


	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					  	
	CARTA DE AUTORIZACIÓN						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 2

Neiva, 08 de Septiembre de 2016

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

Sebastián Llanos Gallo con C.C. No. 1075284985

María Daniela Vásquez Mosquera con C.C. No. 1075277371

Autores de la tesis y/o trabajo de grado o _____

Titulado Evaluación de la aplicación de nanopartículas para el rompimiento de emulsiones de agua en crudos pesados presentado y aprobado en el año 2016 como requisito para optar al título de

Ingeniero de Petróleos _____ ;





Autorizamos al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.

- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.

- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores”, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	CARTA DE AUTORIZACIÓN						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 2

EL AUTOR/ESTUDIANTE:





Firma: María Daniela Vásquez Mosquera

María Daniela Vásquez Mosquera
c.c 1075277371

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: Sebastián Llanos Gallo

Sebastián Llanos Gallo
c.c 1075284985

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 3

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS PARA EL ROMPIMIENTO DE EMULSIONES DE AGUA EN CRUDOS PESADOS

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Llanos Gallo Vásquez Mosquera	Sebastián María Daniela

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Sepúlveda Gaona Franco Ariza	Jairo Antonio Camilo Andrés

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero de Petróleos

FACULTAD: Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Petróleos

CIUDAD: Neiva





AÑO DE PRESENTACIÓN: 2016

NÚMERO DE PÁGINAS: 114

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas Fotografías Grabaciones en discos Ilustraciones en general Grabados Láminas
Litografías Mapas Música impresa Planos Retratos Sin ilustraciones Tablas o Cuadros

SOFTWARE: Ninguno

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					  	
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 3

MATERIAL ANEXO: Glosario, análisis FTIR

PREMIO O DISTINCIÓN (*En caso de ser LAUREADAS o Meritoria*): Meritoria

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
<u>1. Nanopartículas</u>	<u>Nanoparticles</u>
<u>2. Asfaltenos</u>	<u>Asphaltenes</u>
<u>3. Emulsiones</u>	<u>Emulsions</u>
<u>4. Crudos Pesado</u>	<u>Heavy Oil</u>

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

En el actual contexto económico que rodea el sector de hidrocarburos, resulta imperativa la optimización de los procesos que actúen en detrimento de los activos de las compañías. A sabiendas de que la instalación piloto del Dual Body Super Gas and Sand Shield (DBSGSS) y el Vortex Sand Shield (VSS), en el departamento del Huila, tiene como objetivo minimizar los efectos nocivos de la producción de arena y gas, aumentando así el run time de los equipos en pozos con bombeo mecánico como Sistema de Levantamiento Artificial (SLA); se procede a recopilar información con base a la data de las compañías Ecopetrol S.A. y Odessa Separator, Inc. referente a pozos candidatos pertenecientes a los campos Tenay y Brisas, con el fin de fijar parámetros de selección, permitiendo realizar una comparación entre candidatos; resultando seleccionados 2 pozos como los de mayor potencial de éxito.

El desempeño de dichas herramientas es evaluado, comparando parámetros pre y post la intervención; y mediante un análisis económico de los proyectos, encontrando que la implementación del DBSGSS y el VSS conllevó a un aumento del run time, de la eficiencia de las bombas de subsuelo y de la producción de aceite en los pozos intervenidos, propiciando la pronta recuperación de las inversiones durante los primeros tres meses de funcionamiento. Adicionalmente, se elabora un conjunto de recomendaciones tanto para Odessa Separator, Inc., como para la compañía operadora.

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

In the light of the current economic context surrounding the hydrocarbon sector, it is imperative to optimize processes acting to the detriment of the companies' assets. Knowing that the Dual Body Super Gas and Sand Shield (DBSGSS) and Vortex Sand Shield (VSS) pilot installation, in the Department of Huila, aims to minimize



GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 3
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

the harmful effects of sand and gas production, thus increasing the equipment run time in wells with beam pumping as Artificial Lift System (ALS); an information gathering, based on the data of Ecopetrol S.A. and Odessa Separator, Inc. companies, concerning to candidate wells belonging to Tenay and Brisas fields, is performed, in order to set selection parameters, allowing a comparison between candidates; 2 wells resulting selected as having the greatest potential for success.

The performance of these tools is evaluated by comparing pre- and post intervention parameters; and through an economic analysis of the projects, finding that the implementation of DBSGSS and VSS led to an increase in run time, efficiency of subsurface pumps and oil production in the intervened wells, promoting the quick investments return ments during the first three months of operation. Additionally, a number of conclusions is established and, based on these, a set of recommendations were drawn up for Odessa Separator, Inc., and the operator company.

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Jurado: Constanza Vargas Castellanos

Firma: Constanza Vargas Castellanos

Nombre Jurado: Luis Fernando Ramón Bonilla

Firma: Luis Fernando Ramón Bonilla

EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS PARA EL ROMPIMIENTO DE EMULSIONES DE AGUA EN CRUDOS PESADOS

**Sebastián Llanos Gallo
María Daniela Vásquez Mosquera**

Universidad Surcolombiana
Facultad de Ingeniería
Programa de Ingeniería de Petróleos
Neiva
2016

EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS PARA EL ROMPIMIENTO DE EMULSIONES DE AGUA EN CRUDOS PESADOS

**Sebastián Llanos Gallo
María Daniela Vásquez Mosquera**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito para optar al título
de:

Ingeniería de Petróleos

Director (a):

Msc. Jairo Antonio Sepúlveda Gaona

Codirector (a):

Ph.D. Camilo Andrés Franco Ariza

Grupo de Investigación:

Fenómenos de superficie – Michael Polanyi

Universidad Surcolombiana

Facultad de Ingeniería

Programa de Ingeniería de Petróleos

Neiva

2016

Nota de aceptación

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Neiva, Huila (17 de Agosto de 2016)

Dedicatoria

A Dios, a mi mamá y a mi abuela, quienes son y seguirán siendo el motor de mi vida.

Sebastián Llanos Gallo

A mi madre Matilde Mosquera quien ha sido mi ejemplo de amor, dulzura y fortaleza. A mi padre Javier Vásquez que ha sido mi modelo de nobleza, respeto e inteligencia. A mi hermana Margarita Vásquez quien me ha demostrado que el lado bueno de la vida es levantarse y luchar por los sueños después de haber caído y por ser mi mejor compañía. A Felipe Pimentel quien ha sido mi fuente de amor, felicidad, comprensión y apoyo incondicional cada día. A mi familia y amigos, en especial a Sebastián Llanos quien ha sido el mejor ejemplo de amistad y apoyo desde el inicio de mi carrera, este primer triunfo de muchos va dedicado a todos ustedes.

María Daniela Vásquez Mosquera

Agradecimientos

Al programa de Ingeniería de petróleos de la Universidad Surcolombiana por brindarnos los conocimientos básicos a lo largo de nuestra formación.

A la Universidad Nacional de Colombia – Facultad de Minas sede Medellín, por brindarnos la oportunidad y las herramientas necesarias para la ejecución del proyecto.

A Farid B. Cortés, PhD., Camilo Andrés Franco, PhD., y a todos los que integran el grupo de investigación de Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi” - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por su total colaboración y disposición para que el proyecto hubiera cumplido todos sus objetivos.

A Jairo Sepúlveda, Msc., por su colaboración durante toda la etapa del proyecto.

A todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron a que éste trabajo pudiera culminarse.

RESUMEN

En este trabajo se evalúa el comportamiento de emulsiones agua-crudo aplicando diferentes concentraciones y naturalezas químicas de nanopartículas de SiO₂, o NiO con el fin de inhibir y/o romper la emulsión para obtener la mayor cantidad de agua libre. En este orden de ideas, las pruebas se realizaron con soluciones modelo de asfaltenos en tolueno a determinadas concentraciones y agua desionizada. Los asfaltenos se extrajeron de un crudo pesado y luego fueron oxidados a diferentes temperaturas para evaluar el comportamiento de los grupos funcionales generados producto de las reacciones químicas, esto se analizó mediante índices cualitativos estructurales a partir de los espectros de cada muestra en la FTIR. También se evalúa el comportamiento de estos en las emulsiones variando la concentración de asfaltenos y de nanopartículas. Con este trabajo se busca seguir aplicando el uso de nanotecnología en la industria de los hidrocarburos para mejorar la productividad de campos con problemas de emulsiones.

Palabras claves: nanopartículas, asfaltenos, emulsiones, crudo pesado.

ABSTRACT

In this paper, the behavior of emulsions water-oil applying different concentrations and chemical natures of nanoparticles of SiO₂ or NiO in order to inhibit and/or break the emulsion to obtain the most evaluated free water. In this order of ideas, the tests were performed with asphaltenes model solutions in toluene at certain concentrations and deionized water. The asphaltenes were extracted from heavy crude and were then oxidized at different temperatures to evaluate the behavior of the generated product of the chemical reactions functional groups; this was analyzed by structural quality indices from the spectra of each sample in the FTIR, also the behavior of these asphaltenes in the emulsions is evaluated by varying the concentration of asphaltenes and nanoparticles. This paper seeks to continue to apply the use of nanotechnology in the oil and gas industry to improve productivity of fields with problems emulsions.

Keywords: nanoparticles, asphaltenes, emulsions, heavy oil.

Contenido

	<u>Pág.</u>
RESUMEN	7
Lista de figuras	10
Lista de tablas	14
Lista de símbolos	15
INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO	20
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	36
3. ESTADO DEL ARTE	39
4. OBJETIVOS	44
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL	45
5.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	45
5.1.1. Asfaltenos.....	45
5.1.2. Solventes y precursores.....	45
5.2 METODOLOGÍA	45
5.2.1. Protocolo de extracción de asfaltenos.....	45
5.2.2. Síntesis de nanopartículas.....	46
5.2.3. Preparación de emulsiones.....	46
5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	47
5.3.1. Caracterización de asfaltenos.....	47
5.3.1.1. Análisis termogravimétrico.....	47
5.3.1.2. Análisis CHONS.....	47
5.3.1.3 Análisis FTIR.....	47
5.3.2. Caracterización de nanopartículas.....	49
5.3.3. Caracterización de emulsiones.....	50
5.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	50
5.5 MODELAMIENTO	51
5.5.1. Modelo SLE.....	51
5.5.2 Propiedades termodinámicas.....	52

6. RESULTADOS	53
6.1 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS.....	53
6.1.1 Análisis termogravimétrico.....	53
6.1.2 Análisis elemental CHONS.....	53
6.1.3 Análisis FTIR.....	54
6.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	59
6.2.1 Tamaños de partículas.....	59
6.2.2 Área superficial.....	60
6.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	60
6.3.1 Efecto de la naturaleza química.....	60
6.3.2 Efecto de la temperatura del sistema.....	62
6.3.3 Propiedades termodinámicas.....	64
6.4 EMULSIONES.....	67
6.4.1 Efecto de la concentración de asfaltenos.....	67
6.4.2 Efecto de la temperatura de oxidación.....	71
6.4.3 Inhibición de emulsiones con nanopartículas.....	79
6.4.3.1. Efecto de la naturaleza química.....	79
6.4.4 Efecto de la concentración de nanopartículas.....	85
6.5 ROMPIMIENTO DE EMULSIONES W/O.....	97
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	100
7.2 RECOMENDACIONES.....	102
7.3 PUBLICACIONES.....	102
7.3.1 Presentaciones orales.....	102
A. Anexo: Glosario.....	103
B. Anexo: Espectros FTIR de los asfaltenos AsfV, Asf100 y Asf200.....	106
BIBLIOGRAFÍA.....	108

Lista de figuras

Figura 1: Reservas totales de petróleo en el mundo.	20
Figura 2: Representación gráfica de diferentes tipos de emulsiones. (Arriba) Dos de los tipos de emulsiones más simples Petróleo/Agua y Agua/Petróleo. (Abajo) Emulsiones un poco más complejas, Agua/Petróleo/Agua y Petróleo/Agua/Petróleo.....	22
Figura 3: Mecanismo de estabilización de emulsiones W/O por asfaltenos.	24
Figura 4: Clasificación de las emulsiones según su naturaleza, estabilidad, facilidad en rompimiento y tamaño de gota de la fase dispersa.	27
Figura 5. Análisis termogravimétrico de los asfaltenos extraídos.....	53
Figura 6. Espectros FTIR de las muestras de asfaltenos oxidadas a diferentes temperaturas.	55
Figura 7. Índices composicionales cualitativos de los asfaltenos oxidados a diferentes temperaturas (AsfV, Asf100 y Asf200) a partir de los espectros FTIR: (a) índice de aromaticidad, (b) Índice de alifaticidad, (c) Ramificación de las cadenas alifáticas.....	56
Figura 8. Índices estructurales cualitativos de los asfaltenos oxidados a diferentes temperaturas (AsfV, Asf100 y Asf200) a partir de los espectros FTIR: (a) Relación de carbonos aromático e hidrógenos alifáticos, (b) Relación hidrogeno-carbono, (c) Rel.....	56
Figura 9. Distribución normalizada del tamaño de partícula para las nanopartículas de SiO ₂ y NiO.	56
Figura 10. Isotermas de adsorción de AsfV, Asf100 y Asf200 en a) SiO ₂ y b) NiO a 25°C. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea al ajuste con el modelo SLE.....	56
Figura 11. Isotermas de adsorción para cada muestra de asfaltenos sobre nanopartículas de SiO ₂ : (a) AsfV, (b) Asf100 y (c) Asf200, a diferentes temperaturas del sistema (25, 35 y 45°C) ajustadas al modelo SLE.....	56
Figura 12. Isotermas de adsorción para cada muestra de asfaltenos sobre nanopartículas de NiO: (a) AsfV, (b) Asf100 y (c) Asf200, a diferentes temperaturas del sistema (25, 35 y 45°C) ajustadas al modelo SLE.....	56
Figura 13. Relación de la concentración de asfaltenos AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.	56
Figura 14. Relación de la concentración de asfaltenos AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.	56

Figura 15. Relación de la concentración de asfaltenos AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.	56
Figura 16. Relación de la concentración de asfaltenos Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.	56
Figura 17. Relación de la concentración de asfaltenos Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.	56
Figura 18. Relación de la concentración de asfaltenos Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.	56
Figura 19. Relación de la concentración de asfaltenos Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.	56
Figura 20. Relación de la concentración de asfaltenos Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.	56
Figura 21. Relación de la concentración de asfaltenos Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.	56
Figura 22. Efecto de la naturaleza química en función de la concentración de nanopartículas de NiO y SiO ₂ evaluado en: (a) Volumen de las fases y (b) Diámetro de gota, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L AsfV) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/.....	56
Figura 23. Efecto de la naturaleza química en función de la concentración de nanopartículas de NiO y SiO ₂ evaluado en: (a) Volumen de fase y (b) Diámetro de gota, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf100) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50	56
Figura 24. Efecto de la naturaleza química en función de la concentración de nanopartículas de NiO y SiO ₂ evaluado en: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf200) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 5.....	56
Figura 25. Comportamiento de las tensiones superficiales e interfaciales con y en ausencia de nanopartículas de SiO ₂ , respecto a la emulsión modelo (1000mg/L AsfV) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.....	56
Figura 26. Comportamiento de las tensiones superficiales e interfaciales con y en ausencia de nanopartículas de SiO ₂ , respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf100) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.	56
Figura 27. Comportamiento de las tensiones superficiales e interfaciales con y en ausencia de nanopartículas de SiO ₂ , respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf200) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.	56

Figura 28. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.	56
Figura 29. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.	56
Figura 30. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.	56
Figura 31. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.	56
Figura 32. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.	56
Figura 33. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.	56
Figura 34. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.	56
Figura 35. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.	56
Figura 36. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO ₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.	56
Figura 37. Emulsiones tratadas con diferentes concentraciones de nanopartículas de SiO ₂ (0, 50, 100, 500, 1000, 2000, 5000 y 10000 mg/L) para cada muestra de asfaltenos: (a) AsfV, (b) Asf100 y (c) Asf200.	56
Figura 38. Porcentaje de agua separada en función de la concentración de nanopartículas de SiO ₂	56
Figura 39. Áreas bajo la curva calculadas mediante deconvolución del espectro FTIR de la muestra AsfV.	56
Figura 40. Áreas bajo la curva calculadas mediante deconvolución del espectro FTIR de la muestra Asf100.	56
Figura 41. Áreas bajo la curva calculadas mediante deconvolución del espectro FTIR de la muestra Asf200.	56

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1: Ejemplos de emulsiones de la industria petrolera.....	23
Tabla 2: Índices definidos de las bandas de transmitancia FTIR para la caracterización estructural de asfaltenos n-C7.....	48
Tabla 3: Análisis Elemental CHONS.....	54
Tabla 4: Diámetros de partículas con sus respectivas áreas superficiales.....	60
Tabla 5: Parámetros del modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de sílice y níquel.....	65
Tabla 6: Parámetros termodinámicos estimados para la adsorción de asfaltenos (AsfV, Asf100, Asf200) sobre nanopartículas de sílice.....	65
Tabla 7: Parámetros termodinámicos estimados para la adsorción de asfaltenos (AsfV, Asf100, Asf200) sobre nanopartículas de níquel.....	66

Listas de símbolos

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
q	Cantidad adsorbida	$\frac{m}{g}$
C_0	Concentración inicial de adsorbato	$\frac{m}{g}$
C_E	Concentración del adsorbato en el equilibrio	$\frac{m}{g}$
W	Masa del adsorbente	g
V	Volumen del sistema	L
A	Área de las nanopartículas	$\frac{m^2}{mg}$
K	Constante de reacción	$\frac{g}{g}$
H	Constante relacionada con la ley de Henry	$\frac{m}{g}$
q	Cantidad de asfaltenos adsorbidos en la superficie de la nanopartícula	$\frac{m}{g}$
q_m	Capacidad máxima de adsorción de las nanopartículas	$\frac{mg}{g}$

t	Tiempo	min
C	Concentración de asfaltenos en la solución en un determinado tiempo t	$\frac{mg}{L}$
C_e	Concentración de asfaltenos en el equilibrio en la interfase asfaltenos-nanopartículas	$\frac{mg}{L}$
S_{BET}	Área superficial de las nanopartículas	$\frac{m^2}{g}$
ΔG°	Energía libre de Gibbs	$\frac{kJ}{mol}$
ΔH°	Entalpía	$\frac{kJ}{mol}$
ΔS°	Entropía	$\frac{kJ}{mol}$

INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente demanda energética a nivel global y al depletamiento de las fuentes convencionales de energía, la industria del petróleo y gas ha prestado especial atención a la exploración y producción de yacimientos no convencionales como los de crudos pesados y extra-pesados (Alboudwarej et al., 2006). El mayor porcentaje de los recursos del petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos pesados y extrapesados, los cuales presentan gran complejidad para su producción y su refinación. Los crudos pesados tienen una gravedad API menor a 22.3° y los crudos con una gravedad API menor a 10° son llamados extrapesados. Este tipo de crudos posee grandes cantidades de fracciones pesadas, como los asfaltenos, que incrementan drásticamente su viscosidad, lo que conlleva a problemas a nivel de yacimiento y en el sistema de producción.

Los yacimientos de petróleo pesado y extrapesado actualmente desempeñan un papel muy importante en la industria petrolera ya que constituyen el 70% total de reservas de petróleo del mundo (Briggs, Baron, Fulleylove, & Wright, 2013), es por esto que las compañías petroleras están buscando la innovación tecnológica con el fin de hacer más rentable y facilitar la extracción y refinación de este tipo de hidrocarburos no convencionales. Generalmente la producción de crudo está acompañada por grandes cantidades de agua. Desde el reservorio el agua puede estar presente tanto como agua libre o como emulsión; al hablar de una emulsión se hace referencia a líquidos inmiscibles que en presencia de agentes emulsificantes y agitación forman una fase dispersa y una fase continua, evitando que éstas se separen fácilmente. Las emulsiones pueden representar problemas a nivel de yacimiento y en el sistema de producción debido a que, dependiendo del tamaño de gota de la fase dispersa, se puede generar el bloqueo del medio poroso. Adicionalmente, la presencia de agua como fase dispersa en el crudo puede aumentar drásticamente la viscosidad del fluido, lo cual se refleja en superficie con altas caídas de presión en las líneas de flujo y producción de crudos fuera de las especificaciones de almacenamiento y transporte (Laurencio-Alfonso & Delgado-Drubey, 2008; Laurencio Alfonso, 2008; Morales Corozo, 2014). Lo ideal es producir la mayor cantidad de petróleo posible, para esto se hace uso de métodos de recuperación, ya sea en frío o aplicando calor, cuando es en frío (a temperatura del yacimiento), los factores de recobro oscilan entre 1 y 10%. En este método se inyectan diluyentes para disminuir la viscosidad del fluido y se hace uso de sistemas de levantamiento artificial tal como bombeo por cavidades progresivas (PCP), bombeo electro sumergible (ESP), entre otros. La elección del

método óptimo de producción en frío (VAPEX, inyección de vapor, CHOPS, etc.) solicita un análisis de las propiedades del fluido, del yacimiento y de la física de la producción (Alboudwarej et al., 2006). En el momento en que la producción en frío deja de ser rentable, se acude generalmente a la recuperación asistida termalmente (Inyección intermitente de vapor, desplazamiento por vapor de agua, SAGD, combustión in-situ, etc.) a partir de los cuales se obtiene un mayor factor de recobro de aproximadamente 30%, pero a su vez también poseen limitaciones, como lo son los costos que se generan al emplearlos. Algunos de estos métodos de recuperación térmica (Cheng-Xie Hong, 1998; Mandal, Samanta, Bera, & Ojha, 2010), contribuyen a la formación de emulsiones O/W que resultan siendo de gran importancia en la industria petrolera ya que facilitan el desplazamiento de la fase aceite por medio de la fase acuosa, es decir, disminuyendo el aceite residual en el medio poroso.

Dentro de los agentes emulsificantes que contribuyen a la formación de una emulsión se encuentran presentes: asfaltenos, resinas, ácidos orgánicos, entre otros. Sin embargo, en yacimientos de crudo pesado los asfaltenos cobran especial importancia debido al alto contenido en este tipo de crudos (Delgado, 2006). Los asfaltenos son compuestos de alto peso molecular que se encuentran en dispersión coloidal en el petróleo, son solubles en solventes como benceno, tolueno y xileno, e insolubles en alcanos livianos como n-pentano y n-heptano (Mitchell & Speight, 1973; Spiecker & Kilpatrick). Los asfaltenos están generalmente constituidos por un núcleo poliaromático rodeado por cadenas alifáticas. Adicionalmente poseen heteroátomos como N, O ó S y pequeñas cantidades de metales como Ni, V y Fe. Los asfaltenos además tienen un carácter anfífilico, es decir, su estructura posee diferentes grupos funcionales con selectividades conjuntas a compuestos polares y no polares. En el caso de las emulsiones, la acumulación de asfaltenos en la interfase agua-petróleo forma una película rígida que impide la coalescencia de las gotas en la fase dispersa y a su vez la separación de las fases que forman la emulsión. Los asfaltenos y las resinas juegan un papel importante en la estabilización de las emulsiones, debido a que la relación asfaleno-resina es responsable del tipo de película interfacial que se forma afectando directamente la estabilidad de la emulsión (David E. Tambe & Sharma, 1994).

Las emulsiones en un campo acarrear problemas que se traducen en baja productividad y mayor gasto de energía; en la actualidad se aplican diferentes métodos para el tratamiento de emulsiones de tipo químico (Fletcher, 2001), térmico (J. M. Franco & Gallegos, 2000), eléctrico (Taylor, 1988), que en su

mayoría son llevados a cabo en superficie. Sin embargo algunos de estos tratamientos involucran grandes gastos económicos y energéticos que incrementan costos operativos y técnicos.

En el presente trabajo se propone emplear el uso de nanopartículas para el tratamiento de emulsiones como una alternativa viable para el rompimiento de emulsiones a condiciones de yacimiento y/o superficie. Se emplearon diferentes nanopartículas con distintas naturalezas químicas que serán evaluadas en distintas concentraciones para determinar la eficiencia en la separación e inhibición de la emulsión.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CRUDOS PESADOS

En los últimos años la disminución de las reservas de los yacimientos convencionales ha logrado despertar el interés de las grandes compañías en encontrar nuevas y mejoradas tecnologías que hagan más viable la explotación y producción de los yacimientos de crudos pesados y extrapesados, los cuales forman parte del mayor porcentaje de reservas de petróleo a nivel mundial. Los crudos no convencionales que están conformados por crudos pesados, crudos extra-pesados y bitumen, entre otros, ocupan un 70% de las reservas mundiales que oscilan entre 9 y 13 trillones de barriles (Energía, 2014).

Total de reservas mundiales

■ Crudo convencional ■ Crudos pesados ■ Crudos extra-pesados y bitumen

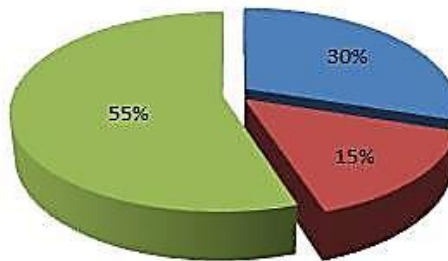


Figura 1: Reservas totales de petróleo en el mundo. Gráfica adaptada de Alboudwarej et al. (Alboudwarej et al., 2006)

Los crudos pesados y extrapesados son hidrocarburos viscosos y densos los cuales contienen grandes concentraciones de metales pesados y componentes ácidos que hacen que estos crudos sean difíciles y costosos para producir y refinar. El petróleo pesado posee una gravedad de 22.3 °API o menor y el petróleo extrapesado tiene una gravedad °API de 10 o menos, siendo estos más densos que el agua. La gravedad API es una propiedad que permite medir la calidad del crudo y a su vez evaluar el valor del recurso, pero la propiedad que más influye en la producción y recuperación de los crudos pesados es la viscosidad. La viscosidad de los petróleos convencionales oscila entre 1 cP y 10 cP, mientras que la viscosidad de los petróleos pesados y extrapesados va desde 20 cP y más de 1.000.000 cP. Debido a esto, entre más viscoso es el petróleo, más difícil y

costoso se hace su producción y refinación (Alboudwarej et al., 2006). Por consiguiente se han buscado tecnologías viables que favorezcan todos los procesos del petróleo con este tipo de crudos, de manera que sea más eficiente y rentable explotar este tipo de yacimientos.

1.2 EMULSIONES

Las emulsiones se producen frecuentemente en las operaciones de la industria petrolera y pueden ocurrir potencialmente cuando dos fluidos inmiscibles entran en contacto el uno con el otro en presencia de un agente emulsificante y con suficiente agitación (Laurier L Schramm, 1992). Los dos tipos de emulsiones más comunes en los yacimientos petrolíferos son las emulsiones de agua en aceite (W/O por sus siglas en inglés), donde el aceite es la fase externa continua y el agua se encapsula en forma de gotas dentro de la fase de aceite; las otras son las emulsiones de aceite en agua (O/W por sus siglas en inglés), donde el agua es la fase continua externa y el aceite la fase dispersa (D. Bennion, Thomas, Bennion, & Bietz, 1995; D. B. Bennion et al., 1993). En la Figura 2 se presentan los diferentes tipos de emulsión de acuerdo a la fase dispersa y la fase continua presente. Estos tipos de emulsiones pueden aumentar o disminuir la viscosidad del crudo (hasta 2 y 4 órdenes de magnitud); cuando es un aumento en la viscosidad (W/O), puede contribuir en la formación de un “bloque de emulsión” en donde se ve afectada la permeabilidad (D. B. Bennion, 2002), mientras que si es una disminución en la viscosidad (O/W), mejora el transporte de crudo pesado por tubería, incrementa la producción de pozos de crudos pesados y se ha demostrado que mejora el recobro secundario de crudos pesados y bitúmenes, entre otros (Dong, Ma, & Liu, 2009; Hasan, Ghannam, & Esmail, 2010; Langevin, Poteau, Hénaut, & Argillier, 2004; Rimmer, Gregoli, Hamshar, & Yildirim, 1992).

1.2.1 Tipos de emulsiones

Las emulsiones son generadas al estar presentes dos líquidos inmiscibles en contacto, turbulencia o agitación y un agente emulsificante. Se ha documentado que hay agentes naturales en el crudo que actúan como agentes emulsificantes como finos dispersos (presencia de arena, limo, arcillas, etc.), parafinas, sulfuros de hierro, ácidos orgánicos, compuestos de hidrocarburos cíclicos y aromáticos (Laurier L Schramm, 1992; Velásquez & Pereira, 2014). Una gran variedad de agentes son potencialmente estabilizadores de emulsiones, uno de estos agentes y que han sido motivo de amplia investigación son los asfaltenos, los cuales debido a su comportamiento anfífilo tienden a estabilizar las emulsiones creando una película sobre la superficie de la gota de agua evitando así la coalescencia de

éstas (Sunil Lalchand Kokal, 2005). Se pueden encontrar tres tipos de emulsiones principalmente, las cuales se diferencian en el tipo de sustancia líquida que conforma la fase continua (Figura 2):

i. **Emulsiones de agua en aceite (W/O):** Este tipo de emulsiones están conformadas por gotas de agua dispersas en una fase continua de aceite, estas son las más comunes, son llamadas emulsiones directas.

ii. **Emulsiones de aceite en agua (O/W):** Este tipo de emulsiones están conformadas por gotas de aceite dispersas en una fase continua de agua, son llamadas emulsiones inversas.

iii. **Emulsiones múltiples o complejas (W/O/W, O/W/O):** Este tipo de emulsiones están conformadas por pequeñas gotas suspendidas en gotas más grandes, las cuales se encuentran dispersas en una fase continua.

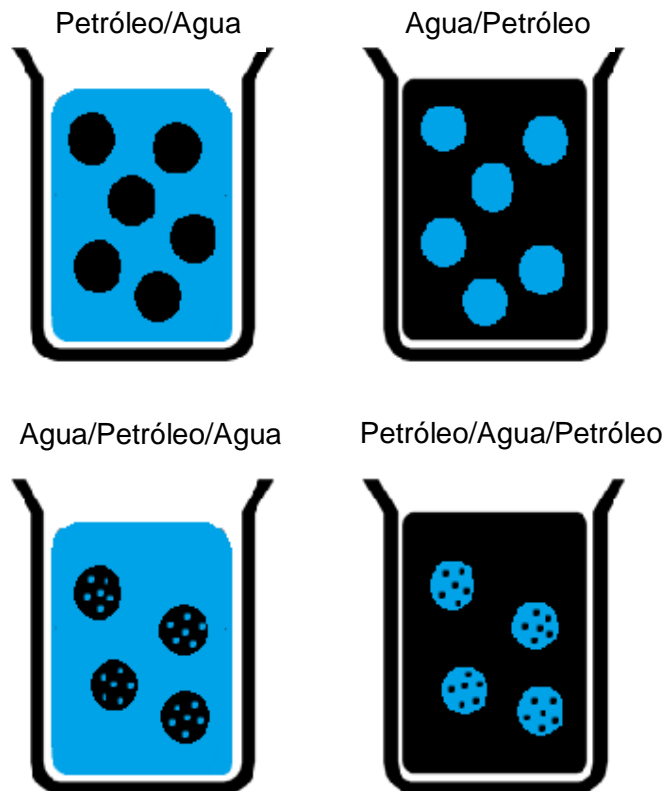


Figura 2: Representación gráfica de diferentes tipos de emulsiones. (Arriba) Dos de los tipos de emulsiones más simples Petróleo/Agua y Agua/Petróleo. (Abajo) Emulsiones un poco más complejas, Agua/Petróleo/Agua y Petróleo/Agua/Petróleo. (Laurier L. Schramm, 1992)

En la Tabla 1 se presentan algunos ejemplos donde se forman emulsiones deseables y emulsiones no deseables en diferentes procesos de la industria petrolera, es decir, no en todos los procesos las emulsiones son un problema, por el contrario, en algunos casos las emulsiones pueden representar una solución económicamente viable.

Tabla 1. Ejemplos de emulsiones de la industria petrolera

CASO	TIPO DE EMULSIÓN
EMULSIONES NO DESEABLES	
Emulsiones en cabeza de pozo	W/O
Emulsiones de combustible	W/O
Procesos de lavado de arenas bituminosas, espumas	W/O y/o O/W
Procesos de lavado de arenas bituminosas, espumas diluidas	O/W/O
Emulsiones en los derrames de petróleo	W/O
Emulsiones en los buques cisternas	O/W
EMULSIONES DESEABLES	
Emulsiones en tuberías de crudo pesado	O/W
Emulsiones en procesos de lavado de arenas bituminosas	O/W
Lodos con aceite emulsionado	O/W
Lodos base aceite	W/O
Emulsión de asfalto	O/W
Emulsiones en procesos de recobro, combustión in situ	O/W

1.2.2 Estabilidad de las emulsiones

Desde el punto de vista termodinámico, una emulsión es un sistema inestable, esto se debe a que existe una tendencia natural para los sistemas líquido/líquido para separar y reducir el área interfacial y a su vez la energía interfacial. La mayoría de las emulsiones son estables durante un periodo de tiempo, esto quiere decir que poseen estabilidad cinética (Laurier L Schramm, 1992). Las emulsiones son clasificadas de acuerdo al grado de estabilidad cinética así:

- **Emulsiones Flojas:** Este tipo de emulsiones se separan en unos pocos minutos, el agua separada es considerada como agua libre.
- **Emulsiones Medias:** Este tipo de emulsiones se separan alrededor de unos 10 minutos o más.
- **Emulsiones Duras:** Este tipo de emulsiones toman más tiempo para separarse, pueden durar horas o incluso días para lograrlo.

La estabilidad de las emulsiones es consecuencia del pequeño tamaño de las gotas y la presencia de una película interfacial alrededor de las gotas ya sean de

agua o de aceite. Esta estabilidad es debida a los agentes emulsificantes que se encuentran naturalmente en el crudo (asfaltenos, resinas, entre otros) o que son agregados durante la producción e impiden la sedimentación, floculación y coalescencia de las gotas de la fase dispersa y por consiguiente impiden el rompimiento de las emulsiones (Sunil Lalchand Kokal, 2005).

1.2.2.1 Factores que afectan la estabilidad de las emulsiones

Fracciones pesadas en el crudo: Los emulsionantes naturales son aquellos que poseen los puntos de ebullición más altos y poseen la fracción polar del crudo, dentro de este grupo se encuentran los asfaltenos, resinas, ácidos orgánicos. Estos compuestos son los causantes de la formación de las películas interfaciales alrededor de las gotas de agua o aceite y de la estabilización de las emulsiones (Yarranton, Hussein, & Masliyah, 2000). La acumulación de asfaltenos en la película interfacial produce la formación de una película rígida y un mayor tiempo para que esta película sea drenada. En la Figura 3 presenta un diagrama del rol de los asfaltenos en la estabilización de las emulsiones agua-aceite. Cuando la película interfacial es formada, los asfaltenos actúan como una barrera que impide la coalescencia de las gotas; para fomentar la coalescencia de las gotas de agua, la película debe ser rota y drenada (Muñoz, Alfaro, & Zapata, 2007).

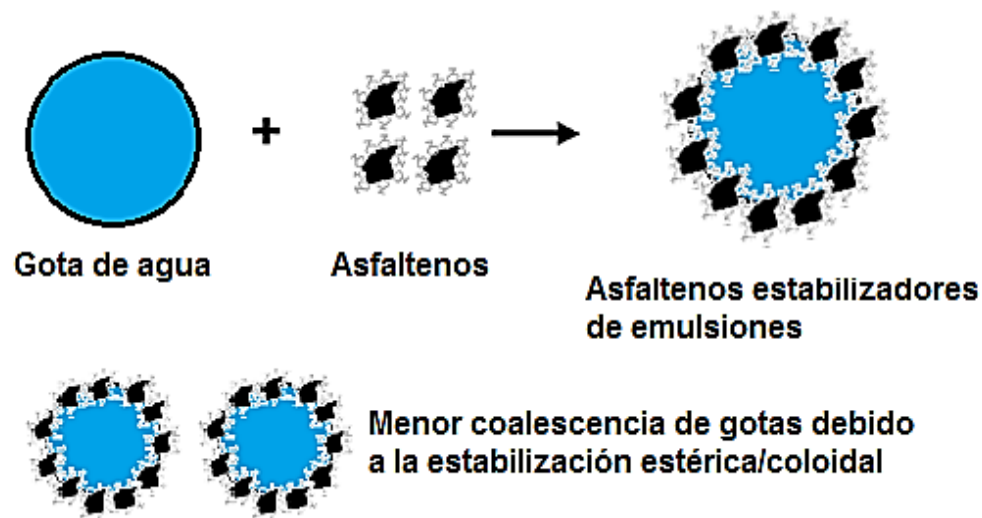


Figura 3: Mecanismo de estabilización de emulsiones W/O por asfaltenos. Adaptada de Kokal et al (Sunil Lalchand Kokal, 2005).

Las resinas son compuestos complejos con un alto peso molecular, son solubles en *n*-heptano e insolubles en etilacetato, a partir de investigaciones ya realizadas las resinas poseen tendencia a asociarse con los asfaltenos y juntos formar una micela. La micela formada por la relación asfalteno/resina juega un papel importante en la estabilización de las emulsiones y también en el tipo de película interfacial formada (Strassner, 1968). Las parafinas son compuestos que poseen un alto peso molecular, se encuentran presentes en el crudo y cristalizan cuando el aceite se enfría por debajo de su punto de enturbiamiento, son insolubles en acetona y diclorometano. Las parafinas tienden a formar emulsiones estables cuando están presentes como sólidos finos en la emulsión (Bobra, 1990). Los crudos que tienen un bajo punto de enturbiamiento generalmente forman emulsiones estables y duras a diferencia de los crudos que tienen un alto punto de enturbiamiento.

Sólidos: Las partículas sólidas presentes en el crudo son capaces de estabilizar las emulsiones. La eficiencia de los sólidos en la estabilidad de las emulsiones depende de algunos factores como: Tamaño de la partícula, interacciones entre partículas y humectabilidad de los sólidos (Levine & Sanford, 1985; David E Tambe & Sharma, 1993). Cuando los sólidos se depositan en la interfase aceite/agua forman películas rígidas, haciendo de esta manera más difícil la coalescencia de las gotas de la emulsión.

Las partículas sólidas deben tener tamaños mucho más pequeños que las gotas de las emulsiones para que actúen como estabilizadores, estos tamaños varían de 1 μm a unos cuantos micrones. La humectabilidad de los sólidos desempeña un papel muy importante en la estabilidad de las emulsiones, debido a que si el sólido se encuentra totalmente en la fase de aceite o de agua no va a influir en la estabilidad de la emulsión (Laurier L Schramm, 1992).

Temperatura: La temperatura afecta las propiedades físicas del crudo, el agua, las películas interfaciales y la solubilidad de los surfactantes en las fases, esto a su vez tiene un gran impacto sobre la estabilidad de la emulsión. Pero el efecto más importante de la temperatura es sobre la viscosidad de la emulsión, debido a que disminuye la viscosidad del crudo.

La temperatura incrementa la energía térmica de las gotas y además incrementa la frecuencia de colisión de las gotas (Jones, Neustadter, & Whittingham, 1978). Otro efecto de la temperatura es sobre la película interfacial de una emulsión, esto ha sido estudiado y demuestra que un aumento en la temperatura conduce a una

gradual desestabilización de la película interfacial aceite/agua (Sunil Lalchand Kokal, 2005).

pH: El pH del agua tiene una fuerte influencia sobre la estabilidad de una emulsión (Jones et al., 1978; Kimbler, Reed, & Silberberg, 1966). La película interfacial de una emulsión contiene ácidos orgánicos y bases, asfaltenos y sólidos. Al tener estos compuestos iones y al agregarse unos con otros, tienen una gran importancia debido a que pueden modificar las propiedades físicas de la película interfacial, el pH del agua afecta la rigidez de éstas. El pH juega un papel muy importante en la formación de emulsiones, debido a que si se tiene un pH bajo, es decir ácido, se tienden a formar emulsiones de agua en crudo (W/O) y si el pH es alto, es decir básico, se tienden a formar emulsiones de crudo en agua (O/W).

1.2.3 Medición de la estabilidad

La medición de la estabilidad es una de las pruebas más importantes que se le puede realizar a una emulsión, esta determina la facilidad con la cual se puede separar el agua del crudo (Sunil L Kokal, 2006). El método más común para realizar esta prueba, es la prueba de botellas. Este método consiste en diluir la emulsión con un solvente, mezclarlo con un desemulsificante y observar la separación de las fases en función del tiempo, esta prueba generalmente involucra temperatura y centrifugación. La estabilidad de una emulsión es comúnmente relacionada con la facilidad de separación del agua en función del tiempo y de la dosificación de desemulsificante.

A continuación en la Figura 4 se presenta en un contexto general una clasificación de las emulsiones de acuerdo a su naturaleza, estabilidad, facilidad de rompimiento y el tamaño de sus partículas dispersas (Laurier L Schramm, 1992).

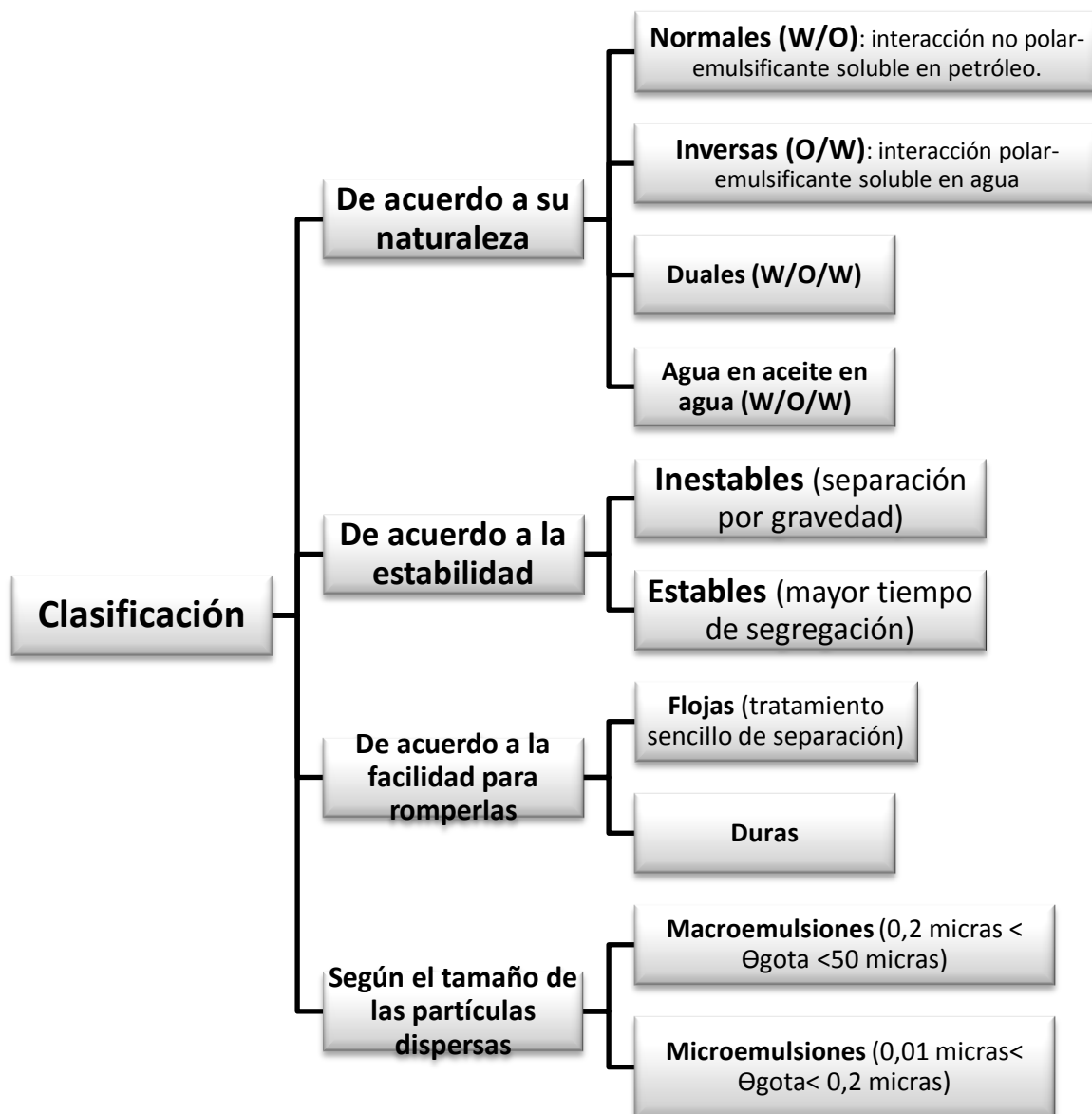


Figura 4: Clasificación de las emulsiones según su naturaleza, estabilidad, facilidad en rompimiento y tamaño de gota de la fase dispersa. Gráfica adaptada de Schramm (Laurier L Schramm, 1992).

Desemulsificación: Es el rompimiento de la película interfacial que rodea las gotas de la fase dispersa de la emulsión. Los productores de petróleo buscan siempre que el crudo se encuentre dentro de las especificaciones para poder ser vendido, es por esto que su interés se centran en dos puntos importantes que son: la tasa o velocidad a la cual se separan las fases y la cantidad de agua que queda en el crudo después de la separación, esto quiero decir que una tasa rápida de separación y un valor bajo de agua residual en el crudo son las condiciones que quieren los productores (Sunil Lalchand Kokal, 2005).

Desestabilizar o romper la emulsión está íntimamente relacionado con la eliminación de la película interfacial. Existen algunos factores que afectan la película interfacial y a su vez la estabilidad de la emulsión, estos son:

- Aumento de la temperatura.
- Reducción de la agitación.
- Aumento del tiempo de retención.
- Remoción de sólidos.
- Control de los agentes emulsionantes.

La desemulsificación es un proceso que se da en dos pasos: El primer paso es la floculación (agregación o coagulación) y el segundo paso es la coalescencia. Durante el proceso de floculación, las gotas de la fase dispersa se agrupan formando agregados y permanecen en contacto unas con otras. La tasa de floculación depende de diversos factores como el corte de agua, la temperatura, la viscosidad y la densidad entre las fases. La coalescencia en este paso se da solamente si la película interfacial es muy débil. Durante el proceso de coalescencia (segundo paso), las gotas se fusionan para formar gotas más grandes y por efecto de la gravedad caer, rompiendo poco a poco la emulsión y dejándola con menos cantidad de agua.

MÉTODOS DE DESEMULSIFICACIÓN: La separación de las emulsiones necesariamente involucra la desestabilización de la película interfacial alrededor de las gotas de la fase dispersa, lo cual puede lograrse mediante alguno de los métodos existentes:

- Reducción de la velocidad de flujo permitiendo la separación gravitacional de aceite, agua y gas.
- Adición de desemulsificante químico.
- Aumento de la temperatura de la emulsión.
- Aplicación de campos eléctricos que ayuden a la coalescencia.

- Cambio de las propiedades físicas de la emulsión.

Los métodos más aplicados para el rompimiento de emulsiones utilizan calor y desemulsificantes químicos para desestabilizarlas, seguido de un tiempo de retención adecuado que permita que la separación gravitacional ocurra (Sunil L Kokal, 2006; Laurier L Schramm, 1992).

MÉTODOS TÉRMICOS: El calor aplicado a la emulsión acelera su rompimiento, si se reduce la viscosidad del aceite aumentará la tasa de asentamiento del agua. Además, al aumentar la temperatura se desestabiliza la película rígida a causa de la disminución de la viscosidad interfacial. El efecto de la temperatura tiene también algunos efectos negativos como el costo que se genera para calentar la emulsión, la pérdida de componentes livianos del crudo lo cual generará una disminución en la gravedad API, una posible tendencia a formar precipitaciones de escamas inorgánicas y corrosión en los equipos de tratamiento (Sunil Lalchand Kokal, 2005).

MÉTODOS MECÁNICOS: Existe una gran variedad de equipos mecánicos disponibles para la separación de las emulsiones en cada una de sus fases, entre estos se encuentran: Free Water Knockout, Separadores bifásicos, Separadores trifásicos, desaladores y Tanques de asentamiento (Sunil Lalchand Kokal, 2005).

MÉTODOS ELÉCTRICOS: Aplicar electricidad de alto voltaje es efectivo para el rompimiento de emulsiones. Las gotas de agua tienen asociadas cargas y cuando se aplica un campo eléctrico, las gotas se mueven rápidamente chocando unas con otras, debilitando la película interfacial y finalmente permitiendo la coalescencia. El sistema eléctrico está constituido por un transformador y electrodos, los cuales proporcionan alto voltaje de corriente alterna. La deshidratación con electricidad casi nunca es usada sola y es complementada con los usos de tratamiento químicos y térmico (Sunil Lalchand Kokal, 2005).

MÉTODOS QUÍMICOS: El tratamiento más común para los problemas de emulsiones es la adición de químicos, llamados desemulsificantes. Estos químicos son diseñados con el objetivo de neutralizar el efecto de los agentes emulsificantes que estabilizan las emulsiones (Sunil L Kokal, 2006). Los desemulsificantes son compuestos de superficie activa, los cuales cuando son agregados a la emulsión migran hacia la película interfacial con el fin de romperla o debilitarla y de esta manera mejorar la coalescencia de las gotas. Para que haya un rompimiento eficiente al utilizar un desemulsificante es necesario:

- Una apropiada selección de químico dependiendo del tipo de emulsión.

- Adecuada cantidad de químico.
- Adecuado mezclado del químico en la emulsión.
- Suficiente tiempo de retención para permitir el asentamiento de las gotas de agua.
- Adición de calor, rejillas eléctricas, coalescedores u otros métodos.

Selección de químicos: La selección del tipo de químico es lo más importante en el proceso de rompimiento de una emulsión, debido a esto nuevas tecnologías se han implementado para mejorar la eficiencia de los productos químicos, resulta mucho más fácil la selección del desemulsificante correcto. Los desemulsificantes son químicos que están conformados por solventes (xileno, benceno, tolueno), surfactantes, floculantes y agentes humectantes. Los desemulsificantes desplazan los componentes estabilizadores de las emulsiones de la película interfacial que rodea las gotas de agua. Este desplazamiento modifica algunas propiedades como la viscosidad interfacial y elástica de la película, mejorando así la coalescencia de las gotas. Los químicos pueden actuar como agentes humectantes, cambiando la mojabilidad de las partículas estabilizadoras facilitando de esta manera el rompimiento de la emulsión. El mejor desemulsificante es aquel que tiene una separación más limpia al menor costo posible por barril de crudo (S. Kokal & Wingrove, 2000; Sunil L Kokal, 2006).

Dosificación del tratamiento químico: Escoger la cantidad correcta de desemulsificante juega un papel muy importante, debido a que si se escoge una cantidad muy baja no se romperá la emulsión, pero por el contrario si la cantidad es muy alta se producirá una emulsión muy estable, esto se debe a que los desemulsificantes son componentes de superficie activa al igual que los emulsificantes naturales. La tasa de desemulsificante varía entre cantidades de 10 ppm y 100ppm. Los desemulsificantes están generalmente formados por cadenas poliaromáticas de óxidos de etileno y polipropileno, óxidos de alcohol, fenoles etoxilados, aminas, sales de ácido sulfónico, entre otros (Laurier L Schramm, 1992). Estos son generalmente efectivos para un tipo de emulsión determinado, pero totalmente inefectivos para otra emulsión. Comercialmente poseen un ingrediente activo o una mezcla de varios intermedios.

MÉTODOS FÍSICOS: Estudios para el tratamiento de emulsiones se han realizado con el fin de evitarlas, controlarlas y romperlas una vez formadas usando diferentes métodos como: Radiación con microondas, el cual hace referencia a un método no convencional empleado para el rompimiento de emulsiones de agua en crudo, a partir de la desestabilización de la fase interna. El mecanismo principal para generar calor en un material es la rotación dipolar, debido a que el agua es

una molécula polar, sus gotas tienen un calentamiento selectivo y esto produce una disminución en la viscosidad de la interfase agua-crudo, permitiendo la coalescencia de las gotas y posterior separación de las fases y a su vez la desestabilización de los agentes tensoactivos presentes en dicha interfase (Zona, Ortiz, & Correa, 2011).

Otro método es el uso de membranas hidrofóbicas, esta tecnología ha sido aplicada en muchos sectores de la industria, las membranas permiten la permeabilidad de la fase aceite a condiciones bajas de presión y también la retención de agua, para la separación de emulsiones de aceite en agua se han usado membranas de PDVF (Fluoruro de Polivinilideno) hidrófobas. En donde se hace necesario algunos parámetros como: velocidad de la rata de flujo, presión de operación, tamaño de poro y porosidad de la membrana. Se emplean diferentes tamaños y porosidades para remover el aceite de la emulsión, la penetración de aceite a través de la membrana es controlada a partir del grado de unión de las gotas en la superficie de esta. Esta técnica ha mostrado resultados de eficiencia de separación de aproximadamente 77% de aceite removido (Kong & Li, 1999).

Adicionalmente existen otros tres métodos para el tratamiento de emulsiones, estos son: Coagulación, centrifugación y ultrafiltración. Un proceso híbrido fue estudiado como solución a los problemas de emulsiones, conformado por dos etapas: primero desestabilización de la emulsión por coagulación/centrifugación con cloruro de calcio y segundo ultrafiltración. El proceso híbrido fue optimizado en términos de ultrafiltración de flujo y parámetros de calidad, tales como: demanda química de oxígeno, pH, conductividad y turbidez (Benito, 2015).

1.3 ASFALTENOS

Los asfaltenos se definen como la fracción más polar del crudo que es soluble en hidrocarburos aromáticos ligeros pero insoluble en alcanos de bajo peso molecular como pentano, heptano, y otros alcanos (Gregorio, 2006). Además, se componen de anillos aromáticos condensados unidos por cadenas alifáticas que contienen varios grupos funcionales como grupos carboxilos, hidroxilos, éteres, ésteres, aldehídos, cetonas, aminas y amidas (Marczewski & Szymula, 2002).

Esta molécula polar se combina y/o adsorbe con otros sólidos orgánicos e inorgánicos creando una carga superficial en la superficie que los lleva a comportarse como estabilizadores de emulsiones W/O, formando una película entre la interface aceite-agua. De esta manera contribuyen a la formación de

emulsiones estables, que son difíciles de romper en las instalaciones de superficie (Kim, Boudh-Hir, & Mansoori, 1990; McLean & Kilpatrick, 1997a, 1997b).

1.3.1 Rol de la agregación de asfaltenos en la estabilización de emulsiones

Los agregados, son conjuntos de asfaltenos que tienen un promedio de ocho apilamientos moleculares y se forman generalmente a altas concentraciones. Sus tamaños oscilan entre 2-5 nm pero pueden asociarse y agregarse para formar agregados más grandes desde 30 nm hasta diámetros superiores a 300 nm dependiendo de diversos factores como: la velocidad de cizallamiento, concentración de asfaltenos, tipo de disolvente, composición molecular, temperatura, presión, comportamiento coloidal, forma, estructura, tamaño y agregación (Nassar, 2010).

Se ha establecido que los asfaltenos son componentes del crudo que debido a su actividad interfacial y estructura, se organizan de tal manera que al acumularse en la interfase de la gota de agua (emulsión W/O) forman una capa rígida y proactiva, influenciando la estabilización de las emulsiones (McLean & Kilpatrick, 1997b).

La estabilidad de la emulsión está relacionada con la concentración de los asfaltenos en el crudo, pero también su dispersión coloidal y molecular es una variable crítica para establecer la rigidez o dureza de la capa interfacial y su contribución en la estabilidad de la emulsión (Yarranton et al., 2000). Debido a esto, cuando la emulsión es estable se obtienen valores bajos en la compresibilidad de la capa interfacial, ya que la coalescencia de las gotas requiere compresión de la interfase W/O, estos bajos valores de compresibilidad en la película interfacial, indican que sus características viscoelásticas son consecuencia de una red tridimensional de asfaltenos adsorbida en la interfase, por consiguiente se establece que los asfaltenos forman películas multicapa bastante fuertes en la interfase W/O (Xia, Lu, & Cao, 2004).

En este orden de ideas, los asfaltenos son un factor determinante en la estabilidad de las emulsiones, principalmente su composición química; por otro lado, la aromaticidad, la disminución de la longitud de cadenas alquílicas laterales, la reducción de ramificaciones en las cadenas alifáticas, un aumento en el número de anillos aromáticos y la presencia de grupos carbonilos muestran una clara tendencia de los asfaltenos a formar emulsiones estables (McLean & Kilpatrick, 1997b).

1.3.2 Adsorción de asfaltenos

Los asfaltenos pueden ser adsorbidos en superficies como agregados o como moléculas individuales en función de sus grupos carboxílicos, fenólicos y ácidos débiles. Los asfaltenos son altamente adsorbidos sobre las superficies del yacimiento, creando problemas tanto en la extracción como en la refinación del crudo, reflejándose en daño a la formación ya que limita el flujo de crudo, por otro lado, los asfaltenos hacen que el proceso de refinación del crudo pesado sea costoso debido a la necesidad de catalizadores que incluso disminuyen su efecto al interactuar con estos.

Los asfaltenos al ser emulsificantes naturales estabilizan las emulsiones W/O, las cuales son indeseables y crean dificultades tanto en yacimiento como en las instalaciones en superficie. Estos problemas han motivado la investigación en la adsorción de asfaltenos sobre diferentes superficies y su eliminación del crudo. Las superficies y/o materiales empleados en algunos estudios de adsorción incluyen: metales como el oro, acero y aluminio; superficies de óxido de metal como óxidos de titanio y de hierro; superficies minerales como arcilla, mica, aluminio, silicato, sílice, montmorillonita y Al_2O_3 ; rocas del yacimiento y sus componentes como cuarzo, dolomita, calcita, y caolín; depósitos minerales y carbón.(Nassar, 2010)

1.4 NANOPARTÍCULAS

En la última década se ha visto un crecimiento en la fabricación de nanomateriales, específicamente de nanopartículas (NPs) (D. Wang, Duan, & Möhwald, 2005). Las nanopartículas son todas aquellas partículas que tiene una dimensión en el rango de 1 nm a 100 nm, gracias a esto, estas partículas permiten ser modificadas en cuanto a sus propiedades físicas y químicas como el área superficial, volumen, conductividad, reactividad, magnetismo, etc. que hacen de estas una alternativa muy prometedora para la optimización de procesos en la industria del petróleo y así garantizar un suministro de energía que satisfaga la demanda mundial actual y a futuro.

1.4.1 Nanopartículas en la industria de los hidrocarburos

En la búsqueda de procesos más eficientes de recuperación de crudo en yacimientos de crudo pesado y extrapesado, la industria petrolera debido a la creciente demanda mundial, la declinación en las reservas y el aumento en el

porcentaje de la recuperación de crudo, tiene la necesidad de desarrollar sistemas novedosos y con gran potencial para convertir las reservas de crudos pesados y extrapesados, en productos con menores costos de producción y operación pero con mayor valor agregado. Los avances en la nanotecnología ofrecen la posibilidad de ir más allá de las actuales alternativas para el suministro de energía mediante la introducción de tecnologías más eficientes y ecológicamente racionales (Francisco, 2013). La nanotecnología ofrece un enorme potencial, debido a que las nanopartículas se encuentran en una escala nanométrica proporcionan un transporte efectivo en la formación, es decir, una alta movilidad en el medio poroso, lo que resulta beneficioso en muchos de los procesos de la industria de los hidrocarburos como en la explotación de yacimientos no convencionales como yacimientos de crudos pesados y extrapesados, en procesos de recuperación mejorada de petróleo en donde permitirá recuperar el mayor porcentaje de aceite residual de yacimientos actuales y depletados, en operaciones que afecten la formación permitiendo mitigar el daño a la formación debido a la perforación, migración de finos, bloqueo por emulsiones, entre otros (D. B. Bennion, 2002). Con esta tecnología los yacimientos off-shore y on-shore podrán ser optimizados y controlados de tal manera que se evite en lo más mínimo el daño a la formación por los factores ya mencionados, con esto los procesos serán más eficientes desde el punto de vista técnico y económico.

1.4.2 Nanopartículas en la adsorción de asfaltenos

La adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas ha sido un tema de gran interés para la industria de los hidrocarburos debido a que son los asfaltenos los compuestos que más ocasionan inconvenientes, y cuando se trata de crudos pesados y extrapesados son importantes debido a que las nanopartículas pueden adsorber rápidamente los asfaltenos presentes en el crudo inhibiendo su precipitación ya sea en los poros del yacimiento o a nivel de superficie, disminuyendo así el daño de formación por asfaltenos y haciendo que la fracción restante de crudo tenga un valor agregado minimizando costos en producción, transporte y refinamiento. Además las nanopartículas se pueden emplear como catalizadores para una mejor calidad en los destilados del crudo (Nassar, Hassan, & Pereira-Almao, 2011a, 2011b). Por otra parte, la mayoría de los estudios reportados han investigado el fenómeno de la adsorción de asfaltenos sobre partículas en isothermas de adsorción, en donde se concluye que las isothermas de adsorción indican que las moléculas de asfaltenos forman multicapas sobre la superficie sólida de la nanopartícula (C. A. Franco, Nassar, Montoya, Ruíz, &

Cortés, 2015). Esta aplicación de la nanotecnología impulsará la producción petrolera y el rendimiento de los yacimientos existentes.

1.4.3 Nanopartículas en el rompimiento de emulsiones

En la actualidad, se aplican diferentes métodos para el tratamiento de emulsiones; sin embargo, algunos de estos tratamientos implican grandes gastos económicos y energéticos que aumentan los costos operativos y técnicos. Las nanopartículas, debido a su alta relación de superficie a volumen y tamaño pequeño son una excelente alternativa para tratar el daño generado por emulsiones (en condiciones de reservorio) sin la posibilidad de bloquear el medio poroso. Actualmente, las nanopartículas se han convertido en una rama importante en la industria del petróleo y gas debido a que las nanopartículas pueden adsorber selectivamente asfaltenos e inhibir su auto-asociación (C. A. Franco, Nassar, Montoya, Ruíz, et al., 2015).

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La preocupación por encontrar nuevas reservas y la transición hacia los recursos no convencionales han llevado a la industria mundial a ser partícipe y colaboradora de la investigación científica con el fin de generar conocimiento para solucionar sus dificultades. La mayoría de las reservas mundiales corresponden a crudos pesados y Colombia es el quinto país en América Latina con mayores reservas en crudos pesados con 0.012 billones BEP. Otros países como Venezuela, México, Ecuador y Brasil encabezan la lista e indican que a nivel regional la producción de crudos pesados y extra pesados es clave para el suplemento de la demanda energética ("Crudos pesados, la gran apuesta del sector," 2013).

Los crudos pesados se caracterizan principalmente por su alto contenido de compuestos pesados como los asfaltenos. Los asfaltenos son las moléculas más reactivas y polares del crudo, constituidas por un núcleo poliaromático de 7 o más anillos fusionados y que está rodeado de cadenas alifáticas (Mullins, 2011; Mullins, Pomerantz, Andrews, & Zuo, 2015). Además, los asfaltenos poseen un comportamiento anfifílico, por lo que pueden comportarse como estabilizadores naturales de emulsiones de agua en crudos pesados y extrapesados.

Las emulsiones son sistemas de dos fases líquidas en donde se produce la dispersión de uno de los líquidos en el otro, siendo éstos dos inmiscibles y con la capacidad de intercambiar de lugar la fase dispersa, dependiendo de las condiciones (Laurier L. Schramm, 1992), además de que pueden formarse en cualquier parte de la producción ya sea en yacimiento, cabeza de pozo, líneas de producción, transporte y refinería (Sunil Lalchand Kokal, 2005), son difíciles de tratar y causan muchos problemas operacionales como corrosión, bloqueo en el equipo de separación en las facilidades de superficie, pero el problema principal de la formación de emulsiones es el elevado aumento de la viscosidad del crudo y el bloqueo del medio poroso debido a las propiedades físico-químicas de las gotas en la fase dispersa, lo que se traduce en la obstaculización de la producción de hidrocarburos y caídas de presión en las líneas de flujo, por consiguiente son un factor determinante en los sucesos técnicos y económicos, es por eso que su tratamiento ha llevado a ser estudio de varios investigadores (Velásquez & Pereira, 2014).

En Colombia varios campos han hecho uso de diferentes tratamientos para inhibir y disminuir el daño por emulsiones, por ejemplo Dina Terciarios (Serpa, Bernal,

Lesmes, & de Petróleos-Ecopetrol), Caño Limón (IBÁÑEZ, 2009) y algunos del piedemonte llanero (Jaimes et al., 2014), en especial en Campo Quifa. Las emulsiones pueden ser un factor determinante en procesos de recobro mejorado de crudo con consecuencias negativas en la producción, pero en procesos de recobro mejorado térmico como el de combustión in-situ se ha reportado que la formación de emulsiones O/W resultan beneficiosas tanto para el proceso de combustión como para la recuperación de crudo, en otras palabras, cuando el vapor caliente está en contacto con el aceite hace que los componentes livianos se desplacen y se condensen, contribuyendo a la formación de emulsiones crudo en agua (O/W) alcanzando viscosidades de 2 a 3 veces la viscosidad del agua, esto resulta beneficioso tanto en el mismo proceso de combustión ya que previene una producción prematura de oxígeno en los pozos productores, y un mayor arrastre del crudo debido al desplazamiento de la fase aceite por medio de la fase acuosa, es decir, se disminuye el aceite residual en el medio poroso (Alboudwarej et al., 2006).

Diferentes métodos de recobro térmico han sido aplicados en diferentes campos del mundo ya sea como un proyecto piloto o como un proyecto a gran escala. En Colombia, fue aplicado un proyecto piloto de combustión in-situ en el Campo Quifa ubicado en los llanos orientales de Colombia, en donde se construyó una valiosa curva de aprendizaje en el diseño, construcción y manejo de los procesos de combustión in-situ de gran importancia para futuros proyectos de este tipo. Fueron identificados y evaluados los diferentes problemas operacionales que podrían surgir al implementar el piloto de combustiones in situ, tales como: formación de emulsiones, producción de arena, corrosión y bloqueo por gas del equipo de levantamiento artificial. El piloto de combustión in-situ ISC fue planeado en tres etapas: una etapa inicial de producción en frío, seguida de una etapa de precalentamiento, y finalmente una etapa de producción en calor. La formación de emulsiones trajo consigo fuertes problemas operacionales, debido a su estabilización con sólidos de la formación creando una interfase en los tanques de almacenamiento, aumentando así el tiempo de residencia para obtener el crudo en las especificaciones de venta, adicionalmente taponamiento en las líneas de producción y separadores. Estos problemas fueron solucionados exitosamente después de probar diferentes productos químicos aplicados en el pozo y en los equipos de superficie (Prieto et al., 2015).

Según Rane et al. Los asfaltenos forman una película en la interfase agua-petróleo que impide la separación de las fases inmiscibles. Los asfaltenos pueden depositarse paralelamente a la interfase y generalmente forman una monocapa estable, sobre todo a bajas concentraciones de asfaltenos. Sin embargo, debido a

su alta polaridad, los asfaltenos pueden auto asociarse y encontrarse en la interfase agua-petróleo como grandes agregados (Pauchard, Rane, Zarkar, Couzis, & Banerjee, 2014; Rane, Harbottle, Pauchard, Couzis, & Banerjee, 2012; Rane, Pauchard, Couzis, & Banerjee, 2013; Rane et al., 2015).

Actualmente el rompimiento de las emulsiones se realiza con diferentes tipos de tratamientos químicos (Fletcher, 2001), térmicos (J. M. Franco & Gallegos, 2000), eléctricos (Taylor, 1988), que en su mayoría son llevados a cabo en superficie. Sin embargo, la aplicación de este tipo de tratamientos a nivel de yacimiento en algunos casos es inviable y compleja debido a que se pueden generar daños de formación adicionales.

Las nanopartículas, debido a su alta relación área superficial/volumen, su alta reactividad y su diminuto tamaño (1-100 nm) se presentan como una excelente alternativa para aplicaciones a nivel de yacimiento sin posibilidad de bloqueo del medio poroso. En la actualidad, las nanopartículas han cobrado importancia en la industria del petróleo y gas, diferentes aplicaciones se han reportado como en lodos de perforación, migración de finos y tratamiento de residuos (Francisco, 2013). Adicionalmente, se ha reportado que las nanopartículas pueden adsorber selectivamente los asfaltenos e inhibir su autoasociación (C. Franco, Patiño, Benjumea, Ruiz, & Cortés, 2013; C. A. Franco, Nassar, Montoya, Ruíz, & Cortés, 2015; Nassar, Tatiana Montoya, Franco, Cortés, & Pereira-Almao, 2015). En éste orden de ideas, el presente trabajo busca el uso de nanopartículas para el rompimiento y/o inhibición de la formación de emulsiones de agua en crudo, permitiendo así la mejora de las condiciones de flujo en el medio poroso y el aumento de la producción de crudos con la mayor cantidad de agua separada libre, disminuyendo costos y problemas en tratamientos posteriores en superficie (Lacava, Ouali, Raillard, & Kraus, 2014; Leopold, 1992; Mandal & Bera, 2015; Romero, 2009).

3. ESTADO DEL ARTE

Diferentes grupos de investigación a nivel mundial como la Universidad de Calgary (C. A. Franco, Nassar, Montoya, Ruíz, et al., 2015), el Instituto de energía y departamento de ingeniería química de Nueva York (Rane et al., 2012), la Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, entre otros, han contribuido en muchos estudios que han sido realizados en conjunto con la industria en el campo de la aplicación de nanopartículas para la adsorción de asfaltenos, algunos de los trabajos desarrollados son:

Franco y colaboradores (C. Franco et al., 2013), investigaron el equilibrio cinético y termodinámico de adsorción de asfaltenos en nanopartículas de óxido de níquel soportado por nanopartículas de alúmina en diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos. Emplearon los modelos de Langmuir y Freundlich para correlacionar los datos experimentales del equilibrio de adsorción de asfaltenos a diferentes temperaturas. Además se ha seguido investigando con nanopartículas metálicas para la adsorción de los asfaltenos y su posterior descomposición térmica catalítica, evaluando los efectos de la agregación de los asfaltenos en el proceso de adsorción y la oxidación catalítica usando nanopartículas de sílice fumárica y soportada con NiO y/o PdO (C. A. Franco, Nassar, Montoya, Ruíz, et al., 2015).

Nassar y colaboradores (Nassar, 2010), utilizaron nanopartículas de alúmina (Al_2O_3) no porosas variando la concentración de asfaltenos en 100, 500 y 1000 mg/L, a temperatura ambiente. Los datos experimentales fueron analizados por los pseudo modelos de primer y segundo orden de Lagergren junto con el modelo de Langmuir de donde se obtuvieron propiedades termodinámicas (ΔG , ΔH , ΔS) además las isothermas muestran que el efecto de la temperatura del sistema en la adsorción es inversa, ya que con un aumento en la temperatura, menor es la adsorción de los asfaltenos. Al igual que el efecto de la temperatura, el efecto de la coexistencia de maltenos, asfaltenos y bitumen fue estudiado mostrando que los asfaltenos tienden a ser mayormente adsorbidos en mayor proporción que los maltenos que con el bitumen, es decir, que las moléculas de asfaltenos tienen las fuerzas de interacción más altas con las superficies absorbentes que los otros componentes, estas diferencias en la adsorción se pueden atribuir a la naturaleza química, tamaño molecular y la estructura de los componentes del crudo, que a su vez afecta a las fuerzas de interacción entre las moléculas constituyentes y las nanopartículas. Pero no se ha evaluado el comportamiento de los asfaltenos cuando se someten a diferentes temperaturas de oxidación.

También se han reportado estudios en donde se han identificado los grupos funcionales presentes en la interfase W/O que contribuyen en la estabilización de emulsiones como:

Jarvis y colaboradores (Jarvis, Robbins, Corilo, & Rodgers, 2015), aislaron componentes del petróleo presentes en la interfase aceite/agua [material interfacial (IM)] mediante un procedimiento escalable, simple, rápido y eficiente. Ya sea el IM del petróleo o el de otras matrices orgánicas, esto se hace para facilitar la identificación y cuantificación molecular, en donde los resultados revelan que en la interfase se encuentran especies O_x , S_xO_y , y N_xO_y . Esto es fundamental para los avances en producción y procesamiento óptimo de petróleo, ya que la composición molecular del material interfacial determina la estabilidad de la emulsión e identifica aquellos grupos funcionales que contribuyen a su formación.

La nanotecnología ofrece un enorme potencial para la industria petrolera, debido a que las nanopartículas se encuentran en una escala nanométrica proporcionan un transporte efectivo en la formación, es decir, una alta movilidad en el medio poroso, lo que resulta beneficioso en muchos de los procesos de la industria, como en la explotación de yacimientos no convencionales haciendo parte de estos los yacimientos de crudos pesados y extrapesados, en procesos de recuperación mejorada de petróleo en donde permitirá recuperar el mayor porcentaje de aceite residual de yacimientos actuales y depletados, en operaciones que afecten la formación permitiendo mitigar el daño a la formación debido a la perforación, migración de finos, depositación de asfaltenos, bloqueo por emulsiones, etc.

A pesar de que actualmente la aplicación de la nanotecnología en la industria petrolera está alcanzando un gran auge en diferentes campos de investigación, en el área de rompimiento de emulsiones aún son pocos los estudios realizados.

Perino y colaboradores (Perino, Noik, & Dalmazzone, 2013), evaluaron el efecto de las partículas de sílice fumárica en emulsiones de W/O con pruebas de estabilidad, medidas de tensión interfacial, reología de la interfase, reología de dispersión de partículas y análisis SEM. Se extrajeron 3 fracciones de un crudo parafínico (aromáticos, medianamente saturados y resinas) cuyos análisis se hicieron con y sin partículas mostrando que cuando no se usaban partículas las emulsiones eran más estables para la fracción pesada, además mostraron que sin importar la composición de la fase oleica, las partículas hidrofílicas desestabilizan la emulsión W/O mientras que las partículas hidrofóbicas las estabilizan, pero no hay rompimiento de la emulsión. Sin embargo no se evalúa el efecto de las

nanopartículas en la tensión interfacial a medida que se inhibe la formación de emulsiones W/O y se obtiene mayor cantidad de agua libre.

Zhang y otros (Zhang, Roberts, Bryant, & Huh, 2009), emplearon suspensiones acuosas de nanopartículas de sílice (entre 5 y 20 nm de diámetro) en una serie de experimentos de laboratorio, con el fin de reportar el comportamiento de las nanopartículas como estabilizadores de emulsiones aceite-agua y el transporte de estas a través del medio poroso. El crudo empleado tenía 45°API, las emulsiones fueron hechas con agua desionizada, NaCl (1.78 wt%) como salmuera, tolueno, hidrocarburos (decano, hexano, aceite mineral) y el crudo anteriormente mencionado. El objetivo de esta investigación fue crear un conjunto de emulsiones de diferente composición y concentraciones de partículas. Este trabajo fue realizado en dos etapas: inicialmente un alcance preliminar, seguido de una exploración del comportamiento de fase. Durante la etapa preliminar el comportamiento de la emulsión fue caracterizado en términos de estabilidad, tamaño de gota y reología. Durante la segunda etapa el volumen de la emulsión y composición y el volumen de la fase en exceso son medidos a 24°C y 55°C. Las emulsiones fueron hechas de acuerdo a cada una de las etapas; para la etapa preliminar se emplearon volúmenes iguales de tolueno, crudo u otros hidrocarburos y salmuera con nanopartículas, la mezcla fue sellada y agitada durante 24 horas y finalmente dejada en reposo por 24 horas, estas emulsiones fueron realizadas a temperatura y presión ambiente. Para la segunda etapa las emulsiones fueron hechas con masas iguales de las fases y únicamente llevando la muestra al ultra-sonic durante tres minutos. Las emulsiones tolueno-agua y crudo-agua mantuvieron su estabilidad durante semanas a temperatura ambiente, y a elevadas temperaturas fueron formadas con las nanopartículas de sílice de 5 nm y 20 nm. Las emulsiones hidrocarburo-agua no formaron emulsiones estables con la presencia de nanopartículas de sílice. Los resultados muestran que a medida que aumenta la concentración de nanopartículas incrementa el volumen de las fases dentro de la emulsión, como efecto opuesto aumentó la salinidad. Estas consideraciones son importantes para las aplicaciones en recobro mejorado de crudo pero no se ha tratado en crudos pesados en donde los procesos térmicos pueden verse beneficiados con la estabilización de emulsiones O/W.

Las emulsiones en su mayoría de veces son generalmente estabilizadas con surfactantes, pero también hay emulsiones que pueden ser formadas usando partículas sólidas como estabilizadores, este es el caso de las “Pickering Emulsions”. Aunque éste tipo de emulsiones aún no han sido ampliamente usadas en el recobro de hidrocarburos debido a que las partículas sólidas son fácilmente atrapadas en el reservorio, dos ventajas conllevan a emplear este tipo de

emulsiones, una es el bajo costo de los sólidos (arcilla) que pueden ser usados como estabilizadores de las emulsiones y otra es que mediante el ajuste de la concentración de sólidos y/o el pH del agua, se puede obtener una alta viscosidad aparente para el desplazamiento del fluido controlando así la movilidad efectiva.

A pesar de que actualmente la aplicación de la nanotecnología en la industria petrolera está alcanzando un gran auge en diferentes campos de investigación, en el área de rompimiento de emulsiones aún son pocos los estudios realizados.

Nisar Ali y otros (Ali et al., 2015), diseñaron y sintetizaron microesferas compuestas por un polímero y un material magnético inorgánico de diferentes tamaños, las que no estaban recubiertas alcanzaron tamaños de 50, 100 y 150 nm, mientras que las que estaban recubiertas con capas de grosores de 10, 30 y 50 nm alcanzaron tamaños de aproximadamente 260, 210 y 500 nm respectivamente, mostrando que aquellas micro esferas polímero-magnéticas tipo core shell tienen características desemulsificantes y magnéticas, que permiten atrapar las gotas de agua emulsificadas en las emulsiones W/O, además pueden ser reutilizadas varias veces (8 ciclos). Los experimentos consistieron en aplicar diferentes concentraciones de micro esferas (400, 600 y 800 mg/L) en 10 mL de una relación 6:4 de crudo mediano-liviano y agua a una temperatura de 80°C durante 6 horas, los resultados mostraron que a pesar de tener cortes bajos de agua (3-12%) se alcanzaron eficiencias hasta del 95% de agua separada para los 2 tipos de crudos. A pesar de eso, no se ha aplicado nanopartículas a diferentes concentraciones en crudos pesados y extrapesados para la inhibición y rompimiento de las emulsiones W/O con cortes de agua altos.

Wang y otros (F. Wang, Shen, Zhu, & Han, 2011), integraron nanopartículas de SiO₂ junto con un polímero desemulsificante para aumentar su rendimiento macromolecular utilizando un método de síntesis in situ. Encontraron que en una relación nanopartícula-polímero 1:10 el rendimiento sinérgico de las nanopartículas desemulsificantes modificadas era el mejor porque se acortaba el tiempo de desemulsificación y deshidratación, mostrando así que el uso de nanomateriales mejora el rendimiento desemulsificante en crudos emulsificados hasta en un 20%. También concluyeron que después de que los asfaltenos y las resinas reaccionan con el polímero modificado con nanopartículas de SiO₂ se reduce la membrana estabilizadora de la capa interfacial en la cual se sitúan los asfaltenos y las resinas, produciendo que ésta acelerara su ruptura. Sin embargo no se ha evaluado el efecto en el rompimiento de las emulsiones W/O en función de la concentración de nanopartículas.

Algunos trabajos han reportado que las nanopartículas pueden adsorber asfaltenos de manera eficiente y rápida sobre la superficie de diferentes materiales haciendo que estos formen multicapas sobre la superficie sólida de la nanopartícula, algunos de estos trabajos son:

La separación del agua en emulsiones W/O ha sido uno de los grandes desafíos de la industria petrolera; existen diferentes formas convencionales de tratar estos problemas, pero aún es muy escaso el uso y/o aplicación de nanopartículas como tratamiento para la separación de agua del crudo, debido a que la principal ventaja al usarlas además de aumentar la gravedad API, disminuir viscosidad e inhibir el daño por asfaltenos, es que no causan ningún tipo de abrasión, aglomeración o sedimentación en las líneas de flujo o en tanques de asentamiento durante el proceso de separación. Es por esto que el objetivo de este trabajo es encontrar el tipo de nanopartícula y la concentración óptima para lograr la inhibición y rompimiento de la emulsión W/O y a su vez el favorecimiento de las emulsiones O/W las cuales resultan deseables en los procesos de recuperación térmica de petróleo debido a un mayor recobro del crudo y una disminución en el aceite residual del yacimiento. Este trabajo abrirá un mejor panorama sobre el uso de nanopartículas en los procesos de recuperación térmica de petróleo, lo que conlleva a una mayor producción, procesos rentables y producción de petróleo con un impacto que va de la mano con la protección del medio ambiente.

4. OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el comportamiento y la efectividad de la aplicación de nanopartículas para el rompimiento de emulsiones de agua en crudos pesados.

Objetivos Específicos

- I. Caracterizar las nanopartículas de óxidos metálicos como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 y/o NiO en su tamaño y capacidad de captura de asfaltenos en sistemas petróleo agua.
- II. Determinar el tipo y la concentración óptima de nanopartículas que permita separar la cantidad máxima de agua.
- III. Evaluar el comportamiento de los asfaltenos en la emulsión en presencia y ausencia de las nanopartículas.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1 MATERIALES Y REACTIVOS

5.1.1 Asfaltenos

Los asfaltenos fueron extraídos a partir de un crudo pesado proveniente del suroeste de Colombia con una gravedad de 12 °API, viscosidad 6×10^4 cP y un contenido aproximado de 20% de asfaltenos. Los asfaltenos se aislaron del petróleo con exceso de *n*-heptano. Estos asfaltenos fueron usados como emulsificantes naturales.

5.1.2 Solventes y precursores

Nanopartículas comerciales de SiO₂ y nanopartículas sintetizadas de NiO se utilizaron para evaluar su eficiencia en la inhibición y/o rompimiento de emulsiones. Las nanopartículas de SiO₂ se obtuvieron de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). Por otro lado, para la síntesis de las nanopartículas de NiO se utilizó Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck GaG, Alemania), agua desionizada (pH~7) y NaOH ≥97% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO). Para la precipitación de asfaltenos se empleó *n*-heptano (99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) y para su dilución se utilizó tolueno (99.5%, Merck KGaA, Alemania). Para el análisis FTIR se utilizó KBr en una relación 30:1 %p/p con cada muestra de asfaltenos.

5.2 METODOLOGÍA

5.2.1 Protocolo de extracción de asfaltenos

Los asfaltenos fueron precipitados del crudo mencionado anteriormente siguiendo un procedimiento estándar (C. A. Franco, Nassar, Ruiz, Pereira-Almao, & Cortés, 2013; Nassar, 2010). Se agregó un exceso de *n*-heptano al crudo en una relación en volumen de 40:1 (solvente:crudo). La mezcla fue llevada al ultrasonido por 2 horas a 25 °C y posteriormente fue agitada a 300 rpm por 20 h. La solución fue centrifugada a 4500 rpm durante 30 minutos y luego dejada en reposo por 24 horas. El filtrado es lavado varias veces con *n*-heptano hasta que el color de los asfaltenos sea negro brillante. Finalmente los asfaltenos obtenidos son homogenizados en un mortero. Los asfaltenos fueron tratados térmicamente a 100 y 200°C utilizando una mufla (Terrígeno, Colombia) con rampas de calentamiento

de 5°C/minuto. Las temperaturas de tratamiento se seleccionaron a partir de análisis termogravimétricos de acuerdo a la sección 5.3.1.1.

5.2.2 Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas de NiO se sintetizaron usando el método sol-gel (Cortés, Mejía, Ruiz, Benjumea, & Riffel, 2012). La solución fue preparada disolviendo el nitrato de níquel (19.47 g) en agua desionizada en una relación 1:6 %p/p a 500 rpm, luego se agrega NaOH hasta alcanzar un pH de 11 continuando con las mismas revoluciones de agitación, luego la solución es transferida a un recipiente en donde es calentado por cuatro horas a 100 °C, el gel formado en la solución se filtra y se lava con abundante agua hasta que el pH del líquido filtrado es igual al pH del agua desionizada. Finalmente los sólidos retenidos en el papel filtro son secados a 100 °C por 12 horas.

5.2.3 Preparación de emulsiones

Las primeras emulsiones fueron realizadas con las muestras de asfaltenos oxidados (25, 100, 200°C) en diferentes concentraciones (100, 500 y 1000 mg/L). Las emulsiones se prepararon en tres proporciones agua/tolueno-asfaleno en relación %v/v (20/80, 50/50 y 80/20) siguiendo la misma ruta. Para esto, se disuelven los asfaltenos en el tolueno por 24 h bajo agitación constante a 300 rpm, luego se adiciona el agua desionizada y se agita a 14000 rpm por 15 min. El procedimiento se realiza a temperatura ambiente (25°C). Con el fin de evaluar el efecto de las nanopartículas de SiO₂ y NiO en la inhibición de la formación de la emulsión, estas se agregan en diferentes concentraciones (50, 100 y 500 mg/L). En este caso, las nanopartículas se adicionan antes de la agitación a 14000 rpm.

Adicionalmente, para el rompimiento de emulsiones se prepararon emulsiones 50% Tolueno-Asfaltenos/50% Agua desionizada, para evaluar lo realizado en la inhibición con nanopartículas, Además de esto, se prepararon emulsiones con un crudo pesado (Sección 5.1.1 Asfaltenos) y salmuera con KCl 2% con un corte de agua del 30%. Para ambos tipos de emulsiones se varían las concentraciones de nanopartículas de SiO₂ en una dosificación de 50, 100, 500, 1000, 2000, 5000 y 10000 mg/L con el fin de observar la cantidad de agua separada de cada emulsión.

5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de nanopartículas, asfaltenos y emulsiones se hace con el fin de conocer e identificar las naturalezas químicas y físicas de cada uno de los componentes.

5.3.1 Caracterización de asfaltenos

Se obtuvieron diferentes muestras de asfaltenos tratados térmicamente a 100 y 200°C. Una vez obtenidos los asfaltenos, se separan dos muestras para ser tratados a 100°C y 200°C. El tratamiento se realizó en una mufla (Terrígeno, Colombia) con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta la temperatura deseada y manteniendo a 1h a condiciones isotérmicas. Los asfaltenos en este trabajo serán nombrados de acuerdo a la temperatura de tratamiento. Asfaltenos sin tratamiento (asfaltenos vírgenes) serán AsfV, y los asfaltenos tratados térmicamente a 100 y 200°C serán nombrados Asf100 y Asf200, respectivamente.

5.3.1.1 Análisis termogravimétricos

La masa de las muestras utilizadas fue inferior a 5 mg para evitar cualquier efecto de difusión. Antes de que las muestras se transfirieran para el análisis de TGA, se secaron durante un periodo de 1 día en un horno de vacío. Las muestras (asfaltenos) fueron calentadas en una atmosfera de aire de 100 °C a 800 °C a una rata de calor de 20 °C/min y una constante de flujo de aire seco de 100 mL/min en un analizador termogravimétrico Q50 (TGA, TA Instruments, Inc., New Castle, DE).

5.3.1.2 Análisis CHONS

El análisis elemental de cada uno de los asfaltenos se realizó mediante la norma ASTM D 5291(Nadkarni, 2007) utilizando un analizador elemental (Perkin Elmer Instrument), a partir de la cual se determina el porcentaje en peso del carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre para cada una de las muestras.

5.3.1.3 Análisis FTIR

Para el análisis FTIR (Lozano, Franco, Acevedo, Nassar, & Cortés, 2016), se añadió Bromuro de Potasio junto con cada muestra de asfaltenos en una relación %p/p de 30/1 (C. Franco, Martínez, Benjumea, Patiño, & Cortés, 2014). Para la

detección de las muestras, se utilizó una célula de KCl con un 0.25-mm de espaciamiento y puesto en el FTIR a temperatura ambiente. Se tomaron 16 barridos por minuto para cada muestra en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros de FTIR obtenidos fueron analizados utilizando el software de OriginPro 2016 (Origin Corporation, EE.UU.), y los diferentes índices se calcularon con el fin de proporcionar más información cualitativa sobre las moléculas de asfaltenos. Cada medición se realizó por triplicado con el fin de asegurar la reproducibilidad de las mediciones. Todos los índices se calculan con base en las áreas de las bandas relacionadas de valle en valle y la aplicación de una técnica de deconvolución con el fin de evitar la superposición de la bandas (Doumenq, Guiliano, Mille, & Kister, 1991; Permanyer, Douifi, Lahcini, Lamontagne, & Kister, 2002; Pieri, Planche, & Kister, 1996). Por ejemplo, el área calculada a partir de la banda situada a 1600 cm^{-1} se denota como A_{1600} . Una breve descripción de los índices calculados se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Índices definidos de las bandas de transmitancia FTIR para la caracterización estructural de asfaltenos $n\text{-C}_7$ (Lamontagne, Dumas, Mouillet, & Kister, 2001; Orrego, 2008; Permanyer et al., 2002).

Índice	Ecuación	Descripción
	$\sum A = A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A_{(2953,2923,2862)}$	
Índice de aromaticidad	$A_{1600} / \sum A$ (estructuras aromáticas)	A mayor índice mayor es la aromaticidad. El índice está relacionado con la aromaticidad de la muestra. Entre mayor es el índice, mayor es el número de carbonos aromáticos relacionados con los hidrógenos alifáticos.
Índice C_{ar}/H_{ar}	$A_{1750-1520} / A_{3000-2800}$	
Índice de alifaticidad	$(A_{1460} + A_{1376}) / \sum A$	A mayor índice, mayor es la alifaticidad.
Índice de anillos aromáticos	$A_{970} + A_{912} + A_{742} / \sum A$	Índice relacionado con el número de anillos aromáticos. A mayor índice, más número de

		anillos aromáticos.
Índice de longitud de cadenas	$A_{724} / (A_{1460} + A_{1376})$ (estructuras alifáticas)	A mayor índice, más largas son las cadenas alifáticas.
Relación CH ₂ /CH ₃	A_{2922} / A_{2952}	A mayor índice, más largas son las cadenas alifáticas.
Índice carbonilo	$A_{1700} / \sum A$	A mayor índice, mayor es el número de grupos carbonilo.
Índice sulfóxido	$A_{1030} / \sum A$	A menor índice, menor es el número de grupos sulfóxidos.
Ramificación de las cadenas alifáticas	$A_{1375} / (A_{1452} + A_{1375})$	A mayor índice, más ramificadas son las cadenas alifáticas.
Relación A _{ar} /A _{al}	$\frac{A_{ar}}{A_{al}} = \frac{A_{900-700}}{A_{3000-2815}}$	A mayor índice, mayor número de núcleos aromáticos con respecto a cadenas alifáticas.

5.3.2 Caracterización de nanopartículas

Para la medición del tamaño hidrodinámico (debido a que las nanopartículas se encuentran dispersas en una fase líquida) promedio de las nanopartículas y el efecto de la naturaleza química de las nanopartículas se utilizó la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS por su siglas en inglés) haciendo uso de un equipo NanoPlus-3 (Micromeritics, USA). Para esto, se prepararon muestras en diferentes concentraciones para determinar el tamaño individual de la partícula (1mg/20ml, 1mg/40ml, 0.5mg/40ml). El área superficial específica (S_{BET}) de las nanopartículas se midió mediante la realización de fisorción de nitrógeno a 77K usando un analizador de áreas superficiales Gemini VII 2390r (Micromeritics, GA, Estados Unidos). Las nanopartículas se desgasificaron durante 12 horas a 413K bajo alto vacío (6-10 mbar). Los valores S_{BET} se calcularon según el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Rouquerol & Sing, 2006). El diámetro promedio de las nanopartículas (diámetro hidrodinámico) se obtiene de la ecuación de Stokes-Einstein, como se muestra en la Ecuación 1:

$$d_{Np} = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_a} \quad (1)$$

Donde k_B ($1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{Kg} \cdot \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$) es la constante de Boltzmann, T (K) es la temperatura, η es la viscosidad del medio, y D_a ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión de las partículas.

5.3.3 Caracterización de emulsiones

La evaluación de la estabilidad de las emulsiones se realizó mediante identificación de fases, tamaño de gota de la fase dispersa y medidas de tensión interfacial y superficial. Una vez las emulsiones se estabilizan se procede a medir los tamaños de gota de cada fase en el sistema completo (3 fases o 2 fases dependiendo de la emulsión), para cada fase se obtuvieron tamaños de gota mediante un microscopio óptico RPL3B de fase giratoria, lente Bertrand-Mica y placas de yeso (INDIA Microscopes, India) que son analizados posteriormente. Cada fase presente en el sistema es cuantificada (mL), esto con el fin de observar la miscibilidad de un fluido con respecto al otro, observar el tipo de emulsión y también para evaluar el efecto de la emulsión con y sin nanopartículas en cuanto a la estabilidad, inhibición y rompimiento de la emulsión.

5.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La adsorción de los asfaltenos sobre nanopartículas se realizó a diferentes concentraciones de asfaltenos entre 100, 500, 1500 y 3000 mg/L a 25°C con una concentración fija de nanopartículas 0.1 %p/p para cada muestra de asfaltenos (AsfV, Asf100 y Asf200). El análisis de las concentraciones de asfaltenos sobre las nanopartículas se hizo utilizando un espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis (Thermo Scientific, Waltham, MA). Las curvas de calibración de concentraciones de asfaltenos en función de la absorbancia se construyeron con una longitud de onda fija de 290 nm para cada muestra de asfaltenos, utilizando soluciones modelo estándar con concentraciones conocidas (20, 40, 60, 80 y 100 mg/L) (Nassar, Betancur, Acevedo, Franco, & Cortés, 2015). La cantidad adsorbida de asfaltenos con relación a la masa de nanopartículas, Q_{ads} (mg/g), se estimó siguiendo el balance de masas $Q_{ads} = (C_i - C_E) / M$, donde C_i (mg/L) y C_E (mg/L) son la concentración inicial de asfaltenos en la solución y la concentración en equilibrio de asfaltenos después de la adsorción de las nanopartículas en un tiempo t (min) respectivamente, y M (g/L) es la relación de masa de las

nanopartículas y volumen de la solución. Se elaboraron isothermas para cada una de las nanopartículas (SiO₂ y NiO) con el fin de seleccionar la nanopartícula con mayor adsorción y mayor afinidad con los asfaltenos. Además se construyeron isothermas a diferentes temperaturas del sistema 25, 35 y 45°C con el fin de representar las condiciones operativas.

5.5 MODELAMIENTO

5.5.1 Modelo Equilibrio Sólido-Líquido

El modelo de equilibrio líquido sólido (SLE por sus siglas en inglés) suministra información importante acerca de las interacciones adsorbato-adsorbato y las interacciones adsorbato-adsorbente (Montoya, Coral, Franco, Nassar, & Cortés, 2014). Desde el punto de vista termodinámico, este modelo describe la afinidad del adsorbato al estar en la fase adsorbida y la manera como el mismo adsorbato se asocia sobre la superficie del adsorbente a través de los parámetros H y K . El modelo se expresa en la Ecuación 2:

$$C_E = \frac{\psi H}{1 + K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{q_m \cdot A}\right) \quad (2)$$

Donde

$$\psi = (-1 + \sqrt{1 + 4K \cdot \xi}) / 2K \quad (3)$$

$$\xi = [q_m \cdot q / (q_m - q)]A \quad (4)$$

C_E (mg/g) es la concentración en equilibrio del adsorbato en la solución; q (mg/m²) y q_m (mg/m²) son la cantidad adsorbida y la máxima capacidad de adsorción, respectivamente; A (m²/mg) es el área superficial medida mediante BET, K (g/g) es una constante relacionada con el grado de asociación del adsorbato sobre la superficie de la nanopartícula; y H (mg/g) es la constante de Henry relacionada con la afinidad de adsorción. La exactitud del modelo fue determinada por los coeficientes R^2 y la raíz cuadrática media (RSM por sus siglas en inglés)

5.5.2 Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas son calculadas en orden para caracterizar los fenómenos de adsorción y los procesos de espontaneidad. El cálculo de estas propiedades permite la comprensión de los efectos de la temperatura sobre la adsorción de los asfaltenos en diferentes superficies de las nanopartículas. Los parámetros termodinámicos calculados para la absorción de las muestras de asfaltenos (AsfV, Asf100 y Asf200) sobre las nanopartículas de SiO₂ y NiO son ΔG_{ads}° , ΔH_{ads}° y ΔS_{ads}° . Estas propiedades fueron estimadas con base a la ecuación clásica del cambio de la energía libre de Gibbs ΔG_{ads}° (Ecuación 5):

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = RT \ln K \quad (5)$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y K es la constante de equilibrio de adsorción. K está relacionada con la energía de adsorción y se puede expresar como $K_L C_S$ donde C_S es la concentración molar del disolvente. Los cambios de adsorción de la entalpía (ΔH_{ads}°) y entropía (ΔS_{ads}°) son calculados a partir de la gráfica de ΔG_{ads}° vs T a partir de la Ecuación 6 (C. Franco et al., 2013).

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (6)$$

Para determinar la constante de equilibrio de adsorción es fundamental conocer el peso molecular de los asfaltenos, lo cual depende de la naturaleza química del crudo de donde han sido extraídos y de su complejidad estructural. Es por esto que las propiedades termodinámicas son calculadas teniendo en cuenta el rango establecido en la literatura del peso molecular de los asfaltenos (750-5000 g/mol) (Nassar, Hassan, Carbognani, Lopez-Linares, & Pereira-Almao, 2012).

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS

6.1.1 Análisis termogravimétrico

La muestra de asfaltenos vírgenes fue sometida a un análisis termogravimétrico en una rampa de calentamiento constante de 20°C/minuto. La Figura 5 presenta la temperatura a la cual hay una mayor pérdida de masa, que se ve reflejada en el pico más alto de la tasa de pérdida de masa. Alrededor de los 467°C hay un 50% de pérdida de masa, por consiguiente será esta la temperatura límite en el análisis de éste trabajo, debido a esto fueron seleccionadas 3 temperaturas inferiores a ésta para evaluar el comportamiento y efecto de los asfaltenos sobre las emulsiones formadas en diversos procesos donde se involucren diversas temperaturas de oxidación. Las temperaturas seleccionadas fueron 25°C, 100°C y 200°C.

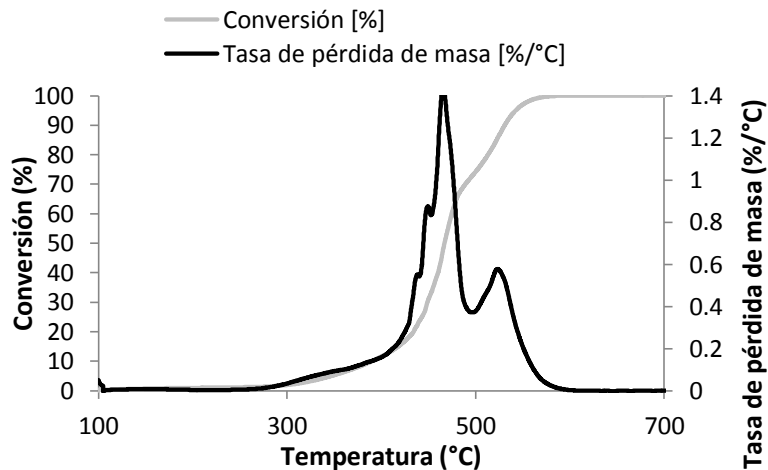


Figura 5. Análisis termogravimétrico de los asfaltenos extraídos

6.1.2 Análisis elemental CHONS

En la Tabla 3 se presenta la composición química a partir de un análisis elemental (CHONS) para cada muestra de asfaltenos AsfV, Asf100 y Asf200. Los resultados muestran tendencias para cada parámetro del análisis además de que se

establecen relaciones atómicas entre estos para determinar algunos índices como la aromaticidad en función del parámetro H/C (Moreno & Babadagli, 2013), el grado de oxidación y reactividad del carbono en función del parámetro O/C (Rojas-González & Barraza-Burgos, 2013; Yan, Yang, Liu, Nie, & Zhou, 2011). Se observa que con el aumento en la temperatura de oxidación el porcentaje de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre disminuyen mientras que el porcentaje de oxígeno aumenta debido al exceso del mismo en el proceso de oxidación. La disminución de la relación H/C indica una alta aromaticidad debido a la unión de varios anillos aromáticos debido a la disminución en la longitud de las cadenas alifáticas, también el aumento de la relación O/C indica que hay una mayor reactividad en el carbono con la combustión.

Tabla 3. Análisis Elemental CHONS

Parámetro	AsfV	Asf100	Asf200
Análisis Elemental			
C (wt%)	82.5	80.1	75.4
H (wt%)	7.3	7.1	5.2
N (wt%)	2.2	1.9	0.68
S (wt%)	5.3	5.1	4.8
O* (wt%)	2.7	5.8	13.92
Relación $\frac{H}{C}$	1.056	1.054	0.822
Relación $\frac{O}{C}$	0.025	0.054	0.138

*por diferencia

6.1.3 Análisis FTIR

Para el estudio estructural de los asfaltenos se utilizó el análisis de espectroscopia de FTIR, en donde se usa la integración en los espectros para el cálculo de índices porcentuales de aromáticos, alifáticos, grupos carbonilos y sulfóxidos, etc.(Permanyer et al., 2002). Estas áreas permiten calcular diversos índices en forma comparativa de las diferentes composiciones de las fracciones obtenidas. La Figura 6 presenta los espectros de FT-IR de las diferentes muestras de asfaltenos que fueron sometidos al tratamiento térmico. Para las muestras de asfaltenos vírgenes (AsfV) y para las muestras que fueron oxidadas a 100 y

200°C (Asf100 y Asf200) se observan bandas similares de los espectros diferenciándose en un menor porcentaje en la transmitancia con el aumento en la temperatura pero con una mayor área bajo cada banda espectral, estas características estructurales obtenidas en el proceso de oxidación se observan claramente con la integración de cada una de las áreas correspondientes a bandas de grupos o enlaces químicos de los espectros en donde a mayor temperatura de oxidación estas áreas son mayores.

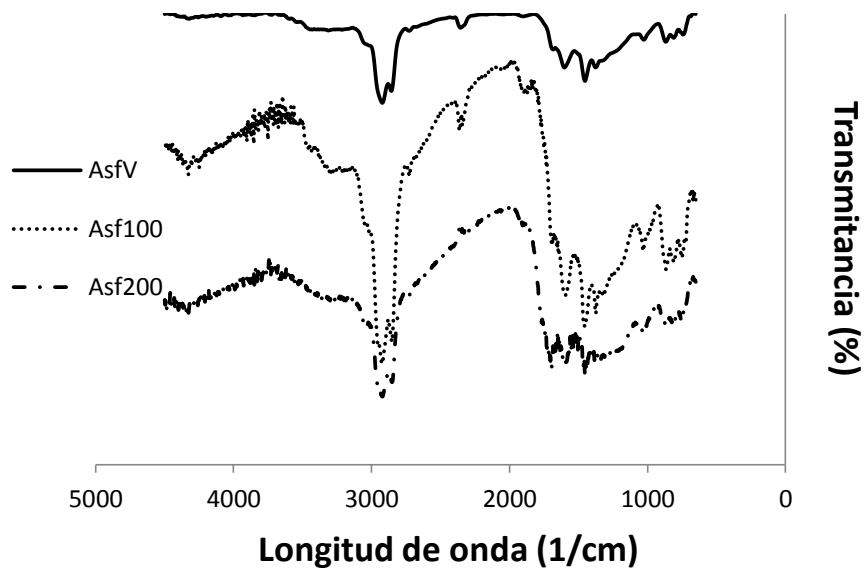


Figura 6. Espectros FTIR de las muestras de asfaltenos oxidadas a diferentes temperaturas.

Los espectros FTIR de cada una de las muestras de asfaltenos (AsfV, Asf100 y Asf200) fueron usados para el cálculo de las propiedades estructurales (Tabla 3) en donde cada índice se encuentra en función de diferentes bandas espectrales características de los grupos funcionales. Se determinaron las áreas de las bandas con centro en 721, 742, 810, 868, 912, 970, 1030, 1377, 1465, 1600, 1700, 2850, 2922, 2952 y 3050 cm^{-1} , asociadas a la absorción de energía infrarroja de enlaces relacionados con la alifaticidad, aromaticidad y grupos funcionales. Las bandas asociadas a componentes aromáticos que más se destacan son la banda de 3050 cm^{-1} (ν C-H) y sistemas aromáticos de 1600 cm^{-1} (ν C=C y C-H) (Chang & Fogler, 1994; C. Franco et al., 2014; Quintero, López, & De Lima, 2014a; Vlachos et al., 2006). Para las bandas asociadas a componentes alifáticos se seleccionaron las bandas 2872, 2962, 2953 y 2926 cm^{-1} (grupos ν C-

H, CH₂ y CH₃), además las bandas 1460, 1350 y 720 cm⁻¹ (Glusker, 1991). Los índices estructurales y funcionales calculados están en función de las áreas de las bandas en lugar de la transmitancia debido a que varias vibraciones tienen lugar en una misma banda espectral. El área de las bandas fue medida mediante dos técnicas: valle a valle y por deconvolución usando OriginPro 2016 (OriginLab Corporation, USA) (Permanyer et al., 2002).

Los índices fueron usados para determinar el comportamiento estructural y comparar las composiciones químicas de cada una de las muestras de asfaltenos cuando están sometidos a varias temperaturas de oxidación. Algunos de los índices que se han descrito anteriormente permiten conocer relaciones estructurales con el aumento de la temperatura.

En la Figura 7 se presentan los índices composicionales de las muestras de asfaltenos en función de la temperatura de oxidación desde un punto de vista cualitativo en donde se observa que los índices pueden variar dependiendo de la resolución e intensidad de las áreas seleccionadas, siendo los índices con menor variación aquellos que involucran bandas con menor intensidad como alifaticidad, anillos aromáticos, ramificación y longitud de cadenas alifáticas, mientras que los índices que presentaron una mayor variación corresponden a bandas con mayor intensidad como la aromaticidad, grupos carbonilo y sulfóxido (Quintero, López, & De Lima, 2014b). Los resultados muestran que estructuralmente los asfaltenos cuando sufren procesos de oxidación tienden a adquirir aromaticidad debido al aumento de la relación C_{ar}/H_{ar}, la ramificación de las cadenas alifáticas y los grupos carbonilos en especial el grupo cetona también incrementan a medida que la temperatura de oxidación es mayor contribuyendo a la formación de emulsiones W/O estables y reduciendo la afinidad en la adsorción. Por otro lado, la alifaticidad, los grupos sulfóxidos y la longitud de las cadenas alifáticas tienden a reducirse con los aumentos en las temperaturas de oxidación (Armando, 2008).

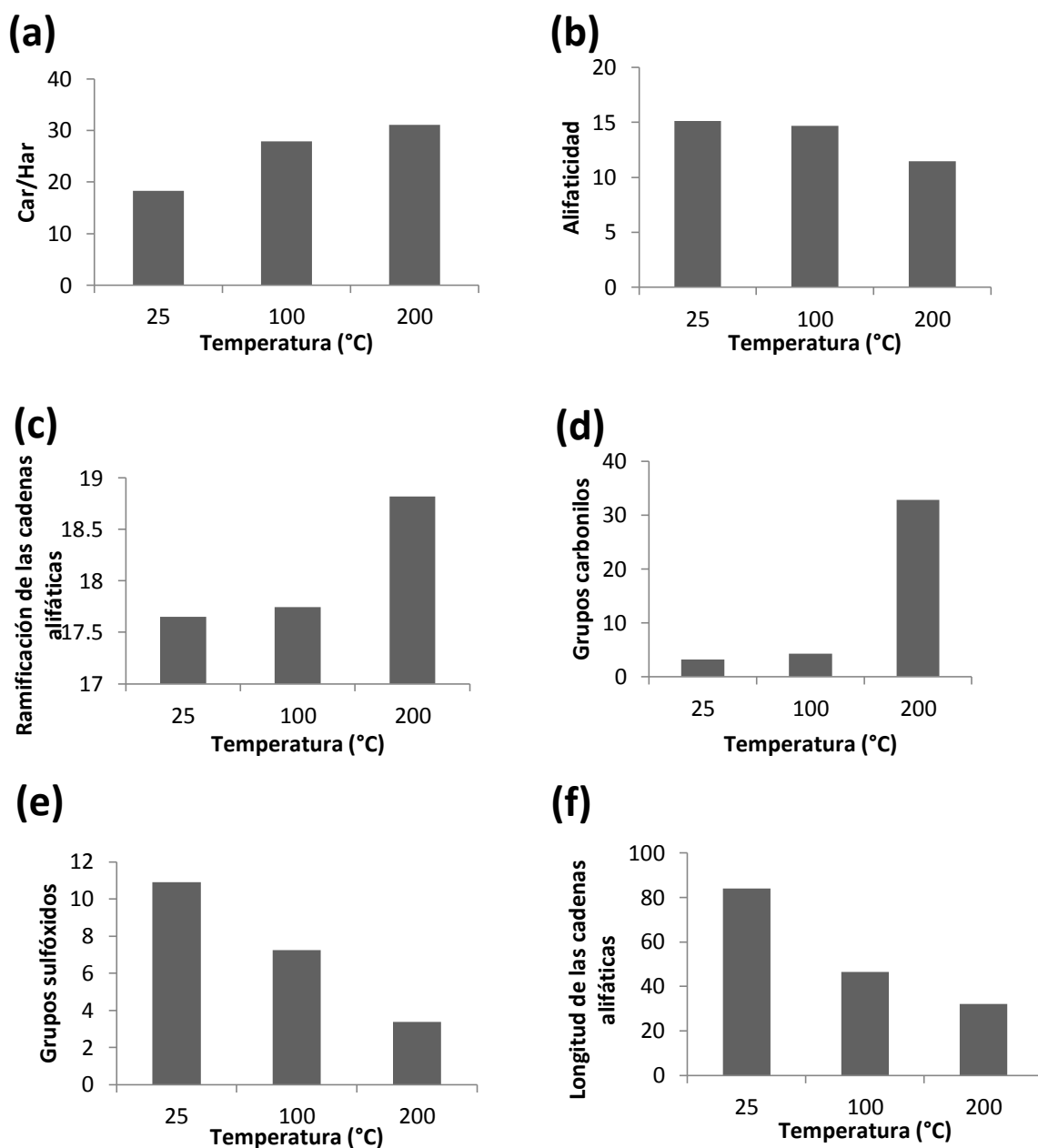


Figura 7. Índices composicionales cualitativos de los asfaltenos oxidados a diferentes temperaturas (AsfV, Asf100 y Asf200) a partir de los espectros FTIR: (a) índice de aromaticidad, (b) Índice de alifaticidad, (c) Ramificación de las cadenas alifáticas, (d) grupos carbonilos, (e) grupos sulfóxidos y (f) longitud de las cadenas alifáticas.

La Figura 8 presenta los índices C_{ar}/H_{al} y A_{ar}/A_{al} los cuales reflejan una relación proporcional a la temperatura de oxidación mientras que los índices H/C y CH_2/CH_3 muestran una tendencia inversa a medida que aumenta la temperatura

de tratamiento. En otras palabras, la oxidación hace que los asfaltenos reduzcan la relación Hidrogeno/Carbono lo cual se refleja también con el análisis elemental en donde es clara la tendencia en el aumento del átomo de carbono contribuyendo a una mayor aromaticidad a bajos valores H/C. Por otro lado, el índice A_{ar}/A_{al} el cual se relaciona con el factor de aromaticidad, muestra la misma tendencia creciente. Por el contrario, para el índice C_{ar}/H_{al} se ve una proporción inversa entre los carbonos aromáticos y los hidrógenos alifáticos en la molécula de asfaltenos, haciendo que dichos carbonos adquieran mayor aromaticidad debido al aumento de la temperatura de oxidación.

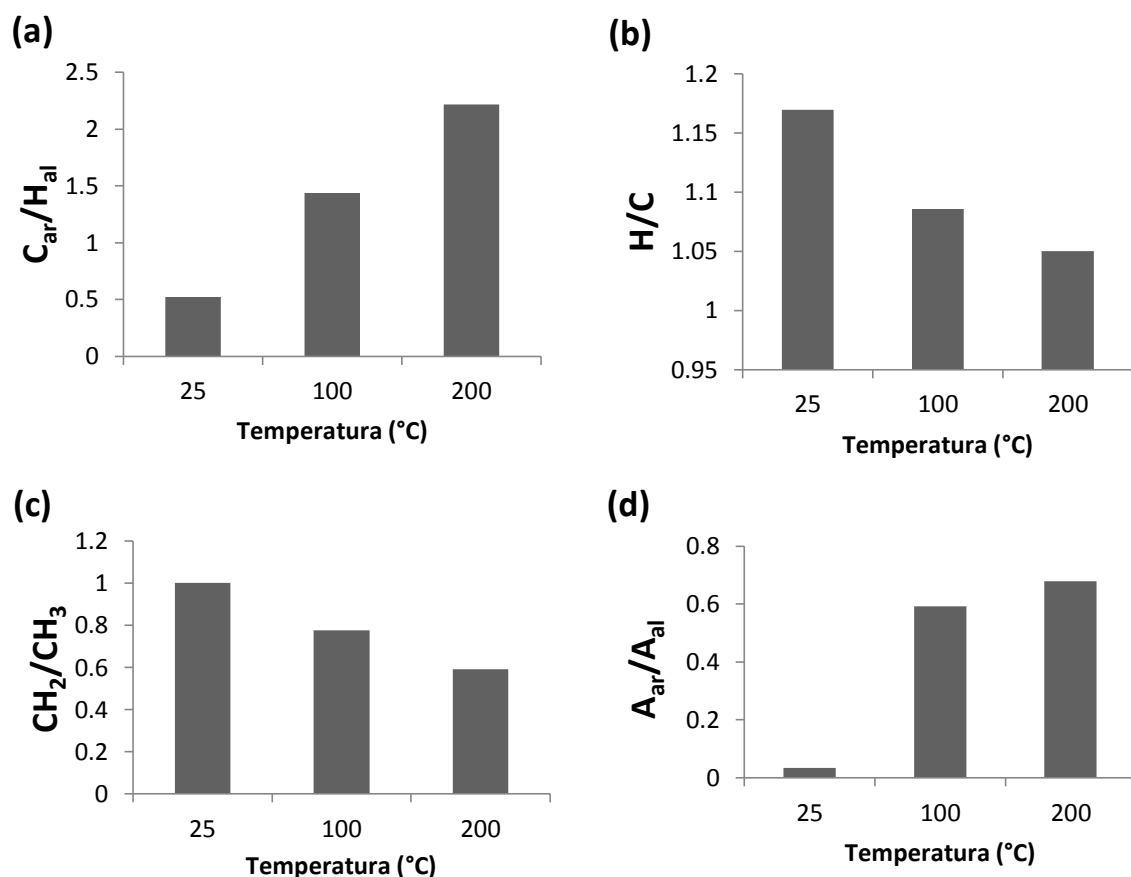


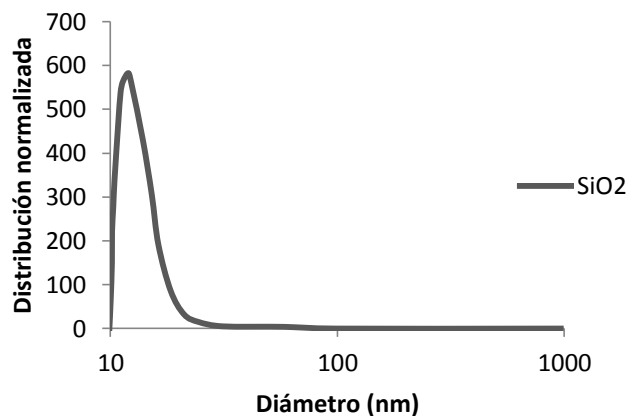
Figura 8. Índices estructurales cualitativos de los asfaltenos oxidados a diferentes temperaturas (AsfV, Asf100 y Asf200) a partir de los espectros FTIR: (a) Relación de carbonos aromático e hidrógenos alifáticos, (b) Relación hidrogeno-carbono, (c) Relación de cadenas alifáticas y (d) Relación entre núcleos aromáticos y cadenas alifáticas.

6.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

6.2.1 Tamaños de partículas

La Figura 9 presenta la distribución normalizada del tamaño de partícula para las nanopartículas de sílice y níquel, medidas a partir de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). Se observa que las nanopartículas comerciales de sílice tienen un menor tamaño que las nanopartículas sintetizadas de níquel. Para las partículas de sílice su tamaño aproximado es de 11 nm y para las partículas de níquel su tamaño aproximado es de 75 nm, con esto se asegura que los materiales usados se encuentran en una escala nanométrica (1-100 nm)

a)



b)

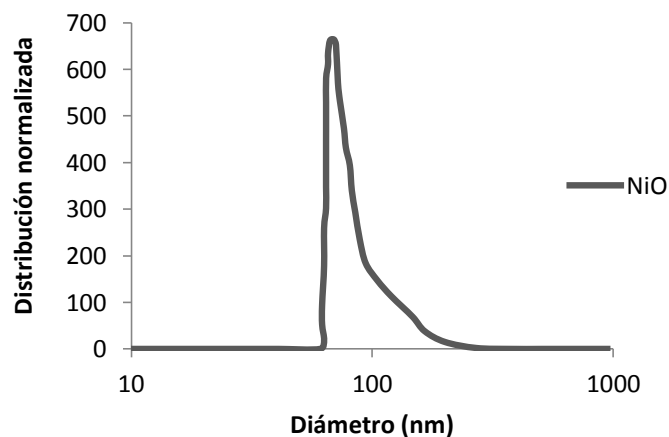


Figura 9. Distribución normalizada del tamaño de partícula para las nanopartículas de a) SiO₂ y b) NiO.

6.2.2 Área superficial

En la Tabla 4 se muestran las áreas superficiales de las nanopartículas en función de su diámetro, obteniendo una mayor área superficial las nanopartículas de SiO₂ en comparación con las de NiO por lo que se espera una mayor adsorción por parte de las nanopartículas de SiO₂ debido a una mayor área de contacto entre la superficie de la nanopartícula y los asfaltenos.

Tabla 4. Diámetros de partículas con sus respectivas áreas superficiales

MUESTRA	d_{Np} (nm)	S_{BET}
SiO ₂	11	389
NiO	75	39

6.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

6.3.1 Efecto de la naturaleza química

Las isotermas de adsorción se realizaron para las nanopartículas seleccionadas a 25°C mediante la variación de la concentración inicial de asfaltenos desde 100 mg/L hasta 3000 mg/L. En la Figura 10 se presentan las isotermas de adsorción de los asfaltenos sobre las nanopartículas de SiO₂ y NiO respectivamente. Para ambos tipos de nanopartículas la cantidad adsorbida aumenta a medida que la concentración de nanopartículas aumenta, también se observa que la adsorción de asfaltenos aumenta en mayor proporción a bajas concentraciones de nanopartículas pero luego comienza a equilibrarse a mayores concentraciones de nanopartículas. Por otro lado, la temperatura de oxidación así como la temperatura del sistema tienen un efecto significativo en la adsorción de los asfaltenos. Se puede observar que a altas temperaturas de oxidación y de sistema, la cantidad de asfaltenos adsorbidos es menor si se compara con la temperatura normal del sistema (25°C) o con los asfaltenos que no fueron tratados térmicamente (AsfV), esto es debido a que a mayor temperatura del sistema los asfaltenos tienen mayor movimiento intermolecular haciendo más difícil su adsorción sobre la superficie del adsorbente, en cambio que con el aumento en las temperaturas de oxidación los asfaltenos adquieren características estructurales especiales que fueron discutidas en el análisis FTIR, como por ejemplo que a mayor aromaticidad menor cantidad adsorbida. Las isotermas obtenidas corresponden a isotermas tipo I_b, (Thommes et al., 2015) estas isotermas son características de una adsorción en monocapa que con el tiempo logran un equilibrio con el aumento en la concentración de

nanopartículas debido a que estas han alcanzado su límite de capacidad adsortiva debido al área superficial de las nanopartículas, se observa que la cantidad adsorbida es mayor en las nanopartículas de SiO₂ debido a su mayor área superficial respecto a la de NiO.

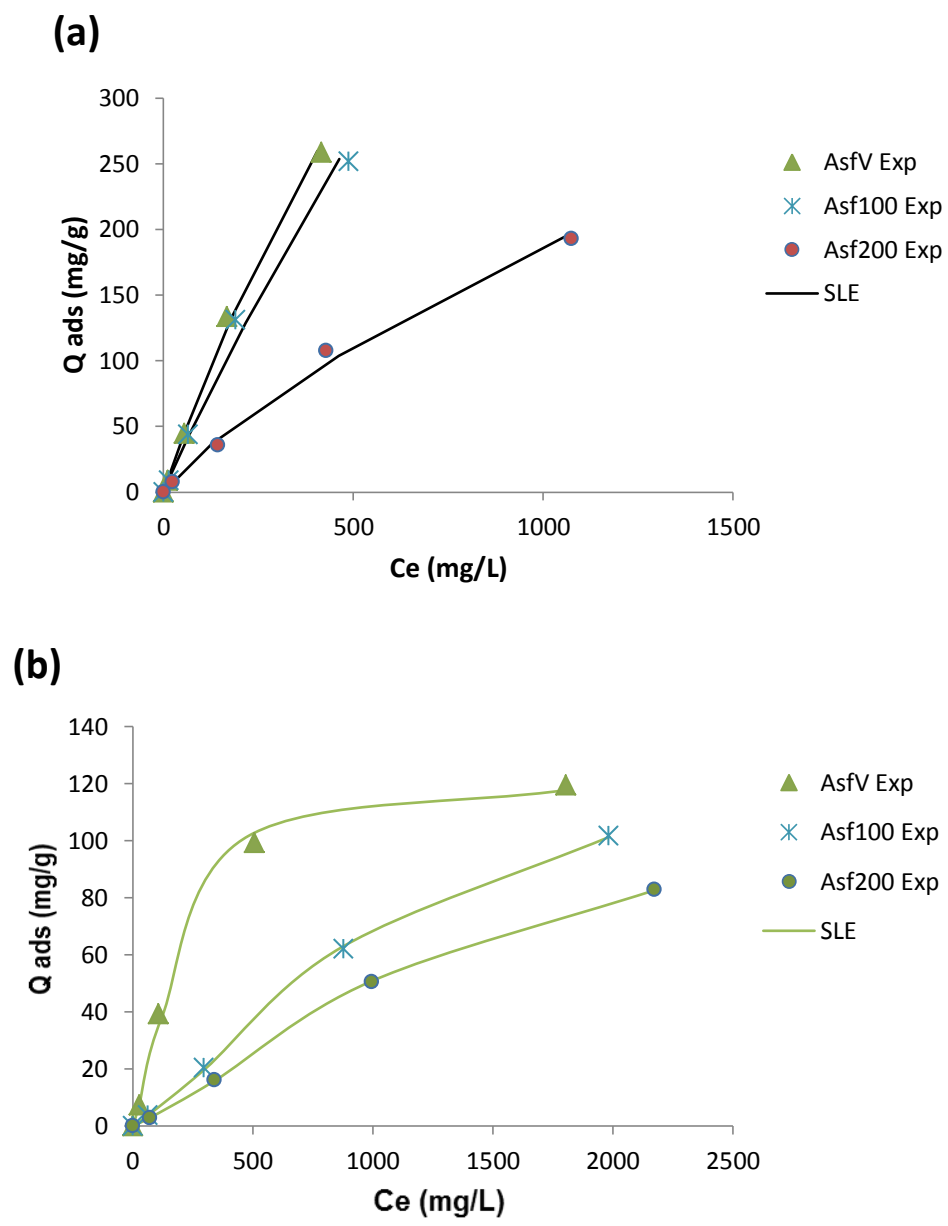
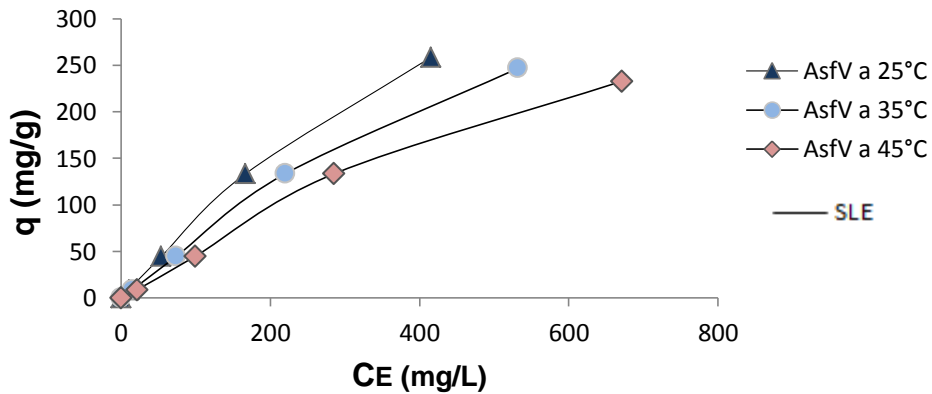


Figura 10. Isothermas de adsorción de AsfV, Asf100 y Asf200 en a) SiO₂ y b) NiO a 25°C. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea al ajuste con el modelo SLE.

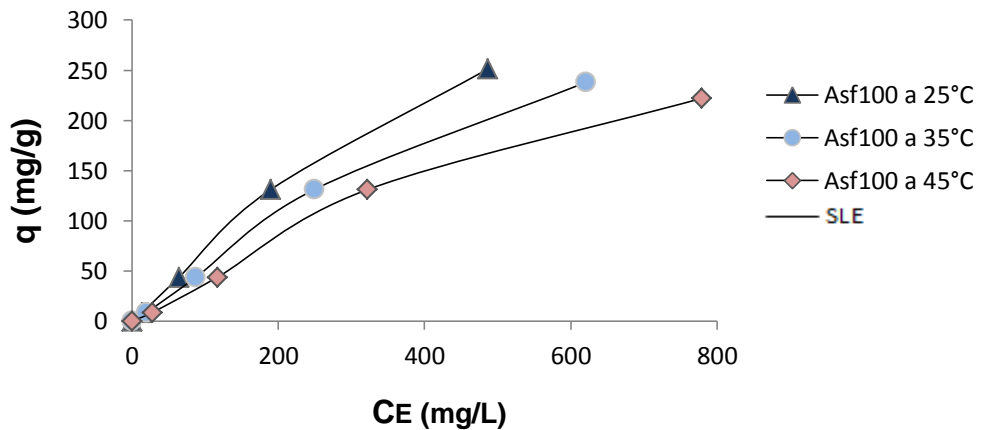
6.3.2 Efecto de la temperatura del sistema

En la Figura 11 se presenta el efecto de la variación de la temperatura de asfaltenos oxidados a una temperatura específica sobre las isothermas de adsorción. Se puede deducir que a mayor temperatura del sistema, la cantidad adsorbida de los asfaltenos sobre las nanopartículas de SiO₂ disminuye, debido a que la adsorción de asfaltenos sobre la superficie de las nanopartículas es un proceso exotérmico y la temperatura afecta el estado coloidal de los asfaltenos. Estas isothermas se realizan para conocer el comportamiento que tienen las nanopartículas cuando se encuentran en sistemas de diferentes temperaturas, con el fin de representar condiciones reales de operación en superficie y/o yacimiento.

(a)



(b)



(c)

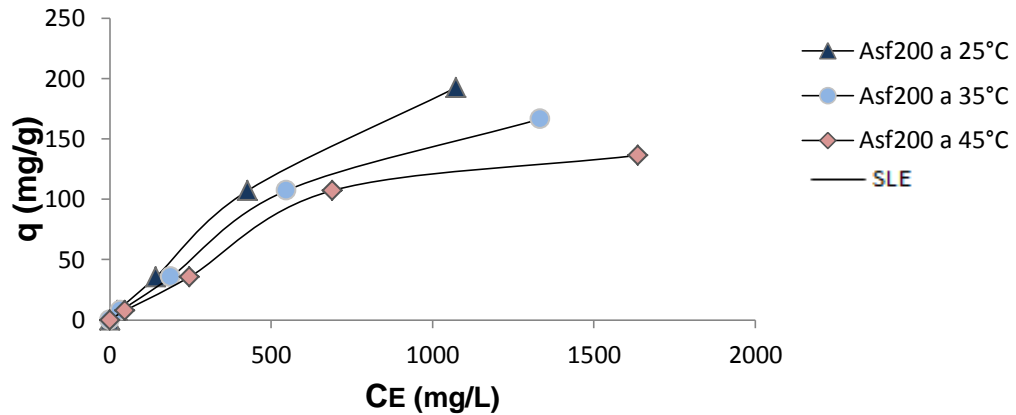
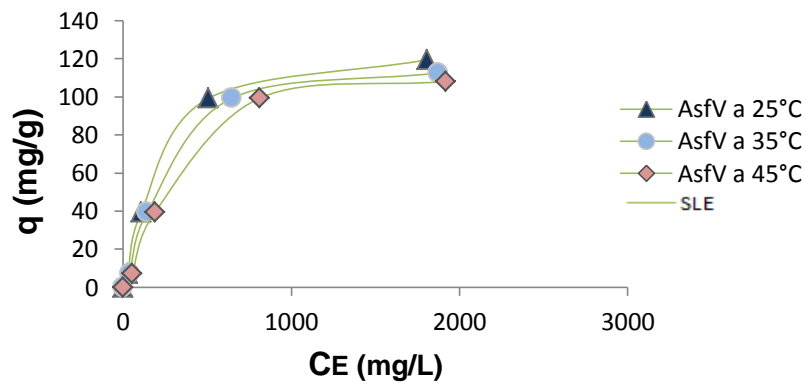


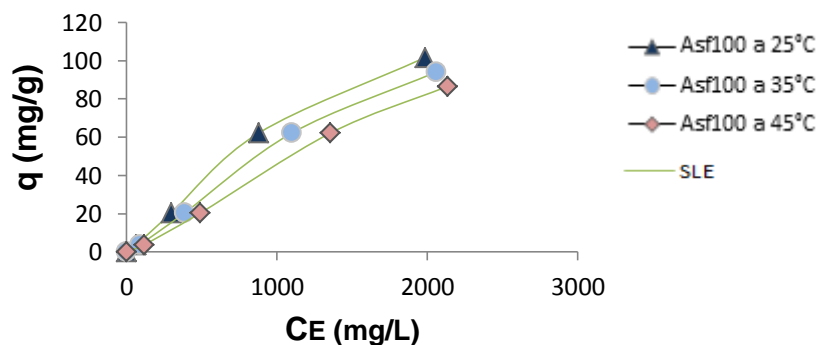
Figura 11. Isothermas de adsorción para cada muestra de asfaltenos sobre nanopartículas de SiO₂: (a) AsfV, (b) Asf100 y (c) Asf200, a diferentes temperaturas del sistema (25, 35 y 45°C) ajustadas al modelo SLE.

En la Figura 12 se presentan las isothermas de adsorción de las muestras de asfaltenos sobre nanopartículas de níquel a diferentes temperaturas del sistema, obteniendo como resultados una disminución en la cantidad adsorbida de los asfaltenos con el incremento de la temperatura con la misma tendencia para las 3 muestras, debido a que a nivel molecular el aumento de la temperatura produce un mayor movimiento en las partículas, lo cual se ve reflejado en una reducción de los asfaltenos adsorbidos sobre la superficie de la nanopartícula.

(a)



(b)



(c)

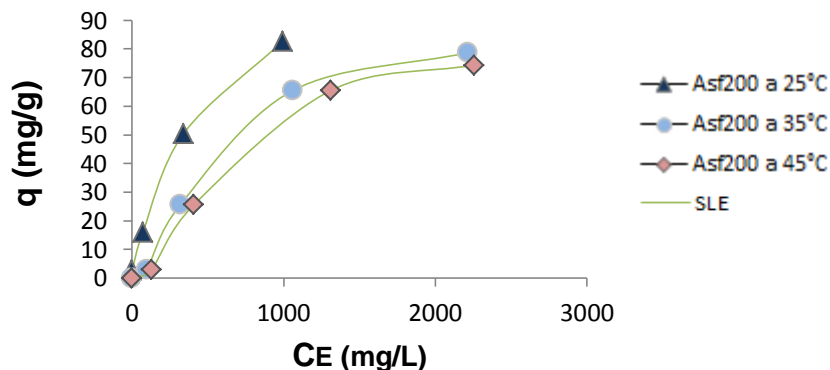


Figura 12. Isothermas de adsorción para cada muestra de asfaltenos sobre nanopartículas de NiO: (a) AsfV, (b) Asf100 y (c) Asf200, a diferentes temperaturas del sistema (25, 35 y 45°C) ajustadas al modelo SLE.

6.3.3 Propiedades termodinámicas

En las Tablas 5, 6 y 7 se presentan los parámetros K y H para el modelo SLE los cuales se ven afectados por la oxidación a la que fueron sometidos los asfaltenos. Los resultados obtenidos para las nanopartículas de sílice muestran que para la constante de reacción K el grado de asociación entre los asfaltenos sobre la superficie de las nanopartículas disminuye con el aumento de la temperatura de oxidación, por el contrario los valores de la constante de Henry aumentan, es decir que los asfaltenos tienen poca preferencia a estar en la fase adsorbida. En cuanto a las nanopartículas de sílice, la constante K presenta altos valores, esto significa

que los asfaltenos tienen un alto grado de asociación sobre las nanopartículas y los valores de la constante de Henry muestran el mismo comportamiento que las nanopartículas de sílice (C. A. Franco, Nassar, Montoya, Ruíz, et al., 2015). Los parámetros del modelo SLE fueron obtenidos mediante un ajuste no lineal de los datos experimentales C_E y Q_{ads} en la ecuación $Q_{ads} = (C_i - C_E) / M$, además la precisión del modelo es corroborada a través de los coeficientes R^2 (root square) que tiende a 1 y RSM (root square mean) inferior a 10.

Tabla 5. Parámetros del modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de sílice y níquel.

ADSORBENTE	ADSORBATO	H (mg/g)	K (g/g)	Q_{ads} (mg/m ²)	R^2	RSM
SiO ₂	AsfV	1.330	1.627E-05	13.4756	0.999	3.2610
	Asf100	1.7148	1.626E-05	17.9937	0.999	7.219
	Asf200	3.888	1.623E-05	6.815	0.999	6.7594
NiO	AsfV	4.685	16.22	3.3106	0.999	5.997
	Asf100	20.857	14.624	3.601	0.999	0.6932
	Asf200	30.419	12.545	3.972	0.999	0.2263

Tabla 6. Parámetros termodinámicos estimados para la adsorción de asfaltenos (AsfV, Asf100, Asf200) sobre nanopartículas de sílice.

Muestra	T (K)	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol*K)
AsfV	298	27.2252	12.4972	49.4228
	308	27.7194		
	318	28.2136		
Asf100	298	34.2085	15.6235	62.366
	308	34.8322		
	318	35.4559		
Asf200	298	19.3475	8.2285	37.312
	308	19.7206		
	318	20.0937		

Tabla 7. Parámetros termodinámicos estimados para la adsorción de asfaltenos (AsfV, Asf100, Asf200) sobre nanopartículas de níquel.

	T (K)	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol*K)
AsfV	298	72.4147	21.8719	169.6069
	308	74.1108		
	318	75.8069		
Asf100	298	60.4714	31.6992	96.5509
	308	61.4369		
	318	62.4024		
Asf200	298	75.0357	36.5965	128.9907
	308	76.3257		
	318	77.6156		

Los datos mostrados en las Tablas 6 y 7 confirman que el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG_{ads}°) es inversamente proporcional a la temperatura. Un valor negativo de ΔG_{ads}° indica la espontaneidad del proceso termodinámico, por eso los valores negativos de ΔG_{ads}° indican un proceso de adsorción exotérmica. Los valores negativos de la variación de entalpía (ΔH_{ads}°) confirman la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción. Los valores positivos de la variación de entropía (ΔS_{ads}°) indican un aumento de la aleatoriedad en la interfase sólido-líquido durante el proceso de adsorción. A partir de los resultados obtenidos se observa que tanto para las nanopartículas de sílice como para las nanopartículas de níquel la energía libre de Gibbs ΔG_{ads}° y la entalpía ΔH_{ads}° disminuyen con el aumento de la temperatura de oxidación de los asfaltenos lo cual nos demuestra que las reacciones que ocurren son espontaneas y exotérmicas, es decir las reacciones no necesitan de energía para que ocurran.

6.4 EMULSIONES

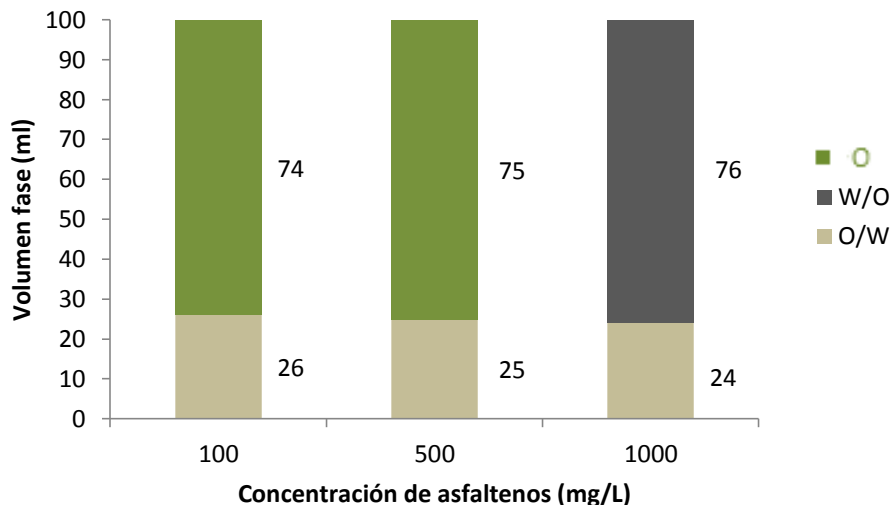
Las emulsiones fueron realizadas a tres proporciones de (Tolueno-Asf/Agua) diferentes y a concentraciones variables de asfaltenos, las cuales están en función de diámetro de gota y volumen de fases. En un panorama general el diámetro de gota de la emulsión formada sea agua-aceite (W/O) o aceite-agua (O/W) disminuye a medida que aumenta la concentración de asfaltenos, esto ocurre debido a que al haber una mayor cantidad de asfaltenos, estos van a formar una película interfacial cada vez más estable, la cual va a reducir la tensión interfacial entre el aceite y el agua y va a dificultar la coalescencia de las gotas formadas.

6.4.1 Efecto de la concentración de asfaltenos

En la Figura 13 se presenta la primera proporción correspondiente a 80%Tolueno-Asfaltenos/20%Agua. Para la emulsión aceite-agua se cumple lo mencionado acerca del comportamiento de diámetro de la gota para las tres concentraciones de asfaltenos, a la concentración de 1000 mg/L se observa la presencia de gotas de la emulsión de agua-aceite (W/O), la cual es de interés principal para este trabajo. El aumento en la cantidad de asfaltenos favorece a la formación de emulsión de agua-aceite y desfavorece la formación de emulsión de aceite-agua. A la concentración de 1000 mg/L aparece volumen de emulsión agua-aceite, en las otras dos concentraciones sólo hay presencia de crudo y fase aceite-agua. A esta proporción no hay presencia de agua libre a ninguna concentración.

- PROPORCIÓN 80%/20% (TOLUENO-AsfV/ AGUA)

(a)



(b)

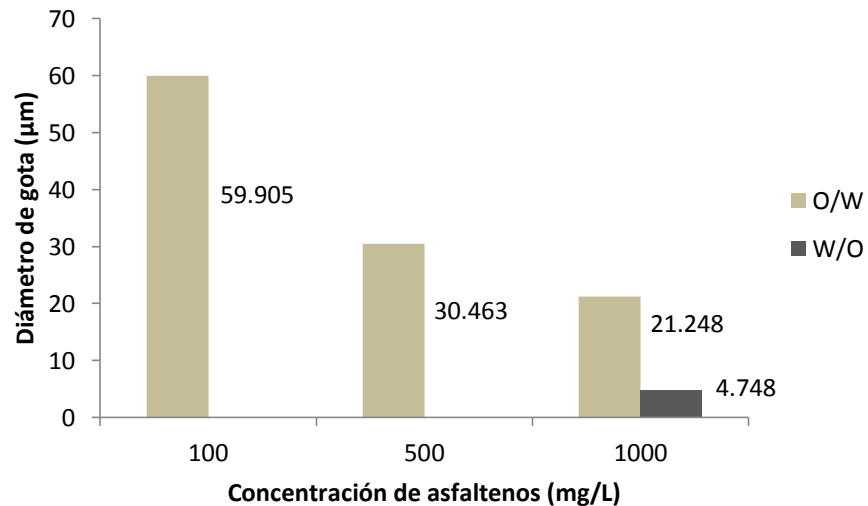


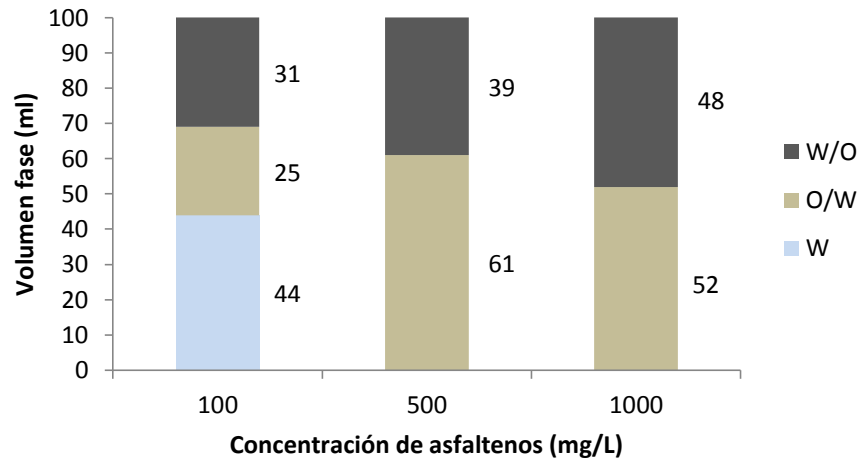
Figura 13. Relación de la concentración de asfaltenos AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.

En la Figura 14 se presenta la segunda proporción correspondiente a 50%Tolueno-Asf/50%Agua. En la Figura 14b se observa que la emulsión agua-aceite se encuentra presente en las tres concentraciones de asfaltenos y para ambos tipos de emulsión disminuye el diámetro de gota, al igual que para la emulsión aceite-agua. En la figura 14a el volumen de fase para la emulsión agua-aceite aumenta con la variación en la cantidad de asfaltenos debido a que con este incremento se favorece la formación de este tipo de emulsiones.

A la concentración de 100 mg/L hay presencia de agua libre, la cual se va perdiendo a medida que varía la cantidad de asfaltenos agregada. Para las concentraciones de 500 mg/L y 1000 mg/L se desfavorece la formación de emulsión aceite-agua y no hay presencia de agua libre.

- PROPORCIÓN 50%/50% (TOLUENO-AsfV/ AGUA)

(a)



(b)

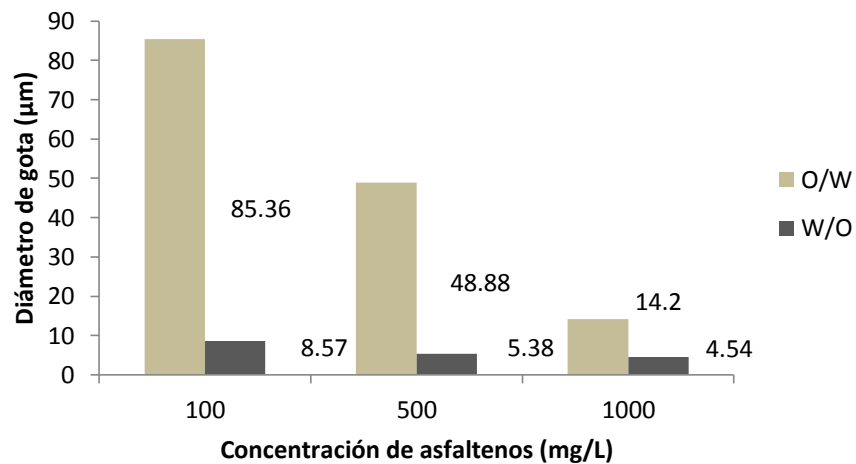


Figura 14. Relación de la concentración de asfaltenos AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

En la Figura 15 se presenta la tercera proporción correspondiente a 20%Tolueno-Asfaltenos/80%Agua, en la figura 15b se observa la presencia de emulsión agua-aceite y emulsión aceite-agua en las tres concentraciones de asfaltenos, esto cumple el comportamiento de diámetro de gota mencionado inicialmente, con el aumento del agua en esta proporción, el tamaño de gota para la fase agua-aceite

es el mayor al compararse con las dos figuras anteriores, favoreciendo así la formación de este tipo de emulsión. En la Figura 15a no se presentan grandes variaciones en el volumen de las fases, se puede decir que todo el aceite se encuentra emulsionado en los dos tipos de emulsiones formadas. Se encuentra presente agua libre en las tres concentraciones de asfaltenos debido a que la proporción de agua es mayor.

- **PROPORCIÓN 20%/80% (TOLUENO-AsfV/ AGUA)**

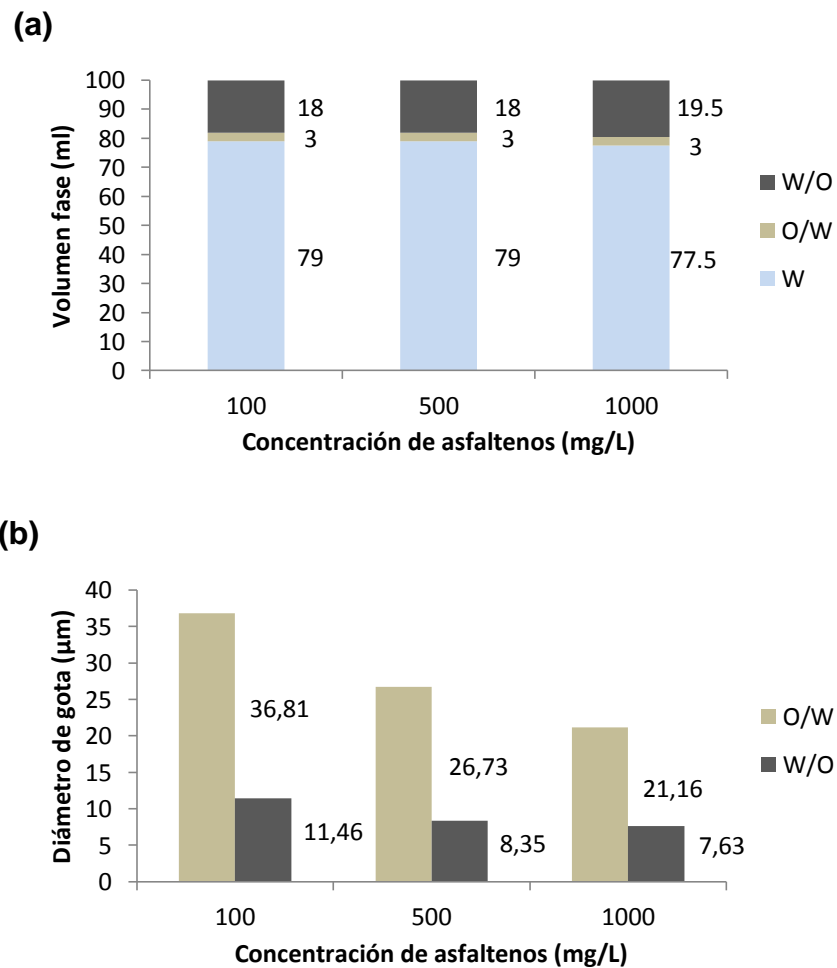


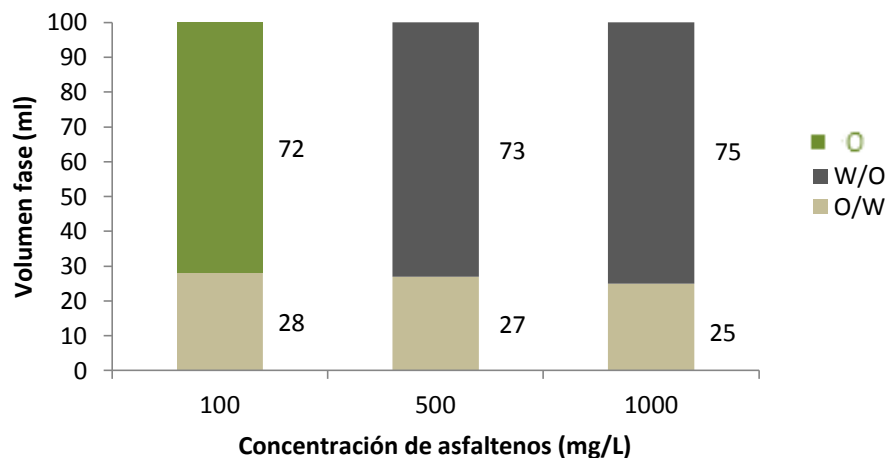
Figura 15. Relación de la concentración de asfaltenos AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.

6.4.2 Efecto de la temperatura de oxidación

En las Figuras 16, 17 y 18 se presentan los efectos de la temperatura de oxidación de los asfaltenos oxidados a 100°C sobre las emulsiones formadas en diferentes proporciones, se muestran los resultados en función de diámetro de gota y volumen de fase. En la Figura 16 se presenta la primera proporción 80%Tolueno-Asf100/20%Agua. En la Figura 16a se observa la aparición de gotas de emulsión agua-aceite a partir de la concentración de 500 mg/L. Al comparar este comportamiento del tamaño de gota con la misma proporción pero a temperatura de 25 °C (AsfV) se puede decir que al aumentar la temperatura de oxidación, la formación de emulsión W/O ocurre a menor concentración de asfaltenos, además el diámetro de gota tiende a disminuir su tamaño para los dos tipos de emulsión y el tamaño de gota a la concentración crítica de 1000 mg/L es menor con respecto a los asfaltenos vírgenes. En la Figura 16b se observa que el volumen de la fase de la emulsión agua-aceite aumenta al agregar más cantidad de asfaltenos y a diferencia de la figura a condiciones iniciales aparece a partir de la concentración de 500 mg/L y la fase aceite coexiste como una sola fase únicamente a la concentración de 100 mg/L, por el contrario la emulsión aceite-agua se encuentra presente en las tres concentraciones y se desfavorece su formación, no hay presencia de agua libre, debido a que se encuentra emulsionada.

- PROPORCIÓN 80%/20% (TOLUENO-Asf100/ AGUA)

(a)



(b)

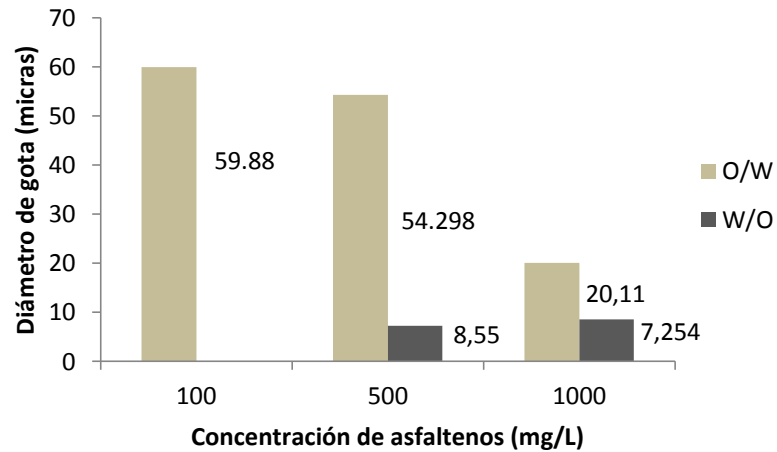
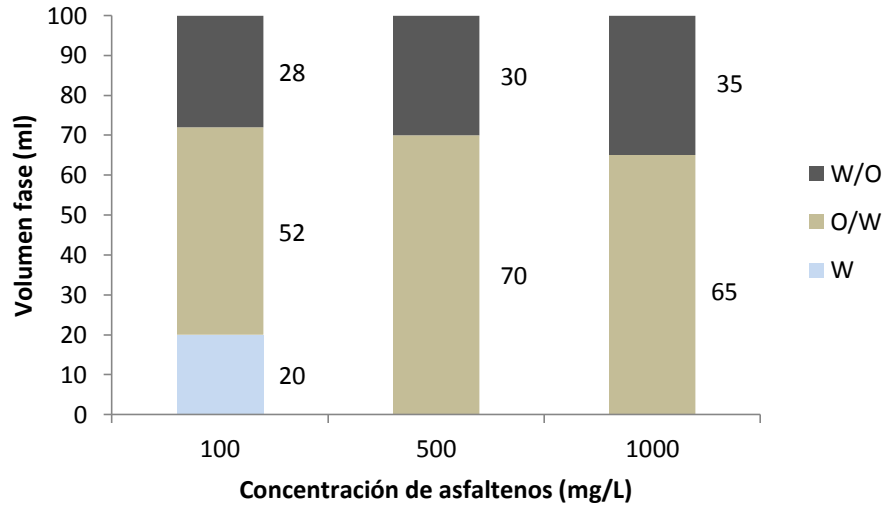


Figura 16. Relación de la concentración de asfaltenos Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.

En la Figura 17 se presenta la segunda proporción correspondiente a 50%Tolueno-Asf100/50%Agua. En la Figura 17b se observa que a partir de 100 mg/L de asfaltenos la tendencia en el diámetro de gota es decreciente para ambos tipo de emulsión, debido a la variación en la temperatura de oxidación, las emulsiones aparecen a menores concentraciones de asfaltenos. Al comparar esta proporción con los de la muestra Asf100 a condiciones iniciales, se observa un menor tamaño en el diámetro de gota aunque mantienen el mismo comportamiento, es decir, con el aumento en la temperatura de oxidación los asfaltenos propician una emulsión W/O más estable. En la Figura 17a se observa que el volumen de la emulsión agua-aceite aumenta paulatinamente con las tres concentraciones, en comparación con la proporción a condiciones iniciales es menor el incremento en el volumen de la fase. A 100 mg/L hay presencia de agua libre, pero esta cantidad es menor con respecto a la gráfica de condiciones iniciales, debido a que el agua se encuentra en la fase de la emulsión aceite-agua, se desfavorece la formación de emulsión aceite-agua.

- PROPORCIÓN 50%/50% (TOLUENO-Asf100/ AGUA)

(a)



(b)

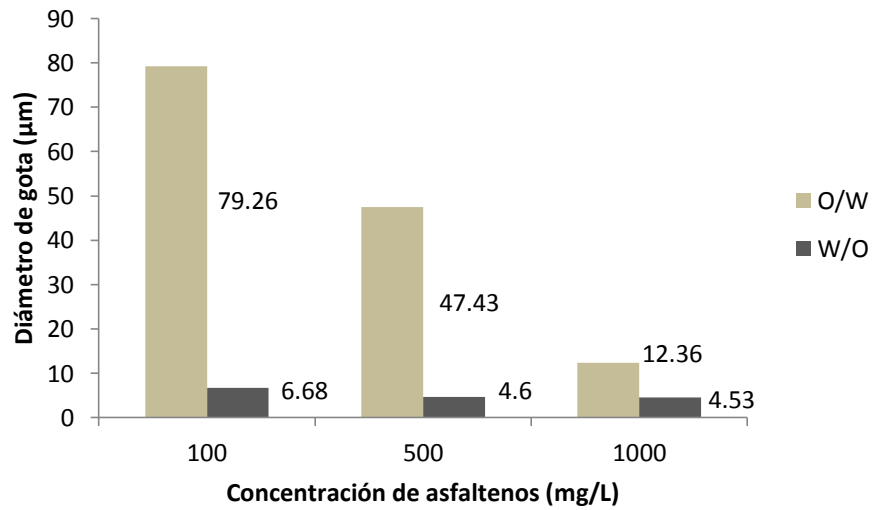
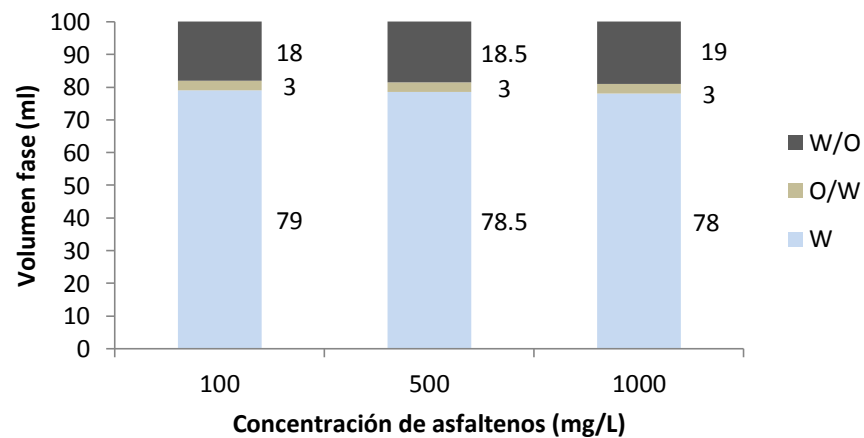


Figura 17. Relación de la concentración de asfaltenos Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

En la Figura 18 se presenta la tercera proporción que hace referencia a 20%Tolueno-Asf100/80%Agua. En la Figura 18b se mantiene el comportamiento de disminución en el diámetro de gota de las fases emulsionadas, al compararse con la figuras correspondientes a la temperatura inicial (25 °C) a las concentraciones de 100 y 500 mg/L se obtiene un mayor tamaño de gota para la emulsión agua-aceite, pero el más pequeño a la concentración de 1000 mg/L. En la Figura 18a no hay variación en el volumen de las fases, todo el aceite se encuentra emulsionado principalmente en la fase agua-aceite.

- **PROPORCIÓN 20%/80% (TOLUENO-Asf100/ AGUA)**

(b)



(a)

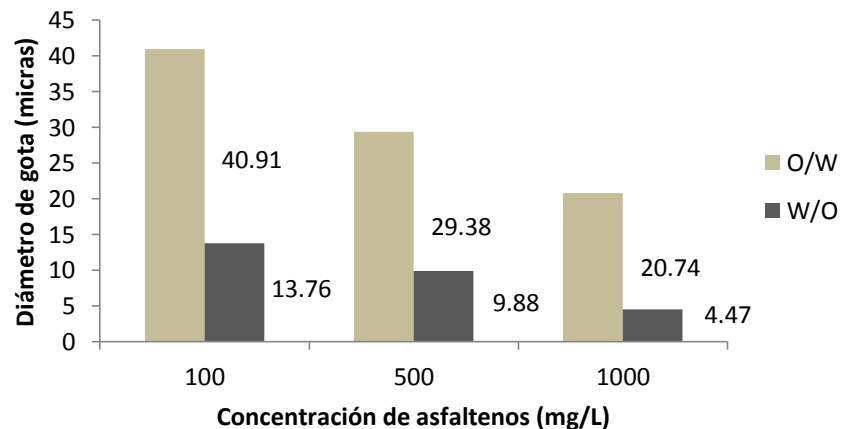
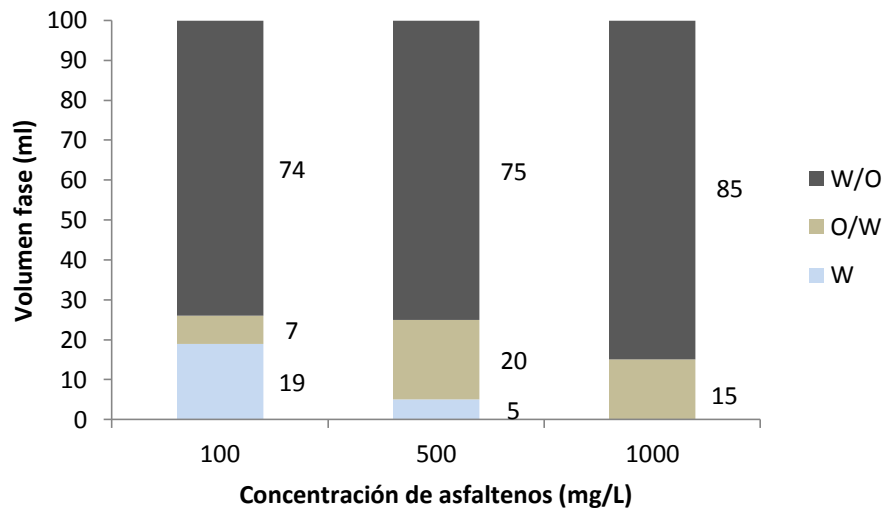


Figura 18. Relación de la concentración de asfaltenos Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.

En las Figuras 19, 20 y 21 se presentan los efectos de la temperatura de oxidación de los asfaltenos oxidados a 200°C sobre las emulsiones formadas en diferentes proporciones, los resultados se presentan en función del diámetro de gota y el volumen de cada fase. En la Figura 19 se presenta la primera proporción 80%Tolueno-Asf200/20%Agua. En la Figura 19b se observa que a altas temperaturas hay presencia de los dos tipos de emulsión formada a partir de la concentración de 100 mg/L, al comparar las tres gráficas de diámetro de gota a la misma proporción pero a diferente temperatura, se puede decir que a medida que aumenta la temperatura la formación de emulsión agua-aceite se da a menor concentración de asfaltenos, en cuanto al comportamiento de diámetro de gota respecto al incremento de asfaltenos mantiene la tendencia para los dos tipos de emulsiones. En la figura 19a se observa que hay presencia de agua libre a concentraciones de 100 mg/L y 500 mg/L, al comparar el volumen de cada fases con respecto a las temperaturas de oxidación anteriores, el volumen de agua libre disminuye con el aumento de la temperatura de oxidación y la concentración de asfaltenos, a esta temperatura de oxidación la fase aceite se encuentra emulsionada a partir de concentraciones bajas (100 mg/L), es decir, que a altas temperaturas de oxidación se contribuye a la estabilización de la emulsión W/O en mayor proporción con respecto a la emulsión O/W.

- **PROPORCIÓN 80%/20% (TOLUENO-Asf200/ AGUA)**

(a)



(b)

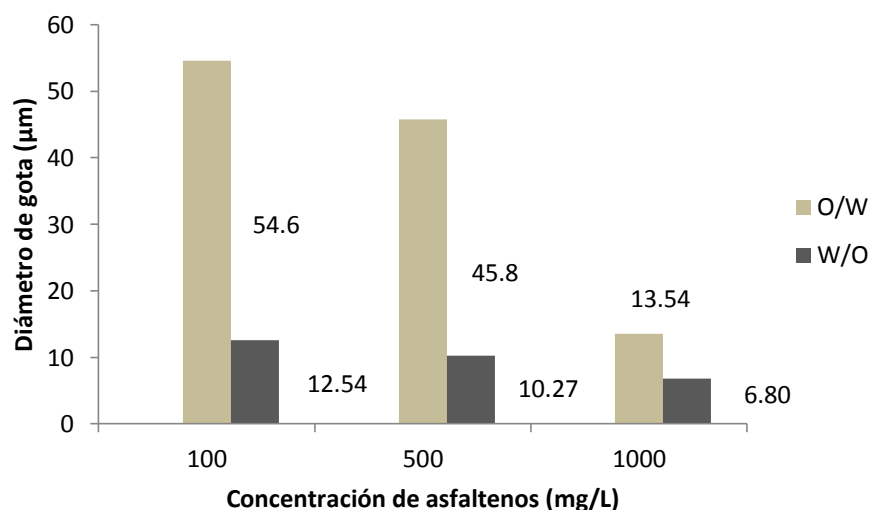
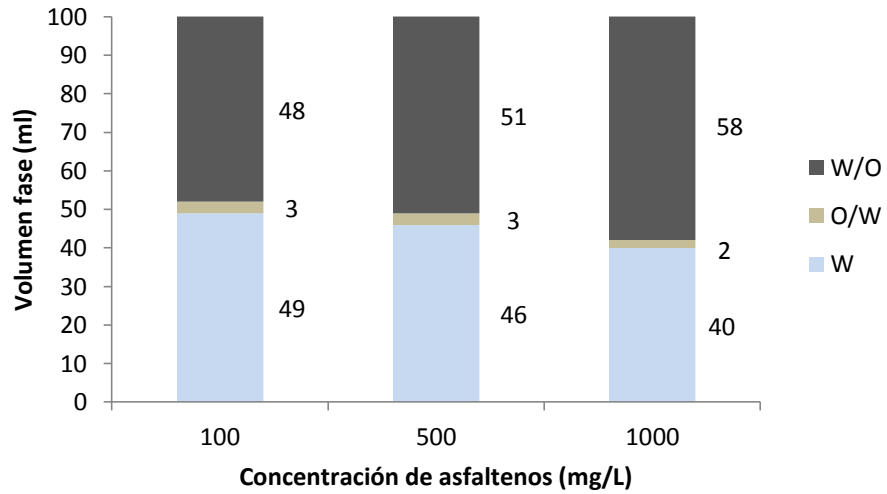


Figura 19. Relación de la concentración de asfaltenos Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.

En la Figura 20 se presenta la segunda proporción correspondiente a 50%Tolueno-Asf200/50%Agua. En la Figura 20b se observa que hay presencia de emulsión agua-aceite y aceite-agua y el diámetro de gota muestra la misma tendencia, al comparar las mismas proporciones pero a diferentes temperaturas, se obtiene que el diámetro de gota a una temperatura de 200°C es menor con respecto a temperaturas inferiores (100 °C, 25 °C). En la Figura 20a se favorece la formación de emulsión agua-aceite, hay presencia de agua libre en las tres concentraciones de asfaltenos, la cual va disminuyendo mientras el volumen de la fase agua-aceite aumenta y se desfavorece la formación de emulsión aceite-agua, al comparar las tres gráficas de la misma proporción con el aumento de la temperatura el volumen de la emulsión agua-aceite y la cantidad de agua libre aumenta, mientras que la emulsión aceite-agua es disminuye.

- PROPORCIÓN 50%/50% (TOLUENO-Asf200/ AGUA)

(a)



(b)

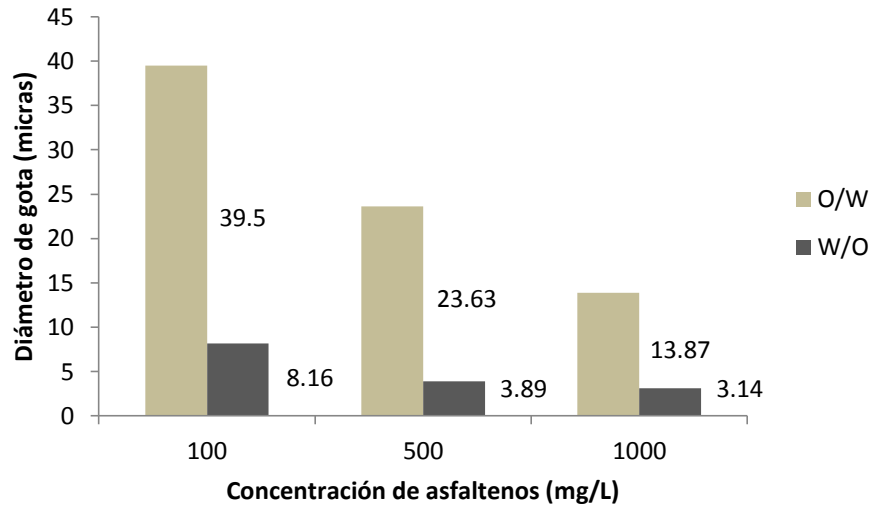
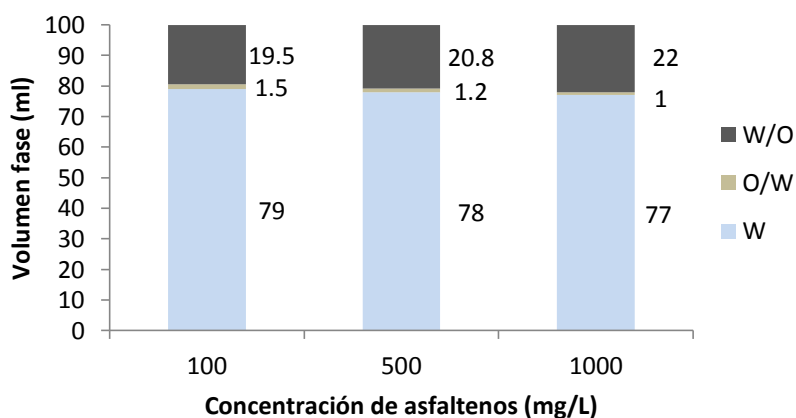


Figura 20. Relación de la concentración de asfaltenos Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

En la Figura 21 se presenta la tercera proporción correspondiente a 20%Tolueno-Asf200/80%Agua. En la Figura 21b se mantiene el comportamiento de disminución en el diámetro de gota de las fases emulsionadas. En la Figura 21a se observa que no hay variación relevante en el volumen de las fases, debido a que mantiene la misma tendencia, pero al ser comparado con las otras dos temperaturas, la emulsión agua-aceite alcanza su mayor volumen, en cuanto al volumen de la fase aceite-agua se desfavorece la formación de la emulsión a dicha temperatura.

- **PROPORCIÓN 20%/80% (TOLUENO-Asf200/ AGUA)**

(a)



(b)

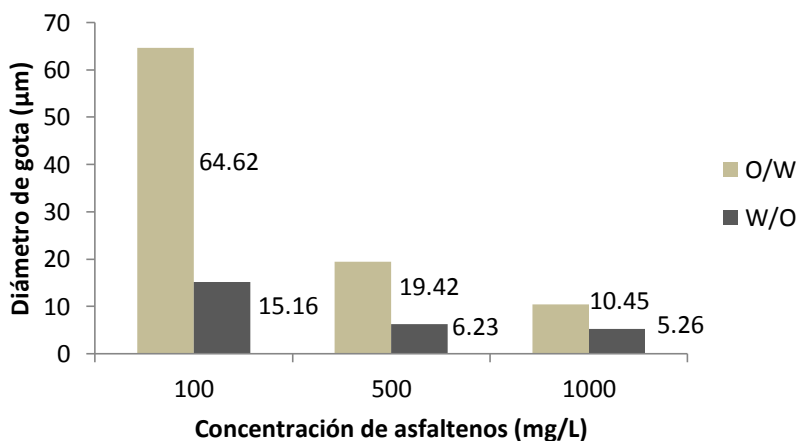


Figura 21. Relación de la concentración de asfaltenos Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la emulsión modelo 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.

6.4.3 Inhibición de emulsiones con nanopartículas

En esta sección se observa el efecto de la naturaleza química en función de la concentración de nanopartículas de NiO y SiO₂ respecto a la emulsión modelo (1000 mg/L a las diferentes temperatura de oxidación de los asfaltenos) en la proporción 50%Tolueno-Asfaltenos/50% Agua. Esta proporción fue escogida debido a que representa el mejor comportamiento de las fases en función de diámetro de gota y volumen, la concentración de 1000 mg/L de asfaltenos a condición inicial de temperatura (25 °C) fue elegida puesto que a esta concentración hay presencia de las dos fases emulsionadas (agua-aceite, aceite-agua).

6.4.3.1 Efecto de la naturaleza química

En la Figura 22 se presenta la proporción correspondiente a 50%Tolueno-Asf/50%Agua respecto a la emulsión modelo (1000mg/L AsfV). La Figura 22b muestra como varía el diámetro de gota de las emulsiones formadas en presencia y ausencia de nanopartículas, la concentración óptima es de 500 mg/L de cada una, para ambos tipos de emulsiones el diámetro de gota aumenta al agregar nanopartículas al sistema, pero la nanopartícula de sílice muestra un mejor rendimiento. El uso de las nanopartículas permite que estas adsorban los asfaltenos presentes en la película interfacial de las emulsiones formadas y de esta manera ayude a la desestabilización de las emulsiones, a la coalescencia de las gotas y a una mejor eficiencia en el proceso de separación de las fases. La emulsión aceite-agua presenta una mayor desestabilización con la adición de nanopartículas que la emulsión agua-aceite. En la Figura 22a se comprueba que al agregar nanopartículas de SiO₂ se contribuye a una mayor separación de las fases y en este caso a una reducción en el volumen de las fases emulsionadas, permitiendo así la aparición de agua libre con la inhibición de estas y de esta manera lograr la coexistencia de las fases aceite y agua como fases independientes.

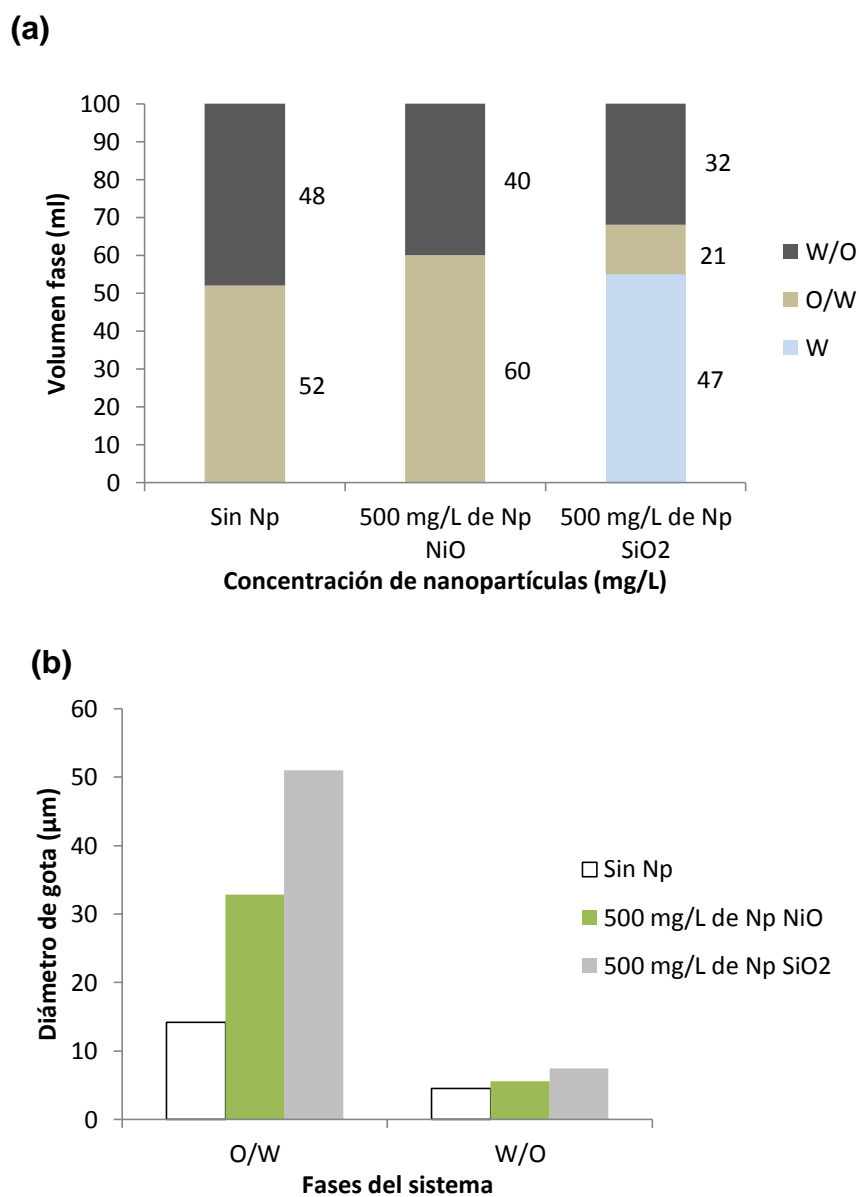


Figura 22. Efecto de la naturaleza química en función de la concentración de nanopartículas de NiO y SiO₂ evaluado en: (a) Volumen de las fases y (b) Diámetro de gota, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L AsfV) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

En la Figura 23 se presenta la proporción correspondiente a 50%Tolueno-Asf/50%Agua respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf100). En la Figura 23b se observa la misma tendencia explicada anteriormente, sin embargo al comparar las dos gráficas con el efecto de la temperatura de oxidación de los asfaltenos se puede decir que a 100 °C el diámetro de gota alcanza un mayor tamaño con la adición de nanopartículas a los dos tipos de emulsiones formadas. En la figura 23a debido a la función de las nanopartículas y en especial la de SiO₂, el volumen de la emulsión agua-aceite y aceite-agua disminuye, al ser comparada a condiciones iniciales de temperatura se observa una mayor eficiencia a mayores temperaturas de oxidación, adicionalmente la cantidad de agua libre obtenida es mayor.

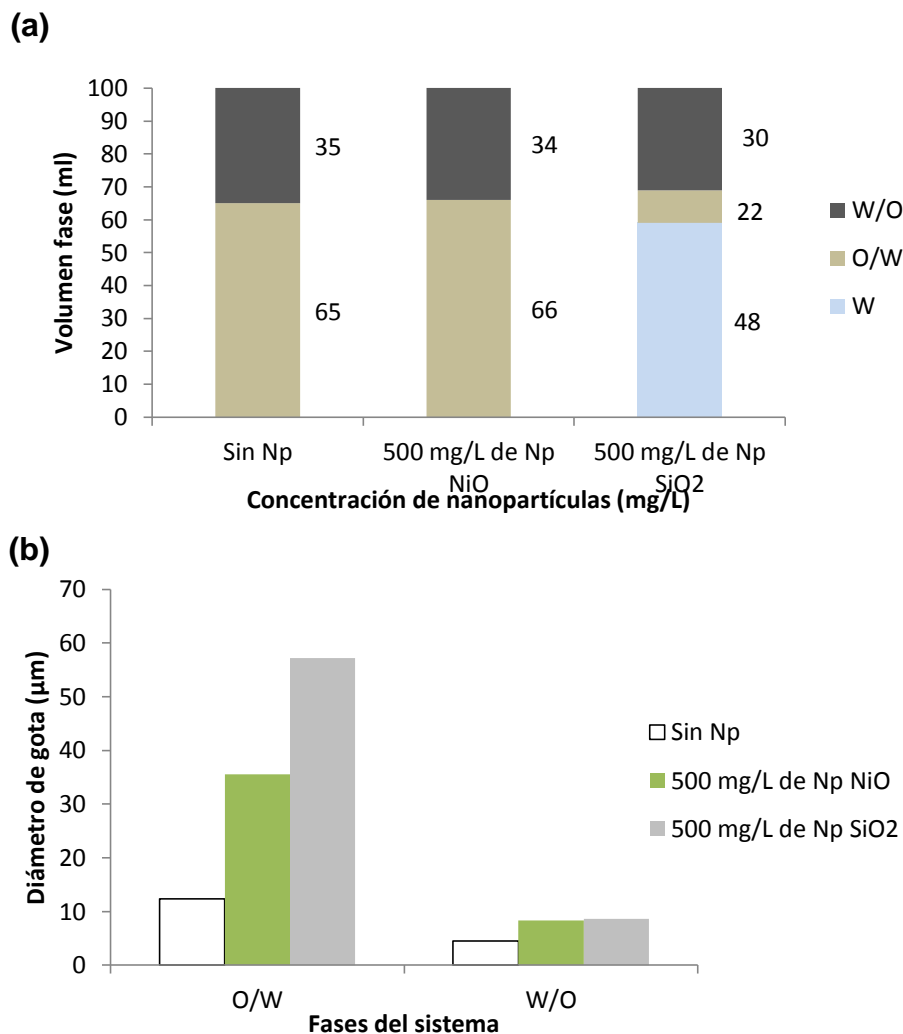


Figura 23. Efecto de la naturaleza química en función de la concentración de nanopartículas de NiO y SiO₂ evaluado en: (a) Volumen de fase y (b) Diámetro de gota, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf100) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

En la Figura 24 se presenta la proporción correspondiente a 50%Tolueno-Asf/50%Agua respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf200). En la figura 24b se obtiene el mayor diámetro de gota para la emulsión aceite-agua con nanopartícula de sílice al compararse con las gráficas anteriores, es decir se favorece la desestabilización de esta emulsión, el comportamiento de diámetro de gota mantiene la misma tendencia. En la figura 24a hay disminución en el volumen de fase de la emulsión agua-aceite y el mejor rendimiento se logra con nanopartículas de sílice para las dos fases emulsionadas así como para la fase agua libre, al ser comparada con las dos figuras anteriores a las temperaturas correspondientes, se puede observar que a 200 °C no se logra el mejor resultado en cuanto a volumen de las fases, el resultado más viable se obtuvo a 100°C donde el volumen de la emulsión agua-aceite fue el menor y la cantidad de agua separada fue mayor.

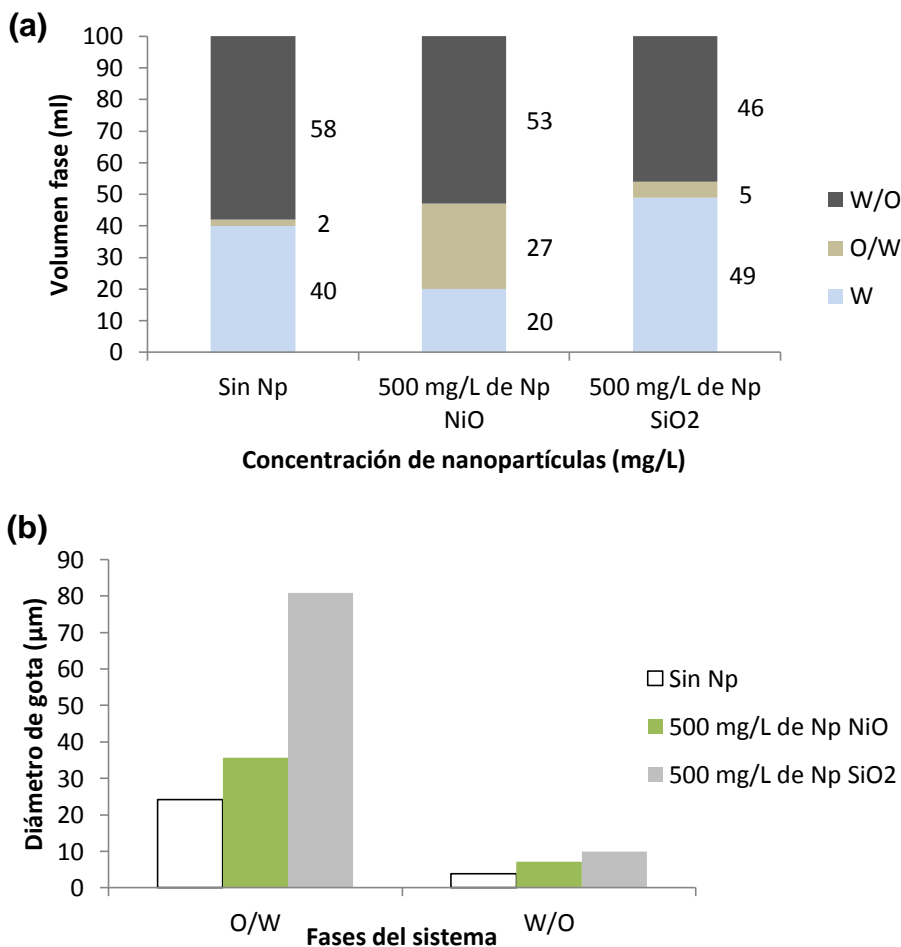


Figura 24. Efecto de la naturaleza química en función de la concentración de nanopartículas de NiO y SiO₂ evaluado en: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf200) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

Las fuerzas atractivas de Van der Waals actúan de igual forma en las moléculas de un líquido excepto en la región interfacial, por este motivo las gotas de líquido y las burbujas de gas tienden a adoptar una forma esférica. Moléculas polares insolubles presentan un tipo extremo de adsorción a superficies de líquidos. Estas películas interfaciales tienen una influencia estabilizadora en las emulsiones, ya que pueden disminuir la tensión interfacial y aumentar la viscosidad interfacial y a su vez resistencia mecánica a la coalescencia. Los asfaltenos se encuentran presentes en la película interfacial y son agentes emulsificadores que juegan un papel importante en la estabilidad de las emulsiones. En las Figuras 25, 26 y 27 se presenta el comportamiento de las tensiones superficiales e interfaciales en presencia y ausencia de nanopartículas de sílice, con respecto a la emulsión modelo (1000mg/L) a las diferentes temperaturas de oxidación (25°C, 100°C, 200°C) en la proporción 50%Tolueno-Asf/50%Agua. Se observa una tendencia marcada para las 3 emulsiones, por ejemplo, para las tensiones superficiales de cada fase emulsionada se observa una reducción en la tensión superficial con la adición de nanopartículas al sistema, al compararse con la variación de la temperatura se puede decir que con los AsfV se obtienen los valores más altos con respecto a las otras emulsiones. En cuanto a los resultados obtenidos para la tensión interfacial de la emulsión agua-aceite, con la adición de nanopartículas de SiO₂, la tensión interfacial de la fase aumenta considerablemente, la alta tensión interfacial ayuda a la coalescencia de las gotas debido a que el sistema intenta reducir su energía libre interfacial favoreciendo la desestabilización de la emulsión W/O y O/W, lo cual permitirá la separación de las fases presentes.(Bobra, 1990; Laurier L. Schramm, 1992)

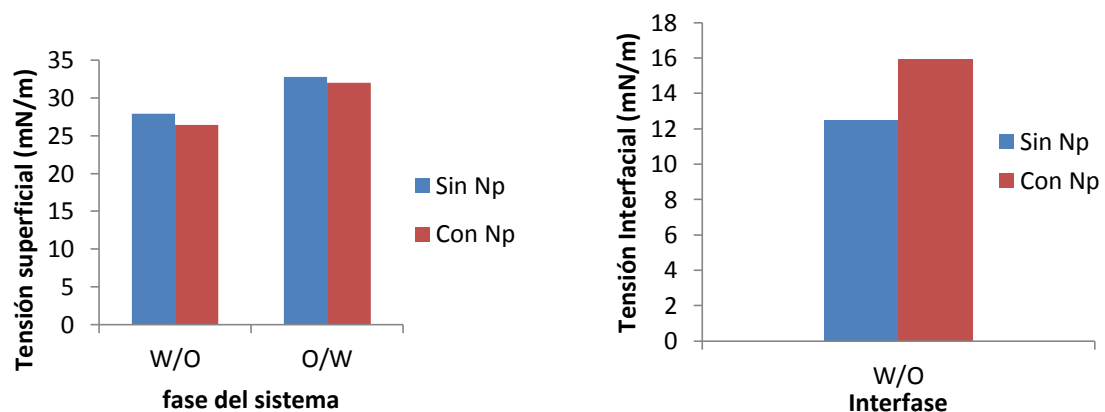


Figura 25. Comportamiento de las tensiones superficiales e interfaciales con y en ausencia de nanopartículas de SiO₂, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L AsfV) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

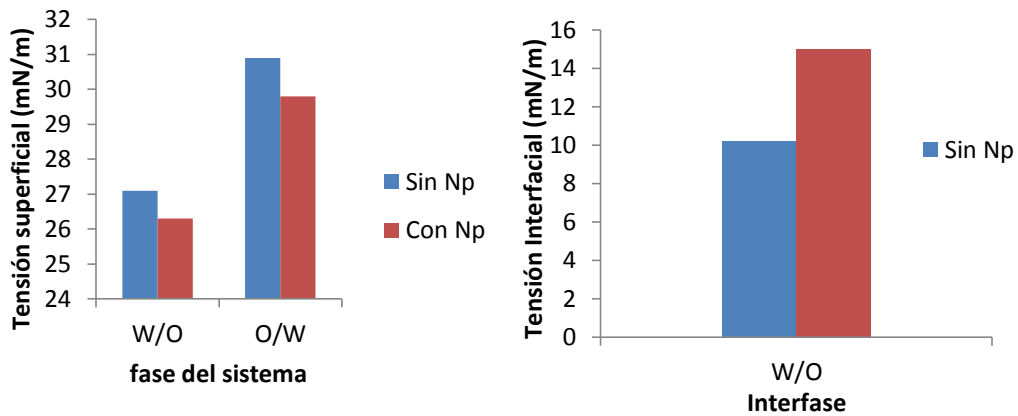


Figura 26. Comportamiento de las tensiones superficiales e interfaciales con y en ausencia de nanopartículas de SiO₂, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf100) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

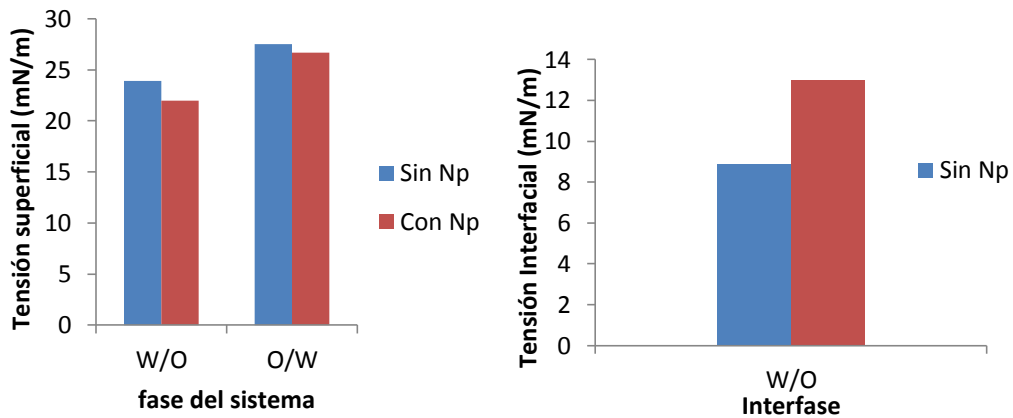


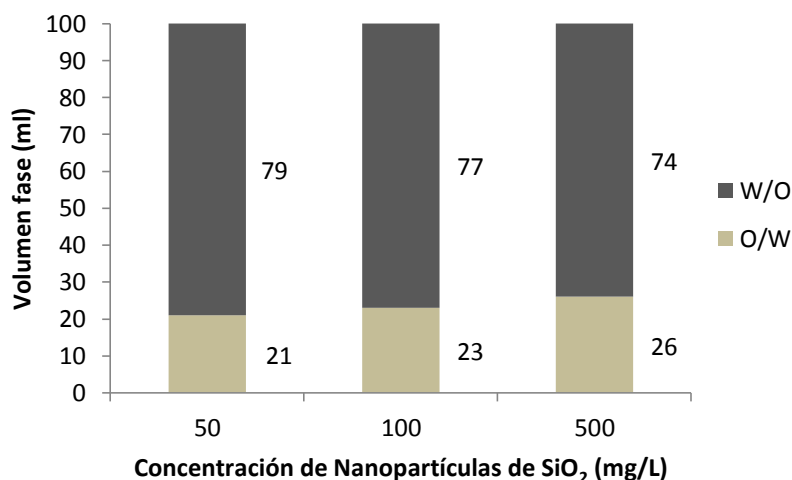
Figura 27. Comportamiento de las tensiones superficiales e interfaciales con y en ausencia de nanopartículas de SiO₂, respecto a la emulsión modelo (1000mg/L Asf200) en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

6.4.4 Efecto de la concentración de nanopartículas

- EMULSIONES CON ASFALTENOS AsfV + NANOPARTÍCULAS PROPORCIÓN 80%/20% (TOLUENO-AsfV/ AGUA)

En las siguientes gráficas se observa el efecto de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica (1000 mg/L) AsfV en función de diámetro de gota y volumen de fases. En la Figura 28 se presenta la proporción correspondiente a 80%Tolueno-AsfV/20%Agua. En la Figura 28b se presenta el aumento del tamaño de gota a medida que aumenta la cantidad añadida de nanopartículas, lo cual favorece a la desestabilización de la emulsión agua-aceite y aceite-agua y su posterior inhibición. Al considerar que a la concentración de 1000 mg/L de asfaltenos se formó la emulsión agua-aceite, la concentración de nanopartícula óptima para adsorber los asfaltenos presentes y contribuir a la desestabilización de la emulsión debería arrojar como resultado tamaños de gota mayores a los obtenidos a esa concentración de asfaltenos, como se puede observar en la figura lo dicho anteriormente se cumple para las tres concentraciones de nanopartículas de SiO₂ agregadas. En la Figura 28a se presenta el volumen de la fase emulsionada agua-aceite disminuyendo con el aumento de nanopartículas, a partir de esto se puede decir que la adición de estas permite la coalescencia de las gotas que antes estaban emulsionadas, en cuanto a la emulsión aceite-agua se observa un aumento en el volumen de la fase, es decir favorece a su formación.

(a)



(b)

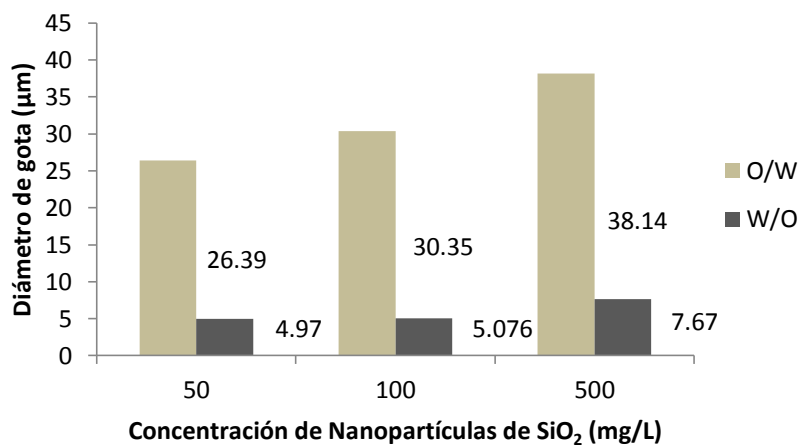
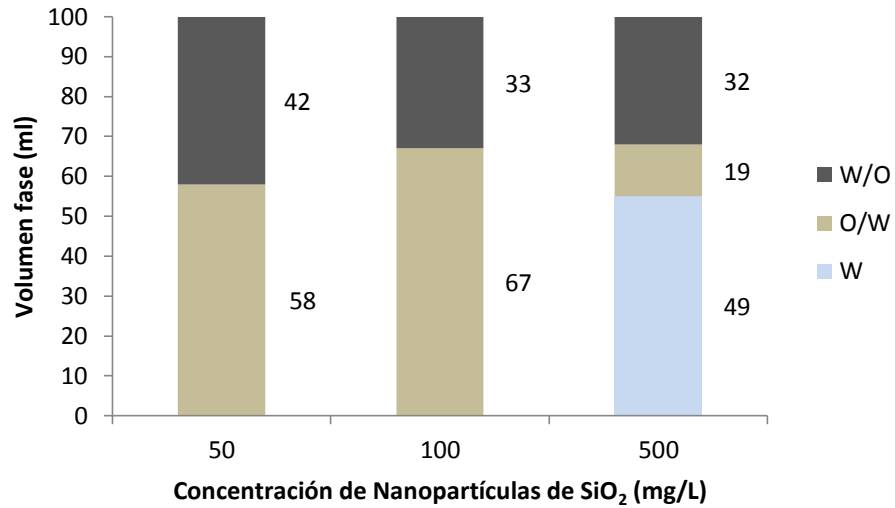


Figura 28. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.

En la Figura 29 se presenta la proporción correspondiente a 50%Tolueno-AsfV/50%Agua. En la Figura 29b se mantiene el comportamiento de diámetro de gota a partir de la adición de nanopartículas a la muestra, al ser comparada con la gráfica anterior se observa un mayor tamaño en el diámetro de gota de las fases emulsionadas, lo cual posteriormente se verá reflejado en el volumen de fase de cada emulsión, al comparar la figura de diámetro de gota de las concentraciones de asfaltenos a condición inicial de temperatura con esta figura, se puede decir que a partir de 50 mg/L de nanopartículas de sílice es posible lograr la desestabilización de la emulsión y tener una influencia positiva sobre los asfaltenos . En la Figura 29a se observa que el volumen de la emulsión agua-aceite disminuye considerablemente y a la concentración de 500 mg/L alcanza el mejor rendimiento en cuanto a desestabilización de las emulsiones presentes y a la cantidad de agua separada.

- PROPORCIÓN 50%/50% (TOLUENO-AsfV/ AGUA)

(a)



(b)

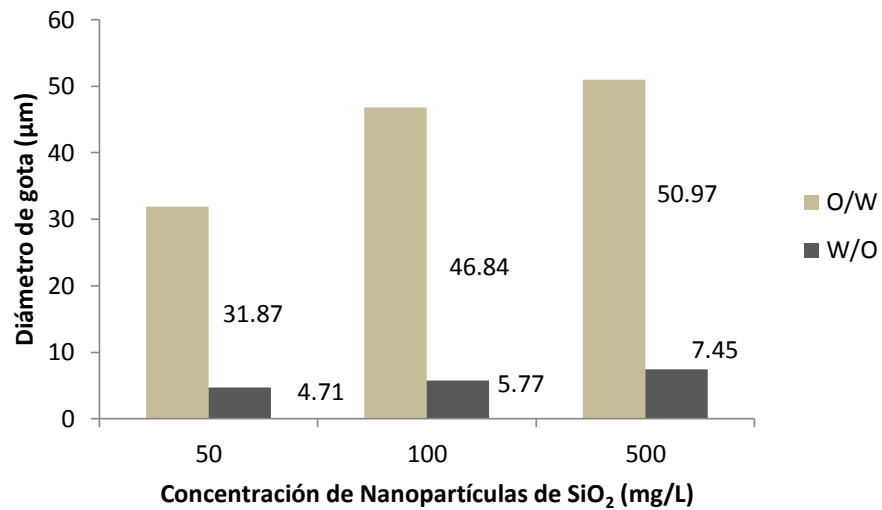


Figura 29. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

En la Figura 30 se presenta la proporción correspondiente a 20%Tolueno-AsfV/80%Agua. En la Figura 30b se presenta el mejor comportamiento de diámetro de gota al ser comparado con las otras dos proporciones a las condiciones iniciales de temperatura, debido a que la emulsión agua-aceite alcanza el mayor tamaño de gota y a la concentración de 500 mg/L de sílice se inhibe en su totalidad la formación de esta emulsión, permitiendo así la separación de las dos fases. En la Figura 30a se observa la disminución en el volumen de las fases emulsionadas, alcanzando la cantidad máxima de agua libre separada a la concentración de 500 mg/L en donde coexisten de manera separada el crudo y el agua y una cantidad mínima de emulsión aceite-agua con tamaño de gota muy grande lo cual permitirá la coalescencia de estas en un tiempo de residencia corto.

- PROPORCIÓN 20%/80% (TOLUENO-AsfV/ AGUA)

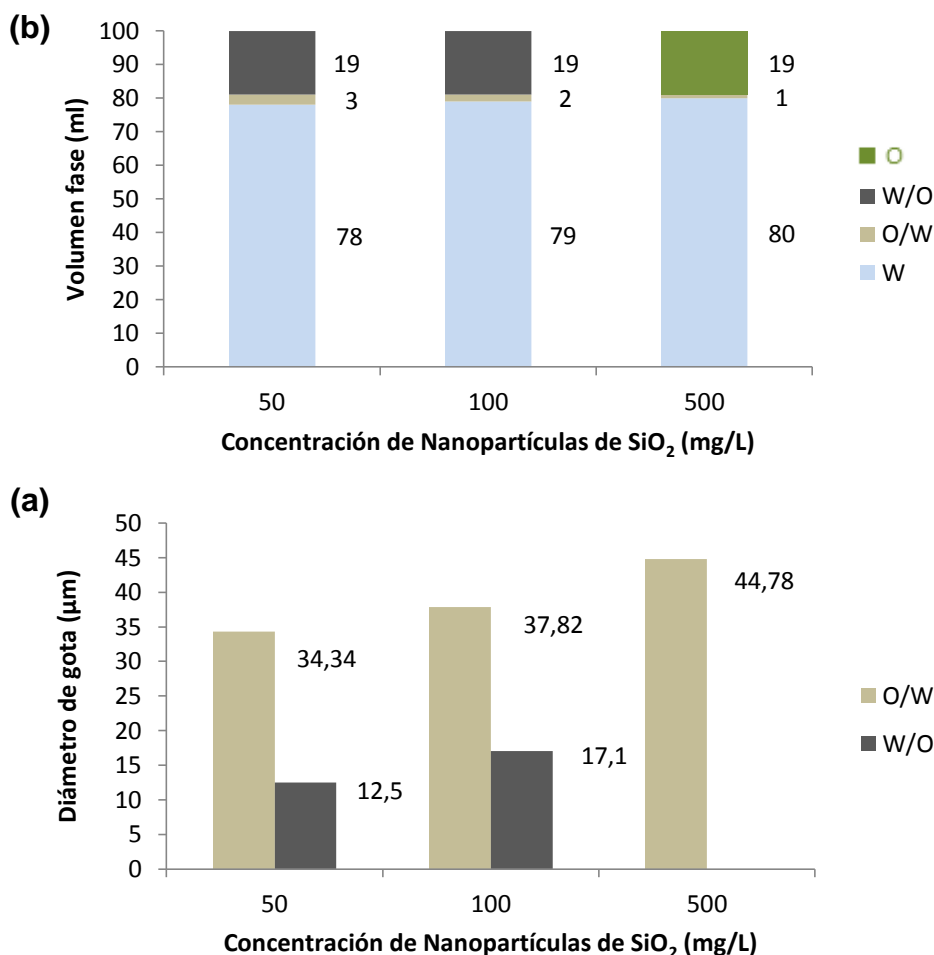


Figura 30. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L AsfV en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.

- EMULSIONES CON ASFALTENOS Asf100 + NANOPARTÍCULAS

En las gráficas anteriores se observa el efecto de la concentración de nanopartículas de sílice en la emulsión crítica (1000 mg/L) Asf100 en función de diámetro de gota y volumen de fases. La Figura 31 presenta la proporción correspondiente a 80%Tolueno-Asf100/20%Agua. En la Figura 31b se logra mantener la tendencia del comportamiento de diámetro de gota con la cantidad de nanopartículas agregadas, la concentración óptima de nanopartícula para lograr un mejor rendimiento es de 500 mg/L. En la figura 31a se obtiene una reducción en el volumen de la emulsión agua-aceite, al compararse con la gráfica a condiciones iniciales, es posible decir que bajo el efecto de la temperatura se tiene una mejor inhibición en este tipo de emulsión, favoreciendo de esta manera la separación de las fases, al igual que favorece la formación de emulsión aceite-agua la cual es deseable para procesos de recobro, transporte, entre otros.

- PROPORCIÓN 80%/20% (TOLUENO-Asf100/ AGUA)

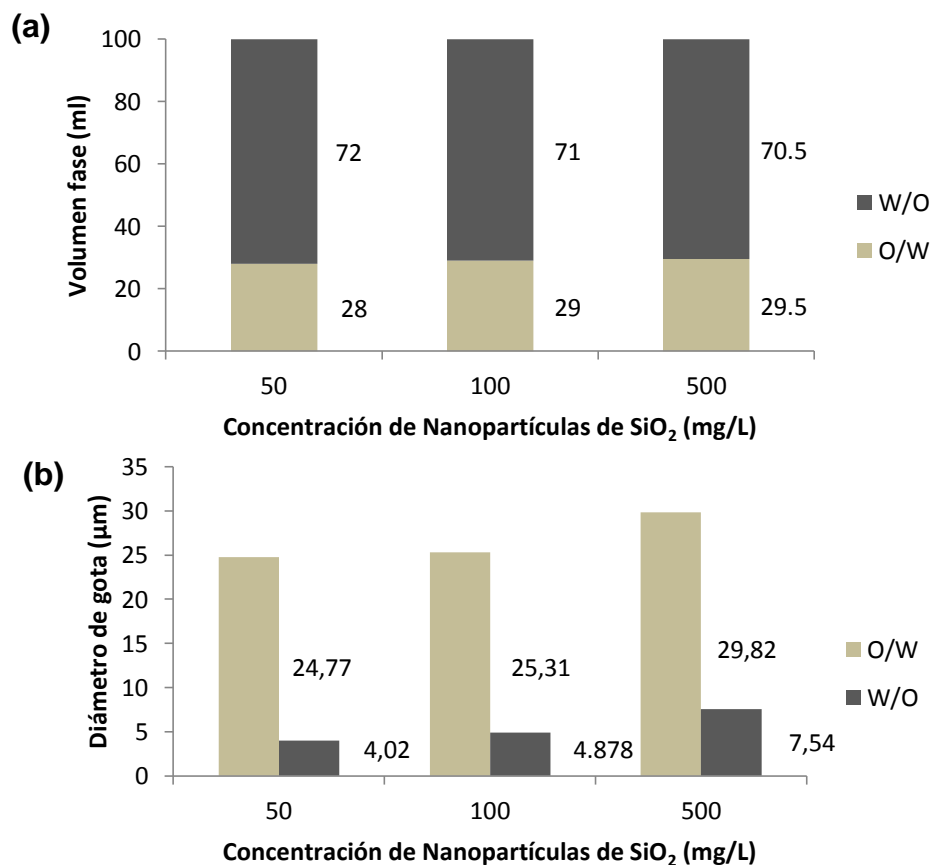


Figura 31. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.

En la Figura 32 se presenta la proporción correspondiente a 50%Tolueno-Asf100/50%Agua. Al comparar la Figura 32b con la Figura 29b se observa que es mayor el diámetro de gota bajo el efecto de la temperatura manteniendo el mismo comportamiento para ambos tipos de emulsión, a partir de la concentración de 50 mg/L de nanopartícula de sílice se obtendrán mejores resultados en la desestabilización de las emulsiones, debido a que el diámetro de gota de las fases emulsionadas será mayor al diámetro de gota de las fases obtenido a la concentración de 1000 mg/L de asfaltenos. En cuanto a la Figura 32a el volumen de la fase agua-aceite disminuye, es decir no se favorece la formación de este tipo de emulsión, hay presencia de una mayor cantidad de agua libre.

- **PROPORCIÓN 50%/50% (TOLUENO-Asf100/ AGUA)**

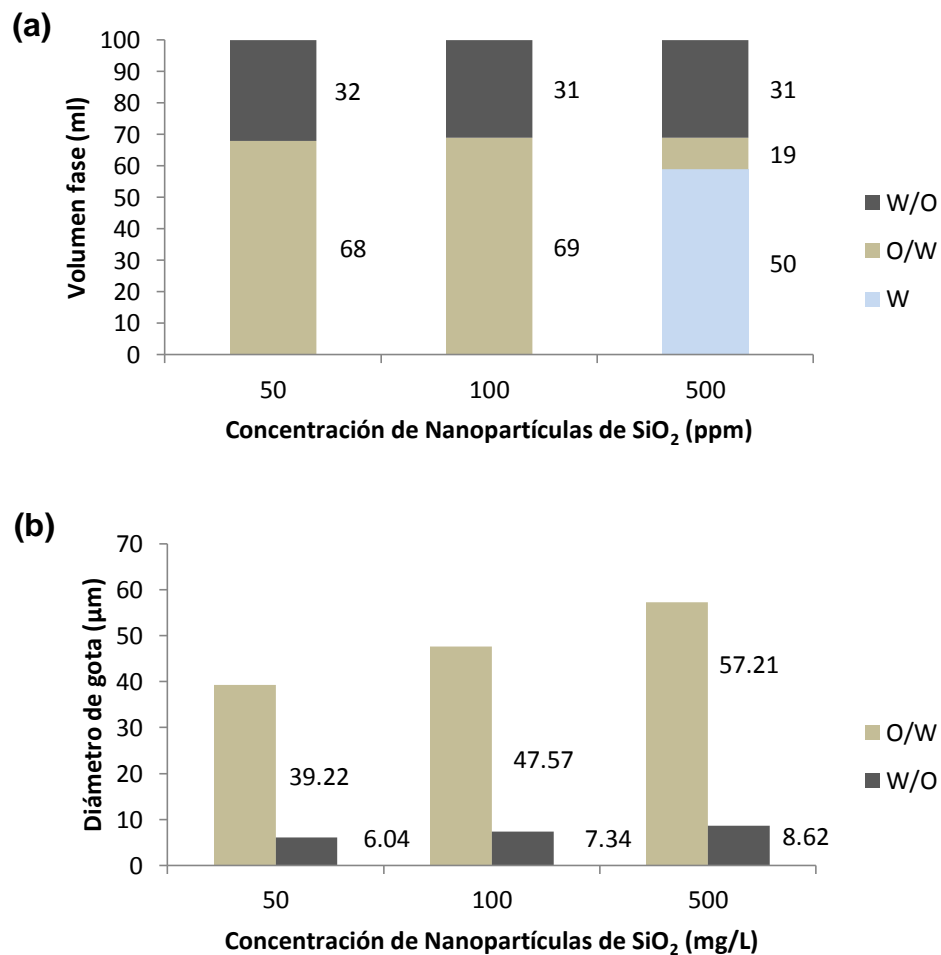


Figura 32. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

La Figura 33 presenta la proporción correspondiente a 20%Tolueno-Asf100/80%Agua. En la Figura 33b se observa que a la concentración de 500 mg/L no hay presencia de emulsión agua-aceite, lo cual nos indica que al igual que a condiciones iniciales esta emulsión fue completamente inhibida, en cuanto a la fase aceite-agua el aumento de nanopartículas de sílice favorece a la formación de esta emulsión pero no contribuye en su estabilidad. Los resultados obtenidos en la Figura 33a muestran que el volumen de la fase agua-aceite disminuye hasta que a 500 mg/L no hay presencia de este tipo de emulsión, la cantidad de agua separada aumenta con la concentración de nanopartículas y se favorece la formación de la emulsión aceite-agua.

- **PROPORCIÓN 20%/80% (TOLUENO-Asf100/ AGUA)**

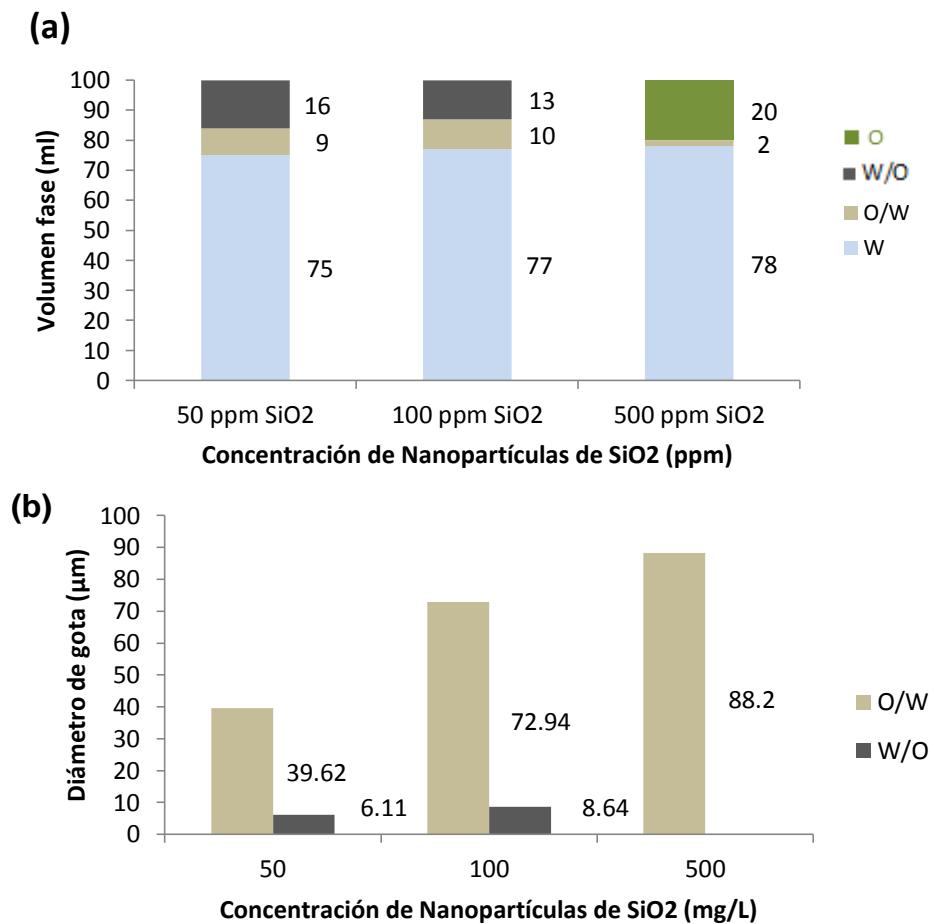


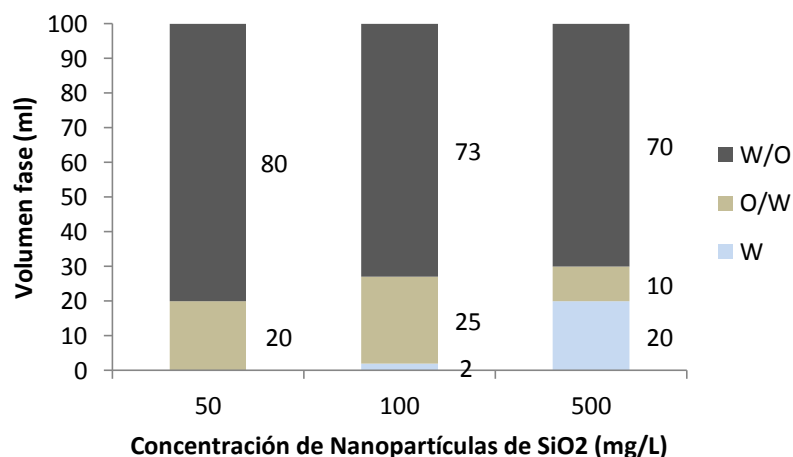
Figura 33. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf100 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.

- EMULSIONES CON ASFALTENOS Asf200 + NANOPARTÍCULAS

En las gráficas anteriores se observa el efecto de la concentración de nanopartículas de sílice en la emulsión crítica (1000 mg/L) Asf200 en función de diámetro de gota y volumen de fases. La Figura 34 presenta la proporción correspondiente a 80%Tolueno-Asf200/20%Agua. A partir de los resultados obtenidos en la Figura 34b el diámetro de gota para los dos tipos de emulsiones formadas presentan los valores mayores al compararse con las mismas proporciones y sus respectivas temperaturas (25°C y 100°C), se mantiene el comportamiento del tamaño de gota en función de la cantidad de nanopartículas de sílice agregadas, a partir de la adición de 50 mg/L de nanopartículas de sílice se obtendrán resultados positivos en la desestabilización de la emulsión agua-aceite. En cuanto a la Figura 34a el volumen de la fase agua-aceite muestra una disminución significativa debido al aumento de nanopartículas, lo cual es lo deseado en este trabajo, a partir de 100 mg/L de nanopartículas de sílice se observa la presencia de agua libre y aumenta a mayor concentración de estas, al compararse con las respectivas gráficas, a esta temperatura se presenta una mayor eficiencia en la inhibición de emulsiones y separación de agua.

- PROPORCIÓN 80%/20% (TOLUENO-Asf200/ AGUA)

(a)



(b)

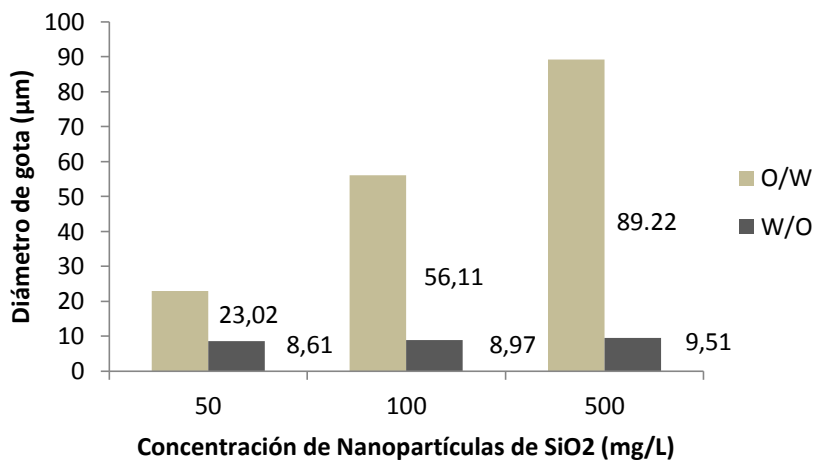
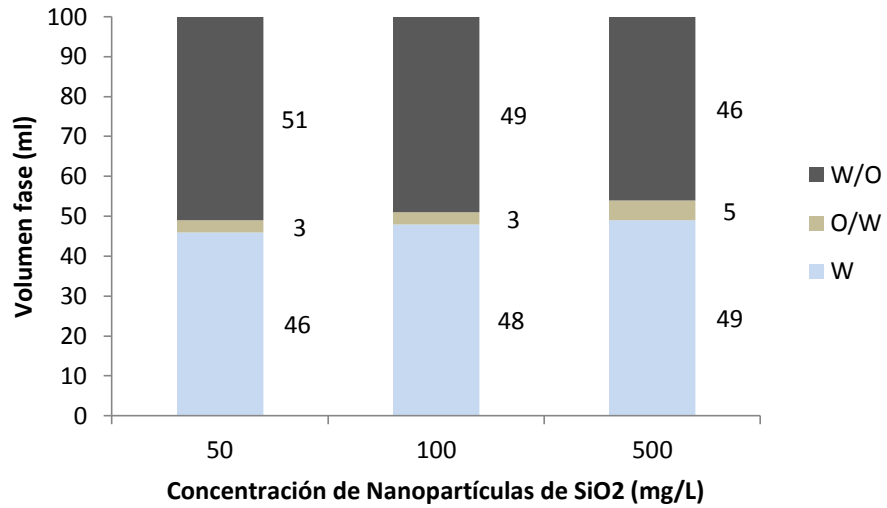


Figura 34. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 80% Tolueno-Asfaltenos/ 20% Agua.

La Figura 35 presenta la proporción correspondiente a 50%Tolueno-Asf200/50%Agua. Los valores obtenidos en la Figura 35b para diámetro de gota de las fases emulsionadas, mantienen la tendencia y al ser comparados con las gráficas respectivas, el diámetro de gota de la emulsión agua-aceite tiene valores mayores, en cuanto a la emulsión aceite-agua aumenta su valor pero tiene variaciones en algunas concentraciones. En la Figura 35a se obtiene una mayor eficiencia en cuanto a agua separada ya que a partir de 50 mg/L se observan cantidades significativas de agua libre, y las fases emulsionadas tienden a disminuir su volumen aunque es más representativo para la emulsión aceite-agua al compararse con las gráficas correspondientes.

- PROPORCIÓN 50%/50% (TOLUENO-Asf200/ AGUA)

(a)



(b)

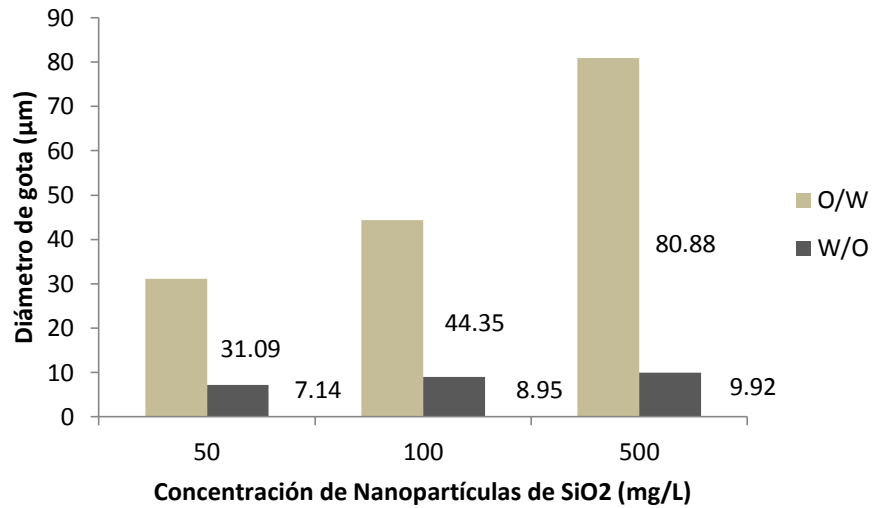
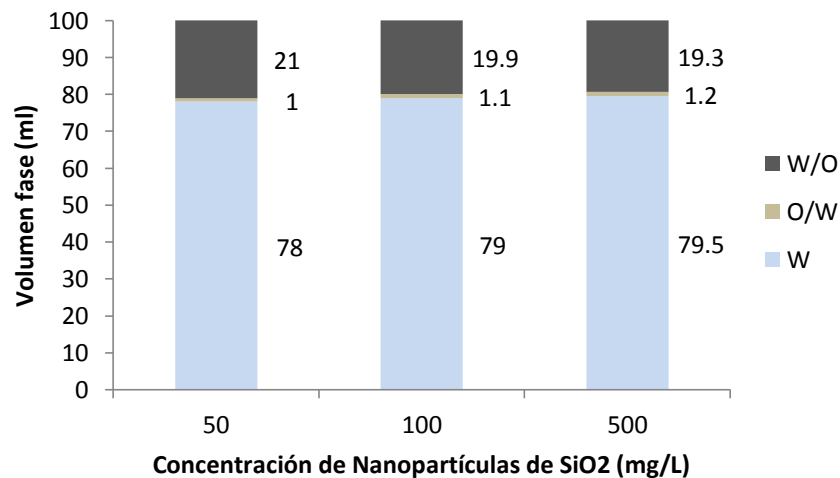


Figura 35. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 50% Tolueno-Asfaltenos/ 50% Agua.

La Figura 36 presenta la proporción correspondiente a 20%Tolueno-Asf200/80%Agua. En la Figura 36b se muestra la tendencia que cumple el diámetro de gota con la variación en la concentración de nanopartículas de sílice, al ser comparado, esta temperatura tiene la presencia de las dos fases emulsionadas para las tres concentraciones de nanopartículas, por lo cual no se tiene la separación completa de las fases, a partir de 100 mg/L de nanopartícula de sílice se obtendrán valores positivos en la desestabilización e inhibición de la emulsión agua-aceite, puesto que a partir de esta concentración el tamaño de gota de la emulsión es mayor que el obtenido a 1000 mg/L de asfaltenos. En la Figura 36a se obtiene disminución en el volumen de la fase agua-aceite pero no resulta ser muy significativa a esta temperatura debido a que a las temperaturas de 25°C y 100°C no hay presencia de esta fase, el volumen de la fase aceite-agua tiende a aumentar aunque se encuentre en poca proporción así como la cantidad de agua separada.

- PROPORCIÓN 20%/80% (TOLUENO-Asf200/ AGUA)

(a)



(b)

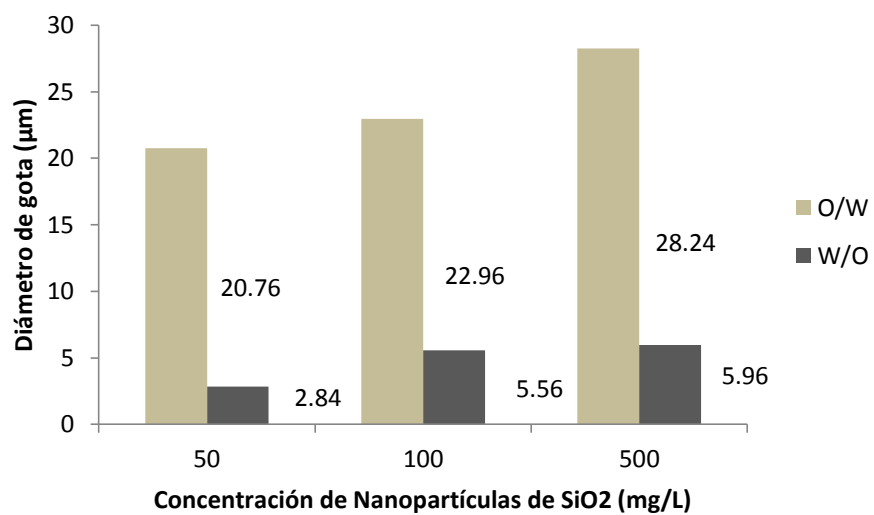


Figura 36. Relación de la concentración de nanopartículas de SiO₂ en la emulsión crítica de 1000 mg/L Asf200 en función de: (a) Volumen de fases y (b) Diámetro de gota, en la proporción 20% Tolueno-Asfaltenos/ 80% Agua.

6.5 ROMPIMIENTO DE EMULSIONES

En la Figura 37 se presenta el tratamiento con nanopartículas de SiO_2 de las emulsiones realizadas a partir de Tolueno-Asfalteno/Agua en proporción 50/50, para cada emulsión se parte con una emulsión crítica de asfaltenos (1000 mg/L) a la cual es adicionado el tratamiento con nanopartículas de SiO_2 a diferentes concentraciones (50, 100, 500, 1000, 2000, 5000 y 10000 mg/L) con el fin de obtener un volumen de agua libre cercano a al 100% de agua inicial (50 ml). En la Figura 37a se presentan las emulsiones de asfaltenos vírgenes (AsfV) tratadas a diferentes concentraciones de nanopartículas, se observa que el volumen en la fase emulsionada W/O disminuye con el aumento en la concentración de las nanopartículas además de eso las gotas de agua suspendidas en esta fase se hacen cada vez más grandes, por otro lado el volumen de agua que se desprende de la emulsión W/O es también mayor, pasando de 0 ml (en la emulsión crítica o inicial) a 58 ml de agua separada a una concentración de 10000 mg/L de nanopartículas de SiO_2 . En la Figura 37b se presentan las emulsiones de asfaltenos oxidados a 100°C (Asf100) tratadas a diferentes concentraciones de nanopartículas, se observa que el volumen de la fase emulsionada (W/O) disminuye con el aumento en la concentración de las nanopartículas también las gotas de agua suspendidas en esta fase se hacen cada vez más grandes hasta que ya no exista agua en la fase óleo, por otro lado el volumen de agua que se desprende de la emulsión W/O es también mayor, pasando de 0 ml (en la emulsión crítica o inicial) a 56 ml de agua separada a una concentración de 10000 mg/L de nanopartículas de SiO_2 , por otro lado la emulsión O/W se desestabiliza haciendo que las gotas de aceite suspendidas en esta fase sean de igual manera más grandes con respecto a la emulsión inicial (sin nanopartículas). En la Figura 37c se presentan las emulsiones de asfaltenos oxidados a 200°C (Asf100) tratadas a diferentes concentraciones de nanopartículas, se observa que el volumen de la fase emulsionada W/O disminuye con el aumento en la concentración de las nanopartículas también las gotas de agua suspendidas en esta fase se hacen cada vez más grandes llegando al punto que a la concentración de 10000 mg/L no existen gotas de agua en la fase óleo, por otro lado el volumen de agua que se desprende de la emulsión W/O también mayor con respecto a las emulsiones formadas con los asfaltenos AsfV y Asf100, pasando de 44 ml (en la emulsión crítica o inicial) a 50 ml de agua separada a una concentración de 2000 mg/L de nanopartículas de SiO_2 .

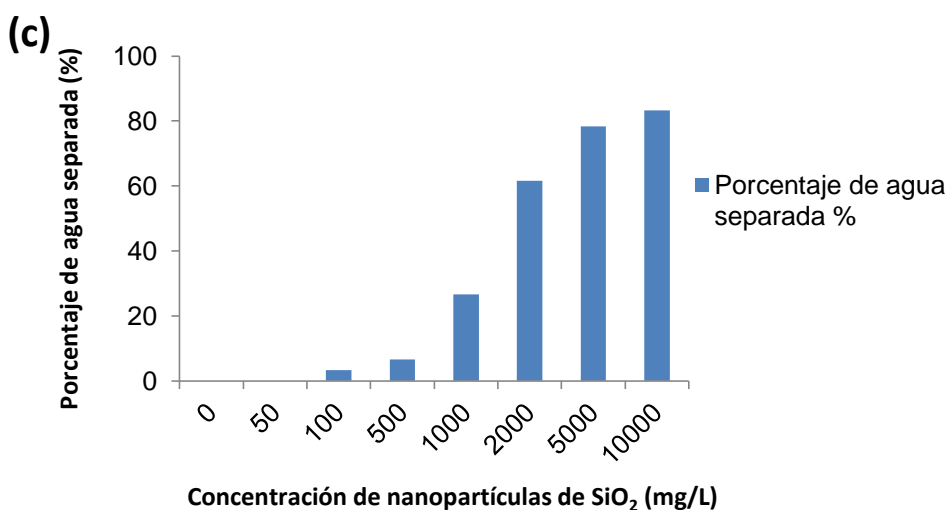
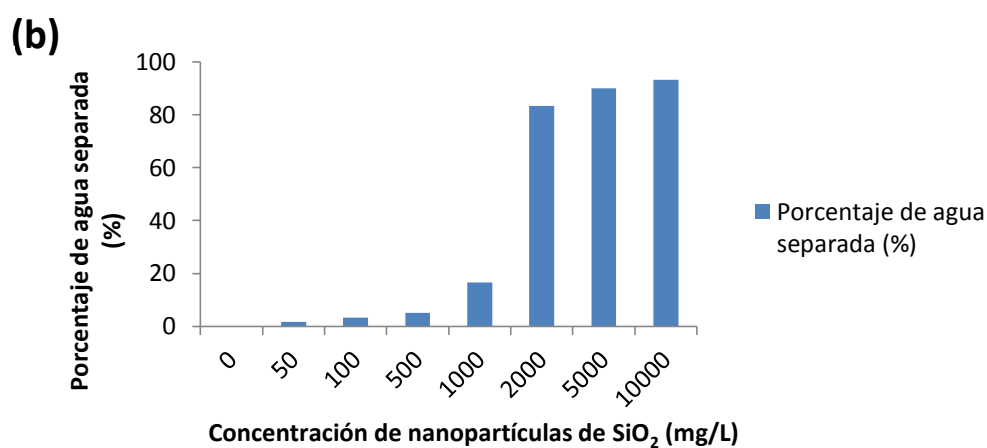
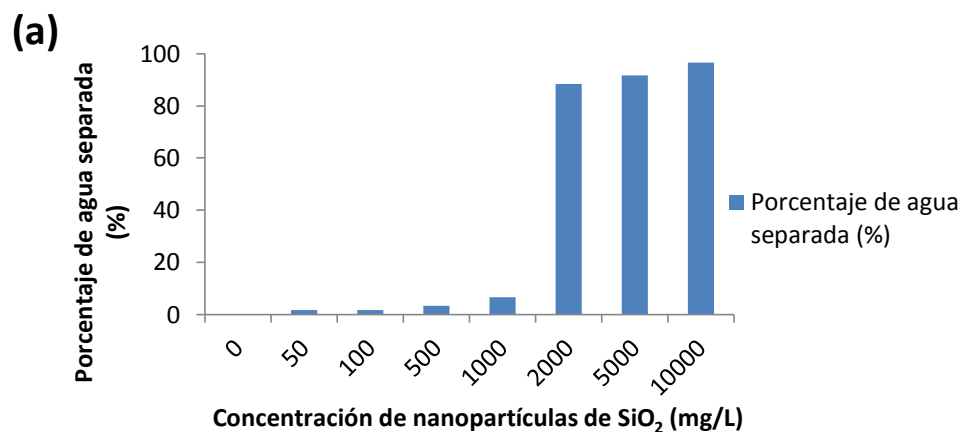


Figura 37. Emulsiones tratadas con diferentes concentraciones de nanopartículas de SiO₂ (0, 50, 100, 500, 1000, 2000, 5000 y 10000 mg/L) para cada muestra de asfaltenos: (a) AsfV, (b) Asf100 y (c) Asf200

En la Figura 38 se presenta la cantidad de agua libre y su respectivo porcentaje en función de la concentración de nanopartículas de SiO_2 . Las emulsiones fueron elaboradas con un crudo pesado de gravedad API 12 y KCl 2% como salmuera, con un corte de agua de 30%. Se midió la cantidad de agua libre respecto a la concentración de nanopartículas. A partir de los resultados obtenidos se observa que a una concentración de 10000 mg/L a una temperatura de 40°C se logra separar el 50% del agua emulsionada, siendo este resultado el de mejor desempeño al ser comparado con los otros, también se ha visto que ha concentraciones mayores de 10000 mg/L se tienen efectos negativos en la viscosidad del crudo ya que pueden actuar como sólidos dispersos contribuyendo a un aumento significativo en la movilidad del crudo y no necesariamente a una mayor concentración de nanopartículas adicionadas se obtendrá mayor cantidad de agua separada, la tendencia que maneja la curva indica que al aumentar la cantidad de nanopartículas el agua separada se irá haciendo constante. El agua separada en la emulsión W/O es producto de la acción de la nanopartícula sobre la interfase de la emulsión y los agentes estabilizadores presentes en ella (asfaltenos), permitiendo el rompimiento de la emulsión y a su vez la coalescencia de las gotas de agua.

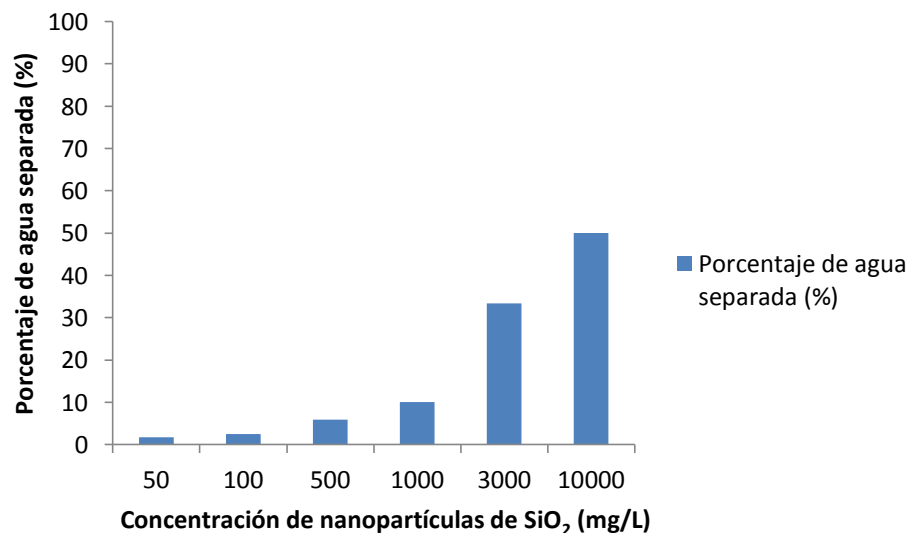


Figura 38. Porcentaje de agua separada en función de la concentración de nanopartículas de SiO_2 .

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES

- Las características del crudo juegan un papel determinante en la solubilidad de los asfaltenos y varios índices estructurales que están en función de la concentración de los grupos funcionales contenidos en los asfaltenos. Los índices estructurales muestran que con un aumento de la temperatura, la relación H/C, la longitud de las cadenas alifáticas y las ramificaciones disminuyen, mientras que la aromaticidad, la relación de núcleos aromáticos/hidrógenos alifáticos y el grupo carbonilo tienden a aumentar contribuyendo a la estabilización de las emulsiones, en especial el grupo cetona quien aporta la baja afinidad en el proceso de adsorción de asfaltenos por parte de las nanopartículas cuando aumenta la temperatura de oxidación, ya que las interacciones tipo puente de hidrógeno que se forman entre los grupos carboxilos con los grupos básicos de los asfaltenos, representan interacciones difíciles de romper cuando se modifica alguno de los parámetros que gobiernan la agregación y posterior precipitación de los asfaltenos.
- La adsorción de asfaltenos por parte de nanopartículas de SiO₂ (11nm) decrece a medida que aumenta la temperatura de calcinamiento de los asfaltenos, sin embargo, estas nanopartículas comparadas con las nanopartículas de NiO (75 nm) se comportaron mejor en la adsorción de asfaltenos como lo muestran las isotermas y también mostraron un mejor comportamiento en cuanto a la inhibición de la emulsión W/O.
- Los aumentos de temperatura de tratamiento en los asfaltenos contribuyen a que éstos tiendan a estabilizar las emulsiones W/O, es decir, a mayor temperatura los asfaltenos contribuyen a disminuir el diámetro de la gota de agua haciendo más difícil la coalescencia de las gotas, debido a la formación de una película interfacial, la cual disminuye la tensión interfacial entre las fases, por otro lado, los aumentos en las temperaturas de oxidación de los asfaltenos contribuyen a la formación de emulsiones O/W que pueden ser deseables en algunos procesos (transporte de crudo pesado).

- A mayor concentración de asfaltenos en el sistema W/O, el tamaño de la gota de agua es menor, es decir, se obtienen emulsiones más estables debido a una disminución en la coalescencia de las gotas.
- Con un aumento de la concentración de asfaltenos se contribuye a la formación de emulsiones W/O en la fase oleosa, por el contrario en la fase acuosa se contribuye a la formación de emulsiones O/W debido al proceso de oxidación.
- Con el aumento de la concentración de asfaltenos en las emulsiones W/O hacen que el volumen de la fase emulsionada sea mayor debido al comportamiento de los asfaltenos de permanecer alrededor de las gotas de agua evitando su coalescencia.
- Al aumentar la concentración de nanopartículas de SiO₂, el diámetro de las gotas aumenta y el volumen de las fases emulsionadas varia, para el caso de las emulsiones agua-aceite el volumen de la fase disminuye, permitiendo así la separación de las fases presentes y la existencia de la fase agua y fase aceite como independientes.
- Con el aumento en la concentración de nanopartículas de SiO₂ tiende a desestabilizarse la emulsión W/O aumentando la coalescencia de las gotas de agua, inhibiéndose la formación de la emulsión W/O.
- Con el aumento en la concentración de nanopartículas de SiO₂ se favorece la desestabilización de la emulsión W/O de tal manera que a mayor concentración de nanopartícula se obtiene un mayor porcentaje de agua libre la cual cumple con las especificaciones de venta y transporte, alcanzando un 50% o más en cantidad de agua separada. Obteniendo así a 10000 mg/L el mejor rendimiento y la mayor cantidad de agua libre, pero a concentraciones mayores de nanopartículas el efecto de estas no será favorable, debido a que afecta la movilidad del crudo y actúan como sólidos dispersos en el crudo.
- La aplicación de nanopartículas, en este caso de sílice en un sistema emulsionado fue empleado con el fin de buscar una solución a un gran problema como lo es la formación de emulsiones, las cuales están presentes en cualquier etapa de la vida de un pozo. Los resultados

obtenidos a escala de laboratorio logran dar una gran idea de lo que puede ser el uso de la nanotecnología aplicada a esta situación y las ventajas que puede traer a la industria, como lo es la inhibición , desestabilización y reducción del daño por bloqueo de emulsiones en el yacimiento, que se verían reflejadas en una disminución del uso de rompedores en superficie, un mejor tiempo de retención en los tanques y separadores y unas mejores condiciones de calidad de crudo, que es uno de los parámetros más importantes para la comercialización de este.

7.2 RECOMENDACIONES

El uso de nanopartículas funcionalizadas con elementos metálicos (Ni, Fe₂O₃, Pd, etc.) podría arrojar mejores resultados en cuánto a la adsorción de asfaltenos en la interfase y así lograr una separación de las fases W-O mucho más eficiente. El uso de surfactantes acompañados por nanopartículas podría disminuir problemas en superficie y costos de operación ya que con una proporción adecuada de surfactante-nanopartícula se economizaría materia prima costosa (surfactante) debido a una menor relación surfactante/nanopartícula. Trabajar con emulsiones procedentes de pozo, agua de formación o agua de producción para la formación de las emulsiones podría simular una situación real, con eso se podrían establecer dosis de nanopartículas para cada problema en específico.

7.3 PUBLICACIONES

A partir de esta tesis de Pregrado, se realizaron los siguientes trabajos y documentos:

7.3.1 Presentaciones orales

- Effect of SiO₂ and NiO nanoparticles in the inhibition of the formation of water in heavy oil emulsions. III Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials – Universidad de los Andes. 2016

A. Anexo: Glosario

Adsorción: Aumento de la cantidad de un componente en una interfase. La adsorción puede denotar el proceso de la acumulación de componentes en una interfase.

Agua libre: Agua no emulsionada, fácilmente separada es producida con crudo desde un pozo productor.

Agregación: Proceso de formación de un grupo de gotas que están retenidas juntas de alguna manera. Para emulsiones este proceso se denomina coagulación o floculación.

Análisis termogravimétrico: se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa

Asfaleno: Fracción más pesada y principal constituyente de las fracciones polares del crudo que es soluble en hidrocarburos aromáticos ligeros pero insoluble en alcanos de bajo peso molecular como pentano, heptano.

Coalescencia: Fusión de dos o más gotas en una sola gota. En una emulsión la coalescencia reduce el número total de gotas y también el área interfacial total.

Crudo pesado-extrapesado: Hidrocarburos viscosos y densos que contienen grandes concentraciones de metales pesados y componentes ácidos que hacen que estos crudos sean difíciles y costosos para producir y refinar. El petróleo pesado posee una gravedad de 22.3 °API o menor y el petróleo extrapesado tiene una gravedad °API de 10 o menos.

Desemulsificante: Cualquier agente añadido a una emulsión que cause o mejore la rata de rotura de la emulsión (separación dentro de sus fases líquidas constituyentes).

Emulsificante: Agentes que actúan para estabilizar la emulsión. El emulsionante facilita la formación de una emulsión, proporciona estabilidad frente a la agregación y contra la coalescencia.

Emulsión: Mezcla de dos sustancias inmiscibles entre sí bajo condiciones normales de operación, donde una de las sustancias se encuentra dispersa en la fase continua de la otra sustancia de diferente composición.

Emulsión miscelar: Emulsión que se forma espontáneamente y tiene tamaños de gota extremadamente pequeño (<10nm). Tales emulsiones son termodinámicamente estables.

Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR): Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales.

Fase continua: En una emulsión, fase líquida en la cual están dispersas gotas de un líquido inmiscible de una composición diferente, también llamada fase externa.

Fase dispersa: En una emulsión, las gotas están dispersas o suspendidas en un líquido inmiscible de diferente composición, también llamado fase interna.

Hidrofílica: Término cualitativo referente a especies que prefieren el agua (átomo, molécula, gota, partícula, etc). En emulsiones, hidrofílica usualmente se refiere a una especie que prefiere la fase acuosa sobre la fase oleosa. Hidrofílica es también conocida como oleofóbica.

Hidrofóbica: Término cualitativo referente a especies que evitan el agua (átomo, molécula, gota, partícula, etc). En emulsiones, hidrofóbica usualmente se refiere a una especie que prefiere la fase oleosa sobre la fase acuosa. Hidrofóbica es también conocida como oleofílica.

Nanopartículas: Partículas que tiene una dimensión en el rango de 1 nm a 100 nm (más grandes que los átomos), gracias a esto estas partículas permiten ser modificadas en cuanto a sus propiedades físicas y químicas como el área superficial, volumen, conductividad, reactividad, magnetismo, etc.

Película interfacial: Delgada capa de material posicionada entre dos fases inmiscibles, usualmente líquidos, en la cual la composición de la capa es diferente de cualquiera de las fases.

Prueba de botella: Prueba empírica en la que cantidades variables de un potencial desemulsificante se añaden en una serie de tubos o botellas que contienen submuestras de una emulsión para ser rota.

Recuperación mejorada de petróleo: Método para mejorar la recuperación de petróleo que usa técnicas sofisticadas que alteran las propiedades originales del petróleo. Clasificadas alguna vez como una tercera etapa de la recuperación de petróleo que se efectuaba después de la recuperación secundaria, las técnicas empleadas durante la recuperación petróleo mejorada pueden realmente iniciarse en cualquier momento durante la vida productiva de un yacimiento de petróleo. Su propósito no es solamente restaurar la presión de la formación, sino también mejorar el desplazamiento del petróleo o el flujo de fluidos en el yacimiento.

Tensión interfacial: La energía de Gibbs por unidad de área de interfaz a temperatura y presión fijas. La tensión interfacial se produce porque una molécula cerca de una interfaz tiene interacciones moleculares diferentes de una molécula equivalente dentro del fluido estándar.

Tensión superficial: La energía libre superficial que existe entre un líquido y el aire. La tensión superficial puede observarse como un menisco curvado en un tubo pequeño con el líquido.

B. Anexo: Espectros FTIR de los asfaltenos AsfV, Asf100 y Asf200

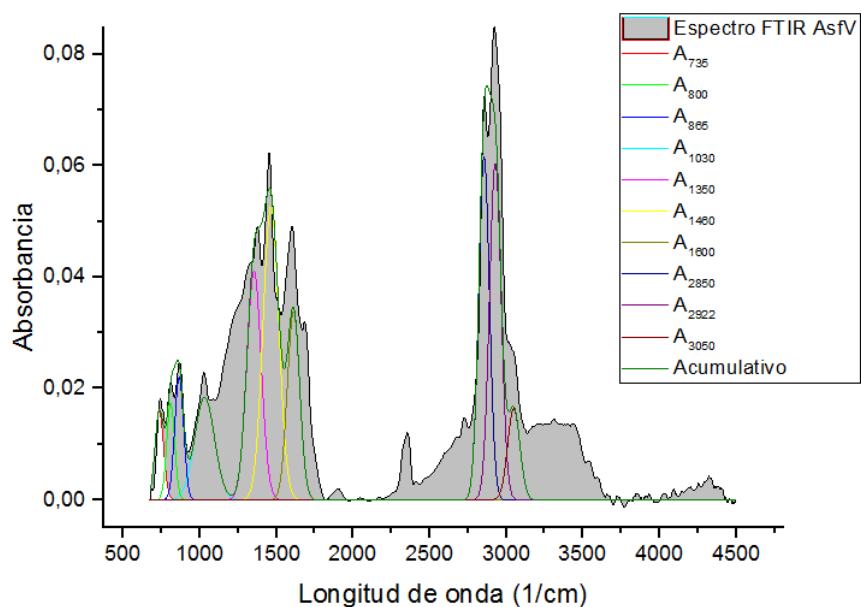


Figura 39. Áreas bajo la curva calculadas mediante deconvolución del espectro FTIR de la muestra AsfV.

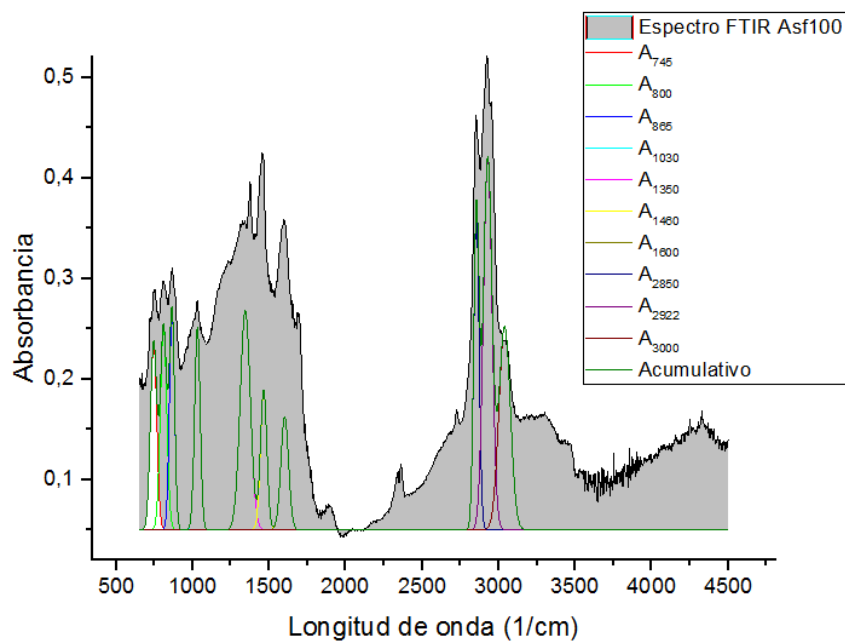


Figura 40. Áreas bajo la curva calculadas mediante deconvolución del espectro FTIR de la muestra Asf100.

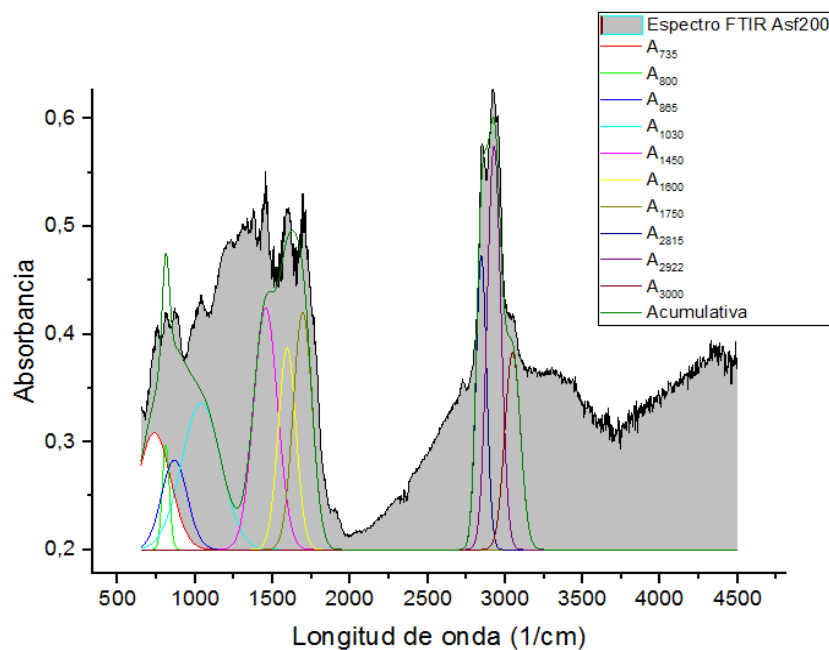


Figura 41. Áreas bajo la curva calculadas mediante deconvolución del espectro FTIR de la muestra Asf200.

BIBLIOGRAFÍA

- ALBOUDWAREJ, H., Felix, J. J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B., Pattison, K. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield review*, 18, 38-59.
- ALI, N., Baoliang, Z., Zhang, H., Zaman, W., Ali, S., Ali, Z., . . . Zhang, Q. (2015). Iron oxide-based polymeric magnetic microspheres with a core shell structure: from controlled synthesis to demulsification applications. *Journal of Polymer Research*, 22(11), 1-12.
- ARMANDO, O. R. J. (2008). Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por espectroscopía fotoacústica en el infrarrojo medio.
- BENITO, M. M. C. F. G. M. A. S. C. P. J. M. (2015). Treatment of oil-in-water emulsions by a destabilization/ultrafiltration hybrid process: Statistical analysis of operating parameters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. doi: 10.1016/j.jtice.2015.08.006
- BENNION, D., Thomas, F., Bennion, D., & Bietz, R. (1995). *Mechanisms of formation damage and permeability impairment associated with the drilling, completion and production of low API gravity oil reservoirs*. Paper presented at the SPE International Heavy Oil Symposium.
- BENNION, D. B. (2002). An overview of formation damage mechanisms causing a reduction in the productivity and injectivity of oil and gas producing formations. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 41(11).
- BENNION, D. B., Chan, M., Sarioglu, G., Courtnage, D., Wansleeben, J., & Hirata, T. (1993). *The In-Situ Formation of Bitumen-Water-Stable Emulsions in Porous Media During Thermal Stimulation*. Paper presented at the SPE International Thermal Operations Symposium.
- BOBRA, M. (1990). *A study of the formation of water-in-oil emulsions*. Paper presented at the Proceedings of the Thirteenth Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar, June.
- BRIGGS, P. J., Baron, P. R., Fulleylove, R. J., & Wright, M. S. (2013). Development of Heavy-Oil Reservoirs. *Journal of Petroleum Technology*, 40(02), 206-214. doi: 10.2118/15748-pa
- CORTÉS, F. B., Mejía, J. M., Ruiz, M. A., Benjumea, P., & Riffel, D. B. (2012). Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel. *Energy & Fuels*, 26(3), 1725-1730. *Crudos pesados, la gran apuesta del sector*. (2013). *COLOMBIA Y ENERGÍA*.
- CHANG, C.-L., & Fogler, H. S. (1994). Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization. *Langmuir*, 10(6), 1749-1757.
- CHENG-XIE HONG, A. K., Takayuki Watanabe, Heiji Enomoto. (1998). Formation mechanism of emulsion in in-situ combustion and physical model for in-situ combustion. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 63(3), 251-257.

- DELGADO, J. (2006). Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación. *Cuaderno FIRP S369-A*, 19-20.
- DONG, M., Ma, S., & Liu, Q. (2009). Enhanced heavy oil recovery through interfacial instability: A study of chemical flooding for Brintnell heavy oil. *Fuel*, 88(6), 1049-1056.
- DOUMENQ, P., Guiliano, M., Mille, G., & Kister, J. (1991). Approche méthodologique directe et continue du processus d'oxydation des bitumes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. *Analytica chimica acta*, 242, 137-141.
- Energía, C. (2014). Crudos pesados, la gran apuesta del sector: Recuperado el.
- FLETCHER, B. P. B. a. P. D. I. (2001). Particles Adsorbed at the Oil–Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and “Janus” Particles. *Langmuir*. doi: 10.1021/la0103315
- FRANCISCO, C. S. J. (2013). *Nanotecnología aplicada a la industria petrolera*.
- FRANCO, C., Martínez, M., Benjumea, P., Patiño, E., & Cortés, F. (2014). Water Remediation Based on Oil Adsorption Using Nanosilicates Functionalized with a Petroleum Vacuum Residue. *Adsorption Science & Technology*, 32(2-3), 197-208.
- FRANCO, C., Patiño, E., Benjumea, P., Ruiz, M. A., & Cortés, F. B. (2013). Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltene sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. *Fuel*, 105, 408-414.
- FRANCO, C. A., Nassar, N. N., Montoya, T., Ruíz, M. A., & Cortés, F. B. (2015). Influence of Asphaltene Aggregation on the Adsorption and Catalytic Behavior of Nanoparticles. *Energy & Fuels*, 29(3), 1610-1621.
- FRANCO, C. A., Nassar, N. N., Montoya, T., Ruíz, M. A., & Cortés, F. B. (2015). Influence of Asphaltene Aggregation on the Adsorption and Catalytic Behavior of Nanoparticles. *Energy & Fuels*, 29(3), 1610-1621.
- FRANCO, C. A., Nassar, N. N., Ruiz, M. A., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Nanoparticles for inhibition of asphaltene damage: adsorption study and displacement test on porous media. *Energy & Fuels*, 27(6), 2899-2907.
- FRANCO, J. M., & Gallegos, P. P. D. R.-M. r. B. C. C. (2000). Influence of pH and protei thermal treatment on the rheology of pea protein-stabilized oil-in-water emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77.
- GLUSKER, J. P. (1991). Structural aspects of metal liganding to functional groups IN PROTEINS. *ADVANCES IN PROTEIN CHEMISTRY*, 42, 1-76.
- GREGORIO, D. J. (2006). Asfaltenos compocisión, agregación y precipitación.
- HASAN, S. W., Ghannam, M. T., & Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89(5), 1095-1100.
- IBÁÑEZ, D. C. O. (2009). *OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO QUÍMICO DEL FLUIDO DE*. Paper presented at the Simposio Exploración de cuencas Subandinas. Bogotá.
- JAIMES, M., Castillo, R. D., Villar, A., Escobar, M., Dorado, R., & Acevedo, N. P. (2014). *Integrated Analysis To Identify and Prevent Formation Damage Caused by Completion Brines: A Colombian Field Application*. Paper

- presented at the SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference.
- JARVIS, J. M., Robbins, W. K., Corilo, Y. E., & Rodgers, R. P. (2015). Novel Method To Isolate Interfacial Material. *Energy & Fuels*, 29(11), 7058-7064.
- JONES, T., Neustadter, E., & Whittingham, K. (1978). Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 17(02).
- KIM, S., Boudh-Hir, M., & Mansoori, G. (1990). *The Role of Asphaltene in Wettability Reversal*. Paper presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition.
- KIMBLER, O. K., Reed, R., & Silberberg, I. (1966). Physical characteristics of natural films formed at crude oil-water interfaces. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 6(02), 153-165.
- KOKAL, S., & Wingrove, M. (2000). *Emulsion separation index: From laboratory to field case studies*. Paper presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition.
- KOKAL, S. L. (2005). Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. *SPE Production & facilities*, 20(01), 5-13.
- KOKAL, S. L. (2006). Crude oil emulsions. *Petroleum Engineering Handbook*, 1, 533-570.
- KONG, J., & Li, K. (1999). Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes. *Separation and Purification Technology*, 16(1). doi: 10.1016/S1383-5866(98)00114-2
- LACAVA, J., Ouali, A.-A., Raillard, B., & Kraus, T. (2014). On the behaviour of nanoparticles in oil-in-water emulsions with different surfactants. *Soft matter*, 10(11), 1696-1704.
- LAMONTAGNE, J., Dumas, P., Mouillet, V., & Kister, J. (2001). Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *FUEL*, 80(4), 483-488.
- LANGEVIN, D., Poteau, S., Hénaut, I., & Argillier, J. (2004). Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & gas science and technology*, 59(5), 511-521.
- LAURENCIO-ALFONSO, H., & Delgado-Drubey, Y. (2008). Influencia de la temperatura en las propiedades reológicas de la emulsión de petróleo pesado. *Minería & Geología*, 24(2), 12.
- LAURENCIO ALFONSO, H. a. Y. D. D. (2008). Propiedades reológicas de emulsiones de petróleo pesado en agua. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 16(2), 244-249.
- LEOPOLD, G. (1992). Breaking Produced-Fluid and Process-Stream Emulsions. *American Chemical Society*.
- LEVINE, S., & Sanford, E. (1985). Stabilisation of emulsion droplets by fine powders. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63(2), 258-268.
- LOZANO, M. M., Franco, C., Acevedo, S. A., Nassar, N. N., & Cortés, F. B. (2016). Effects of Resin I on the Catalytic Oxidation of n-C7 Asphaltenes in the Presence of Silica-Based Nanoparticles. *RSC Advances*.

- MANDAL, A., & Bera, A. (2015). Modeling of flow of oil-in-water emulsions through porous media. *Petroleum Science*, 12(2), 273-281.
- MANDAL, A., Samanta, A., Bera, A., & Ojha, K. (2010). Characterization of Oil-Water Emulsion and Its Use in Enhanced Oil Recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(24), 12756-12761.
- MARCZEWSKI, A. W., & Szymula, M. (2002). Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 208(1), 259-266.
- MCLEAN, J. D., & Kilpatrick, P. K. (1997a). Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. *Journal of colloid and interface science*, 196(1), 23-34.
- MCLEAN, J. D., & Kilpatrick, P. K. (1997b). Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions. *Journal of colloid and interface science*, 189(2), 242-253.
- MITCHELL, D. L., & Speight, J. G. (1973). The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. *Fuel*, 52(2), 149-152.
- MONTOYA, T., Coral, D., Franco, C. A., Nassar, N. N., & Cortés, F. B. (2014). A novel solid-liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the "Chemical Theory". *Energy & Fuels*, 28(8), 4963-4975.
- MORALES COROZO, J. R. (2014). Estudio del comportamiento reológico de emulsiones de crudos pesados.
- MORENO, L. S., & Babadagli, T. (2013). *Quantitative and visual characterization of asphaltenic components of heavy-oil and bitumen samples after solvent interaction at different temperatures and pressures*. Paper presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry.
- MULLINS, O. C. (2011). The asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4, 393-418.
- MULLINS, O. C., Pomerantz, A. E., Andrews, A. B., & Zuo, J. Y. (2015). Asphaltenes Explained for the Nonchemist. *Petrophysics*, 56(03), 266-275.
- MUÑOZ, J., Alfaro, M., & Zapata, I. (2007). Avances en la formulación de emulsiones. *Grasas Aceites*, 58(1), 64-73.
- NADKARNI, R. (2007). *Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants*: ASTM International West Conshohocken.
- NASSAR, N. N. (2010). Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: kinetics and thermodynamic studies. *Energy & Fuels*, 24(8), 4116-4122.
- NASSAR, N. N., Betancur, S., Acevedo, S. c., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2015). Development of a Population Balance Model to Describe the Influence of Shear and Nanoparticles on the Aggregation and Fragmentation of Asphaltene Aggregates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(33), 8201-8211.
- NASSAR, N. N., Hassan, A., Carbognani, L., Lopez-Linares, F., & Pereira-Almao, P. (2012). Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel*, 95, 257-262.

- NASSAR, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2011a). Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: Catalytic steam gasification/cracking of asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25(4), 1566-1570.
- NASSAR, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2011b). Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles. *Energy & Fuels*, 25(9), 3961-3965.
- NASSAR, N. N., Tatiana Montoya, T., Franco, C. A., Cortés, F. B., & Pereira-Almao, P. R. (2015). A New Model for Describing the Adsorption of Asphaltenes on Porous Media at a High Pressure and Temperature under Flow Conditions. *Energy & Fuels*.
- ORREGO, J. A. (2008). *Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por espectroscopía fotoacústica en el infrarrojo medio* (M.Sc.), Universidad Industrial de Santander.
- PAUCHARD, V., Rane, J. P., Zarkar, S., Couzis, A., & Banerjee, S. (2014). Long-Term Adsorption Kinetics of Asphaltenes at the Oil–Water Interface: A Random Sequential Adsorption Perspective. *Langmuir*, 30(28), 8381-8390.
- PERINO, A. I., Noïk, C., & Dalmazzone, C. (2013). Effect of fumed silica particles on water-in-crude oil emulsion: emulsion stability, interfacial properties, and contribution of crude oil fractions. *Energy & Fuels*, 27(5), 2399-2412.
- PERMANYER, A., Douifi, L., Lahcini, A., Lamontagne, J., & Kister, J. (2002). FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results. *Fuel*, 81(7), 861-866.
- PIERI, N., Planche, J., & Kister, J. (1996). Caractérisation structurale des bitumes routiers par IRTF et fluorescence UV en mode excitation-émission synchrones. *Analisis*, 24(4), 113-122.
- PRIETO, H., Lima, E., Gaviria, M., Gil, E., Benitez, N., & Fuenmayor, M. (2015). *Design And Operation Of Production Facilities Of The Quifa Field In-situ Combustion Project*. Paper presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition.
- QUINTERO, K., López, L., & De Lima, L. (2014a). Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier-Reflectancia total atenuada (IRTF/RTA) aplicada a la caracterización de crudos y su relación con la gravedad API. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 29(2), 93-102.
- QUINTERO, K., López, L., & De Lima, L. (2014b). ÍNDICES DE ABSORCIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA COMO PARÁMETROS DE MADUREZ TÉRMICA EN BITUMENES EXTRAÍDOS DE ROCAS FUENTES DE PETRÓLEO. *GEOS Revista Venezolana de Ciencias de la Tierra*(44).
- RANE, J. P., Harbottle, D., Pauchard, V., Couzis, A., & Banerjee, S. (2012). Adsorption kinetics of asphaltenes at the oil–water interface and nanoaggregation in the bulk. *Langmuir*, 28(26), 9986-9995.
- RANE, J. P., Pauchard, V., Couzis, A., & Banerjee, S. (2013). Interfacial rheology of asphaltenes at oil–water interfaces and interpretation of the equation of state. *Langmuir*, 29(15), 4750-4759.

- RANE, J. P., Zarkar, S., Pauchard, V., Mullins, O. C., Christie, D., Andrews, A. B., . . . Banerjee, S. (2015). Applicability of the Langmuir Equation of State for asphaltene adsorption at the oil-water interface: coal-derived, petroleum and synthetic asphaltenes. *Energy & Fuels*.
- RIMMER, D. P., Gregoli, A. A., Hamshar, J. A., & Yildirim, E. (1992). Pipeline Emulsion Transportation for Heavy Oils. *American Chemical Society, Canadian Occidental Petroleum, Ltd., 1500, 635 8th Avenue, S.W., Calgary, Alberta, Canada T2P 3Z1*. doi: 10.1021/ba-1992-0231.ch008
- ROJAS-GONZÁLEZ, A. F., & Barraza-Burgos, J. M. (2013). Efecto de la relación atómica oxígeno/carbono del carbón sobre la reactividad en la combustión de carbonizados. *Ingeniería y Universidad*, 17(1), 41-57.
- ROMERO, M. I. (2009). *Flow of Emulsions in Porous Media*. Paper presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition.
- ROUQUEROL, F., & Sing, K. (2006). Adsorption by powders and porous solids. 1999. *Academic, San Diego, CA. Sambe et al.*
- SCHRAMM, L. L. (1992). *Emulsions Fundamentals and applications in the petroleum industry* (P. R. Instirute Ed.).
- SCHRAMM, L. L. (1992). Fundamental and applications in the petroleum industry. *Adv. Chem*, 231, 3-24.
- SERPA, C. A. R., Bernal, M. C., Lesmes, D. O., & de Petróleos-Ecopetrol, E. C. ANÁLISIS Y DIAGNÓSTICO DE DAÑO EN POZOS DE DINA TERCIARIOS, FORMACIÓN DOIMA-CHICORAL.
- SPIECKER, P. M., & Kilpatrick, K. L. G. a. P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2003) 178–193. doi: 10.1016/S0021-9797(03)00641-6
- STRASSNER, J. (1968). Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions. *Journal of Petroleum Technology*, 20(03), 303-312.
- TAMBE, D. E., & Sharma, M. M. (1993). Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions: I. An experimental investigation. *Journal of colloid and interface science*, 157(1), 244-253.
- TAMBE, D. E., & Sharma, M. M. (1994). The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 52, 1-63. doi: 10.1016/0001-8686(94)80039-1
- TAYLOR, S. E. (1988). Investigations into the electrical and coalescence behaviour of water-in-crude oil emulsions in high voltage gradients. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. doi: 10.1016/0166-6622(88)80170-7
- THOMMES, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- VELÁSQUEZA, I., & Pereira, J. C. (2014). Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales. *Revista ingeniería UC*, 21(3), 45-54.

- VLACHOS, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A., & Tegou, E. (2006). Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica chimica acta*, 573, 459-465.
- WANG, D., Duan, H., & Möhwald, H. (2005). The water/oil interface: the emerging horizon for self-assembly of nanoparticles. *Soft matter*, 1(6), 412-416.
- WANG, F., Shen, L., Zhu, H., & Han, K. (2011). The Preparation of a Polyether Demulsifier Modified by Nano-SiO₂ and the Effect on Asphaltenes and Resins. *Petroleum Science and Technology*, 29(24), 2521-2529.
- XIA, L., Lu, S., & Cao, G. (2004). Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 504-506.
- YAN, C., Yang, Y., Liu, M., Nie, M., & Zhou, J. L. (2011). Phenanthrene sorption to Chinese coal: Importance of coal's geochemical properties. *Journal of hazardous materials*, 192(1), 86-92.
- YARRANTON, H. W., Hussein, H., & Masliyah, J. H. (2000). Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *Journal of colloid and interface science*, 228(1), 52-63.
- ZHANG, T., Roberts, M., Bryant, S. L., & Huh, C. (2009). *Foams and emulsions stabilized with nanoparticles for potential conformance control applications*. Paper presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry.
- ZONA, A., Ortiz, C., & Correa, R. (2011). Rompimiento de emulsiones agua en crudo utilizando microondas. *REVISTA ION*, 15(1).