP22) para la formulación de *Cupresus sempervirens* y (MN22) para la formulación con extracto de *Mangifera indica*.

Tabla 8. *Formulados preparados a partir de los extractos etanólicos*

Nombre	Materia activa %p/p	Alcohol %p/p	Solvente %p/p
MR23	20-30	30-40	50-30
CP22	20-30	30-40	50-30
MN23	20-30	30-40	50-30

Fuente: Cerrada (2017)

- **Materia activa:** Extractos etanólicos de origen vegetal [20-30]%p/p
- **Alcohol:** Etanol (95%p/p). [30-40]%p/p
- **Solvente:** Solvente de corte aromático (ARL). [50-30]%p/p

Los formulados se preparan de la siguiente manera: en un vaso de precipitado de 50 mL se pesa la cantidad necesaria de materia activa, se adiciona el alcohol y se agita hasta homogenizar totalmente la mezcla. Se agrega la cantidad de solvente necesaria y se homogeniza con un agitador magnético por 15 minutos. El formulado se trasvasa a un recipiente de color ámbar y se protege de la exposición directa al sol.

Equipos

En esta sección se muestra una breve descripción del estado físico de los reactivos empleados para llevar a cabo el trabajo de grado, así como de su porcentaje de pureza y la casa comercial del reactivo. En la Tabla 9 se muestran los equipos y en la Tabla 10 los reactivos utilizados.

Tabla 9. *Lista de equipos usados parte experimental*

Equipo	Cantidad	Características
Balanza analítica	1	Marca: OHAUS Adventure Pro. Apreciación: 0,001g
Balanza digital	1	Marca: Mettler PC-200 Apreciación 0,01g
Estufa	1	TECNO DALVO Secado y esterilización
Manta de calentamiento	1	De fibra de cerámica
Homogeneizador de paleta	1	Marca: Stirrer DHL Rpm Max: 2000 rpm
Viscosímetro rotacional	1	Brookfield DV-2 programable
Rotavapor	1	Marca: Brinkman Buchi 461 Water Bath
Micropipeta	2	Marca. HTL Lab Mate+ 10/100µL – 100/1000 µL
Bureta volumétrica	1	10 ± 0,1 mL
Plancha agitadora	1	Marca: Corning
Centrífuga	1	
Tubos de centrífuga	10	Calibrados 100% / 13 mL

Fuente: Cerrada (2017)

Reactivos

Tabla 10. *Lista de reactivos usados parte experimental*

Reactivo	Estado	Características
Alcohol etílico	Líquido	Científica Andina Pureza: 96-98 % Densidad: 0,79 g/mL
Alcohol etílico	Líquido	Destilería Campo Elías. Ejido estado Mérida Pureza: 96-98% $\rho=0,79$ g/mL
n-Heptano	Líquido	J.T Baker. Pureza: 99,3%
Xileno	Líquido	Riedel-de Haen Pureza: 99,6%
Tolueno	Líquido	Riedel-de Haen Pureza: 99,7%
Desemulsificante	Líquido	RXL-520
Cloruro de Sodio	Cristal	J.T Baker Grado analítico

Fuente: Cerrada (2017)

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos según la metodología experimental presentada en el marco metodológico. El análisis y la discusión de los resultados están basados en un contraste comparativo entre la revisión bibliográfica y los datos experimentales, para así validar la hipótesis supuesta y los objetivos definidos al inicio de la investigación.

Serán analizados los resultados de la caracterización de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán, según los métodos descritos en el marco metodológico (densidad, gravedad específica, gravedad API, contenido de agua por centrifugación y destilación, contenido en peso de asfaltenos, contenido de carbono residual y mediciones de viscosidad a diferentes temperaturas). También, se discute sobre la caracterización de los extractos etanólicos de las especies *Gliricidia sepium*, *Cupresus serpervirens* y *Mangifera indica* por medio de un tamizaje fitoquímico.

La hipótesis de la investigación argumenta que en virtud de las propiedades de los extractos etanólicos de materia vegetal, se pueden formular agentes para el rompimiento de emulsiones (W/O) como alternativa ecológica al uso de surfactantes comerciales en la deshidratación de crudos; la validación de este planteamiento se hace por medio del ensayo para la determinación de agua por centrifugación según la norma ASTM D-96, utilizando los formulados vegetales obtenidos de los extractos etanólicos de las especies *Gliricidia sepium*, *Cupresus serpervirens* y *Mangifera indica* como agentes deshidratantes. La evaluación de los formulados ecológicos se hace sobre las emulsiones preparadas con los crudos en estudio. Los valores experimentales de cada una de las medidas realizadas pueden encontrarse en la sección de anexos.

Caracterización de los crudos (Rosa Mediano, Merey y Boscán)

La caracterización es un proceso que permite obtener información química y física detallada de diferentes cortes de crudo. El nivel de conocimiento alcanzado de una muestra está de la mano de los diferentes equipos y técnicas con las que se cuente, se puede hacer desde un análisis físico hasta analizar en profundidad la estructura molecular del crudo. Un factor notable de complejidad en el proceso de caracterización

molecular se deriva directamente de la composición química, mientras más pesado es el crudo, es decir, mientras más viscoso es y mayor es su gravedad específica, mayor es su complejidad. Los crudos pesados tienen una mayor cantidad de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno; así como un mayor contenido de metales pesados (vanadio y níquel principalmente), mientras que los crudos medianos y livianos no son tan complejos.

Determinación de la gravedad API

La gravedad API se considera como una densidad relativa y permite definir un corte de crudo en un grupo específico, ya sea liviano, mediano, pesado o extra-pesado. Se determina por medio de correlaciones matemáticas que relacionan la densidad del crudo y la densidad de un fluido de referencia. El método experimental se muestra en el marco metodológico y los datos experimentales pueden ser detallados en los anexos.

En la Tabla 11 se observan los valores correspondientes a la caracterización de los tres crudos estudiados para la densidad y gravedad API.

Tabla 11. *Densidad y gravedad °API de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán*

Crudo	Densidad referencia @25°C	Densidad crudo @25°C	Gravedad específica @°25C	°API @25°C	°API @15,5°C
Rosa Mediano	0,995	0,895	0,8998	25,757	24,0
Merey	0,995	0,963	0,9678	14,707	13,8
Boscán	0,995	0,996	0,9997	10,037	9,5

Fuente: Cerrada (2017)

Según la clasificación de Speight y Ozum (2002), en base al valor de la gravedad API el crudo Rosa Mediano está en el rango de crudos medianos, el Merey es un crudo pesado y el Boscán se encuentra en los límites de ser un crudo extra-pesado. En la Tabla 12 se muestra la clasificación experimental de los crudos según lo descrito anteriormente.

Tabla 12. *Clasificación experimental de los crudos según su gravedad API*

Crudo	Grupo	°API @15,5°C
Boscán	Extra pesados	9,5
Merey	Pesados	13,8
Rosa Mediano	Medianos	24,0

Fuente: Cerrada (2017)

Contenido de agua por centrifugación

Las especificaciones de contenido de agua son variables que dependen del tipo de crudo y el proceso de refinación utilizado. Así, el contenido de agua en crudos livianos debe ser menor del 0,5% v/v, y en crudos pesados el contenido puede variar entre 0,5 y 2,0 % v/v, siendo importante mantener el contenido de agua menor al 2 % v/v a la entrada de un complejo refinador.

La determinación de agua y sedimentos se realizó a las tres muestras de crudos por medio de norma ASTM D-96. En la Tabla 13 se muestran los resultados correspondientes a las pruebas de agua y sedimento a las muestras de crudos.

Tabla 13. *Contenido de agua y sedimentos %v/v de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán*

	Crudo		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
Contenido de agua y sedimentos %v/v	0,65	0,30	0,15

Fuente: Cerrada (2017)

Se puede notar que el contenido de agua y sedimentos para los tres crudos es bastante bajo, este resultado concuerda con lo esperado ya que estos crudos provienen de unidades de procesamiento luego de la zona de deshidratación y desalado, por lo tanto el contenido de agua y sedimentos debe estar acorde con las normas establecidas para la comercialización.

Es importante conocer el contenido de agua inicial de cada crudo, debido a que más adelante será emulsionado con un contenido de agua variable y se debe contabilizar el agua total en cada muestra; en este caso el contenido de agua en los tres crudos es bajo y se puede despreciar a nivel experimental.

Contenido de agua por destilación según la norma ASTM D-4006

Otra manera práctica de determinar el contenido de agua en un crudo es por medio de la norma ASTM D-4006. En este caso se determina un porcentaje en volumen del agua contenida en un crudo sin determinar la presencia de sedimentos. Se hace por medio de la norma ASTM D-4006. En la Tabla 14 se presenta un resumen de la caracterización por medio de esta norma.

Tabla 14. *Contenido de agua por destilación de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán según la norma ASTM D-4006*

Contenido de agua %v/v	Crudo		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
	0,50	0,40	0,15

Fuente: Cerrada (2017)

La prueba realizada según la norma ASTM D-4006 confirma los resultados de la prueba realizada con la norma ASTM D-96, en donde se establece que los crudos con los que se trabaja tienen un bajo contenido de agua. A nivel experimental se considera este contenido de agua como despreciable, por lo que el agua que se emulsione en los crudos en pruebas posteriores será considerada como el agua total presente en cada muestra de crudo.

Determinación del contenido de asfaltenos según la norma ASTM D-3279

La determinación del contenido de asfaltenos se hace por medio de la norma ASTM D-3279. Esta técnica permite determinar el porcentaje en peso de asfaltenos en los crudos debido a la baja solubilidad de los asfaltenos en una parafina de cadena larga (n-heptano). Este ensayo permite determinar el contenido de asfaltenos, sin embargo, no arroja datos característicos del tipo de asfaltenos que están contenidos.

Conocer el contenido de asfaltenos en los crudos es de importancia en la investigación debido a que muchos estudios asocian la estabilidad de las emulsiones petroleras a la presencia de ellos. La revisión bibliográfica refleja que entre mayor sea el contenido de asfaltenos y sean más complejos en los crudos, las emulsiones petroleras serán más estables y difíciles de romper por métodos convencionales, requiriendo la ayuda de surfactantes que compitan para romper las emulsiones.

En la Tabla 15 se observan los resultados obtenidos para la determinación de asfaltenos según la norma ASTM-3279. Se puede apreciar que el crudo Rosa Mediano tiene un bajo contenido de asfaltenos (4,2 %p/p), lo que está en concordancia a que es un crudo mediano y por tanto el contenido de componentes de alto peso molecular es bajo. Delgado, Salas e Iglesias (2007) en su estudio de espumabilidad determinaron un contenido de asfaltenos para una muestra de Rosa Mediano de 4,3 %p/p; este resultado en conjunto con la determinación de la gravedad API permite inferir que el crudo en

cuestión si es una muestra representativa y no está contaminada con solventes o residuales.

Tabla 15. *Contenido de asfaltenos según la norma ASTM D-3279 para los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán*

	Crudo		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
Contenido de asfaltenos %p/p	4,20	11,45	19,80

Fuente: Cerrada (2017)

El crudo Merey por ser un crudo pesado tiene un mayor contenido de asfaltenos (11,45 %p/p); trabajos a fines realizados en el laboratorio de Petróleo y Catálisis (López, 2016) determinaron un contenido de asfaltenos similar. Este porcentaje es tanto mayor que el encontrado en el crudo Rosa Mediano, aunque dista en ser un crudo con un gran contenido de componentes pesados. El Boscán es un crudo extra-pesado, por lo que el contenido de asfaltenos esperado es bastante alto; los resultados muestran un crudo con un contenido de asfaltenos de aproximadamente 19,8 %p/p similar al encontrado en la revisión bibliográfica (19 % p/p) por Del Carpio García (2011).

Contenido de carbono residual

Esta técnica permite establecer la determinación de la cantidad de residuos de carbón que deja un crudo después de su evaporación y pirolisis; indica la tendencia relativa a la formación de coque. Por lo tanto, mientras mayor sea el contenido de elementos pesados mayor será el contenido de carbono residual. En la Tabla 16 se muestran los resultados correspondientes a la determinación del carbono residual a las muestras de Rosa Mediano, Merey y Boscán. Se observa que el contenido de carbono residual aumenta en función del contenido de asfaltenos de cada crudo, lo que representa un mayor contenido de componentes pesados que tienden a la formación de coque.

Tabla 16. *Contenido de carbono residual de las muestras de crudos*

	Crudo		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
Contenido de carbono residual %p/p	8,556	13,987	14,564

Fuente: Cerrada (2017)

Determinación de la viscosidad dinámica del crudo

La viscosidad es una medida de la resistencia interna al flujo, resultante de los efectos combinados de la cohesión y la adherencia. La viscosidad dinámica se representa como una viscosidad aparente, debido a que representa una medición en un momento dado bajo ciertas condiciones. Para estudiar el efecto de la influencia de la temperatura sobre la viscosidad las mediciones se hicieron con variaciones de temperatura en función del tipo de crudo. Los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. *Viscosidad (cP) dinámica de los crudos estudiados con variación de temperatura*

Temperatura @ °C	Rosa Mediano (cP)	Merey (cP)	Boscán (cP)
30	235	-	-
40	185	-	-
50	132	6498	10600
60	110	3450	5545
70	66,5	1153	1357
80	-	750	850
90	-	470	610

*cP (centipoise)

Fuente: Cerrada (2017)

En la Tabla 17 se observa la influencia que tiene la temperatura sobre la viscosidad de los crudos; al aumentar la temperatura del crudo disminuye su viscosidad debido al incremento de la velocidad de las moléculas y, por ende, disminuye la resistencia interna molecular al desplazamiento. Es de tomar en cuenta que mientras mayor sea el contenido de componentes pesados del crudo mayor será su viscosidad, este es otro de los aspectos observados en la Tabla 17.

En la Tabla 18 se muestra un resumen de los resultados correspondientes a la caracterización de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán. Los resultados muestran que la muestra de Rosa Mediano según sus características corresponde a un crudo mediano, el Merey a un crudo pesado y el Boscán a un crudo extra-pesado.

Tabla 18. Resumen de la caracterización de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán

Características	Crudos		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
Densidad (g/mL)	0,895	0,963	0,995
ge @ 25°C	0,8998	0,9678	0,9997
°API @25°C	25,757	14,707	10,037
°API (Corregida a 60°F)	24,0	13,8	9,5
Contenido de Agua/Centrifugación %v/v	0,65	0,30	0,15
Contenido de Agua/Destilación %v/v	0,50	0,40	0,15
Contenido de Asfaltenos %p/p	4,20	11,45	19,80
Contenido de Carbón Conradson	8,556	13,987	14,564
Viscosidad cP @ 30°C	235	-	
Viscosidad cP @ 40°C	185	-	
Viscosidad cP @ 50°C	132	6498	10600
Viscosidad cP @ 70°C	66,5	1153	1357
Viscosidad cP @ 90°C	-	470	610

Fuente: Cerrada (2017)

En la Tabla 19 se muestra un resumen de la caracterización de los tres crudos con los que se está trabajando según la revisión bibliográfica. Los datos de la caracterización experimental se corresponden a los datos de la revisión bibliográfica, siendo las diferencias mínimas. La importancia de la revisión bibliográfica acerca de las características de los crudos y la comparación de las caracterización experimental, tiene su base fundamental en que muchas veces los crudos cuando son transportados desde su lugar de origen suelen ser diluidos con solventes, o los recipientes tienen residuos que pueden contaminar las muestras; es por tanto que se hace necesario una comparación de datos bibliográficos y experimentales para determinar si el crudo es puro o contienen otros elementos. Verificar si el crudo cumple con la caracterización básica es de ayuda cuando no se tienen el quipo, ni el material suficiente para realizar una caracterización más a fondo y se tiene que recurrir a datos bibliográficos para realizar un buen análisis de resultados.

Tabla 19. *Tabla resumen de la caracterización según la bibliografía de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán*

Características	Crudos		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
Origen	Estado Zulia	Monagas/Anzoátegui	Estado Zulia
Campo	Tía Juana	-	Boscán
°API (Corregida a 60°F)	25,50	15,20	10,20
Contenido de Asfaltens %p/p	4,50	11,60	19,0

Fuente: Cerrada (2017)

Obtención de los extractos etanólicos

La extracción de la materia vegetal se realizó bajo el procedimiento descrito en el marco metodológico, las partes utilizadas para las especies vegetales son correspondientes a las hojas. Una vez obtenido el extracto por maceración se llevó al rota evaporador para eliminar la mayor cantidad de alcohol y elementos volátiles presentes. En la

Tabla 20 se muestran las relaciones másicas y volumétricas de las extracciones.

Tabla 20. *Obtención de los extractos etanólicos de las especies *Gliricidia Sepium*, *Cupresus sempervirens* y *Mangifera indica**

Especie vegetal	Materia seca (g)	Etanol 96%v/v (mL)	Extracto etanólico (mL)
Gliricidia Sepium	200,02	1500	52,0
Cupresus sempervirens	200,08	1500	50,0
Mangifera indica	199,95	1500	48,0

Fuente: Cerrada (2017)

El extracto de *Gliricidia sepium* presentó una coloración verde y un olor con un pequeño rastro ácido, el extracto de *Cupresus sempervirens* tenía una tonalidad rojiza bastante marcada y un olor concentrado similar a especies silvestres, en cambio el extracto de *Mangifera indica* presentó una coloración verde y un olor con cierta tendencia a hierbas vegetales; en los tres casos el olor al alcohol fue solapado por el característico de cada especie. Estudios realizados por García, Pérez y Carril (2009) permiten fundamentar algunas características específicas para los extractos líquidos, en donde fundamentan que los extractos líquidos bien preparados tienen tonalidades más o

menos oscuras, las cuales pueden variar desde las tonalidades rojizas, café y verdes. Su olor y sabor son propiedades características de la materia prima.

Caracterización de los extractos etanólicos

La caracterización de los extractos etanólicos se realizó mediante una serie de pruebas sencillas para así obtener un perfil de cada extracto obtenido. Se hicieron algunos ensayos simples para determinar la densidad de cada extracto y su contenido de humedad. Otras pruebas más elaboradas consistieron en un tamizaje fitoquímico para determinar la presencia de algunos metabolitos secundarios.

En la Tabla 21 se muestran la densidad y el contenido de humedad de los extractos etanólicos obtenidos.

Tabla 21. *Densidad y contenido de humedad de los extractos etanólicos*

Extracto etanólico	Densidad (g/mL)	Contenido de humedad %p/p
<i>Gliricidia sepium</i>	0,856	84,1
<i>Cupresus serpervirens</i>	0,843	83,2
<i>Mangifera indica</i>	0,852	87,3

Fuente: Cerrada (2017)

Un tamizaje fitoquímico da un orden de ideas para la identificación de metabolitos secundarios en cada extracto. La variedad de ensayos que se pueden realizar permite la identificación de muchos grupos de metabolitos, aunque es difícil aislar grupos específicos. Ensayos más detallados comprenden el uso de equipos más sofisticados como la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), barridos espectrales con equipos infrarrojos y el uso de reactivos más específicos para grupos de interés únicos.

Las pruebas realizadas a los tres extractos están basadas en análisis de identificación sencillos de metabolitos secundarios por medio de la observación de cambio de coloración, formación de precipitados y generación de espuma. Los resultados del tamizaje fitoquímico se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22. Tamizaje fitoquímico de los extractos etanólicos

Prueba	Extractos etanólicos		
	<i>Gliricidia sepium</i>	<i>Cupresus serpervirens</i>	<i>Mangifera indica</i>
Saponinas	Negativo	Positivo	Negativo
Alcaloides	Negativo	Negativo	Negativo
Flavonoides	Negativo	Negativo	Negativo
Fenoles y taninos	Positivo	Positivo	Positivo
Triterpenos y esteroides	Positivo	Positivo	Negativo

Fuente: Cerrada (2017)

En la Tabla 22 se muestran los resultados correspondientes al tamizaje fitoquímico; se evidencia la presencia de fenoles y taninos en los tres extractos, triterpenos y esteroides en las muestras de *Gliricidia sepium* y *Cupresus serpervirens*; así como la presencia de saponinas en esta último.

El análisis realizado por Urdaneta y colaboradores (2013), señala que en las hojas de *Gliricidia sepium* se evidencia el contenido de los siguientes grupos de metabolitos secundarios: isoprenoides (saponinas y aceites esenciales), alcaloides, fenoles simples y flavonoides. Estos resultados coinciden con los reportados por Pineda (2008), Torrealba (2006); sin embargo, difieren de los obtenidos por Castillo y Sanabria (20015), y por Ortiz (2010), quienes no reportaron la presencia de flavonoides.

La diferencia encontrada entre los investigadores mencionados anteriormente da base a entender que para diferentes muestras de una misma especie vegetal los resultados de la presencia de metabolitos secundarios en un extracto puede no ser la misma, aunque esto no es motivo para descartar en su totalidad la presencia de un grupo.

Otras investigaciones han reportado la presencia de ácidos fenólicos, flavonoides y componentes aromáticos; la revisión bibliográfica y los resultados experimentales dan evidencia de que el extracto etanólico de *Gliricidia sepium* contiene estructuras moleculares de importancia para el desarrollo de la investigación.

En cuanto a los extractos de *Cupresus serpervirens*, la revisión bibliográfica hace referencia a una gran presencia de flavonoides (Natarajan y colaboradores, 1990). Sin embargo, estos no fueron encontrados en las pruebas realizadas; el motivo principal de esta incidencia puede estar asociado a que la mayoría de los estudios se realizan con

diferentes solventes y pruebas más especializadas, mientras que las realizadas a nivel experimental son más sencillas. Estudios más recientes (Hosni & Hassen, 2014) revelaron que la mayor densidad de metabolitos se debe a la presencia terpenos hidrocarbonados, confirmando así los resultados encontrados a nivel experimental.

Ninguna investigación hace referencia a la presencia de saponinas, el desarrollo experimental por medio de una prueba de generación de espuma demostró que en los extractos etanólicos de *Cupresus serpervirens* existe la presencia de moléculas características de este tipo.

El tamizaje fitoquímico para el extracto etanólico de *Mangifera indica* fue positivo a la presencia de fenoles y taninos. Sin embargo, la revisión bibliográfica señala que los extractos etanólicos procedentes del tallo, raíz y hojas de esta especie son abundantes de diferentes metabolitos secundarios.

Formulación de los extractos naturales para la deshidratación de crudos

Los formulados se prepararon a partir de la materia activa obtenida de las extracciones etanólicas mencionadas anteriormente al ser llevadas a sequedad. Las relaciones másicas utilizadas para cada formulado se obtuvieron a partir de los resultados obtenidos en el trabajo presentado en el Proyecto de Grado 1 y se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23. Composición de los formulados obtenidos de los extractos etanólicos

Extracto	Formulados	Materia Activa	Composición %p/p		Densidad (g/mL)
			ARL	Etanol	
<i>Gliricidia sepium</i>	MR23	0,23	0,46	0,31	0,9255
<i>Cupresus serpervirens</i>	CP22	0,22	0,46	0,32	0,9258
<i>Mangifera indica</i>	MN23	0,23	0,45	0,31	0,9256

Fuente: Cerrada (2017)

El extracto de *Gliricidia sepium* al ser llevado a sequedad total resultó en un pasta con una tonalidad verde bastante oscura y un olor con tonalidades ácidas. La muestra de *Cupresus serpervirens* al ser llevada a sequedad total presentó una tonalidad

roja oscura y un fuerte olor a especies silvestres, mientras que la materia de la muestra de *Mangifera indica* presentó una tonalidad bastante oscura y olor bastante concentrado similar a la fibra vegetal.

Se utilizó etanol para homogenizar la materia activa y un solvente de corte aromático (ARL) para ayudar al transporte del formulado en la emulsión. Cada formulado fue envasado en recipientes color ámbar y almacenado de forma tal que no tuviese exposición directa a los rayos solares. Para efectos de la investigación de ahora en adelante los formulados se mencionan según los nombres que se observan en la Tabla 23.

Formulación de las emulsiones de agua en crudo

Se formularon emulsiones de agua en crudo siguiendo el procedimiento descrito en el marco metodológico, las mismas se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. *Emulsiones de agua en crudo formuladas*

Crudo	Contenido de agua %p/p
Rosa Mediano	50
Rosa Mediano	40
Rosa Mediano	30
Merey	50
Merey	40
Merey	30
Boscán	20

Fuente: Cerrada (2017)

Todas las emulsiones mostradas en la Tabla 24 no presentaron agua libre después de haber sido preparadas y se mantuvieron estables en todo el tiempo que se utilizaron. La formulación de las mismas varió en función de las características de cada crudo.

Un estudio caracterizado por una revisión de la estabilidad de las emulsiones de agua en crudo realizado por Fingas (2014), muestra que la estabilidad se debe a mecanismos de absorción de los asfaltenos y resinas, así como a la viscosidad y densidad del crudo. Se hace referencia que la variabilidad en la formación de una emulsión se debe en parte a los diferentes tipos de componentes que están presentes en

los asfaltenos y resinas, ya que algunos en particular tienden a formar emulsiones más estables.

El crudo Rosa Mediano no presentó ningún problema al momento de ser emulsionado, las emulsiones formuladas con este crudo se mantuvieron estables y no se observó la presencia de agua no emulsionada o agua libre; para esto, varias muestras se dejaron reposar por dos meses y fueron tomadas en consideración observaciones respecto a su aspecto. La solución salina que se considera como fase interna se adicionó al crudo gota a gota y se emulsionó con la ayuda de un agitador mecánico, la incorporación de las fases no presentó problemas. La facilidad para que este crudo se emulsionara con la fase acuosa se debe a su baja viscosidad (Tabla 17), y la estabilidad de la emulsión puede asociarse a la presencia de asfaltenos y resinas, que aunque es baja tienen la capacidad de mantener estable las emulsiones.

El Merey es un crudo mucho más viscoso que el crudo Rosa Mediano (ver Tabla 17), por lo que la incorporación de la fase acuosa a la fase oleosa requirió un mayor gasto energético. Al ser un crudo más viscoso debido al contenido de asfaltenos (ver Tabla 15) se hizo necesario calentar el crudo hasta los 60°C, este calentamiento se mantuvo todo el tiempo en que se utilizó el agitador mecánico para emulsionar el sistema. Luego de haber sido emulsionado no se observó la presencia de agua libre; algunas muestras fueron dejadas en reposo por dos meses para observar el comportamiento y aspecto físico, en estas no se observó ningún cambio de la emulsión ni se notó la presencia de agua libre.

Las características del crudo Rosa Mediano y Merey permitieron preparar emulsiones con el mismo contenido de fase interna, las cuales van desde el 30 hasta el 50 % p/p. Sin embargo, con el crudo Boscán ocurrieron incidencias que no permitieron preparar las emulsiones con la misma relación de agua y crudo, principalmente por ser un crudo extra-pesado.

Para ayudar a la incorporación de las fases, las muestras de crudo Boscán fueron calentadas a 60 °C mientras se adicionaba la fase interna, tal como se hizo con el crudo Merey. Sin embargo, esto no fue suficiente cuando la relación de fase interna de las

emulsiones era de 30, 40 y 50 %p/p; después de cierto volumen el crudo no aceptaba un mayor contenido de fase interna. Sobre la superficie de las diferentes muestras de crudo se observó una capa acuosa la cual no se incorporaba a la emulsión; la misma podía ser retirada fácilmente, por lo que se toma como agua libre. Este comportamiento dejó de presentarse cuando se adicionó una relación de fase interna correspondiente a un 20%p/p,

Caso bastante particular fue el presentado con las emulsiones preparadas de crudo Boscán con una relación de 50 y 40 % de fase interna, una vez retirada el agua libre se formó una especie de pasta viscosa la cual tenía como característica que no mojaba el recipiente que la contenía. Cuando se aplicó presión sobre esta pasta viscosa se observó que el agua que estaba atrapada dentro del seno de la misma comenzaba a salir desde su interior. Esto demuestra lo difícil que es emulsionar crudos viscosos y que es necesario condiciones como la de los pozos para que se puedan generar las emulsiones en este tipo de crudos.

Las pruebas realizadas con los tres tipos de crudos muestran que la formulación de una emulsión de agua en crudo en laboratorio va más allá de requerir solamente la agitación de las dos fases. Estos resultados están relacionados con los encontrados por (Fingas, 2014), donde el contenido de asfaltenos, resinas, viscosidad y densidad del crudo están relacionados para cumplir condiciones que favorezcan la formación de una emulsión.

Evaluación de los formulados vegetales en el rompimiento de las emulsiones de agua en crudo

La evaluación de los formulados vegetales se hace siguiendo el procedimiento descrito en el marco metodológico. Los formulados vegetales se evaluaron en las emulsiones preparadas con los tres crudos, las dosificaciones de formulados están comprendidas en el orden de 10 a 120 μL . Las emulsiones preparadas fueron utilizadas en un tiempo no mayor a los cinco días para evitar el endurecimiento de la interfase y que las emulsiones sean mucho más difíciles de romper.

Varios autores concuerdan en que la evaluación de los agentes deshidratantes debe realizarse al momento en que se formula la emulsión de agua en crudo, ya que sugieren que los asfaltenos tienen una ventana de tres a cinco horas en donde aún no han ocupado la película interfacial, y que luego de este tiempo las emulsiones que involucren asfaltenos, resinas, ácidos asfálticos, rípios, lodos y otros componentes generaran una capa elástica bastante rígida alrededor de las gotas, haciendo necesario la presencia de un mayor gasto energético para romper el sistema (Salager, 1987).

Este gasto energético puede entenderse como el uso de solventes, fuerza mecánica, energía térmica y eléctrica además de la química deshidratante. En el caso de estudio las emulsiones preparadas tienen mucho más de cinco horas desde el momento en que se emulsionan, por lo que se asume que los asfaltenos, resinas y otros componentes ya están absorbidos en la película interfacial. Para contrarrestar este efecto y evaluar los agentes deshidratantes se utiliza la norma ASTM D-96; la cual implica el uso de un solvente aromático (tolueno), incremento de la temperatura (50 °C) y el uso de una centrífuga.

La forma de evaluación comparativa de los agentes deshidratantes es por medio de la construcción de curvas que reflejan la concentración en partes por millón (ppm) de los formulados respecto a una relación de agua coalescida. Esta relación está referida al porcentaje de agua retirado respecto al porcentaje de agua emulsionado en cada muestra. La cantidad de agua en cada sistema está relacionada al contenido de fase interna de cada emulsión y a la relación (50% solvente - 50% emulsión) en cada tubo. En la Tabla 25 se presenta el contenido de agua aproximado presente en cada sistema preparado.

Tabla 25. *Contenido de agua en las emulsiones agua en crudo*

Emulsión	Contenido de agua %p/p	Contenido de agua %v/v (emulsión-solvente)
Rosa Mediano	50	25
Rosa Mediano	40	20
Rosa Mediano	30	15
Merey	50	25
Merey	40	20
Merey	30	15
Boscán	20	10

Fuente: Cerrada (2017)

Los otros factores a tener en cuenta para la evaluación son la calidad del agua coalescida, la presencia de lodos u otras estructuras, la formación de precipitados, así como cualquier otro aspecto referente al proceso de deshidratación. La evaluación de los formulados no contempla el factor tiempo, por lo que la estabilidad o persistencia de la emulsión no es un factor a tener en cuenta; la estabilidad de una emulsión es relativa y la necesidad de romper una emulsión de agua en crudo está asociada al tiempo de retención en los tanques de almacenamiento y coalescencia a nivel industrial.

Se hicieron varias pruebas con formulados comerciales para así comparar su eficiencia respecto a los formulados vegetales. También se tienen blancos los cuales no tienen dosificaciones de formulados; esto permite comparar el comportamiento de las emulsiones de agua en crudo preparadas cuando en el sistema no existen moléculas que generen un cambio en la formulación del sistema.

Evaluación de los formulados vegetales en el proceso de deshidratación de crudos sobre las emulsiones preparadas con Rosa Mediano

En la Figura 14 se muestra el comportamiento de la emulsión al 50% p/p de contenido de fase interna respecto al formulado comercial y a los tres formulados vegetales.

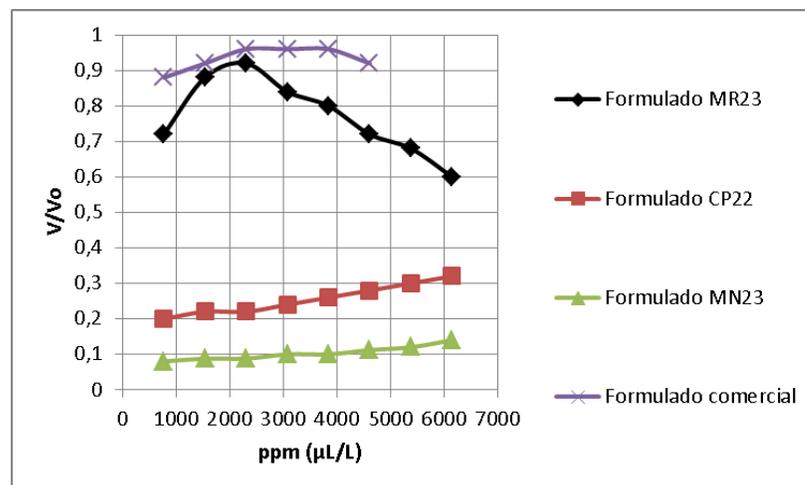


Figura 14. Emulsión del crudo Rosa mediano con un contenido de agua 50% p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.

*Relación de coalescencia del blanco 0,004

Fuente: Cerrada (2017)

El formulado comercial rompe la emulsión con una gran facilidad, la fase coalescida tiene una tonalidad un tanto cremosa la cual se va disipando con el tiempo. La interfase que se forma es mínima y no se evidencia la presencia de sólidos suspendidos en la fase acuosa. Respecto al blanco, se observa un porcentaje de agua retirado del 0,1% en el tubo de centrífuga, lo que representa una relación de coalescencia de 0,004; sobre esta fase coalescida se presenta la formación de un lodo bastante espeso el cual es evidencia de una emulsión W/O rica en fase interna. Está observación permite inferir que la adición del solvente, aumento de la temperatura y la fuerza mecánica no son suficientes para romper la emulsión y es necesario el cambio de la formulación fisicoquímica en el sistema por medio de la adición de deshidratantes.

Respecto a los formulados vegetales, en la Figura 14 se aprecia claramente que el formulado MR23 tiene un mayor efecto sobre la emulsión que los otros dos formulados vegetales. El formulado MR23 rompe la emulsión con una relación de coalescencia bastante alta (aproximadamente 0,90); se nota un máximo de coalescencia cerca de los 2100 ppm de formulado dosificado, lo que representa aproximadamente 0,2% v/v del formulado MR23 en el sistema. La fase coalescida presentó una tonalidad amarilla, la cual se disipó con el tiempo. No se evidenció la formación de precipitados ni rastros de partículas en la fase coalescida. Es de tomar en cuenta que al momento de salir de la estufa el formulado comenzaba a afectar al sistema al haber separación de las fases. Después del punto máximo de separación la fase coalescida comenzó a disminuir y la interfase a crecer. Estas primeras observaciones evidencian la interacción de la materia activa del formulado MR23 con la emulsión preparada con el crudo Rosa Mediano.

La interacción del formulado CP22 con la emulsión de 50%p/p es mucho menor que con el formulado MR23. Se nota que a medida que las dosificaciones son mayores la relación de coalescencia va aumentando. Referente al comportamiento de los sistemas al dosificar el CP22 se observó sobre la fase coalescida una estructura similar a un gel. Este gel tiene atrapado un gran contenido de fase interna, y al aplicar agitación con una varilla se desestabiliza el sistema dando lugar a un gran volumen de agua coalescida. Aunque la eficiencia es baja, se nota que existe interacción entre los componentes del formulado CP22 y la emulsión del crudo Rosa Mediano.

El formulado MN23 tiene una relación de coalescencia bastante baja comparada con los otros formulados vegetales. Se observa una pequeña cantidad de agua coalescida y una interfase de gran volumen con un aspecto lodoso y de color café. La interacción del formulado con el sistema es mínima.

En la Figura 15 se observa el comportamiento de la emulsión W/O al 40% p/p del crudo Rosa mediano respecto a los formulados vegetales y el formulado comercial. En relación al formulado comercial, el comportamiento es similar al descrito respecto a la emulsión W/O con un contenido de fase interna del 50% p/p del crudo Rosa mediano; sin embargo, se observa una leve disminución en la relación de coalescencia y un aumento en la dosificación del punto de mayor coalescencia. El blanco presentó un porcentaje de agua coalescido del 0,1% referente a una relación de coalescencia de 0,005 y un comportamiento similar al descrito anteriormente.

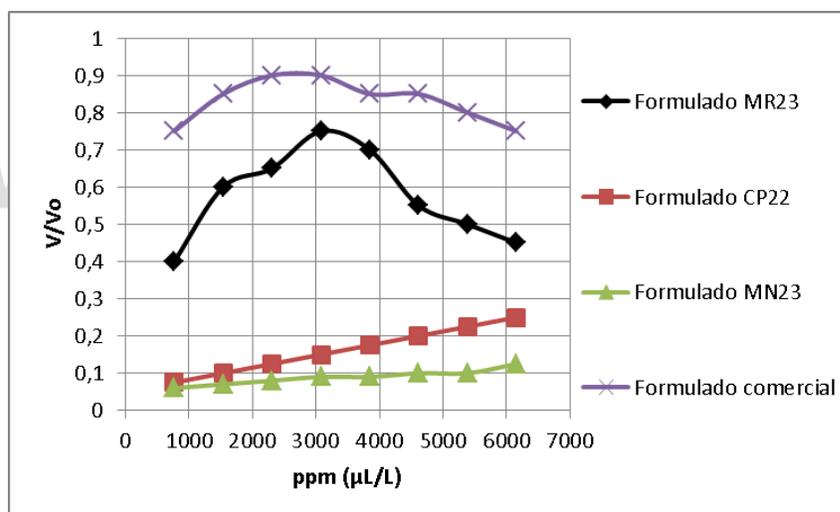


Figura 15. Emulsión del crudo Rosa mediano con un contenido de agua 40% p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.

*Relación de coalescencia del blanco 0,005

Fuente: Cerrada (2017)

El comportamiento de los formulados vegetales es similar al observado en la experiencia anterior, en donde el MR23 presenta una mayor relación de coalescencia en la emulsión que los otros dos formulados vegetales, esta relación de coalescencia se tiene a una concentración de aproximadamente 3.000 ppm o 0,3% v/v, la cual es mayor a la obtenida para la emulsión al 50% p/p del crudo Rosa Mediano.

Las relaciones de coalescencia son menores al disminuir el contenido de fase interna de las emulsiones, por lo que la eficiencia de los formulados evaluados presenta una dependencia del contenido de fase interna de las emulsiones. En la Figura 14 y Figura 15 se observa que el formulado MR23 describe un máximo, mientras que los otros dos formulados vegetales (CP22 y MN23) describen un comportamiento casi lineal, esto se debe a la baja relación de coalescencia que se obtienen con las variaciones de dosificación de los deshidratantes vegetales.

En la Figura 16 se muestra el comportamiento de la emulsión W/O al 30%p/p de contenido de fase interna del crudo Rosa Mediano respecto a los formulados vegetales y el comercial. Se aprecia que las relaciones de coalescencia de los tres formulados vegetales disminuyen respecto a las otras emulsiones con un mayor contenido de fase interna. Esto se debe principalmente a que al haber un mayor contenido de fase interna se tiene una mayor proporción de la misma por unidad de volumen, lo que proporciona mayor área interfacial y la probabilidad de que las gotas colisionen entre sí es mayor.

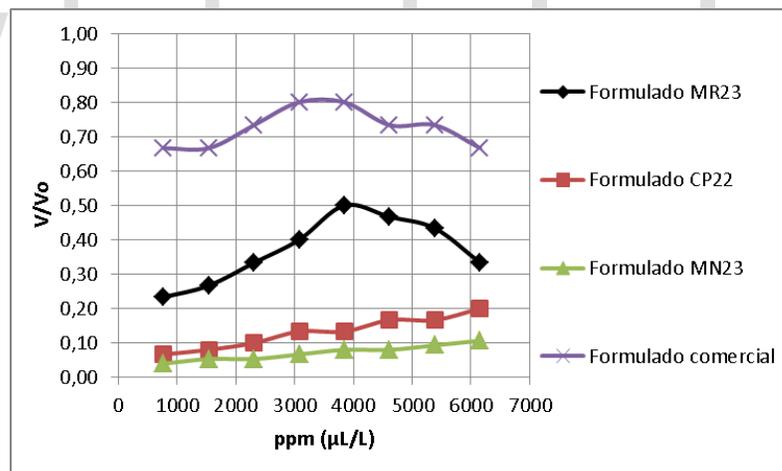


Figura 16. Emulsión del crudo Rosa mediano con un contenido de agua 30%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.

*Relación de coalescencia del blanco 0,006

Fuente: Cerrada (2017)

El comportamiento es similar al descrito anteriormente con las otras emulsiones; el formulado MR23 rompe las emulsiones con mayor facilidad que los formulados CP22 y el MN23. Las emulsiones tienden a desestabilizarse al agregar el formulado MR23 en un medio con una mayor temperatura, esto se observó en las tres emulsiones al dosificar

el MR23. Este comportamiento se presentó en menor medida con el CP22 y no se evidenció con el MN23. Estas observaciones evidencian que la materia activa que se encuentra en el formulado MR23 afecta en gran medida a los agentes que mantienen estables a las emulsiones de agua en crudo preparadas con Rosa Mediano con diferente contenido de fase interna.

En las tres emulsiones de diferente relación de contenido de fase interna se evidenció la presencia de una formación de una fase con apariencia a un gel al dosificar el formulado CP22. Este gel presentó en su interior un alto contenido de fase interna, y al aplicar agitación externa el sistema se desestabilizó ocasionando la ruptura de la fase. Este comportamiento indica que la materia activa que se encuentra en el formulado CP22 tiene la capacidad de alterar la formulación del sistema; sin embargo, la adición del solvente, aumento de la temperatura y fuerza centrífuga no son suficientes para romper la emulsión totalmente.

El comportamiento de las emulsiones al dosificar el formulado MN23 evidenció una baja relación de coalescencia. La observación más apreciable es la formación de una capa lodosa sobre la fase coalescida. Este lodo es bastante estable y los autores lo reflejan como una emulsión con un gran contenido de fase interna. Las pruebas muestran que la materia activa del formulado MN23 no rompen las emulsiones de agua en crudo formuladas sino generan un lodo bastante espeso.

En la Tabla 26 se muestra un resumen del comportamiento de las emulsiones preparadas con el crudo Rosa Mediano respecto a los formulados vegetales. Se aprecia como la relación de coalescencia máxima se reduce a medida que disminuye el contenido de fase interna, necesitando una mayor concentración del formulado en la emulsión. Este comportamiento se hace notar para el formulado MR23; sin embargo no se aprecia en los otros formulados ya que el punto de coalescencia que se toma no es el máximo en esos sistemas.

Tabla 26. Resumen del comportamiento de los formulados vegetales respecto a las emulsiones del crudo Rosa Mediano

Emulsiones de crudo Rosa Mediano	Formulado	Relación de coalescencia máxima $\left(\frac{v}{v_{oMAX}}\right)$	Concentración ppm $\left(\frac{\mu L}{L}\right)$
50% p/p	MR23	0,90	2200
40% p/p	MR23	0,75	3000
30% p/p	MR23	0,50	3900
50% p/p	CP22	0,32	6100
40% p/p	CP22	0,25	6100
30% p/p	CP22	0,20	6100
50% p/p	MN23	0,15	6100
40% p/p	MN23	0,12	6100
30% p/p	MN23	0,10	6100

Fuente: Cerrada (2017)

Evaluación de los formulados vegetales en el proceso de deshidratación de crudos sobre las emulsiones preparadas con Merey

Las emulsiones preparadas con el crudo Merey no se solubilizaron completamente en el solvente (tolueno) al momento de realizar el ensayo ASTM D-96. Según el ensayo, se debe adicionar el solvente hasta la marca indicada del tubo de centrífuga (50% v/v) y luego adicionar la emulsión hasta el aforo, se debe agitar hasta homogenizar el sistema. En este caso, parte del crudo por efectos de la gravedad y la diferencia de densidades (el crudo Merey es un crudo pesado) se depositó en el fondo del tubo de centrífuga dificultando la homogenización de las fases. Para solucionar este inconveniente se hicieron soluciones madres con una relación 50% v/v del solvente y la emulsión en cilindros graduados, al disponer de una mayor área de agitación se homogenizó el sistema fácilmente.

En la Figura 17 se observa el comportamiento de la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna del 50% p/p respecto a los formulados deshidratantes vegetales y el comercial.

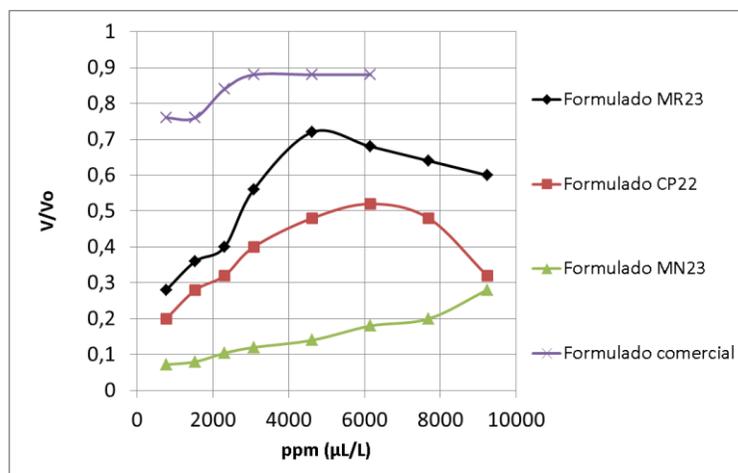


Figura 17. Emulsión del crudo Merey con un contenido de agua 50% p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.

*Relación de coalescencia del blanco 0,012

Fuente: Cerrada (2017)

El formulado comercial rompe fácilmente la emulsión preparada con una relación de coalescencia bastante alta. Se observa sobre la fase coalescida la tonalidad crema que se va difuminando con el tiempo. El blanco presentó un porcentaje de agua separada de 0,3 % lo que corresponde a una relación de coalescencia de 0,012; esto es evidencia de que la emulsión no se rompe con la adición del solvente, aumento de la temperatura y la fuerza de la centrífuga. Por tal motivo es necesaria la adición de componentes que ayuden al rompimiento.

El formulado MR23 muestra ventaja sobre los otros formulados vegetales rompiendo las emulsiones. Presenta un factor de coalescencia alto (aproximadamente 0,72), aunque menor si se compara con el que se tiene para la misma relación de contenido de fase interna con el crudo Rosa Mediano. Esta diferencia se debe a que el crudo Merey es más pesado y por lo tanto las moléculas que estabilizan a la emulsión son mucho más complejas; también se debe tomar en cuenta que el contenido de asfaltenos es mayor para este crudo.

En cuanto la formulado CP22 se tiene una relación de coalescencia de aproximadamente 0,50 a una concentración de 6.000 ppm (0,6 %v/v). Luego de este punto comienza a disminuir la relación, comportamiento similar al del formulado MR23 en las emulsiones estudiadas anteriormente. Se continúa formando la fase gelificada

sobre la fase coalescida, esta estructura presenta una tonalidad café clara y se rompe fácilmente con agitación. Al comparar la Figura 14 con la Figura 17 se observa que el efecto del formulado CP22 es mucho mayor sobre la emulsión preparada con el crudo Merey que con el crudo Rosa Mediano, lo que puede deberse a que las estructuras moleculares que se encuentran en el formulado CP22 son más afines con las moléculas que estabilizan las emulsiones del crudo Merey en comparación con las que estabilizan el crudo Rosa Mediano. Esta afirmación debe ser sometida a un mayor estudio debido a que la forma en que se emulsionaron los crudos es diferente y puede tener relevancia al momento de la ruptura. El formulado MN23 no muestra un gran aporte en el rompimiento de las emulsiones y se necesita grandes dosificaciones para generar un efecto.

En la Figura 18 se muestra el comportamiento del formulado comercial y los formulados vegetales en el rompimiento de la emulsión al 40% p/p de fase interna con el crudo Merey. El comportamiento es similar al observado anteriormente (ver Figura 17), donde el formulado MR23 tiene una mayor relación de coalescencia que los otros dos formulados vegetales. El formulado CP22 tiene una mejor respuesta con las emulsiones del crudo Merey en comparación con las emulsiones del crudo Rosa Mediano, en cambio el formulado MN23 continúa manteniendo bajas relaciones de coalescencia.

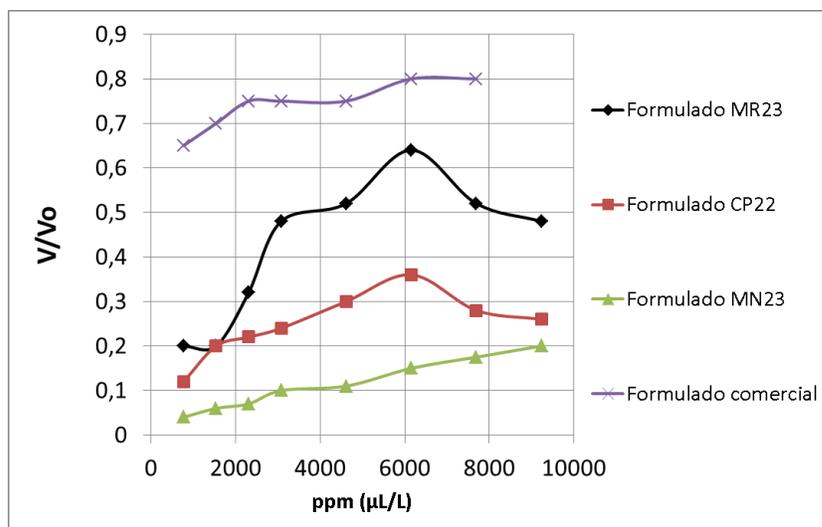


Figura 18. Emulsión del crudo Merey con un contenido de agua 40% p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.

*Relación de coalescencia del blanco 0,005

Fuente: Cerrada (2017)

En la Figura 19 se muestra el comportamiento de los formulados vegetales y el comercial respecto a la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna del 30%p/p. Se mantiene el mismo comportamiento mostrado en la Figura 17 y Figura 18, en donde el formulado MR23 tiene una mayor relación de coalescencia respecto a los otros dos formulados vegetales. Sin embargo, se aprecia una disminución de importancia respecto a la coalescencia máxima alcanzada por el MR23, siendo está de 0,4 en aproximadamente 8000 ppm; este representa una disminución bastante notable comparada con la relación obtenida de 0,65 a 6.000 ppm y 0,71 a 4.800 ppm cuando las emulsiones tienen un contenido de fase interna de 50%p/p y 40%p/p respectivamente.

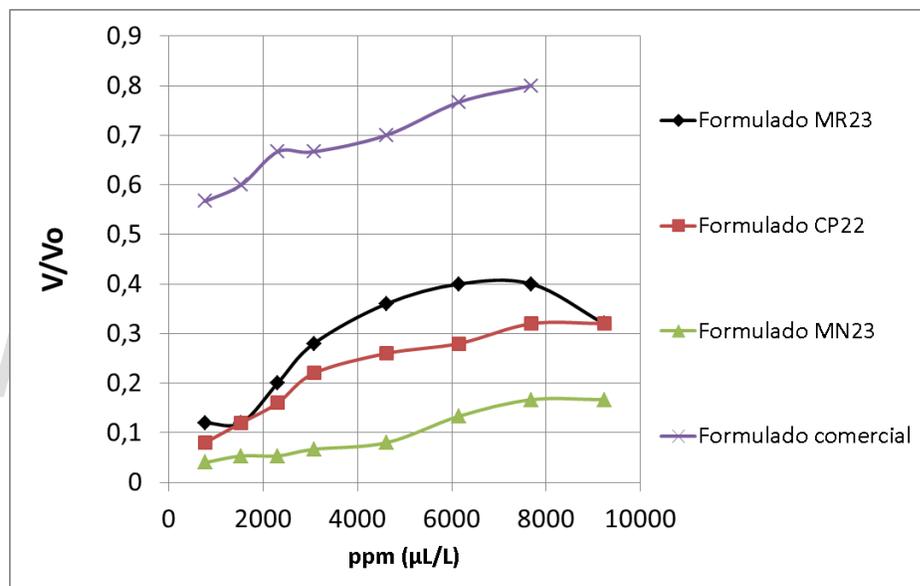


Figura 19. Emulsión del crudo Merey con un contenido de agua 30%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.

*Relación de coalescencia del blanco 0,006

Fuente: Cerrada (2017)

En la Tabla 27 se resume el comportamiento de los formulados deshidratantes vegetales respecto a las emulsiones preparadas con el crudo Merey. Se muestra la relación de coalescencia máxima respecto a cada emulsión y la dosificación del formulado en ppm. Se observa que a medida que decrece el contenido de fase interna es necesario una mayor dosificación de cada formulado, así como que la relación de coalescencia disminuye también. Estos datos reflejan la influencia que tiene sobre cada sistema el contenido de fase interna de la emulsión y el tipo deshidratante vegetal utilizado. El formulado MR23 muestra una interacción bastante alta, el CP22 media y el

MN23 una interacción baja. Este comportamiento es similar al presentado en la Tabla 26, con la diferencia de que se aprecia una mayor interacción del formulado CP22 con las emulsiones del crudo Merey que con las del crudo Rosa Mediano.

Tabla 27. Resumen del comportamiento de los formulados vegetales respecto a las emulsiones del crudo Merey

Emulsiones de crudo Rosa Mediano	Formulado	Relación de coalescencia máxima $\left(\frac{v}{v_{oMAX}}\right)$	Concentración ppm $\left(\frac{\mu L}{L}\right)$
50% p/p	MR23	0,71	4800
40% p/p	MR23	0,62	6000
30% p/p	MR23	0,40	7000
50% p/p	CP22	0,50	6000
40% p/p	CP22	0,38	6000
30% p/p	CP22	0,32	9200
50% p/p	MN23	0,28	9200
40% p/p	MN23	0,20	9200
30% p/p	MN23	0,18	9200

Fuente: Cerrada (2017)

Evaluación de los formulados vegetales en el proceso de deshidratación de crudos sobre las emulsiones preparadas con Boscán

Las emulsiones preparadas con el crudo Boscán no se solubilizaron completamente en el solvente (tolueno) al momento de realizar el ensayo ASTM D-96. Según el ensayo, se debe adicionar el solvente hasta la marca indicada del tubo de centrífuga (50% v/v) y luego adicionar la emulsión hasta el aforo, se debe agitar hasta homogenizar el sistema. En este caso por ser un crudo extra pesado (ver Tabla 12), la muestra se depositó en el fondo del tubo de centrífuga dificultando la homogenización de las fases. Para solucionar este inconveniente, se hicieron soluciones madres con una relación 50% v/v del solvente y la emulsión en cilindros graduados, tal como se mencionó con el crudo Merey. A partir de esta solución madre se hicieron las pruebas correspondientes al ensayo ASTM D-96 que se discuten a continuación.

En la Figura 20 se observa el comportamiento de la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna del 20% p/p respecto a los formulados deshidratantes vegetales y el comercial.

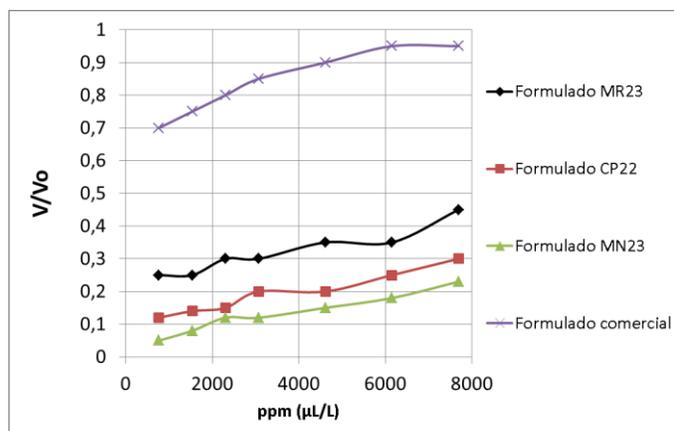


Figura 20. Emulsión del crudo Boscán con un contenido de agua 20%p/p. Efecto de los formulados vegetales y el comercial según el ensayo ASTM D-96.

*Relación de coalescencia de 0,0015 del blanco

Fuente: Cerrada (2017)

El formulado comercial rompe la emulsión de una forma fácil con una gran relación de coalescencia a bajas dosificaciones. La interfase que se forma es mínima y no se evidencia la presencia de precipitados o formación de otras estructuras, se nota una tonalidad cremosa en la fase coalescida la cual se va disipando poco a poco. El blanco presenta un porcentaje de agua coalescida promedio de 0,15 % lo que representa una relación de coalescencia de 0,015; este porcentaje bajo evidencia que es necesario la adición de un formulado deshidratante que rompa la emulsión de agua en crudo.

Al observar la Figura 20 se nota la diferencia que existe respecto al formulado comercial y los formulados vegetales al momento de romper la emulsión con un contenido de fase interna del 20% p/p del crudo Boscán. El crudo Boscán es un crudo extra-pesado con un gran contenido de elementos que hacen que tenga una estructura mucho más compleja que el crudo Rosa Mediano y el Merrey; este puede ser el motivo por el cual el efecto de los formulados vegetales se ve disminuido en comparación con el formulado comercial.

El comportamiento de los formulados vegetales es similar, los tres describen un comportamiento lineal respecto a la relación de coalescencia y las dosificaciones de cada uno, esto se debe a que el aumento de la relación de coalescencia es mínimo para las dosificaciones agregadas de cada formulado.

En los casos estudiados anteriormente se notó la influencia que tiene el contenido de fase interna en la ruptura de cada emulsión, y como la relación de coalescencia de los formulados se reduce significativamente al disminuir la relación de agua respecto al crudo; en este caso, el contenido de agua es bajo comparado con las otras relaciones (50, 40, 30 %p/p), esto sumado a que el crudo Boscán es mucho más complejo que las otras muestras de crudos (Rosa Mediano y Merey) genera un sistema mucho más difícil de romper para los formulados vegetales, tal como se aprecia en la Figura 20. El comportamiento de los formulados vegetales se mantiene igual al observado en los casos anteriores, donde la interacción del MR23 es mayor que la del CP22 y el MN22.

Efecto de los formulados vegetales en las emulsiones preparadas con los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán

Los resultados obtenidos muestran que los deshidratante naturales MR23 formulado a partir del extracto etanólico de la especie *Gliricidia Sepium* y el deshidratante CP22 formulado a partir del extracto etanólico de la especie *Cupressus Semperiveres* tienen la capacidad de romper las emulsiones preparadas con los crudos Rosa Mediano, Merey y en menor medida la preparada con el corte de Boscán. Una menor influencia sobre las emulsiones se observó con el deshidrantes MN23, formulado en base a extractos etanólicos de la especie *Mangifera Indica*.

Es necesario recalcar que la fase oleosa de estas emulsiones está comprendida por crudos, lo cual hace que el análisis tenga un mayor grado de dificultad debido a que es difícil definir totalmente estas fracciones; de igual manera, los extractos etanólicos no están definidos completamente. El análisis contempla revisiones bibliográficas y experimentales, aunque hace falta un estudio de mayor profundidad en los extractos etanólicos de manera cualitativa o cuantitativa para una mejor determinación de la composición de estos.

La deshidratación de crudos está definida como un proceso que consiste en reducir el contenido de agua asociada al crudo, ya sea en forma emulsionada o libre hasta un porcentaje menor o igual al uno por ciento. Los métodos químicos de deshidratación consisten en variar la formulación físico-química del sistema mediante la

adición de un agente deshidratante (surfactante hidrofílico), de manera de generar una emulsión inestable desplazando el sistema desde un $SAD > 0$ hasta un punto de formulación óptima de $SAD = 0$ (Salager, 1987). Esta concepción del rompimiento de una emulsión indica que debe agregarse un agente hidrofílico hasta obtener un balance de afinidad del surfactante igual a cero; es decir, el surfactante no va a tender a estabilizar a las emulsiones sino a ordenarse en un sistema micelar bicontinuo.

Los deshidratantes de las casas comerciales están formulados por estructuras moleculares que tienen alta actividad interfacial y por tanto pueden migrar fácilmente a la interfase de una emulsión e interactuar con los agentes estabilizantes presentes, en este caso con las resinas y los asfaltenos. Las pruebas realizadas evidencian que la materia activa que se encuentra presente en los formulados MR23 y CP22 tiene actividad interfacial debido a que interfiere en el equilibrio formado por las gotas de agua estabilizadas en el seno del crudo por los asfaltenos y las resinas.

La dificultad del análisis y comprensión de esta interacción radica en el hecho de que la materia activa de los extractos vegetales es el producto de diferentes reacciones químicas que suceden en las plantas, este conjunto de reacciones químicas sintetizan una gran variedad de moléculas llamadas metabolitos secundarios. Es por este motivo que no se puede asociar el rompimiento de las emulsiones a un solo grupo de metabolitos, sino a la sinergia del conjunto de moléculas presentes en la materia activa extraída.

Se habla de la sinergia de todos los componentes presentes en los formulados vegetales debido a que las reacciones que sintetizan a los metabolitos secundarios dan lugar a muchas moléculas. Para poder dar un peso específico en el rompimiento de las emulsiones a un solo grupo de metabolitos secundarios, se tendrían que aislar y hacer una serie de pruebas para determinar el efecto separado de cada conjunto sobre la ruptura de las emulsiones.

Urdaneta y colaboradores (2013) determinaron la presencia de alcaloides, fenoles y flavonoides en un extracto etanólico de *Gliricidia sepium* por medio de una cromatografía en capa fina. Determinaron que para su estudio en específico el ácido orto-cumárico y cumarina en el extracto etanólico eran los responsables de la actividad

fungicida que se estaba analizando. Urdaneta y colaboradores (2014) un año después identificaron y cuantificaron los flavonoides ácido orto-cumárico (28,26 %p), cumarina (3,72 %p), quercetina (2,42 %p), luteolina (1,07 %p) kaenferol (0,36%p) y miricetina (0,1%).

En cuanto a los extractos de *Cupresus Sempervirens*, la revisión bibliográfica hace referencia a una gran presencia de flavonoides (Natarajan y colaboradores, 1990); estudios más recientes (Hosni & Hassen, 2014) revelaron que la mayor densidad de metabolitos se debe a la presencia terpenos hidrocarbonados, confirmando así los resultados obtenidos a nivel experimental.

En los extractos etanólicos de *Mangifera indica* se han encontrado gran variedad de elementos como: polifenoles, mangiferina, terpenoides, poli-alcoholes, ácidos grasos, lignina y otros elementos en menor proporción (Guevara García, Laime Gonzáles, & Alvarez León, 2003).

Estas investigaciones no están ligadas metodológicamente con el rompimiento de emulsiones de agua en crudo, pero dan una visión más clara de los componentes que están presentes en lo extractos etanólicos de estas especies y que podrían ser los responsables de los fenómenos discutidos en esta sección.

En la Tabla 22 se mostraron los resultados obtenidos para la caracterización fitoquímicas de los extractos etanólicos, encontrándose la presencia de: fenoles, taninos, triterpenos, y esteroides en los extractos de *Gliricidia sepium* y *Cupresus sempervirens*; en este último también se evidenció la presencia de saponinas. Las pruebas de fenoles y taninos fueron positivas para el extracto de *Mangifera indica*.

En función a las pruebas experimentales, se evidencia por medio de un tamizaje fitoquímico la presencia de metabolitos como: los fenoles, taninos, triterpenos y esteroides en los extractos de *Gliricidia sepium* y *Cupresus sempervirens*.

Los taninos son metabolitos secundarios fenólicos, no nitrogenados y con afinidad a solventes polares; un ejemplo de la estructura de estos componentes se observa en la Figura 21.

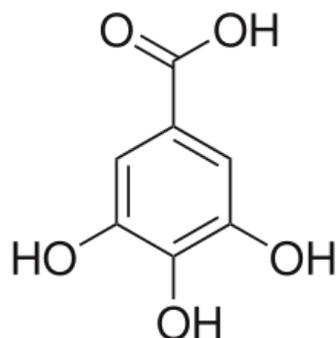


Figura 21. Ejemplo de un tanino. Ácido gálico

Fuente: García, Pérez y Carril (2009)

Como puede observarse la estructura de un tanino está compuesta por un núcleo fenólico y grupos hidroxilos, por lo que sus características están asociadas a moléculas anfífilas. Aunque puede decirse que es una molécula con una doble afinidad, la cantidad de grupos hidroxilos hace que la afinidad sea principalmente a grupos polares por lo que no estaría definida propiamente como un surfactante.

La estructura del ácido gálico es bastante sencilla (ver Figura 21) y no está definida propiamente como un surfactante. Sin embargo, estructuras moleculares mucho más complejas pueden obtenerse cuando la unidad más sencilla de un tanino se polimeriza en las diferentes reacciones que dan lugar a los metabolitos secundarios, un ejemplo de esto se muestra en la Figura 22.

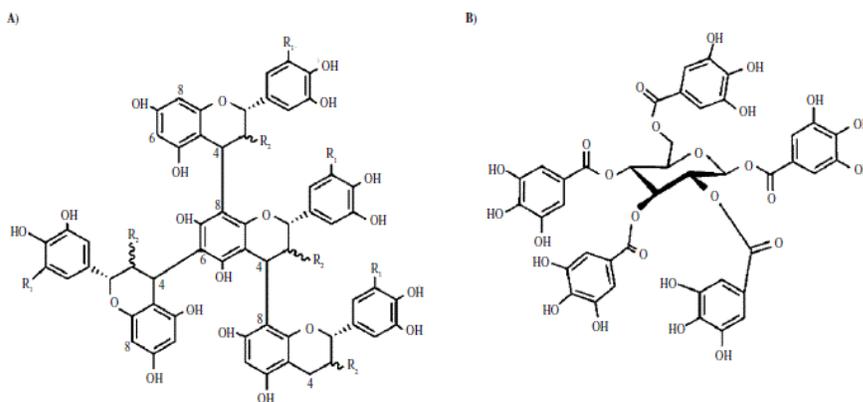


Figura 22. Taninos más complejos. A) Taninos hidrolizables, B) Taninos condensados.

Fuente: Briceño, García, Maselli y Rosales (2010)

Cuando se observa la Figura 22 se aprecia que un tanino puede llegar a ser tan complejo como el producto de su reacción lo sintético. En este caso el grado de

complejidad es tal que se asemeja a las estructuras asociadas a los asfaltenos y a las resinas. Es de gran importancia tener en cuenta que así como la síntesis de los metabolitos en las plantas puede generar diversas estructuras moleculares de gran complejidad, cada crudo también tendrá diferentes formas de asfaltenos y resinas en su núcleo, es por tanto que la variedad de moléculas que interfieren en el estudio abarca un gran abanico de opciones.

Las teorías formuladas de la acción de los agentes desemulsificantes aún tiene algunos vacíos; sin embargo, se ha llegado a la generalización de que los desemulsificantes efectivos tienen un peso molecular alto comparable con el de los agentes emulsificantes del crudo, y su estructura debe permitir que tengan actividad interfacial para migrar a la interfase fácilmente sin tener impedimentos estéricos. La estructura de los agentes deshidratantes también debe ser capaz de competir con los agentes emulsionantes del crudo a nivel estructural para evitar que se formen las emulsiones.

Según la revisión bibliográfica los tres extractos etanólicos utilizados tienen metabolitos secundarios del tipo flavonoides. Los flavonoides tienen una estructura química muy definida, de manera general son moléculas que tienen dos anillos aromáticos unidos a través de una cadena de tres átomos de carbono. En la Figura 23 se muestra uno de los flavonoides más abundantes en la naturaleza, la quercetina.

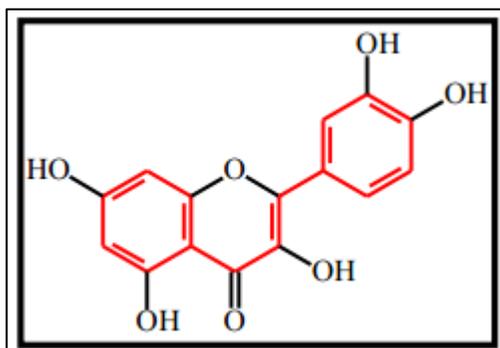


Figura 23. Estructura química de uno de los flavonoides más comúnmente hallados en la naturaleza, la quercetina.

Fuente: García, Pérez y Carril (2009)

Como puede observarse en la Figura 23 la estructura básica de un flavonoide es sencilla, comprendida por dos anillos aromáticos unidos por tres carbonos. En la

estructura se encuentran generalmente moléculas de grupos hidroxilos que le dan características hidrofílicas a la molécula. Estas estructuras son un tanto sencillas si las comparamos con los taninos o las largas cadenas de los politerpenos.

La quercetina (ver Figura 23) es uno de los componentes que la revisión bibliográfica asocia a los extractos etanólicos de *Gliricidia Sepium*. En la Figura 24 se muestra el principal flavonoide encontrado por Urdaneta y colaboradores (2014) en este mismo extracto, el ácido orto-cumárico.

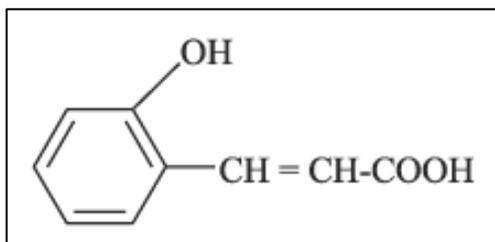


Figura 24. Principal flavonoide encontrado en los extractos etanólicos de *Gliricidia Sepium*

Fuente: García, Pérez y Carril (2009)

En la Figura 23 y Figura 24 se observan los principales componentes de flavonoides cuantificados en los extractos etanólicos de *Gliricidia Sepium* por Urdaneta y colaboradores (2014). La estructura de estos componentes es bastante sencilla si se compara con los politerpenos o los taninos condensados; la evidencia experimental muestra que el formulado MR23 obtenido a partir de extractos etanólicos de *Gliricidia Sepium* tiene el mayor efecto en el rompimiento de las emulsiones de agua en crudo preparadas. No se puede asociar el efecto único de estas moléculas en el rompimiento de las emulsiones debido a que en cada extracto hay un gran número de componentes químicos, por lo tanto hasta no aislar cada componente no se puede hacer una discusión objetiva del efecto sobre el rompimiento de la emulsión, es por esto que se debe generalizar que el efecto a la sinergia total de los metabolitos secundarios y los componentes del crudo.

La generalización del efecto que tienen los formulados vegetales hechos a partir de los extractos etanólicos se debe a que no se conoce exactamente cuáles son los componentes presentes en cada extracto; por lo tanto, no se puede hacer una análisis preciso y objetivo de cuáles son las moléculas que intervienen en el rompimiento de las

emulsiones de agua en crudo. Las revisiones bibliográficas no dan muchos datos sobre el contenido de cada extracto y el tamizaje fitoquímico experimental tampoco muestra resultados cuantificables.

Discutir por qué los formulados MR23 y el CP22 funcionaron y el NM23 no funcionó se dificulta debido a los impedimentos expuestos anteriormente. Hasta no conocer con veracidad exacta el contenido de cada extracto etanólico no se puede llegar a conclusiones objetivas sobre el efecto de los formulados en el rompimiento de las emulsiones.

Actualmente, los productos deshidratantes usan cada vez concentraciones menores de surfactantes, pero mejores solventes aromáticos y especies polares que puedan interactuar y solubilizar a los agregados asfálticos que mantienen estables a las emulsiones. Se buscan moléculas que tengan un mayor grado de interacción con los asfaltenos y las resinas, que propicien que los agregados asfálticos no se formen alrededor de las gotas y se establezca la emulsión.

En vista de que no se tiene certeza de lo que ocurre en la interfase o en sus periferias la explicación del efecto de los deshidratantes vegetales sobre las emulsiones será supuesta, pero sustentada en base a los resultados obtenidos en la investigación y las revisiones bibliográficas; desde un punto de vista teórico el rompimiento de una emulsión se debe a varios factores, como lo son: variación de la temperatura, adición de un solvente, agitación, inducción eléctrica y por último la variación fisicoquímica del sistema por medio de surfactantes. A nivel experimental se evidenció que el aumento de la temperatura, la adición de un solvente y la agitación con fuerza centrífuga no fueron suficientes para romper las emulsiones. Sin embargo, se observó un mayor efecto en el rompimiento al dosificar los formulados vegetales. Esto demuestra que los metabolitos secundarios presentes en los extractos etanólicos tienen la capacidad de afectar la formulación fisicoquímica de las emulsiones hasta el punto romperlas.

Conclusiones

- Los valores obtenidos en la caracterización de los crudos correspondientes a los ensayos de densidad API, viscosidad dinámica, contenido de carbono residual y determinación de asfaltenos en las muestras de Rosa Mediano, Merey y Boscán permitieron establecer estos crudos como: mediano, pesado y extra-pesado respectivamente. Esta caracterización corresponde a la encontrada en la revisión bibliográfica, lo que permite inferir que las muestras no estaban contaminadas con solventes u otros aditivos.
- El tamizaje fitoquímico evidencia la presencia de fenoles y taninos en los extractos de *Gliricidia sepium*, *Cupresus serpervirens* y *Mangifera indica*. Triterpenos y esteroides en los extractos de *Gliricidia sepium* y *Cupresus serpervirens*; así como la presencia de saponinas en esta último. Estos resultados muestran que las extracciones hechas con etanol sobre las muestras vegetales permitieron extraer los componentes conocidos como metabolitos secundarios.
- Los resultados obtenidos muestran que el deshidratante MR23 formulado a partir del extracto etanólico de la especie *Gliricidia Sepium* y el deshidratante CP22 formulado a partir del extracto etanólico de la especie *Cupresus Semperiveres* tienen la capacidad de romper las emulsiones preparadas con los crudos Rosa Mediano, Merey y en menor medida la preparada con el corte de Boscán.
- La evidencia experimental muestra que el deshidratante MN23 formulado a partir del extracto etanólico de *Mangifera indica* tiene una baja incidencia en el rompimiento de las emulsiones formuladas con las muestras de Rosa Mediano, Merey y Boscán.
- Se observó que el efecto de los deshidratantes naturales disminuyó en función del grado de complejidad de los crudos; es decir, mientras más pesado era el

crudo la relación de coalescencia de cada formulado fue menor. Este mismo comportamiento se observó respecto a la relación W/O en cada emulsión, a medida que el contenido de agua era menor la relación de coalescencia disminuía.

- No se puede asociar el efecto del rompimiento de las emulsiones a un solo grupo de metabolitos hasta que no se aíslen y se hagan pruebas individuales que demuestren que el efecto se debe a un solo grupo de moléculas, o en su defecto a la sinergia de todo el cúmulo de moléculas presentes en cada extracto.
- A nivel experimental los blancos mostraron bajas relaciones de coalescencia. Sin embargo, se observó un mayor efecto en el rompimiento de las emulsiones al dosificar los formulados vegetales; esto demuestra que los metabolitos secundarios presentes en los extractos etanólicos tienen la capacidad de afectar la formulación fisicoquímica de las emulsiones hasta el punto romperlas.
- Las relaciones de coalescencia obtenidas con el deshidratante comercial fueron más altas y constantes que las obtenidas con los formulados vegetales. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que existe actividad entre los metabolitos secundarios y la estabilidad de las emulsiones. Esto abre la puerta a futuras investigaciones para formular agentes en el rompimiento de emulsiones (W/O) como alternativa ecológica al uso de surfactantes comerciales en la deshidratación de crudos.

Recomendaciones

Sobre la base de las conclusiones anteriores y la experiencia adquirida a lo largo del trabajo de investigación, se presentan a continuación un conjunto de sugerencias:

En función de los resultados experimentales el deshidratante vegetal MR23 obtenido a partir del extracto etanólico de *Gliricidia sepium* obtuvo los mejores resultados respecto a la relación de coalescencia y observaciones en el rompimiento de las emulsiones de agua en crudo, es por tanto que se recomienda el uso de esta especie y muestras vegetales de la misma familia para futuras investigaciones en la deshidratación de crudos. Esto con la finalidad de encontrar cual es el factor común en los extractos que genera la interacción de los metabolitos secundarios con el rompimiento de las emulsiones. Una vez se encuentre un factor común en los metabolitos secundarios se puede hacer un estudio aislando las moléculas para comprobar si es el efecto unitario o la sinergia del conjunto total de elementos presentes en los extractos.

La revisión bibliográfica muestra una gran tendencia a que las pruebas de los agentes desestabilizadores de emulsiones se hacen al dosificar los formulados antes de generar las emulsiones; esto se hace con la finalidad de estudiar la persistencia de las emulsiones en función del tiempo. Este sería otro enfoque para probar los formulados ecológicos diferentes al presentado en esta investigación y sería de interés observar el comportamiento desde esa perspectiva.

Realizar análisis cromatográficos, RMN u otro tipo de estudio que permita identificar con certeza los grupos de metabolitos secundarios y las proporciones de los mismos presentes en los extractos vegetales. Estos extractos también deben ser obtenidos con diferentes solventes variando la polaridad para así obtener un perfil completo de los componentes presentes en las especies vegetales.

Bibliografía

- Ahmad, S., & Hassanzadeh, M. (2004). "Chemical Constituents of *Cupressus sempervirens*". *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 39-42.
- American Society for Testing and Materials. (1998). "Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by Centrifuge Method D-96". American Society for Testing and Materials.
- Azuaje, R. (2013). "*Evaluación de la eficiencia de dispersantes ecológicos a partir de eucalipto, menta y pino para disminuir la precipitación de asfaltenos en crudos provenientes de la faja petrolífera del orinoco*". (Tesis de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico). Instituto Universitario Politécnico "Santiago Mariño", Mérida, Venezuela.
- Barceló, D., & Lopez de Alda, M. J. (2010). "*Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*". Panel científico-técnico de seguimiento de políticas de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales (CSIC).
- Becker, J. R. (1997). "*Crude Oil. Waxes, Emulsions and Asphaltenes*". Tulsa, Oklahoma: PeenWeel Publishing Company.
- Briceño, G., García, J., Maselli, A., & Rosales, L. (11 de Marzo de 2010). www.scielo.org.ve. Recuperado el 10 de Marzo de 2016, de <http://www.scielo.org.ve/pdf/at/v61n2/art05.pdf>
- Castillo, J., & Sanabria, M. (2015). "Metabolitos secundarios en plantas silvestres del Parque Nacional Terepaima". *SABER*, 280:281.
- Cerrada, N. (2017). "*Evaluación de extractos etanólicos vegetales aplicados a la deshidratación de crudos*". (Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

- Cifuentes Jara, M., & Fallot, A. (2013). "Jatropha curcas como biocombustible: estado actual del cultivo en Mesoamérica". *Recursos Naturales y Ambientales*(56), 166-170.
- Curtis, W. (2000). "Mangifera indica". *Curtis's Botanical Magazine*, 76(6).
- Da Silva, J. (2010). "*Estudios de adsorción y desorción de asfaltenos y su fracción A2 en una interfase tolueno-sílice*". (Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Licenciado en Química). Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- Del Carpio Garcia, E. H. (2011). "*Estabilidad de Emulsiones Agua-Crudo Boscan. Efectos de Sales Polivalentes, Alcohols y Glicoles*". (Trabajo de Grado presentado ante la ilustre Universidad Simón Bolívar para optar al grado de Magister en Química). Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
- Delgado, J. (2005). "*Estudio de las Propiedades de los Asfaltenos del Crudo Boscán*". (Trabajo especial de grado). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Delgado, J. (2006). "*Asfaltenos: Composición, agregación y precipitación*". Cuaderno FIRP. Universidad de los Andes, Merida, Venezuela.
- Delgado, J. (2015). "*Precipitación de Asfaltenos*". Venezuela: Cuaderno FIRP S369NT. Universidad de los Andes, Merida, Venezuela.
- Delgado, J. G., Gutierrez, C., Salazar, F., & Mercado, R. (2013). "*Aplicación de conceptos clásicos de la Física en la práctica ingenieril. La ley de Stokes como herramienta conceptual en el análisis de procesos de deshidratación del petróleo*". Mérida: Universidad Nacional Autónoma de Mexico.
- Delgado, J., Salas, C., & Iglesias, E. (2007). "*Estudio de la espumabilidad de crudos venezolanos*". *Revista Ciencia e Ingeniería*, 19-26.
- Doshi, D., Maniyar, J., Bhuyan, S., & Mujumdar, S. (2010). "*Studies on bioemulsifier production by Actinopolyspora sp. A18 isolated from garden soil*." *Indian Journal of Biotechnology*, (9), 391-396.

- Fahim, M., Al-Sahhaf, T., & Elkilani, A. (2010). *"Fundamentals of petroleum refining"*. Oxford: Elsevier.
- Fidias , G. (2012). *"El Proyecto de Investigación. Introducción a la metodología científica"*. EDITORIAL EPISTEME.
- Fingás, M. (2014). "Water in oil emulsions: Formation and Prediction". *Journal of Petroleum Science Research*, 38-49.
- Fink, J. K. (2003). *"Oil Field Chemicals"*. Gulf Professional Publishing, Elsevier Science.
- Forest, F. a. (1998). *www.winrock.org*. Recuperado el Febrero de 2017, de <http://factnet.winrock.org/fnrm/factnet/factpub/FACTSH/glicricia.htm>
- García, A. Á., Perez, E., & Carril, U. (2009). *"Metabolismo secundario de plantas"*. Madrid: Departamento de Biología Vegetal. Universidad Complutense.
- Gudiña, E., Pereira, J., Costa, R., Evtuguin, D., Coutinho, J., & Teixeira, J. (2015). *"Novel bioemulsifier produced by a Paenibacillus strain isolated from crude oil"* Microbial Cell Factories.
- Guevara Garcia, M., Laime Gonzales, S., & Alvarez Leon , A. (2003). *"Uso etnomédico de la corteza de Mangifera indica L en Cuba"*. Revista Cubana de Plantas Medicinales.
- Harinder, M., & Becker, K. (2009). *"Jatropha curcas, a promising crop for the generation of biodisel and value-added coproducts"*. European Journal of Lipid Science and Tecnology(111), 773-787.
- Hosni, K., & Hassen, I. (2014). *"Biochemical response of Cupressus sempervirens to cement dust: Yields ans chemical composition of its essential oil"*. Arabian Journal of Chemistry.

- Jarque, É., Oliveira, P., & Mansur, C. (2014). "Evaluation of the Efficiency of Additives on the Destabilization of Petroleum Emulsions." *Journal of Petroleum Science Research*, 3(4).
- Jeffreys, G., & Davies, A. (1971). "Coalescence of Liquid Droplets and Liquid Dispersion, Recent Advances in Liquid-Liquid Extracion". (C. Hanson, Ed.) New York, USA: Pergamon Press.
- Khorram, A., Dadashi, A., Daryasafar, A., & Jamshid , M. (2015). "Feasibility study of new natural leaf-derived surfactants on the IFT in an oil - aqueous system: experimental investigation" *Petrol Explor Prod Technology*, 375-382.
- Kilpatrick, P., & Spiecker, M. (2001). "Encyclopedic Handbook of Emulsions Technology-Asphaltene Emulsions".
- López, J. (2016). "Formulación y evaluación de químicos ecológicos reductores de viscosidad de crudos pesados". (Tesis de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico). Universidad de los Andes ULA, Mérida, Venezuela.
- Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. España: Reverté.
- Manning, F. S., & Thompson, R. E. (1995). "Oilfield Processing Volume Two: Crude Oil". Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company.
- Marfisi, S. (Marzo de 2005). "Estabilidad de Emulsiones Relacionada con el Proceso de Deshidratación de Crudos". (Tesis para obtener el título: Doctor en Ciencias Aplicadas en Ingeniería Química). Universidad de los Andes.
- Marfisi, S., Alvarez, G., Puruta, E., Moreno, P., Antón, R., & Salager, J. L. (2009). "Laboratory electrostatic dehydrator fos testing demulsifier formulations" *Ciencia e Ingeniería*, 30(3).
- Martell, J. T. (2011). "Evaluación de Tecnologías, a escala de laboratorio, para la desalación de crudos diluidos (16°) de la Faja Petrolífera del Orinoco". (Trabajo Especial de Grado). Universidad de Oriente, Anzoategui, Venezuela.

- Mullins, O. (2011). "The Asphaltenes". *Anual Review of Analytical Chemistry* 4, 393-418.
- Mullins, O., Sheu, O., Hammami, A., & Marshall, A. (2007). *"Asphaltenes, heavy oils and petroleomics"*. USA: Springer.
- Pérez Hernandez, B., & Garfías Vázquez. (2002). *"Deshidratación del crudo Maya mediante un campo eléctrico de corriente continua"* Journal of the Mexican Chemical Society, 227-234.
- Pernía Paredes, R. (2011). *"Efecto de la Adición de Terpenos sobre la Físico-Química de la Deshidratación del Petroleo"*. Venezuela: (Tesis de Grado para optar al Título de Ingeniería Química). Universidad de los Andes, Merida, Venezuela.
- Pineda, L. (2008). *"Evaluación del efecto de los metabolitos secundarios de Lantana trifolia y Gliricidia sepium in vitro sobre el crecimiento micelial y la formación de esclerocios de rhizoctonia solani AGI-1A."* (Tesis de pregrado). Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado. Venezuela.
- Raiger Iustman, L., & López, N. (2009). *"Los biosurfactantes y la industria petrolera"*. Química Viva, 146-162.
- Reis, R. S., Pacheco, G. J., Pereira, A. G., & Freire, D. M. (2013). *"Biosurfactants: Production and Applications"*. Biodegradation- Life of Science.
- Rojas Navas, I. d. (2014). *"Evaluación de diferentes dispersantes ecológicos para evitar la precipitación y/o floculación de asfaltenos"*. (Proyecto de Grado para optar al Título de Ingeniería Química). Universidad de los Andes, Merida, Venezuela.
- Rondón, M., Pereira, J., & Salager, J. L. (2007). *"Breaking of Water in Crude Oil Emulsions 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action"*. Energy & Fuels, 702-707.
- Sabino. (1990). *"El proceso de la investigación"*. Caracas: Panapo.

- Salager, J. L. (1987). *"Bases Fundamentales del Papel de la Química Deshidratante: Influencia de la Formulación Fisicoquímica Sobre la Estabilidad de una Emulsión"*. Revista Técnica INTEVEP.
- Salager, J. L. (1992). *"El Mundo de los Surfactantes"*. Cuaderno FIRP S311-A. Universidad de los Andes. .
- Salager, J. L. (1999). *"Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte parte B"*. Cuaderno FIRP S747-B. Universidad de Los Andes.
- Salager, J. L. (1999). *"Uso de surfactantes en la industria petrolera"*. Cuaderno FIRP S350-A. Universidad de los Andes. .
- Salager, J. L., & Marfisi, S. (2006). *"Deshidratación de Crudos. Principios y Tecnología"*. Cuaderno FIRP S853PP. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Simanzhenkov, V. (2003). *"Crude Oil Chemistry"*. New York: Marce Dekker.
- Sjoblom, J. (2001). *"Encyclopedic Handbook of Emulsion Tecnology"*. Tronheim, Norway: Marcel Dekker.
- Solórzano, J. (2012). *"Evaluación de viscorreductores para el tratamiento de crudos pesados en muestras de la faja petrolífera del orinoco"*. (Propuesta de Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico). Instituto Universitario "Santiago Mariño", Mérida, Venezuela.
- Speight, J. G., & Ozum, B. (2002). *"Petroleum Refining Processes"*. New York: Marcel Dekker.
- Stark, J. L., & Asomaning, S. (2005). *"Synergies between Asphaltene Stabilizers and Demulsifying Agents Giving Improved Demulsification of Asphaltene-Satabilizaed Emulsions"*. Energy & Fuels, 1342-1345.

- Stewart, M., & Arnold, K. (2009). *"Emulsions and Oil Treating Equipment. Selection, Sizing and Troubleshooting"*. Gulf Professional Publishing Elsevier.
- Torrealba, S. (2006). *"Cuantificación de metabolitos secundarios en extractos etanólicos de Gliricidia sepium y su efecto sobre el desarrollo in vitro de sclerotium rolfsii"*. (Tesis de pregrado). Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado, Venezuela.
- Urdaneta, L., Sanabria, M., Dorian, R., & Camacaro de Perez, M. (2013). *"Grupos de metabolitos secundarios del extracto etanólico de Gliricidia sepium y su potencial antifúngico sobre Colletotrichum acutatum"*. Interciencia, 38(6), 449-454.
- Urpi, J. (2008). *"Tecnología y Manejo del Refino del Petroleo"*. Diaz de Santos.
- Vilchez Benites, J., & Vivar Lopéz, J. (2005). *"Actividad antioxidante, antibacteriana y analgésica de extractos de Mangifera indica"*. BIOFARBO, 10-15.
- Wauquier, J.-P. (2004). *"EL REFINO DEL PETROLEO. Petroleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación"*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos.

APENDICE A: Caracterización de los crudos

Tabla 28. Determinación de los grados API de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán. Apéndice A

Mediciones	Crudos		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
Masa Crudo(g)	22,326	48,135	24,852
Masa Crudo(g)	22,439	48,162	24,885
Masa Promedio(g)	22,3825	48,149	24,869
Volumen Cilindro (mL)	25	50	25
Densidad @25	0,8953	0,9630	0,9947
Densidad Referencia	0,9950	0,9950	0,9950
ge Crudo	0,8998	0,9678	0,9997
°API	25,757	14,707	10,037
°API corregida 15,5 @°C	24	13,8	9,5

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 29. Determinación de agua por centrifugación de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán. Apéndice A

Mediciones	Crudos		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
% de crudo tubo	50	50	50
% de crudo tubo	50	50	50
% agua/sedimentos	0,35	0,1	0,1
% agua/sedimentos	0,3	0,2	0,05
% Contenido de agua en crudo	0,7	0,2	0,2
% Contenido de agua en crudo	0,6	0,4	0,1
% Contenido de agua en crudo promedio	0,65	0,3	0,15

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 30. Contenido de agua por destilación de los crudos Rosa Mediano, Merey y Boscán. Apéndice A

Mediciones	Crudos		
	Rosa Mediano	Merey	Boscán
Volumen de crudo (mL)	50	50	50
Volumen de crudo (mL)	50	50	50
Volumen agua en trampa (mL)	0,3	0,2	0,1
Volumen agua en trampa (mL)	0,2	0,1	0,05
% Contenido de agua en crudo	0,6	0,4	0,2
% Contenido de agua en crudo	0,4	0,2	0,1
% Contenido de agua en crudo promedio	0,5	0,3	0,15

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 31. Determinación del contenido de asfaltenos de los crudos Rosa Mediano, Merrey y Boscán. Apéndice A

Mediciones	Crudos		
	Rosa Mediano	Merrey	Boscán
Masa Crudo(g)	2,002	2,005	2,01
Masa Crudo(g)	2,004	2,002	2,02
Masa papel seco (g)	0,964	0,961	0,960
Masa papel seco (g)	0,965	0,962	0,965
Masa fiola seca (g)	117,28	117,33	117,34
Masa fiola seca (g)	117,30	117,30	117,20
Masa papel más asfaltenos(g)	1,0340	1,160	1,3650
Masa papel más asfaltenos(g)	1,036	1,170	1,358
Masa fiola mas asfaltenos (g)	117,3	117,36	117,34
Masa fiola mas asfaltenos (g)	117,31	117,32	117,2
%Asfaltenos	4,50	11,42	20,15
%Asfaltenos	4,04	11,39	19,46
%Asfaltenos promedio	4,27	11,41	19,80

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 32. Determinación de la viscosidad de los crudos Rosa Mediano, Merrey y Boscán. Apéndice A

Temperatura @ °C	Rosa Mediano (cP)	Merrey (cP)	Boscán (cP)
40	185	-	-
50	132	6498	10600
60	110	3450	5545
70	66,5	1153	1357
80	-	750	850
90	-	470	610

Fuente: Cerrada (2017)

APENDICE B: Evaluación de los formulados vegetales para la deshidratación de los crudos Rosa Mediano, Merrey y Boscán

Tabla 33. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	11	24	18	769	0,72
20	12	24	22	1538	0,88
30	16	24	23	2308	0,92
40	16	24	21	3077	0,84
50	18	24	20	3846	0,8
60	17	24	18	4615	0,72
70	17	23	17	5385	0,68
80	15	24	15	6154	0,6

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 25%, temperatura 50°C, Blanco 0,1%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 34. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	10	15	8	769	0,4
20	10	17	12	1538	0,6
30	10	15	13	2308	0,65
40	10	15	15	3077	0,75
50	11	13	14	3846	0,7
60	10	13	11	4615	0,55
70	12	11	10	5385	0,5
80	10	11	9	6154	0,45

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 20%, temperatura 50°C, Blanco 0,1%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 35. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	3	3,5	3,5	769	0,23
20	3	3,5	4	1538	0,27
30	4	5	5	2308	0,33
40	4	5	6	3077	0,40
50	4	9	7,5	3846	0,50
60	5	8	7	4615	0,47
70	6	7	6,5	5385	0,43
80	5	6,5	5	6154	0,33

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 15%, temperatura 50°C, Blanco 0,1%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 36. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	3	6	5	769	0,20
20	3	6	5,5	1538	0,22
30	3	6	5,5	2308	0,22
40	4	7	6	3077	0,24
50	4	7	6,5	3846	0,26
60	4	7,5	7	4615	0,28
70	4	8	7,5	5385	0,30
80	4	8	8	6154	0,32

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 25%, temperatura 50°C, Blanco 0,2%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 37. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	1	1,5	1,5	769	0,08
20	1	2,5	2	1538	0,10
30	1,5	3	2,5	2308	0,13
40	1,5	3	3	3077	0,15
50	2	3,5	3,5	3846	0,18
60	2,5	4	4	4615	0,20
70	2,5	4,5	4,5	5385	0,23
80	2,5	6	5	6154	0,25

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 20%, temperatura 50°C, Blanco 0,1%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 38. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	0,8	1	1	769	0,07
20	0,8	1,5	1,2	1538	0,08
30	0,8	1,5	1,5	2308	0,10
40	1	2,5	2	3077	0,13
50	1	2,5	2	3846	0,13
60	1,2	3	2,5	4615	0,17
70	1,2	3	2,5	5385	0,17
80	1,2	3,5	3	6154	0,20

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 15%, temperatura 50°C, Blanco 0,1%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 39. Evaluación del formulado NM23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	0,8	1,2	2	769	0,08
20	0,8	1,2	2,2	1538	0,088
30	0,8	12	2,2	2308	0,088
40	0,8	1,5	2,5	3077	0,1
50	1	1,5	2,5	3846	0,1
60	1	1,5	2,8	4615	0,112
70	1	2	3	5385	0,12
80	1,2	2	3,5	6154	0,14

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 25%, temperatura 50°C, Blanco 0,15%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 40. Evaluación del formulado NM23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	0,8	1,5	1,2	769	0,06
20	0,8	1,5	1,4	1538	0,07
30	0,8	1,6	1,6	2308	0,08
40	1	2	1,8	3077	0,09
50	1,2	2	1,8	3846	0,09
60	1,2	2,2	2	4615	0,1
70	1,5	2,2	2	5385	0,1
80	1,5	2,5	2,5	6154	0,125

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 20%, temperatura 50°C, Blanco 0,10%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 41. Evaluación del formulado NM23 sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	0,2	1,2	0,6	769	0,040
20	0,2	1,2	0,8	1538	0,053
30	0,2	1,2	0,8	2308	0,053
40	0,6	1,6	1	3077	0,067
50	0,6	1,6	1,2	3846	0,080
60	0,6	2	1,2	4615	0,080
70	0,8	2	1,4	5385	0,093
80	0,8	2,2	1,6	6154	0,107

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 15%, temperatura 50°C, Blanco 0,10%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 42. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	24	24	22	769	0,88
20	24	24	23	1538	0,92
30	24	24	24	2308	0,96
40	24	24	24	3077	0,96
50	24	24	24	3846	0,96
60	23	23	23	4615	0,92

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 25%, temperatura 50°C, Blanco 0,10%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 43. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	4	18	15	769	0,75
20	4	18	17	1538	0,85
30	5	19	18	2308	0,9
40	6	19	18	3077	0,9
50	7	18	17	3846	0,85
60	7	18	17	4615	0,85
70	4	16	16	5385	0,8
80	4	17	15	6154	0,75

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 20%, temperatura 50°C, Blanco 0,15%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 44. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Rosa Mediano con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	3	10	10	769	0,67
20	3	11	10	1538	0,67
30	3	11	11	2308	0,73
40	4	13	12	3077	0,80
50	4	13	12	3846	0,80
60	4	12	11	4615	0,73
70	4	11	11	5385	0,73
80	4	12	10	6154	0,67

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 15%, temperatura 50°C, Blanco 0,15%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 45. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	1,5	8	7	769	0,28
20	2,5	10	9	1538	0,36
30	2,5	11	10	2308	0,4
40	3	15	14	3077	0,56
60	3,5	15	18	4615	0,72
80	3,5	17	17	6154	0,68
100	5	20	16	7692	0,64
120	4	17	15	9231	0,6

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 25%, temperatura 50°C, Blanco 0,20%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 46. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	2	5	5	769	0,2
20	2	5	5	1538	0,2
30	4	9	8	2308	0,32
40	5	13	12	3077	0,48
60	8	14	13	4615	0,52
80	7	16	16	6154	0,64
100	5	13	13	7692	0,52
120	5	12	12	9231	0,48

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 20%, temperatura 50°C, Blanco 0,40%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 47. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	2	5	3	769	0,12
20	2	5	3	1538	0,12
30	4	9	5	2308	0,2
40	5	13	7	3077	0,28
60	8	14	9	4615	0,36
80	7	16	10	6154	0,4
100	5	13	10	7692	0,4
120	5	12	8	9231	0,32

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 15%, temperatura 50°C, Blanco 0,40%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 48. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	2	6	5	769	0,2
20	2	6	7	1538	0,28
30	3	8	8	2308	0,32
40	4	10	10	3077	0,4
60	7	13	12	4615	0,48
80	8	14	13	6154	0,52
100	6	12	12	7692	0,48
120	5	9	8	9231	0,32

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 25%, temperatura 50°C, Blanco 0,35%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 49. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	2	3,5	3	769	0,12
20	2	4	5	1538	0,2
30	3	5	5,5	2308	0,22
40	3	7	6	3077	0,24
60	4	7	7,5	4615	0,3
80	6	12	9	6154	0,36
100	7	13	7	7692	0,28
120	7	14	6,5	9231	0,26

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 20%, temperatura 50°C, Blanco 0,40%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 50. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	2	5	2	769	0,08
20	2	5	3	1538	0,12
30	4	9	4	2308	0,16
40	5	13	5,5	3077	0,22
60	8	14	6,5	4615	0,26
80	7	16	7	6154	0,28
100	5	13	8	7692	0,32
120	5	12	8	9231	0,32

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 15%, temperatura 50°C, Blanco 0,35%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 51. Evaluación del formulado MN23 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	0,6	1	1,8	769	0,07
20	0,8	2	2	1538	0,08
30	0,8	2	2,6	2308	0,10
40	1,2	2,5	3	3077	0,12
60	1,8	2,5	3,5	4615	0,14
80	2	3,5	4,5	6154	0,18
100	3	5,5	5	7692	0,20
120	4	7	7	9231	0,28

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 25%, temperatura 50°C, Blanco 0,40%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 52. Evaluación del formulado MN23 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	1	1,5	0,8	769	0,04
20	1,5	2,3	1,2	1538	0,06
30	2	2,3	1,4	2308	0,07
40	2,2	2,8	2	3077	0,10
60	2,4	3,2	2,2	4615	0,11
80	3	3,8	3	6154	0,15
100	3,5	5	3,5	7692	0,18
120	4	5,5	4	9231	0,20

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 20%, temperatura 50°C, Blanco 0,20%.
Fuente: Cerdada (2017)

Tabla 53. Evaluación del formulado MN23 sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	2	5	0,6	769	0,040
20	2	5	0,8	1538	0,053
30	4	9	0,8	2308	0,053
40	5	13	1	3077	0,067
60	8	14	1,2	4615	0,080
80	7	16	2	6154	0,133
100	5	13	2,5	7692	0,167
120	5	12	2,5	9231	0,167

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 15%, temperatura 50°C, Blanco 0,15%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 54. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 50% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	4	21	19	769	0,76
20	4	21	19	1538	0,76
30	5	22	21	2308	0,84
40	7	22	22	3077	0,88
60	8	22	22	4615	0,88
80	9	23	22	6154	0,88

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 25%, temperatura 50°C, Blanco 0,35%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 55. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Mery con un contenido de fase interna 40% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	8	10	13	769	0,65
20	8	10	14	1538	0,70
30	9	11	15	2308	0,75
40	9,5	11	15	3077	0,75
60	10	11	15	4615	0,75
80	12	11	16	6154	0,80
100	12	12	16	7692	0,80

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 20%, temperatura 50°C, Blanco 0,20%.
Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 56. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Merey con un contenido de fase interna 30% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	4	9	8,5	769	0,57
20	4,5	9,5	9	1538	0,60
30	5	10	10	2308	0,67
40	7	10,5	10	3077	0,67
60	7	11	10,5	4615	0,70
80	8	11	11,5	6154	0,77
100	9	11	12	7692	0,80

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 15%, temperatura 50°C, Blanco 0,10%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 57. Evaluación del formulado MR23 sobre la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna 20% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	0,8	3	2,5	769	0,25
20	0,8	3	2,5	1538	0,25
30	0,8	3	3	2308	0,3
40	1,2	3,5	3	3077	0,3
60	1,5	4	3,5	4615	0,35
80	1,5	4	3,5	6154	0,35
100	2	5	4,5	7692	0,45

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 10%, temperatura 50°C, Blanco 0,10%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 58. Evaluación del formulado CP22 sobre la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna 20% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	0,8	1,5	1,2	769	0,12
20	0,8	1,5	1,4	1538	0,14
30	0,8	1,5	1,5	2308	0,15
40	1,2	2	2	3077	0,2
60	1,4	2	2	4615	0,2
80	1,4	3	2,5	6154	0,25
100	1,5	3,5	3	7692	0,3

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 10%, temperatura 50°C, Blanco 0,10%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 59. Evaluación del formulado MN23 sobre la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna 20% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	0,4	0,8	0,5	769	0,05
20	0,6	0,8	0,8	1538	0,08
30	0,6	1,5	1,2	2308	0,12
40	0,8	1,5	1,2	3077	0,12
60	0,8	2	1,5	4615	0,15
80	0,8	2	1,8	6154	0,18
100	1,2	2,5	2,3	7692	0,23

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 10%, temperatura 50°C, Blanco 0,10%.

Fuente: Cerrada (2017)

Tabla 60. Evaluación del formulado comercial sobre la emulsión del crudo Boscán con un contenido de fase interna 20% p/p. Apéndice B

μL formulado	%Agua/Sed	%Agua/Sed	%Agua	ppm	Eficiencia
10	2	7	7	769	0,70
20	2	8	7,5	1538	0,75
30	3	8	8	2308	0,80
40	4	8,5	8,5	3077	0,85
60	6	9	9	4615	0,90
80	7	9,5	9,5	6154	0,95
100	7,5	9,5	9,5	7692	0,95

Nota: Sed = sedimentos, contenido de agua en tubo 10%, temperatura 50°C, Blanco 0,10%.

Fuente: Cerrada (2017)