

Efecto de los alcoholes sobre la tensión interfacial agua-asfaltenos en tolueno.

L. Galindez, J. Pereira*, R. Blanco

Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Resumen.-

El presente trabajo, tiene como finalidad evaluar el efecto de los alcoholes sobre la tensión interfacial agua-tolueno con asfaltenos. Entonces, se pretende estudiar la influencia de la difusión de dichas moléculas a través de la interfase y romper la película asfáltica generada en la región interfacial. Por tanto, se adicionaron moléculas como 1-butanol y 1-propanol a diferentes concentraciones, evaluando el efecto e interacciones sobre la actividad interfacial de los asfaltenos empleando el método de la gota colgante. Se propone que los alcoholes actúen como co-surfactantes o “linkers”, debido a la reducción de la tensión interfacial, independientemente desde que fase se coloquen inicialmente dichas moléculas. Los resultados obtenidos persiguen dar una contribución a los estudios sobre deshidratación de crudo y a la formulación fisicoquímica de la química empleada en su tratamiento.

Palabras clave: Tensión interfacial, Asfaltenos, Alcoholes, Linkers, Emulsiones.

Effect of alcohols on interfacial tension water-asphaltenes in toluene

Abstract.-

This paper aims to evaluate the effect of alcohol on water interfacial tension asphaltene in toluene, in order to assess the influence of the diffusion of these molecules to adsorb and break the asphalt film generated in order to make a contribution to studies on crude dehydration and breaking emulsions. Therefore, molecules were added as 1-butanol and 1-propanol at different concentrations and evaluated the effects and interactions on the interfacial activity of asphaltene using the hanging drop method. 1-butanol and 1-propanol is presumed to act as co-surfactants or linkers due to the reduction in interfacial tension, irrespective of the stage where they are placed such molecules. Keywords: Interfacial tension, asphaltene, alcohols, linkers, emulsions.

Keywords: Interfacial tension, Asphaltene, Alcohols, Linkers, Emulsions.

Recibido: 07 de mayo 2012

Aceptado: 07 de julio 2012

1. Introducción

Los asfaltenos son la fracción más pesada del crudo; causan daños a las tuberías y generan emulsiones agua-aceite (W/O), lo que involucra grandes problemas a la industria petrolera. Los asfaltenos se adsorben en la interfase agua-aceite,

estabilizando y evitando la ruptura de las emulsiones agua-aceite (W/O). La disminución de la tensión interfacial por la adsorción de los asfaltenos, es en parte, el mecanismo de la formación de tales emulsiones. Esto trae como consecuencia que la industria petrolera tenga que invertir grandes cantidades de dinero en desemulsionantes, para la deshidratación del petróleo, y por ende elevar el valor agregado del crudo [1].

Una vez adsorbidos en la interfase los asfaltenos sufren una lenta reorganización y eventualmente forman multicapas. Los asfaltenos también pueden

*Autor para correspondencia

Correo-e: jcpereir@uc.edu.ve (J. Pereira)

formar multicapas sobre superficies sólidas como la sílice. Existe una correlación entre la formación de agregados y la actividad interfacial de los asfaltenos. Se ha encontrado que el incremento en la concentración de asfaltenos en solución, tiende a aumentar su estado de agregación, lo que disminuye la velocidad de adsorción en la superficie [2].

La deshidratación química constituye la herramienta más empleada por la industria petrolera para romper las emulsiones de agua en el crudo. En este sentido cobra importancia conocer el mecanismo de acción del surfactante y sus mezclas, con surfactantes o con sustancias anfífilas, que se emplean en los llamados cocteles en la química deshidratante. Entonces, el conocimiento en formulación fisicoquímica de sistemas surfactante-aceite-agua debe ser vinculado a la deshidratación de petróleo. El balance hidrofílico-lipofílico (HLD) del surfactante, es una variable de formulación generalizada [3]. Una típica expresión del HLD para un surfactante no iónico polietoxilado puede ser escrito como:

$$HLD = \alpha - EON - kACN + bS + mC_A + C_T(T - 25^\circ C) \quad (1)$$

Donde α es un parámetro característico del surfactante, EON es el número de moles de oxido de etileno, ACN es el número de carbono del alcano usado como fase aceite, S es la salinidad expresada como el % en peso de NaCl, C_A es la concentración de alcohol y T es la temperatura. Los parámetros k, b, m, and C_T son constantes cuyos valores dependen de la naturaleza de los componentes. Pereira [4] encontró una notable influencia de los alcoholes en la estabilidad de emulsiones de agua en crudo. Se encontró que el efecto de estos aditivos depende de su tipo y concentración. Sin embargo, es necesario profundizar en el mecanismo de acción de los alcoholes sobre la capa interfacial constituida por asfaltenos y deshidratante.

Los surfactantes naturales son aquellos componentes del crudo con capacidad para orientarse en una interfase agua-aceite debido a su naturaleza anfífilica.

El crudo de la zona Ayacucho, anteriormente Hamaca, ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) es un crudo extrapesado con un alto contenido de asfaltenos. Los asfaltenos debido a la complejidad de su estructura y sus constituyentes le confieren o atribuyen propiedades de surfactante natural. Los asfaltenos se adsorben en la interfase agua-aceite, estabilizando y evitando la ruptura de las emulsiones agua-aceite (W/O).

Se han realizado diversos trabajos para comprender el estado de los asfaltenos en la interfase. Ghoshal y colaboradores Estudian la transferencia de benceno y naftaleno a través de la película interfacial de asfaltenos [5]. Razi y col., realizaron el estudio de la formulación sobre un grupo de deshidratantes [6]. Los autores plantean que sus resultados pueden ser explicados en términos cualitativos por un mecanismo molecular donde la película de asfaltenos es rota en la interfase agua-aceite por las resinas fenólicas y la formación y expansión de huecos en la región entre las gotas que se acercan con poca cantidad de asfaltenos.

La presente investigación tiene como objetivo principal estudiar el efecto de moléculas anfífilicas sobre la tensión interfacial de los asfaltenos del crudo Ayacucho; a fin de evaluar el efecto de éstas sobre la difusión de dichas moléculas para adsorberse y romper la película asfáltica generada, para así dar una contribución a los estudios sobre deshidratación de crudo y ruptura de emulsiones. Por tanto, se adicionan moléculas que poseen una doble afinidad, a diferentes concentraciones y se evalúa el efecto e interacciones en el aceite sobre la actividad interfacial de los asfaltenos.

2. Materiales y Métodos.

2.1. Reactivos y solventes.

Los disolventes empleados para cada una de las fases experimentales fueron de grado analítico: n-heptano, tolueno, 1-butanol, 1-propanol. Estos reactivos fueron comprados a J.T. Baker.

2.2. Obtención de los asfaltenos.

Los asfaltenos fueron extraídos del crudo extrapesado Ayacucho, ver Figura 1. Es importante mencionar que se utilizó una proporción 1:40

v/v (crudo:solvente), [7] el solvente utilizado para la precipitación de los asfaltenos fue n-heptano, debido a la insolubilidad de los asfaltenos en dicha parafina, posteriormente se procedió a guardarlos en envases color ámbar para evitar su oxidación.

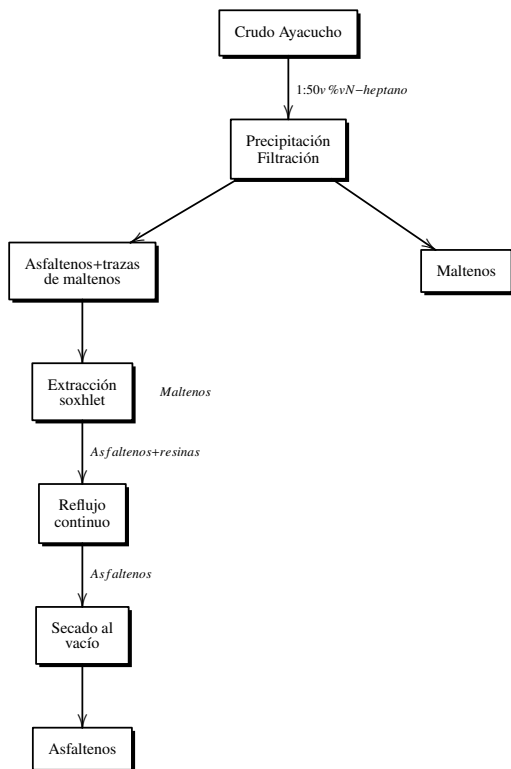


Figura 1: Representación esquemática de la metodología para la obtención de los asfaltenos del crudo Ayacucho.

2.3. Preparación de la solución madre tolueno-asfaltenos.

Se preparó una solución madre de 10000 mg/L, pesando la cantidad de asfaltenos sólidos y posteriormente disolviéndolos en tolueno, con ayuda de ultrasonido por 10 min, en un balón aforado de 50 mL. La solución se dejó en reposo 24 horas garantizando de que se alcanzó el equilibrio.

2.4. Preparación de las soluciones por dilución.

Las soluciones se prepararon por dilución, tomando alícuotas de volúmenes previamente calculados para preparar 10 mL de las soluciones diluidas. Las soluciones preparadas se trasvasaron cuidadosamente a frascos ámbar con sus respectivas tapas, para evitar la evaporación y la oxidación del solvente (tolueno).

Se determinó cual de las soluciones arrojaba un valor confiable para la construcción de la curva del sistema original (tolueno-asfaltenos) a diferentes concentraciones. Las concentraciones seleccionadas para el análisis fueron las siguientes (150; 500; 1000; 1500; 2500; 5000; 6000; 7000; 8000; 10000) mg/L.

2.5. Dispositivo experimental.

2.5.1. Tensiómetro de gota colgante.

El tensiómetro de gota colgante empleado fue diseñado por el Laboratorio de Espectroscopia Laser de la Universidad Central de Venezuela [7]. El equipo dispone de un sistema de mediación automática, de manera que se puede programar y obtener directamente en la pantalla los valores de tensión interfacial una vez introducidos los valores pertinentes. El tensiómetro de gota colgante es un dispositivo que consta de una cámara web acoplada al computador, con la cual se toma las imágenes de las gotas de aceite que se genera en el medio acuoso. Contiene una celda, en la cual se coloca uno de los líquidos inmiscibles, la gota es generada con una jeringa con una aguja en forma de U, que contiene el líquido de mayor densidad.

2.6. Preparación de las soluciones tolueno-asfaltenos con alcoholes lineales.

Se procedió, a preparar una solución de tolueno con dos alcoholes, (1-propanol y 1-butanol), variando la concentración de estos alcoholes en tolueno. El rango de concentraciones de los alcoholes se extrajo de publicaciones anteriores, siendo las concentraciones empleadas las siguientes: (0,1; 0,5; 1,5; 2,0) % v/v. Luego de la preparación de dicha solución se procedió a realizar el mismo procedimiento de la sección 2.4. El solvente a emplear fue tolueno con los porcentajes antes mencionados de alcoholes. Se procedió a determinar la tensión interfacial y evaluar el comportamiento de los alcoholes en la adsorción de los asfaltenos. Es importante destacar que se evaluó el comportamiento tanto de los alcoholes tanto en el agua, como en el aceite.

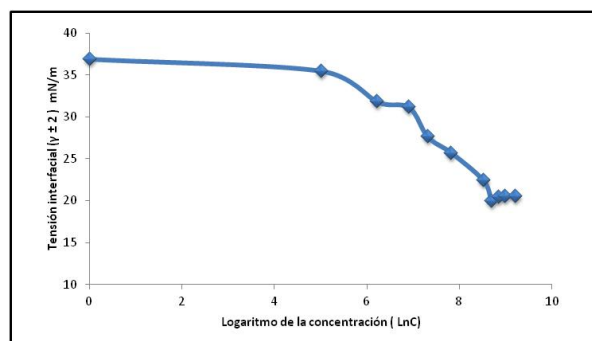
2.7. Efecto de alcoholes desde el agua.

En esta sección se procedió a tomar 800 mL de agua, a esta agua se le añadió las concentraciones antes descritas (0,1; 0,5; 1,5; 2,0) % v/v, de alcoholes lineales, los cuales fueron los mismo empleados en la sección anterior (1-butanol y 1-propanol). Cabe destacar que se colocó en el lugar donde se realizan las mediciones un vaso de precipitado con solución del alcohol para saturar el aire con vapor de este alcohol. Posteriormente se procedió a medir la tensión interfacial empleando las soluciones de asfaltenos en tolueno con las concentraciones antes mencionadas.

3. Resultados y Discusiones.

A continuación se presentan los resultados de las medidas de tensión interfacial para los diferentes sistemas. En la Figura 2, se observan los resultados para el sistema tolueno-asfaltenos/agua. Entre los resultados más importantes se puede observar como la tensión interfacial disminuye a medida que aumenta la concentración de asfaltenos en solución. Esto se atribuye a que los asfaltenos se comportan como surfactantes naturales, debido a que los mismos contienen heteroátomos que le confieren un carácter polar y que conjugado con sitios lipofílicos (largas cadenas alquílicas y anillos aromáticos) le proporcionan dicho comportamiento [1]. Por otro lado, se observa que a partir de 6000 mg/L de asfaltenos, la tensión interfacial se mantiene casi constante hasta las últimas concentraciones en estudio. Esto se atribuye a que en esa sección ya la interfase se encuentra saturada; es decir, que se adsorbió la mayor cantidad de asfaltenos en la interfase. Además, que los asfaltenos ya no pueden reducir más los efectos hidrofóbicos que separa efectivamente el crudo del agua [7].

La disminución de la tensión interfacial a medida que aumenta la concentración de los asfaltenos se infiere que se debe a la adsorción de los mismos en la interfase debido a la presencia de grupos carboxílicos y otros compuestos de baja peso molecular que favorecen su carácter hidrofílico y poseen una alta actividad interfacial; a demás de la presencia de aromáticos policíclicos



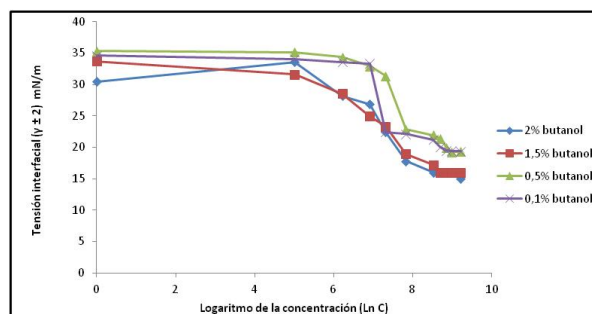
Presión ambiente: $(725,10 \pm 0,05)$ mmHg.

Temperatura ambiente: $(31,0 \pm 0,5)$ °C.

Figura 2: Variación de la tensión interfacial tolueno/agua, en función de la concentración de los asfaltenos.

que favorecen las interacciones en el agua y una buena orientación de éstas moléculas en la interfase. A su vez, a la capacidad de los asfaltenos a asociarse; es decir, formar agregados [4].

La isoterma descrita anteriormente, lleva la tendencia que se esperaba, la cual es características de estas moléculas (asfaltenos) que van variando su actividad interfacial, a medida que se aumenta su concentración y por tanto generan mayor número de agregados, capaces de adsorberse en la interfase. En soluciones diluidas, las moléculas de surfactante se encuentran en el seno del medio en forma de monómeros y la adición de nuevas moléculas ocasiona la formación de éstos agregados.



Presión ambiente: $(725,10 \pm 0,05)$ mmHg.

Temperatura ambiente: $(31,0 \pm 0,5)$ °C.

Figura 3: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de los asfaltenos a diferentes concentraciones de 1-butanol en tolueno.

En las curvas de la Figura 3, se muestran los

datos del sistema para diferentes concentraciones de 1-butanol, en la fase aceite. Se evidencia el mismo comportamiento de la gráfica de la figura anterior con un descenso en cuanto a la tensión interfacial. En dichas curvas se presenta un comportamiento escalonado, esto se puede atribuir a la difusión del 1-butanol por el seno de la solución hasta la zona cercana a la interfase.

El 1-butanol es una molécula anfifílica; es decir, solubles en la fase aceite por su cola relativamente larga y el grupo OH que le confiere cierta polaridad. Haciendo que éste alcohol se acerque a la interfase y la modifique, disminuyendo así la tensión interfacial. La molécula de alcohol con cadenas intermedias como el 1-butanol se infiere que está actuando como un co-surfactante, lo cual se traduce a una disminución pronunciada de la tensión interfacial.

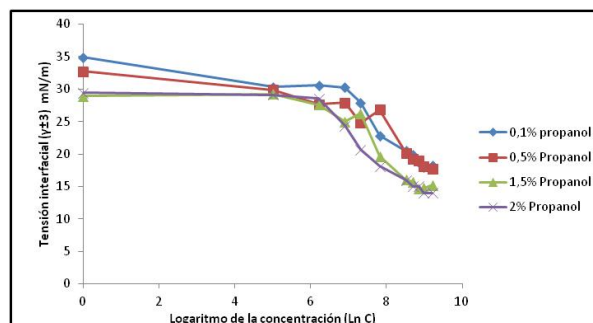
Los co-surfactantes, en este caso el 1-butanol, podrían modificar las propiedades de empaquetamiento del surfactante natural. Su función como se mencionó anteriormente es disminuir la tensión interfacial, las interacciones repulsivas entre los grupos y aumentar la movilidad de la cola hidrocarbonada [4].

Otra explicación podría deberse a que la presencia de estos alcoholes en el aceite crea un desorden molecular en la interfase, permitiendo que los asfaltenos que no se habían adsorbido en la interfase lo hagan. El efecto del n- butanol en el aceite, se puede inferir también que es como el de un linker lipofílico, es decir; moléculas que aumentan las interacciones del lado del aceite, modificando la interfase sin adsorberse en ella y por ende disminuyen la tensión interfacial [8].

En la Figura 3 también se observa en todas las gráficas que a medida que aumenta la concentración de butanol disminuye la tensión interfacial, siendo este valor de (15 ± 1) mN/m para una concentración de 10000 mg/L de asfalto y a una concentración de butanol de 2 %v/v. Se puede visualizar de igual forma que independientemente de la cantidad de butanol adicionado se alcanza la saturación a una concentración de asfaltenos igual a 6000 mg/L aproximadamente. El delta de tensión máximo fue de (5 ± 2) mN/m, un valor considerable, por lo que el butanol estaría cumpliendo

su rol de co-surfactante o de linker reduciendo considerablemente la tensión interfacial.

A continuación se muestran los resultados con el 1-propanol en el tolueno. Este alcohol al igual que el butanol es una molécula anfifílica; por tener una cadena C3, ésta molécula tiende a difundir mucho más rápido hacia la fase acuosa. El propanol por solubilidad va a tender a irse a la fase acuosa, ya que tiene más afinidad por dicha fase.



Presión ambiente: $(725,10 \pm 0,05)$ mmHg.

Temperatura ambiente: $(31,0 \pm 0,5)$ °C.

Figura 4: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de los asfaltenos a diferentes concentraciones de 1-propanol en tolueno.

En las curvas de la Figura 4 se observa una disminución de la tensión interfacial a medida que aumenta la concentración de los asfaltenos. Sin embargo, en la curva para 0,1 % de propanol añadido y para concentraciones de 150, 500 y 1000 mg/L, se tiene un comportamiento bastante anómalo. Se observa que para 150 mg/L se tiene una baja tensión en comparación cuando se tiene solo tolueno-agua, lo cual es de esperarse. Para una concentración de 500 mg/L, vemos que la tensión es mayor que la de 150 mg/L. Para 1000 mg/L se observa como la concentración se mantiene casi constante, éste fenómeno es de esperarse ya que los asfaltenos son moléculas que se asocian a medida que aumenta la concentración. Luego de 1000 mg/L observamos como la tensión cae nuevamente, y sigue dicha disminución hasta el último valor de concentración en estudio.

En Figura 4 se observa como la tensión interfacial disminuye a medida que aumenta la concentración de asfaltenos manteniendo la concentración

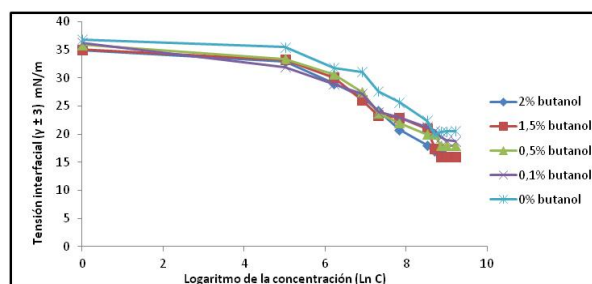
de propanol constante. De forma análoga se observa como a medida que aumenta la concentración de propanol la tensión disminuye progresivamente. A diferencia de la isoterma original, ante la adición de propanol, en dicha figura no se visualiza la sección de la gráfica donde la isoterma se mantiene constante. Esto puede deberse al hecho de que el propanol es más hidrófilico que el butanol y tiende a romper la película interfacial ya que el no es muy a fin a la fase oleosa, ocasionando que el alcohol se transfiera más rápidamente a la interfase.

Es importante resaltar que para de 2 % propanol la tensión interfacial cayó hasta un valor de (14 ± 1) mN/m, inferior al mínimo obtenido con la isoterma original, y con butanol. En las gráficas de las Figuras 3 y 4 correspondientes a butanol y propanol respectivamente, se observa que los valores de tensión no disminuyeron proporcionalmente, sino que fue de forma escalonada, lo que puede atribuirse a que la adsorción no se llevó a cabo de manera uniforme.

El propanol debido a su marcada afinidad por la fase acuosa, busca atravesar la membrana neurasténica generada permitiendo la adsorción del surfactante natural en la interfase, lo que ocasiona un re-arreglo molecular en dicha interfase. Cabe destacar que éste fenómeno podría ocurrir antes de la consolidación de esa película interfacial, debido a que para la formación de la misma, debido a lenta difusión de los Asfaltenos, en la cual las moléculas se absorban en la interfase y de inicio a la formación de ese gel asfáltico.

El efecto que tienen los alcoholes desde la fase acuosa sobre la tensión interfacial es similar a cuando se adiciona en el aceite. Se trabajó con la mismas concentraciones de los alcoholes en el aceite (0,1; 0,5; 1,5; 2) % v/v. En la Figura 5 se observa la influencia que tiene el butanol en el agua. A medida que aumenta la concentración de butanol en el agua la tensión de igual forma disminuye. Pero a diferencia de cuando se adiciona en el aceite es que la gráfica no muestra escalones. Una posible explicación es que tiene un comportamiento similar a la de la isoterma original, por el hecho de que el alcohol, no tiene en el seno del agua ningún impedimento para desplazarse hacia la interfase. El valor mínimo de tensión se alcanza

cuando se tiene 2 % de butanol, siendo éste valor igual a (16 ± 1) mN/m inferior a cuando se tiene 0,1 % de butanol en el cual la tensión llega a un valor de (19 ± 1) mN/m.



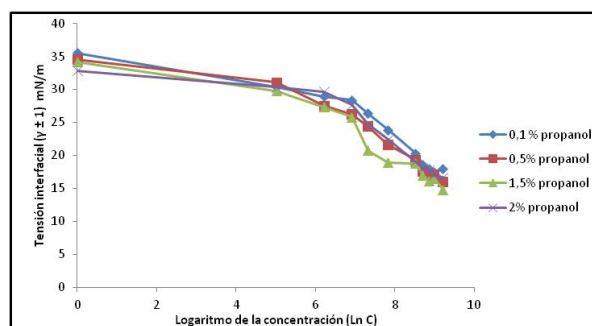
Presión ambiente: $(725,10 \pm 0,05)$ mmHg.

Temperatura ambiente: $(31,0 \pm 0,5)$ °C.

Figura 5: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de asfaltenos a diferentes concentraciones de 1-butanol en agua.

El efecto de los alcoholes en la capa interfacial, es romper las interacciones asfalteno-asfalteno permitiendo que estos surfactantes naturales se absorban en la interfase.

La menor tensión interfacial alcanzada fue adicionando butanol ya que éste alcohol tiende a difundir con mayor facilidad hacia la interfase por su cola relativamente larga, en comparación con el propanol, el cual tiene una cadenas más corta y por tanto se satisface su afinidad por la fase acuosa.



Presión ambiente: $(725,10 \pm 0,05)$ mmHg.

Temperatura ambiente: $(31,0 \pm 0,5)$ °C.

Figura 6: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de asfaltenos a diferentes concentraciones de 1-propanol en agua.

En la Figura 6 se observa de igual forma la disminución de la tensión interfacial a medida que

umenta la concentración de propanol. La mínima tensión interfacial alcanzada fue de (15 ± 1) mN/m a una concentración de 1,5 % de propanol.

4. Conclusiones.

Se evidenció que la presencia del 1-butanol y del 1-propanol en la fase aceite disminuyó considerablemente la tensión interfacial, lo cual es atribuido a la difusión y re-ordenamiento del surfactante natural en la interfase. El 1-butanol y el 1-propanol se presume que actúan como co-surfactantes o linkers, debido a la reducción de la tensión interfacial.

El valor de tensión interfacial final alcanzado es independiente de la fase aceite u acuosa donde inicialmente se coloque el alcohol. La isoterma en presencia de alcoholes en la fase aceite presentó una forma escalonada en comparación con la isoterma donde los alcoholes se encontraban en la fase acuosa.

Agradecimientos.

Los autores desean expresar su agradecimiento a Industrias VENOCO y Distribuidora CAYOGUA por el soporte a la investigación. Al CDCH de la Universidad de Carabobo proyecto N° 2010-03.

Referencias

- [1] Kilpatrick, P., y Spiecker, P., (2001) Asphaltene Emulsions in Encyclopedia of Emulsion Technology, ed., Dekker, New York, Chapter 30.
- [2] Jeribi, M., Almir-Assad, B., Langevin, D., Hénaut, I., y Argillier, J., (2002) "Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces" *J. Colloid Interface Sci.*, 256, 268–272.
- [3] Salager, J.L., Microemulsions, in Handbook of Detergents—Part A: Properties, edited by G. Broze, Marcel Dekker New York, 1999, p. 253.
- [4] Pereira, J. (2009). Fenómenos de rupturas de emulsiones: aspectos fisicoquímicos y cinéticos. Disertación de Tesis Doctoral. Universidad de Los Andes. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Venezuela.
- [5] Ghoshal S., Pasion C., Alshafie M., (2004). Reduction of Benzene and Naphthalene Mass Transfer from Crude Oils by Aging-Induced Interfacial Films *Environ. Sci. Technol.* 38, 2102-2110.
- [6] Razi, M.; Rahimpour, M.; Jahanmiri, A.; Azad, F. (2011). Effect of a Different Formulation of Demulsifiers on the Efficiency of Chemical Demulsification of Heavy Crude Oil. *Chem. Eng. Data*, 56, 2936–2945.
- [7] Acevedo S., Borges B., Quintero F., Vicent, P., y Gutiérrez, L., (2005). Asphaltenes and Other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil. Stepwise Adsorption at the Water/Toluene Interface: Film Formation and Hydrophobic Effects. *Energy & Fuels*, 22, 1948-1943.
- [8] Graciaa A., Lachaise J., Cucuphat C., Bourrel M., y Salager J. (1993). Improving solubilization in microemulsions whit additives. 1. The lipophilic linker role. *Langmuir*, 9, 669-672.