

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS Y  
ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS EN EL CRUDO DEL  
POZO COLORADO 40**

**OLGA LUCIA GONZÁLEZ TÉLLEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014**

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS Y  
ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS EN EL CRUDO DEL  
POZO COLORADO 40**

**OLGA LUCIA GONZÁLEZ TÉLLEZ**

**Trabajo de grado como requisito para optar por el título de Química**

**DIRECTOR:  
DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO  
Químico, Ph.D.**

**CODIRECTOR  
EMILIANO ARIZA LEÓN  
Ing. Petróleos, M.sc**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014**

## DEDICATORIA

***A Dios por ayudarme a culminar este proyecto, porque siempre ha estado presente en mi vida llenándome de valentía y fortaleza para asumir todos mis retos.***

***A mi mamá Adela Téllez Pabón que aunque no está conmigo sé que desde el cielo me entrega toda su buena energía y me llena de bendiciones. Este triunfo es para ti.***

***A mi papá Mario González Maldonado que no solamente me ayudo económicamente, sino que además fue mi apoyo constante durante este largo camino. Lo que soy como persona es gracias a ti.***

***A mí hermana Adela Isabel, a mí cuñado Crispin y sobre todo a mí sobrinita Elena que aún en la distancia siempre estuvieron presentes para brindarme su amor y comprensión.***

***A mi novio, Jojhan Fuentes quien compartió conmigo cada experiencia durante este proceso de formación, entregándome todo su amor incondicional, su comprensión y su paciencia. Te amo mucho.***

***A todos mis compañeros de la universidad Brayan, Kelly, Jessica, Andrea, diana, jefry, Angélica y Silvia. Y a todos en general que compartieron conmigo esta etapa llena de alegrías, preocupaciones, tristezas, y ahora la satisfacción de haber alcanzado este logro, simplemente gracias por su amistad.***

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad, a la escuela de química y a todos los profesores por la formación académica, personal y profesional.

Al profesor Daniel Molina y al profesor Emiliano Ariza quienes me dieron la oportunidad de desarrollar este proyecto en el laboratorio RMN UIS-Guatigurá y por transmitirme sus conocimientos.

Al Campo Colorado por brindarme su apoyo y la confianza para llevar a cabo este proyecto.

A los laboratorios involucrados en el desarrollo de este trabajo de investigación (RMN, DSC, DRX y Petróleos, entre otros). Gracias por su aporte y por su ayuda técnica.

A Marisol, Natalia, Mary, José Luis, Diego, a los profesores Juan Carlos Poveda, Natalia Bedoya y José Henao, quienes me brindaron su colaboración y me aconsejaron durante la realización de esta tesis.

A mi calificador, el profesor Fabián Ríos Angarita por su colaboración y sobre todo por dedicarle tiempo y calificación de mi proyecto.

A laboratorios CEIAM, por su ayuda y por facilitarme los medios para alcanzar este triunfo.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PETRÓLEO</b>	<b>20</b>
1.1. PARAFINA	20
1.1.1 Importancia de los crudos parafínicos	21
1.1.2 Precipitación de Parafinas	21
1.1.3 Factores que controlan la precipitación de Parafinas	22
1.1.4 Mecanismo de cristalización	24
1.1.5 Mecanismo de acumulación de parafinas	24
1.1.6 Consecuencia de acumulación de parafinas	25
1.2 ASFALTENOS	26
1.2.1 Estructura molecular de asfaltenos	26
1.2.2 Precipitación de asfaltenos	27
1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	27
1.3.1 Microscopia electrónica de barrido SEM	28
1.3.2 Resonancia Magnética Nuclear RMN	28
1.3.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC	29
1.3.4 Difracción de rayos X DRX y T-DRX	31
1.4 ZONAS DE FORMACIÓN DE DEPÓSITOS	33
1.4.1 Depósitos en la tubería de producción	34

1.5	ROCAS SEDIMENTARIAS	34
1.5.1	Mineralogía de formación	34
1.6	ESTRUCTURA CRISTALINA	38
2.	<b>CAMPO COLORADO</b>	42
2.1	UBICACIÓN GEOGRÁFICA	42
2.2	DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA	42
2.3	PRODUCCIÓN EN CAMPO COLORADO A 2013	44
2.4	CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS DE FORMACIÓN	44
2.5	PROBLEMAS DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS	46
2.6	DATOS BÁSICOS DEL POZO COL-40	47
3.	<b>ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN EN EFECTOS SÓLIDOS Y ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS</b>	48
4.	METODOLOGÍA PROPUESTA	56
4.1	DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS SÓLIDOS Y ASFALTENOS EN EL PUNTO DE FLUIDEZ	57
4.2	ANÁLISIS TÉRMICO	59
4.2.1	Separación de maltenos y asfaltenos	59
4.2.2	Obtención de parafinas	60
4.2.3	Caracterización	61
4.2.3.1	Resonancia magnética nuclear RMN	61
4.2.3.2	Calorimetría diferencia de barrido DSC	63
4.2.3.3	Termo-Difracción de Rayos X T-DRX	65

5.	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	66
5.1	DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS SÓLIDOS Y ASFALTENOS EN EL PUNTO DE FLUIDEZ	66
5.2	ANÁLISIS TÉRMICO	75
5.2.1	Caracterización de la parafina $^1\text{H}$ -RMN, $^{13}\text{C}$ , DEPT45° y DEPT 135°	75
5.2.2	Caracterización de los asfaltenos Dep. Tub. Prod. Col-40 $^1\text{H}$ -RMN	80
5.2.3	Caracterización de la parafina por DSC	82
5.2.4	Caracterización de la parafina por T-DRX	91
6.	<b>CONCLUSIONES</b>	103
7.	<b>RECOMENDACIONES</b>	104
	<b>CITAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	105
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	111
	<b>ANEXOS</b>	116

## LISTADO DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Minerales que componen las rocas sedimentarias	35
Tabla 2. Dimensiones de la estructura cristalina	40
Tabla 3. Datos básicos del campo colorado 2013	44
Tabla 4. Descripción del pozo Col-40	47
Tabla 5. Punto de fluidez crudo Col-40 contaminado con minerales	50
Tabla 6. Niveles experimentales para los factores estudiados	59
Tabla 7. Tipos de hidrógenos y regiones espectrales de la parafina RMN-1H	62
Tabla 8. Tipos de carbono y regiones espectrales de la parafina RMN-13C	62
Tabla 9. Tipos de protones y regiones espectrales de los asfaltenos RMN-1H	63
Tabla 10. Condiciones experimentales para análisis por DSC	64
Tabla 11. Resultados obtenidos del diseño factorial $2^3$	66
Tabla 12. Análisis de varianza modelo estadístico Ec. 1 (95%confianza)	67
Tabla 13. Estimación de los resultados del punto de fluidez	68
Tabla 14. Coeficientes estadísticos para el modelo de la Ec. 1	73
Tabla 15. Resultados obtenidos para la validación del modelo matemático	73
Tabla 16. Condiciones normalizadas para optimización valor máximo	74

Tabla 17. Parámetros estructurales promedios de las parafinas RMN-1H	78
Tabla 18. Parámetros estructurales promedios de las parafinas RMN-13C	78
Tabla 19. Parámetros estructurales promedios de los asfaltenos RMN-1H	81
Tabla 20. Propiedades Físicas determinadas por DSC	82
Tabla 21. Datos obtenidos DRX	95
Tabla 22. Parámetros de la celda unidad por el método de Rietveld	99

## LISTADO DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Fig.1 Termograma de enfriamiento y calentamiento	31
Fig. 2 Difractograma con marcadores de patrones de referencia	32
Fig. 3 Modelo estructura cristalina	39
Fig. 4 Localización del campo colorado	42
Fig. 5 Localización geográfica del campo colorado	43
Fig. 6 Caracterización por DRX Arenas C formación mugrosa	45
Fig. 7 Caracterización por DRX Arenas B formación mugrosa	46
Fig. 8 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X. EDS de solidos Dep-Tub-prod Col-40 de 800-1000ft	48
Fig. 9 Caracterización de DRX sólidos Dep-Tub-Prod. Col40 de 0-90ft	49
Fig. 10 Caracterización de DRX sólidos Dep-Tub-Prod. Col40 de 800-1000ft	49
Fig. 11 Metodología para estudio dela influencia de minerales y asfaltenos	56
Fig. 12 Metodología para el análisis térmico	57
Fig. 13 Diagrama de Pareto para el pto de fluidez	70
Fig. 14 Diagrama de efectos principales	70
Fig. 15 Diagrama de superficie de respuesta estimada	71

Fig. 16 Diagrama de respuesta observada Vs. respuesta predicha	71
Fig. 17 Diagrama de superficie de respuesta validado en tres condiciones	74
Fig. 18 Espectro RMN-1H de la parafina Dep-Tub-prod col 40	75
Fig. 19 Espectro RMN-13C de la parafina Dep-Tub-prod col 40	76
Fig. 20 Gráfica % Hidrógenos Vs. Tipos de hidrógenos (RMN- <sup>1</sup> H) de parafinas	77
Fig. 21 Gráfica % Carbonos Vs. Tipos de Carbonos (RMN- <sup>13</sup> C) de parafinas	77
Fig. 22 Espectros de experimentos DEPT 45° y DEPT135°	79
Fig. 23 Espectro RMN 1H Asfaltenos Dep. Tub. De producción Col40	80
Fig. 24 Gráfica %Hidrógenos Vs. Tipos de Hidrógenos (RMN-1H) de asfaltenos depósito de tubería	81
Fig. 25 Gráficos de DSC proceso endotérmico	83
Fig. 26 Comparación termogramas proceso endotérmico para muestras 1-5	85
Fig. 27 Gráficos de DSC proceso exotérmico	86
Fig. 28 Comparación termogramas proceso exotérmico para muestras 1- 5	88
Fig. 29 Difractograma Parafina M1	92
Fig. 30 Difractograma Parafina-cuarzo M2	92
Fig. 31 Difractograma Parafina-calcita M3	93
Fig. 32 Difractograma Parafina-Asfaltenos M4	93

Fig. 33 Difractograma Parafina-cuarzo-calcita-asfaltenos M5 94

Fig. 34 T-DRX muestra 1, 2,3 y 5 97

## LISTADO DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO 1. Información y listado de los picos por DRX para cada fase cristalina (Parafina, cuarzo, calcita)	116
ANEXO 2: Información y listado de picos de T-DRX por técnica de refinación Rietveld para cada fase cristalina	122

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS Y ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS EN EL CRUDO DEL POZO COLORADO 40\*.

**AUTOR:** OLGA LUCIA GONZÁLEZ TÉLLEZ\*\*

**PALABRAS CLAVES:** PARAFINAS, PRECIPITACIÓN, SÓLIDOS INORGÁNICOS, PUNTO DE FLUIDEZ, CARACTERIZACIÓN.

### **DESCRIPCIÓN:**

La precipitación y acumulación de parafinas disminuye considerablemente la producción del crudo, y muchas veces conlleva al cierre del pozo. En esta investigación se evaluó la incidencia de los compuestos inorgánicos y asfaltenos en la precipitación de parafinas del crudo Col-40 del Campo Escuela Colorado

Para el desarrollo de este proyecto se evaluó la influencia de los minerales y asfaltenos sobre el punto de fluidez del crudo col-40 por medio de un diseño experimental  $2^3$ , los factores a considerar fueron el cuarzo, calcita y asfaltenos, y la variable respuesta fue el punto de fluidez. Se determinó que el cuarzo y los asfaltenos son las variables independientes que generan un mayor efecto sobre la respuesta, presentando un efecto negativo y positivo, respectivamente. Así mismo se observó que la combinación entre dos factores cuarzo-asfaltenos y calcita-asfaltenos, presentan un efecto positivo.

El análisis térmico se inició con la separación de los maltenos y los asfaltenos (norma ASTM D6560-12) del depósito de tubería de producción col-40. Y posteriormente se extrajo la parafina de los maltenos (norma UOP METHOD46-85). Para confirmar la obtención de parafinas se procedió a caracterizar la muestra por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT 45° y 135°. Con DSC se estableció que la parafina presenta una estructura microcristalina y se demostró la sinergia de los asfaltenos e inorgánicos ya que con los tres componentes las entalpías de fusión y cristalización fueron relativamente cercanas a las entalpías calculadas con la parafina sin contaminantes. Por DRX se estableció que la parafina es ortorrómbica. Con T-DRX y con la técnica de Rietveld se identificó un incremento en el volumen de la parafina a una temperatura de 85°C debido a la dilatación térmica. Así mismo se encontró que los minerales generan un tipo de impedimento estérico que evita el aumento del volumen de la parafina.

---

\*Proyecto de grado.

\*\*Facultad de ciencias .Escuela de Química. Director: PhD. Daniel Ricardo Molina Velasco.

Codirector: Msc. Emiliano Ariza León

## ABSTRACT

**TITLE:** THE INFLUENCE STUDY OF INORGANIC COMPOUNDS AND ASPHALTENES IN THE PARAFFIN PRECIPITATION IN THE OIL WELL IN COLORADO 40\*.

**AUTHOR:** OLGA LUCIA GONZÁLEZ TÉLLEZ\*\*

**KEYWORDS:** PARAFFIN, PRECIPITATION, INORGANIC SOLIDS, POUR POINT, CHARACTERIZATION.

### DESCRIPTION:

The precipitation and accumulation of paraffin significantly reduces the production of oil, and often leads to the closure of the pit. In this research the effect of inorganic compounds and asphaltenes precipitation were evaluated in paraffin oil Col-40 Field Colorado School.

For the development of this project the influence of asphaltenes on minerals and pour point of the Col-40 oil through a 2<sup>3</sup> experimental design was evaluated. The factors considered were quartz, calcite and asphaltenes, and the response variable was pour point. It was determined that quartz and asphaltenes are the independent variables that generate the greatest effect on the response, presenting a negative and positive effect, respectively. It also was observed that the combination between two factors quartz-asphaltenes and calcite-asphaltenes have a positive effect.

The thermal analysis began with the separation of the maltenes and asphaltenes (ASTM D6560-12) from the pipe tank Col-40 production. And then paraffin was extracted from the maltenes (UOP METHOD46-85 standard). To confirm the production of paraffines it was proceeded to characterize the sample by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C, DEPT 45 ° and 135 °. With the DSC was established that the paraffin has a microcrystalline structure and the synergy of asphaltenes and inorganic were shown as the three component enthalpies of fusion and crystallization that they were relatively close to the calculated enthalpies uncontaminated paraffin. Using XRD was possible to establish that the paraffin is orthorhombic. With T-XRD and Rietveld technique was identified an increase in the volume of the wax at a temperature of 85 ° C due to thermal expansion. Also it was found that minerals generate a steric hindrance which prevents the increase in volume of paraffin.

---

\* Work Degree, Chemistry Thesis.

\*\*Faculty of Sciences. Department of Chemistry. Directed by: PhD. Daniel Ricardo Molina Velasco  
Codirected by: Msc. Emiliano Ariza León

## INTRODUCCIÓN

El petróleo está compuesto por una mezcla compleja de hidrocarburos clasificados como saturados (parafinas), aromáticos, resinas y asfaltenos. Las parafinas se pueden precipitar y depositar dentro del yacimiento, en la cara del pozo, en las facilidades de producción o durante el transporte del crudo por oleoductos bajo ciertas condiciones de presión, temperatura y composición. Tal precipitación y posterior acumulación conlleva a la obstrucción del flujo, a la disminución de la producción y muchas veces el cierre del pozo.

Debido a lo anterior, la precipitación de parafinas ha sido considerada como un problema significativo en las operaciones de producción y transporte de crudos, por lo cual una buena parte de las investigaciones en el campo del petróleo están orientadas a prevenir la precipitación y a encontrar soluciones que permitan el aseguramiento de flujo.

Las causas de la precipitación son diversas, y entre ellas, es posible que lo sea la presencia de los compuestos inorgánicos y asfaltenos en el crudo, ya que sirven como centro de nucleación de parafinas. Por lo anterior, en este trabajo se determinó la influencia de los sólidos y asfaltenos en la precipitación de las parafinas del crudo del pozo 40 del Campo Colorado (Col-40) por medio de un diseño experimental  $2^3$  en donde el cuarzo, la calcita y los asfaltenos fueron los factores importantes a considerar, mientras que el parámetro físico denominado punto de fluidez fue la variable de respuesta. Las variables independientes y niveles (-1,+1), fueron seleccionados a partir de estudios anteriores.

El trabajo se completó con el análisis de los termogramas por DSC para los procesos endotérmico y exotérmico, en donde se analizó el efecto de los

minerales cuarzo y calcita en la parafina extraída del depósito de tubería de producción Col-40. Igualmente se realizó un análisis cristalográfico de la fase sólido-líquido en la parafina contaminada con asfaltenos y minerales. Las concentraciones (%w/w) se establecieron a partir de la caracterización por DRX de los depósitos sólidos de la tubería de producción Col40 tomados de una profundidad de 800 a 1000ft (243,84 a 304,80 m), y de los valores normalizados en donde se alcanza el valor máximo de optimización del modelo matemático para el diseño experimental  $2^3$ .

## 1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PETRÓLEO

El petróleo en su estado natural es una mezcla compleja de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, para facilitar su estudio se divide en cuatro fracciones o grupos orgánicos bien definidos: Saturados (S), aromáticos (A), Resinas (R) y asfaltenos (A); este conjunto es conocido como SARA.

Dentro de los saturados se encuentran las parafinas constituidas por hidrocarburos no polares que cristalizan por enfriamiento. Las ceras parafínicas están compuestas principalmente por n-parafinas, iso-parafinas y en menor proporción por ciclo-parafinas (naftenos).<sup>1</sup>

Los aromáticos, son hidrocarburos que contienen uno o más anillos aromáticos; son denominados solventes universales y no causan problema de precipitación, al contrario contribuyen a la solubilidad de las demás fracciones en solución o suspensión.<sup>1</sup>

Los asfaltenos son compuestos cuya estructura está conformada por anillos policíclicos y aromáticos condensados con cadenas laterales; son polares debido a la presencia de oxígeno, sulfuro, nitrógeno y metales (Ni,V,Fe); solubles en compuestos aromáticos (xileno, tolueno) e insoluble en solventes parafínicos como el kerosene o el diesel.<sup>1y2</sup>

### 1.1 PARAFINA

Las parafinas están formadas por cadenas de hidrocarburos saturados de C<sub>16</sub> y C<sub>60+</sub>, presentan temperaturas de fusión de 64 °F a 211 °F. Son de naturaleza cristalina, tienden a cristalizar y precipitar del crudo por debajo de su punto de

cristalización. Los depósitos de parafina están acompañados de resinas, material asfáltico, arena, escamas y en ocasiones agua.

Las parafinas se clasifican<sup>3</sup> en :

- **Ceras macrocristalinas**

Están compuestas de hidrocarburos de cadenas lineales que en promedio tienen entre 18 y 36 átomos de carbonos. Son macro-cristales con forma de agujas que al conglomerarse constituyen entre el 40 y el 60 % de los depósitos parafínicos procedentes del crudo.<sup>3</sup>

- **Ceras microcristalinas**

Estas parafinas contienen entre 30 y 60 átomos de carbonos, con pesos moleculares entre 450 y 800. Son compuestos de cadena lineal con ramificaciones y grupos cíclicos a lo largo de dicha cadena principal.<sup>3</sup>

**1.1.1 Importancia de los crudos parafínicos** El color claro, y la baja densidad (0,75 a 0,85 g/mL) son aspectos claves que identifican a los crudos parafínicos. Éstos contienen más del 50% de hidrocarburos saturados y de los cuales más del 40% son del tipo alcanos o parafínicos. De ellos se extrae gran cantidad de gasolina, queroseno y aceites lubricantes, y por ende son de gran importancia para la economía de la industria petrolera, a pesar de los problemas de depósitos de parafina que se puedan presentar.<sup>4</sup>

**1.1.2 Precipitación de parafinas** La precipitación y posterior acumulación de parafinas se manifiesta en todas las etapas de la producción de petróleo.<sup>5</sup> Siendo los cambios en las condiciones de operación los que hacen que los hidrocarburos experimenten fenómenos fisicoquímicos y termodinámicos, éstas alteraciones conllevan a cambios de fase, segregación y deposición de las parafinas,

asfaltenos y resinas; las cuales generan obstrucciones en el flujo y pérdidas de producción.<sup>6</sup>

Si tal acumulación se presenta en el yacimiento se disminuye el diámetro de la garganta del poro, generando una disminución en el aporte de fluido de la formación productora. Si la precipitación de parafinas se da cerca del pozo se reduce la permeabilidad del yacimiento ocasionando daños a la formación y obstruyendo los orificios cañoneados. Si se presenta en los sistemas de producción se disminuye el radio efectivo por el cual se origina, lo cual conlleva a una disminución del nivel de fluido en los sistemas de almacenamiento.<sup>5</sup>

La causa que genera el depósito de las parafinas no está necesariamente relacionada con la pérdida de la solubilidad de las parafinas, ya que los cristales de parafinas normalmente tienen forma de agujas, y si permanecen como cristales individuales, tienden a dispersarse en el crudo en vez de acumularse en la superficie. No obstante, normalmente en este medio existen materiales nucleantes que reúnen cada uno de estos cristales de parafinas y los dirige hacia el interior de una partícula espesa de tamaño mayor al de estos cristales individuales, tales aglomerados se pueden separar del crudo y formar depósitos. Comúnmente son los asfaltenos los que actúan como agente nucleante.<sup>7</sup>

**1.1.3 Factores que controlan la precipitación de parafinas** Los principales factores de la precipitación de parafinas son:

**Efecto de la Temperatura:** La temperatura tiene gran influencia sobre la solubilidad de la parafina (solute) dentro del solvente (crudo sin parafina), por tanto cuando se incrementa la temperatura, la solubilidad de la parafina se aumenta y viceversa. La acumulación de parafinas está caracterizada principalmente por

dos temperaturas: Punto de cristalización y punto de fluidez; El punto de cristalización es la temperatura a la cual precipitan los primeros cristales de parafina y el punto de fluidez es la temperatura a la cual la solución (crudo) deja de fluir.<sup>8</sup>

**Efecto de la presión:** Aunque el efecto de la presión y la composición del crudo no es muy claro, al incrementar la presión en la solución (parafina-crudo muerto) se produce una disminución de la solubilidad de la parafina, debido a que las fuerzas intermoleculares entre moléculas del mismo tipo son mayores que entre moléculas no similares, causando incremento en el punto de cristalización.<sup>6y9</sup>

**Peso molecular y punto de fusión de la parafina:** El incremento del peso molecular de la parafina manteniendo constante la temperatura, genera un aumento en el punto de fusión, y por ende una disminución en la solubilidad, es decir, la concentración de las parafinas en el crudo influye significativamente sobre la temperatura del punto de fusión y por tanto sobre la temperatura del punto de cristalización. Al disminuir el peso molecular, la temperatura del punto de cristalización disminuye, retardando la precipitación de las parafinas.<sup>2</sup>

**Naturaleza de la solución:** Este factor está relacionado con la composición física y química del crudo. La composición física indica la cantidad de componentes que actúan como centros de nucleación de los pequeños cristales de parafina suspendidos en el crudo, convirtiéndolos en partículas más grandes que tienden a separarse más fácilmente del crudo. Entre los más comunes están el agua, sólidos inorgánicos, gas, resinas, metales, productos de corrosión, arenas finas, sales, entre otros.<sup>2</sup>

**1.1.4 Mecanismo de cristalización** Una vez dadas las condiciones para la precipitación de las parafinas, el proceso de cristalización se da en dos pasos:

10y11

- **Nucleación:** Al disminuir la temperatura de una solución líquida hasta el punto de nube, se empiezan a generar aproximaciones entre los cristales que han iniciado su formación y consecuente agregación de cadenas adyacentemente alineadas, debido al aumento de la energía de movimiento molecular. Las moléculas de parafina se adhieren hasta formar cristales ordenados. Estos cristales forman núcleos que alcanzan un tamaño crítico y llegan a ser estables dando inicio a la fase de nucleación.
- **Crecimiento cristalino:** Esta etapa que se produce a una temperatura cercana al punto de nube, hace referencia a la precipitación de moléculas adicionales sobre sitios nucleados, llegando a ser parte de las estructuras laminares crecientes.

**1.1.5 Mecanismo de acumulación parafinas** En la tubería de producción se presenta una gran caída de presión y temperatura, lo cual conlleva a la precipitación y posterior acumulación de las parafinas. Dicha acumulación está dada por tres mecanismos: difusión molecular, dispersión por corte o esfuerzo de cizalla y movimiento Browniano<sup>6 y 12</sup>

**Difusión molecular.** Es el tipo de mecanismo que prevalece mientras el crudo está por encima del punto de cristalización. En la tubería de producción es donde principalmente se produce este mecanismo debido al cambio de temperatura generado por el crudo a medida que éste llega a la superficie. Mientras asciende se ve afectado por una transferencia de calor generado por el contacto con las

paredes de la tubería (región flujo laminar), formando un perfil de temperatura. Una vez disminuye la temperatura y se consigue la temperatura de equilibrio entre la fase sólida y líquida, los cristales de las parafinas empiezan a formar partículas sólidas.<sup>2</sup>

**Dispersión por corte o esfuerzo de cizalla.** Este mecanismo prevalece cuando la temperatura del crudo es inferior al punto de cristalización. Los cristales dispersos en el crudo son llevados por esfuerzos de corte a las paredes de la tubería en donde se agrupan con las capas de cristales formadas anteriormente por el mecanismo de difusión molecular. El depósito de parafinas en el yacimiento es debido a la disminución natural de la presión y a la pérdida de solubilidad de los componentes livianos en el crudo. Estas acumulaciones de parafinas estarán suspendidas en el crudo o sobre la superficie del poro, dependiendo del tamaño de los cristales.<sup>2</sup>

**Movimiento browniano.** Este mecanismo está relacionado con el movimiento al azar de las partículas de parafina debido a la colisión entre estas mismas, lo cual conlleva a que se aglomeren y formen de cristales.<sup>6</sup>

**1.1.6 Consecuencias de la acumulación de parafinas** Son muchos los problemas que causa la precipitación de parafinas<sup>13</sup>, entre ellos :

- Si se presenta precipitación en el yacimiento, posiblemente puede ocurrir depositación causando puenteo y bloqueo e incidir en el daño a la formación.
- Cambios en las características reológicas del crudo.
- Reducción de la producción de hidrocarburos por obstrucción del área de flujo dentro de la tubería de producción y en superficie.
- Falla en equipos de subsuelo y superficie.

- Cierre de los pozos.
- Incremento en el mantenimiento de los equipos.
- Aumento en los costos de prevención y tratamiento del problema.

## 1.2 ASFALTENOS

Los asfaltenos se consideran como la fracción más pesada y polar del petróleo, son solubles en tolueno, e insolubles en n-heptano. Su estructura está compuesta por anillos policíclicos y aromáticos condensados con cadenas laterales; y su polaridad es debida a la presencia de oxígeno, sulfuro, nitrógeno y metales.

Los asfaltenos normalmente existen en un estado de agregación en suspensión. Se encuentran rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes). Estos asfaltenos no son puros, ni son moléculas idénticas, se conoce que tienen una carga eléctrica, y se cree que están poli-dispersos.<sup>14</sup>

**1.2.1 Estructura Molecular de Asfaltenos** Debido a la alta tendencia de los asfaltenos a formar agregados, la elucidación de la estructura exacta y el peso molecular de este compuesto se ha convertido en un enorme reto a nivel industrial.<sup>15</sup> El problema radica en romper eficientemente los agregados para realizar un análisis estructural de una unidad monomérica.

Las moléculas de asfaltenos tienen en promedio un peso molecular de 700 y 1000g/mol, y poseen una estructura compuesta de numerosos anillos aromáticos con un contenido dado de cadenas parafínicas<sup>16</sup>. Igualmente presentan un núcleo condensado de anillos con ramificaciones externas, que comúnmente se denomina asfaltenos tipo continental o isla. No obstante, también pueden presentar estructuras en las cuales existen pequeños grupos de tres o cuatro

anillos unidos entre sí por cadenas ramificadas, tal estructura se conoce como archipiélago.<sup>17</sup>

**1.2.2 Precipitación de asfaltenos** Al encontrarse los asfaltenos en un estado de suspensión coloidal en el petróleo, la superficie de las partículas asfálticas dispersas en una fase continua estarán rodeadas de resinas formando agregados moleculares. Estos asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento conocido como Browniano. Las responsables de mantener separados a los asfaltenos y de esta manera mantener el sistema en equilibrio, puesto que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van Der Waals son las resinas.<sup>15</sup>

No obstante, al inyectar algún solvente ionizador (n-pentano, n-heptano, tolueno) o en caso tal de presentarse alguna perturbación físico-química dentro del yacimiento o durante la producción de hidrocarburos, se generará un cambio en la concentración de las moléculas de resinas, haciendo que algunas de ellas abandonen el agregado y por consiguiente alteren la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas, causando la disminución de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre los asfaltenos.<sup>15</sup> Este efecto tiene un gran impacto en la productividad de un yacimiento.

### **1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Para caracterización de los crudos, y sus fracciones así como sus depósitos actualmente existen una gran variedad de técnicas.

**1.3.1 Microscopia electrónica de barrido SEM** La microscopia electrónica de barrido (SEM) se basa en el principio de la microscopia óptica, en este caso se sustituye el haz de luz por un haz de electrones para formar una imagen.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. Si la muestra no es conductora, se recubre con una capa muy fina de oro o carbón, con el fin de que adquiera propiedades conductoras. El detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

**1.3.2 Resonancia magnética nuclear RMN** Técnica espectroscópica con la que se busca determinar principalmente la estructura de los compuestos orgánicos.

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN- $^1\text{H}$ ) comienza cuando ciertos núcleos colocados en un campo magnético intenso, absorben energía en la región de radiofrecuencia. Estas especies isotópicas deben presentar espín nuclear y por lo tanto un momento magnético nuclear. Los isótopos cuyos números de masa y de carga sean pares no tienen espín nuclear, y por lo tanto no son susceptibles al fenómeno. Aquellos que si son susceptibles pueden ser de dos tipos: isótopos con número de masa impar e isótopos con número de masa par y carga impar. Entre los cuales se encuentran el  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ <sup>22, 18</sup>.

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  se consideran como un complemento de los de protón. Estos primeros aportan una idea del entorno magnético de los átomos de carbono que existen en la molécula; mientras que los de protón entregan información sobre el

número, la naturaleza y el entorno químico de los protones presentes en la muestra.<sup>18</sup>

Para poder hacer distinciones entre los grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> y CH, se emplea el DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), que consiste en una transferencia de polarización desde los protones a un núcleo X para incrementar la fuerza de la señal, la técnica se desarrolla por la polarización magnética sobre uno o más enlaces con o sin acoplamiento del núcleo <sup>1</sup>H. Para la identificación de las señales de un carbono primario, secundario y terciario se puede realizar un DEPT con  $\theta = 135^\circ$  donde se muestra a los grupos CH<sub>3</sub> y CH como señales positivas y a los CH<sub>2</sub> como señales negativas, mientras que en el experimento con  $\theta = 45^\circ$  se aprecian a todos los carbonos hidrogenados como señales positivas.<sup>19</sup>

**1.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)** La calorimetría diferencial de barrido se emplea para estudiar el comportamiento térmico de las ceras contenidas en el crudo y proporciona información sobre las especies moleculares que precipitan o cristalizan, como puede ser la temperatura de transición vítrea, la temperatura de aparición del primer cristal de parafinas (WAT), la temperatura de disolución de la cera (WDT), entalpías de precipitación y disolución o la curva de precipitación de parafinas en función de la temperatura.<sup>20 y 21</sup>

Esta técnica mide la diferencia de temperatura entre una muestra problema con respecto a una muestra de referencia y refleja la potencia calefactora o de enfriamiento requerida para que ambas temperaturas se igualen. De esta forma se obtiene un termograma, que es una gráfica donde se representa el flujo de calor frente a la temperatura.<sup>22</sup>

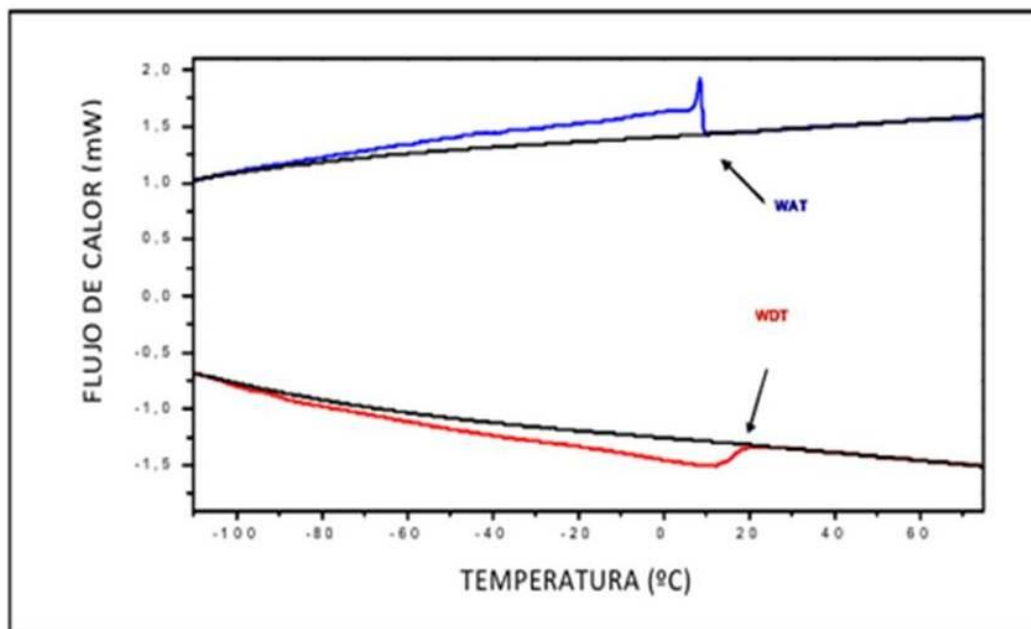
El flujo de calor se calcula a partir de la diferencia de temperatura entre los dos crisoles. Cuando se comienza a calentar la muestra, se registra la diferencia de producción de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura. La pendiente de la curva obtenida en el termograma proporciona la capacidad calorífica de la muestra.<sup>20</sup>

Cuando en la muestra se produce una cristalización se libera calor debido al cambio de fase y como consecuencia el horno tiene que aportar menos flujo de calor para que la muestra y la referencia se encuentren a la misma temperatura. Esta caída del flujo de calor se refleja en una depresión en la curva de flujo de calor del termograma.<sup>22</sup>

Actualmente el DSC es la técnica universalmente más empleada en estudios de transiciones de fases Sólido-Líquido. Con el DSC se determinan WAT mediante el descenso de la temperatura de la muestra, y WDT mediante el ascenso de la temperatura de la misma muestra. En la transición de fase este cambio se aprecia en una escala como una variación térmica en mw.<sup>20</sup>

La WAT es el comienzo (onset) del pico exotérmico en la transición Líquido-Sólido que corresponde a la cristalización y posterior precipitación de partículas sólidas durante el enfriamiento. La WDT es el comienzo (onset) del pico endotérmico que corresponde a la fusión de todos los cristales de parafina durante el calentamiento.<sup>19</sup> La mayoría de las curvas DSC muestran un notable cambio en el pico endotérmico y/o exotérmico. Las transiciones vítreas se manifiestan con un cambio de pendiente en el termograma.<sup>20</sup> La fig. 1 muestra un termograma como resultado del análisis DSC.<sup>21</sup>

**Fig. 1 Termogramas de enfriamiento y calentamiento**



Fuente: Greño Cano, Ana Isabel. “Fraccionamiento de crudos por enfriamiento”. Tesis de grado. Universidad Rey Juan Carlos. 2008

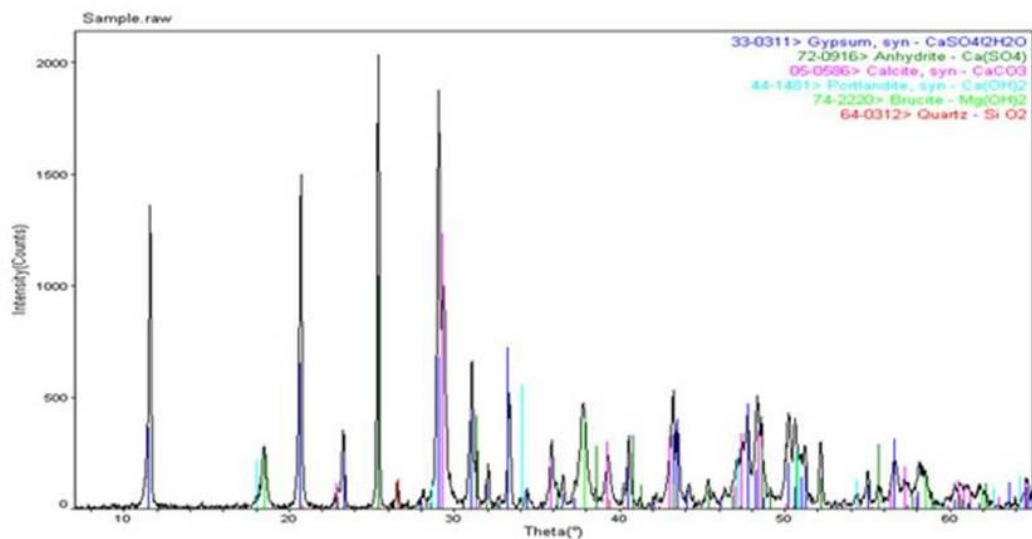
**1.3.4 Difracción de rayos X DRX y T-DRX** En el crudo se puede formar tanto sólidos inorgánicos como sólidos orgánicos. La difracción de Rayos X es una técnica no destructiva de caracterización estructural de materiales sólidos y cristalinos. Es considerada como una técnica muy valiosa, basada en la ley de Bragg de interferencia de ondas, que permite encontrar la distancia interplanar en las muestras y con base en esto, deducir su estructura interna.

El difractograma obtenido a través de la técnica DRX, consiste en un registro de intensidad de fotones difractados en función de  $2\theta$ , además de este, los resultados también incluyen el nombre de la sustancia analizada, su fórmula química, sistema cristalino y número de patrón de referencia de la base de datos ICDD<sup>23</sup> (Fig. 2).

La aparición de un pico (o reflexión) en el difractograma significa que los cristales de la muestra analizada tienen una familia de planos con una distancia interplanar

tal que se cumple la ley de Bragg para la longitud de onda utilizada en el ángulo medido. Dado que en un cristal están definidos numerosos planos cristalográficos, en los difractogramas de una fase cristalina se aprecian diferentes picos para diferentes ángulos. La intensidad de cada uno varía dependiendo de los átomos que componen el cristal y de su posición. La relación entre la fase cristalina y el difractograma permite la identificación de fases cristalinas. El análisis cualitativo de una muestra puede realizarse comparando las posiciones e intensidades de los picos de su difractograma con las reflexiones características de fases puras, medidas previamente y almacenadas en las base de datos.

**Fig. 2 Difractograma con marcadores de patrones de referencia**



Fases Mayores	Fases Menores	Fases de Traza
<b>Anhidrita</b> , CaSO <sub>4</sub> ortorrómbica yeso ICDD # 72-0916, CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O- monoclínica ICDD # 33-031	<b>Calcita</b> , CaCO <sub>3</sub> -romboédrico brucita ICDD # 05-0586, Mg (OH) <sub>2</sub> - ICDD hexagonal # 74-2220	<b>Portlandita</b> , Ca (OH) <sub>2</sub> -hexagonal cuarzo ICDD # 44-1181, SiO <sub>2</sub> - ICDD hexagonal # 64-03122

Fuente: Análisis XRD general para de identificación de fase/composición <http://www.rigaku.com/es/products/xrd/miniflex/app005?language=fr><Citado el 23 de septiembre 2014>

Con el análisis de termo-difracción de rayos X se puede identificar y estudiar los cambios estructurales que sufre la muestra como consecuencia de los cambios físico-químicos que experimenta cuando es sometido a un proceso de calentamiento. La comparación de los parámetros de la celda unidad a medida que se calienta la muestra va a ser estudiada, para de esta manera poder determinar si el sistema cristalino varía durante la transición sólido-líquido y en caso de cambiar su estructura identificar las nuevas propiedades que le confiere a la parafina.

#### **1.4 ZONAS DE FORMACIÓN DE DEPÓSITOS**

La acumulación de las parafinas ha sido reconocida desde hace varios años como un problema significativo que afecta a la industria del petróleo puesto que ésta interviene tanto en las operaciones de producción, como también en el transporte de crudo, lo cual genera grandes pérdidas económicas. Éstos depósitos han sido reportados en todas las áreas de producción, desde la cara de la formación hasta las líneas de transporte, ocasionando la obstrucción del flujo de crudo hacia la superficie, lo cual se ve reflejado considerablemente por la reducción en la producción e incremento de los costos operativos, debido a que existe un mayor desgaste en los equipos de bombeo, un mayor consumo de energía, fallas en el movimiento de las varillas, rompimiento de varillas, y en la aplicación de métodos que buscan la prevención y en la remediación al problema (en caso de requerirlo).<sup>24</sup>

Los depósitos parafínicos han sido agrupados de la siguiente forma: parafina en la tubería de producción de pozos que producen tanto por flujo natural como por levantamiento artificial, parafina en las líneas de flujo, parafina en los tanques de almacenamiento y parafina en la cara de la formación.<sup>25</sup>

**1.4.1 Depósitos en la tubería de producción** La precipitación y posterior acumulación de la cera en esta zona se debe principalmente a que a medida que el crudo asciende dentro de la tubería de producción se somete a una transferencia de calor con las paredes de la tubería, convirtiéndose esta zona en el punto crítico en donde puede iniciar la precipitación y acumulación de parafina, debido a los fenómenos sujetos a la fuerte liberación de presión y caída de temperatura por debajo del punto de cristalización.<sup>24</sup>

El efecto producido por dicha acumulación interfiere drásticamente en la producción, ya que reduce el diámetro efectivo de la tubería e incrementa la presión para la extracción del fluido. Los pozos que ocasionan por flujo natural los depósitos formados en la tubería de producción provocan declinaciones anormales de producción hasta el completo abandono de los pozos, incrementando la dificultad en la corrida de los equipos de subsuelo.<sup>25</sup>

## **1.5 ROCAS SEDIMENTARIAS**

Las rocas sedimentarias constituyen un 5% de los materiales de la corteza terrestre. Son rocas de poca consistencia, y se forman por la compactación de materiales sueltos, denominados sedimentos. Estas rocas se pueden clasificar en areniscas, calizas y lutitas. Estos materiales suspendidos en el crudo son los responsables de originar partículas parafínicas de mayor tamaño ya que actúan como centros de nucleación.

**1.5.1. Mineralogía de la formación** Las causas principales de daño a la formación están relacionadas con la migración de finos y el hinchamiento de arcillas las cuales disminuyen la permeabilidad. El daño también puede ocurrir por

invasión de lodos de perforación, fracturamiento hidráulico y operaciones de workover.<sup>26</sup>

A pesar de la gran cantidad de minerales que componen las rocas, la mayoría de estos se pueden describir con unos cuantos, en la tabla 1 se presentan estos minerales más comunes:<sup>27</sup>

**Tabla 1 Minerales que componen las rocas sedimentarias**

Mineral	Contenido % en peso		Composición Química
	Rocas Silíceas	Rocas Calcáreas	
Cuarzo	70	4	SiO <sub>2</sub>
Feldespatos Ortoclasa Albita Anorita Plagioclasa	8	2	Si <sub>3</sub> AlO <sub>8</sub> K Si <sub>3</sub> AlO <sub>8</sub> Na Si <sub>3</sub> AlO <sub>8</sub> Ca
Micas Biotita Moscovita	1	Trazas	(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (Al Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )K (Al) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
Arcillas Caolinita Illita Smectita  Clorita	7	1	(Al <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) (OH) <sub>8</sub> Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>x</sub> Al <sub>2</sub> (1/2Ca,Na) <sub>0,7</sub> (Al,Mg,Fe) <sub>4</sub> (Si,Al <sub>8</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> O (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )Mg <sub>5</sub> (Al,Fe)(OH) <sub>8</sub>
Carbonatos Calcita Dolomita Ankerita	10	92	CaCO <sub>3</sub> Ca,Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca(Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Sulfatos Yeso Anhidrita	Trazas	Trazas	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub>
Otros Halita Óxidos de hierro	2	1	NaCl FeO,FeO <sub>3</sub> ,Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Fuente: ISLAS, Carlos. Manual de Estimulación Matricial de Pozos Petroleros. CIPM. Col. Ingenieros de Petróleos de México. Marzo. 1991 México.

A partir de la tabla 1 se puede afirmar que el cuarzo y los silicatos (feldespatos, micas y arcillas) son los componentes principales de las arenas y areniscas mientras que los carbonatos hace parte de los principales minerales de calizas y dolomías.

- **CUARZO.**

Mineral anhídrido silícico que se encuentra presente en la corteza terrestre en la que formar parte de un gran número de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Estructuralmente se distinguen dos tipos de cuarzo: cuarzo- $\alpha$  y cuarzo- $\beta$ ; siendo éste primero estable hasta 573°C; por encima de esta temperatura es estable la forma  $\beta$  hexagonal, conservada paramórficamente sólo en rocas volcánicas. Las propiedades que distinguen a dicho mineral son: su dureza, es ligero, carece de exfoliación pero con una neta fractura concoidea y una discreta divisibilidad según las caras del romboedro. Es extremadamente piezoeléctrico y piroeléctrico. Igualmente posee una polarización rotatoria intensa de signo contrario en los individuos dextrógiros y levógiros. Es infusible e insoluble en ácidos y reacciona fuertemente en presencia de bases fuertes. También tiene otras formas polimorfas, como por ejemplo cristobalita  $\alpha$  y  $\beta$  (respectivamente tetragonal y cúbica), la tridimita (hexagonal) y una forma cúbica extraordinariamente rara (melanoflogita) propia de los yacimientos de azufre sicilianos.<sup>28</sup>

- **ALBITA.**

Mineral que pertenece al grupo de los silicatos y al subgrupo tectosilicatos. Es un aluminosilicato de sodio que puede llevar calcio o potasio sustituyendo al sodio en la red cristalina. Por definición la albita debe tener mucho más sodio (>90%) que de calcio y potasio (< 10%). Presenta un aspecto de cristales bien formados blancos, casi siempre maclados. La macla de cristales aplanados juntos crea el

efecto de estriaciones en la superficie del cristal, siendo esta la característica principal de la albita.<sup>28</sup>

- **CAOLINITA.**

Arcilla muy blanca y muy pura constituida principalmente por aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno y tiende a ser neutro eléctricamente. Consiste de un arreglo de lámina tetraedral y una lámina octaedral. Este conjunto constituye una capa de arcilla que tiene aproximadamente 7 Å de espesor. Las diferentes capas están unidas debido a la proximidad de los iones hidroxilo de la lámina octaedral y de los iones oxígeno de la tetraedral. Los hidrógenos de los grupos hidroxilos están unidos con los oxígenos de las láminas octaedrales, siendo ésta una unión fuerte.<sup>27</sup>

- **CALCITA**

Mineral muy común, conocido como carbonato de calcio o espato calizo y con una amplia distribución por todo el planeta, aproximadamente el 4 % en peso de la corteza terrestre es de calcita. La calcita se caracteriza por presentarse en cristales romboédricos sencillos o con macla múltiple dando un aspecto de prisma hexagonal. En formas hialinas coraloides, fibroso o fibrosoradiado, estalactítico, oolítico y pisolítico.<sup>28</sup>

- **ILLITA.**

Mineral constituido de arreglos de una lámina octaedral entre dos laminas tetraedrales. Estas tres láminas forman una capa de arcillas de aproximadamente 10 Å de espesor. Sus principales componentes son el potasio, aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno . Su aspecto puede ser fibroso o vermicular. La illita puede generar microporosidad que induce a saturaciones de agua

irreducibles. En presencia de agua la illita tiende a juntarse y obstruir la permeabilidad, en producción ésta puede quebrarse y migrar con los fluidos llegando a depositarse en los espacios porosos.<sup>27</sup>

## **1.6 ESTRUCTURA CRISTALINA**

La estructura física de los sólidos se debe en gran medida a la disposición de los átomos, moléculas o iones en el espacio, igualmente depende de las fuerzas de interacción de las partículas.

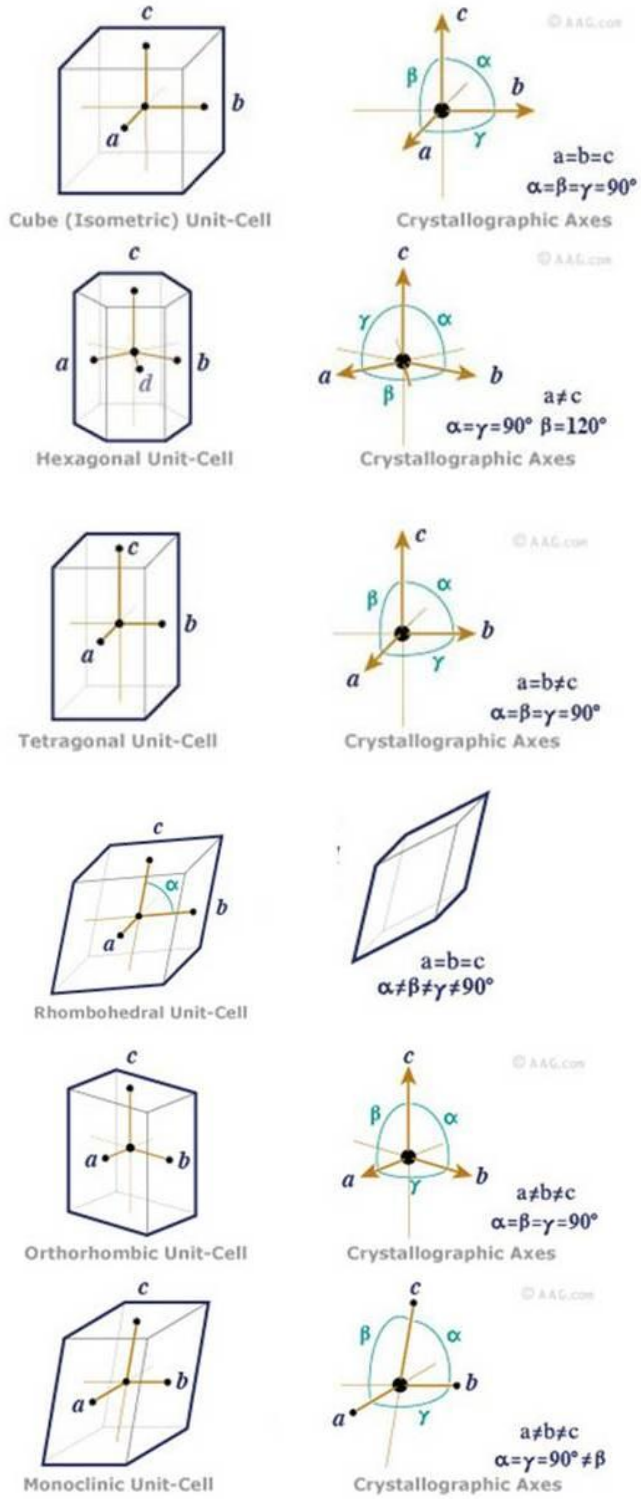
Los sólidos se pueden dividir en dos categorías: cristalinos y amorfos, la principal diferencia entre ellos es su estructura. El sólido cristalino se caracteriza por tener una ordenación de los átomos a largo alcance, mientras que en los sólidos amorfos no es posible predecir donde se encontrará el próximo átomo.

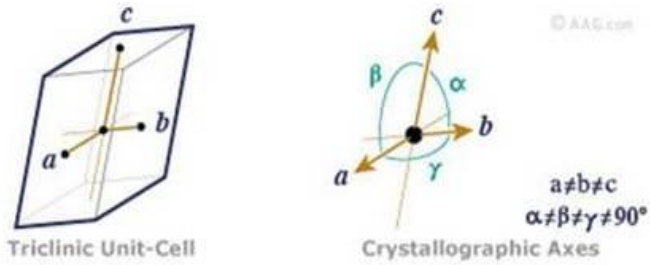
Los átomos que pertenecen a un sólido cristalino se pueden representar ubicándolos en una red tridimensional, la cual se denomina retículo espacial o cristalino. Este retículo espacial se puede definir como una repetición en el espacio de celdas unitarias.

Existen siete tipos de celdas unitarias<sup>29y 30</sup>:

1. Cúbica
2. Tetragonal
3. Hexagonal
4. Romboédrico
5. Ortorrómbico
6. Monoclínico
7. Triclínico

Fig. 3 Modelos de estructuras cristalinas





Fuente: Crystallography of Gemstones: The Crystal System

[http://www.allaboutgemstones.com/crystalline\\_structures.html](http://www.allaboutgemstones.com/crystalline_structures.html) < Citado el 21 de septiembre de 2014>

**Tabla 2 Dimensiones de las estructuras cristalinas**

Estructura	Dimensiones
<b>Cubico</b>	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
<b>Tetragonal</b>	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
<b>Ortorr6mbico</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
<b>Rombo6drico o trigonal</b>	$a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<b>Hexagonal</b>	$a=b \neq c$ $\alpha = \beta = 90$ $\gamma=120^\circ$
<b>Monocl6nico</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90$ $\gamma \neq 90^\circ$
<b>Tricl6nico</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fuente: Modificado de PRÁCTICA No 1 REDES DE BRAVAIS Y ESTRUCTURAS CRISTALINAS <http://www.uv.es/~cantarer/esol/p1.pdf> < Citado el 21 de septiembre de 2014>

La estructura cristalina de las ceras parafínicas depende en gran medida de la longitud de la cadena de carbonos y de las ramificaciones presentes. Para cadenas de átomos de carbono impares entre 19 y 29 átomos, el sistema cristalino es ortorrómbico. Mientras que para cadenas de átomos pares de carbono entre 18 y 26 carbonos, la celda unidad exhibe un sistema triclinico. La estructura cristalina monoclinica hace referencia a parafinas con una cadena de carbonos pares entre 28 y 36.<sup>31y32</sup>

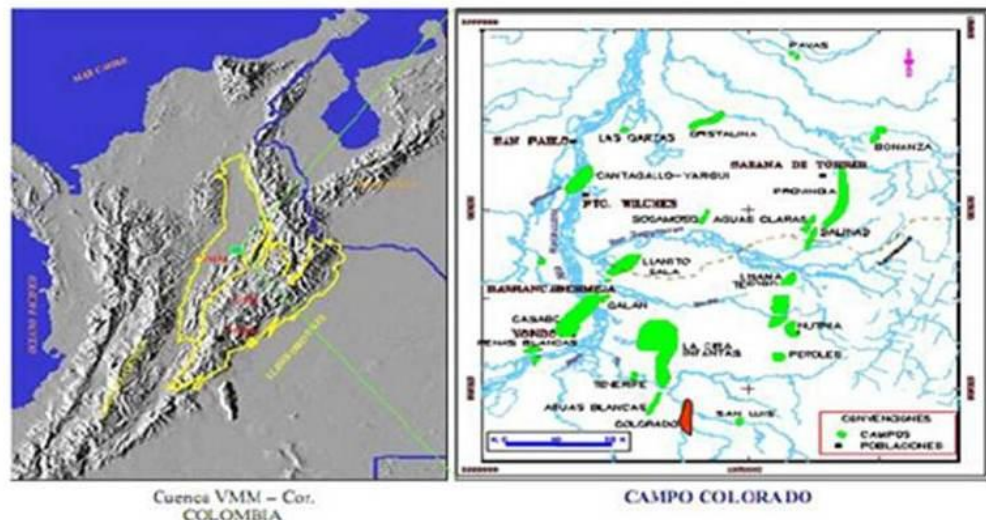
Normalmente las parafinas con un número par de carbonos comprendido entre 20 y 36 presentan una transición a una temperatura inferior a la de solidificación, la cual genera un cambio en la forma del cristal, pasando de un sistema cristalino hexagonal a uno ortorrómbico, y es esta última estructura la que corresponde a la solidificación de las parafinas a partir de un estado fundido. Las parafinas con una cadena mayor de 37 átomos de carbonos no exhiben un cambio en la forma del cristal, su estructura cristalina es directamente ortorrómbica. Las parafinas microcristalinas no presentan una transición antes de la solidificación debido a que contienen un alto número de alcanos ramificaciones.<sup>31 y 32</sup>

## 2. CAMPO COLORADO

### 2.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA

El Campo Colorado está localizado en la Cuenca del Valle Medio del Magdalena (VMM) en la Provincia Estructural del Piedemonte Occidental de la Cordillera Oriental, en inmediaciones del Municipio de San Vicente de Chucurí, al sureste del municipio de Barrancabermeja (Santander) y al sur del Campo La Cira – Infantas.

**Fig. 4 Localización del Campo Colorado**



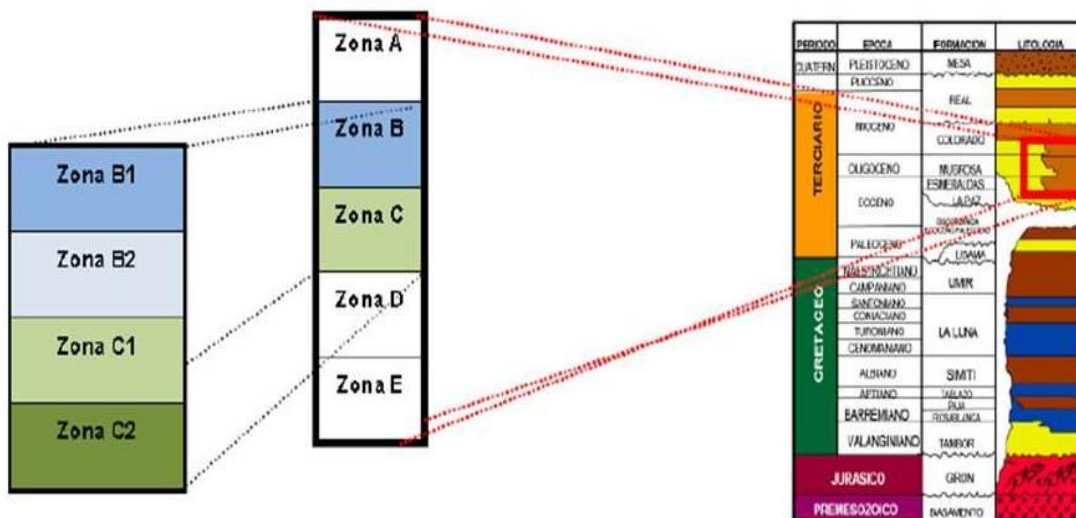
Fuente: Ecopetrol. Diagnóstico y estrategias de recobro para ocho áreas de la herencia centro Oriente. Diciembre de 2003.

### 2.2 DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA

La estructura geológica del Campo Colorado corresponde a un anticlinal asimétrico, fig. 5, donde se identifica que para el terciario la estratigrafía y las

zonas productoras respectivamente de base a tope corresponde a las formaciones La Paz (Zona E), Esmeraldas (Zona D), Mugrosa (Zonas B y C), Colorado (Zona A), además del Grupo Real y el Grupo la Mesa. Las formaciones Colorado, Mugrosa y Esmeraldas constituyen las principales unidades almacenadoras de hidrocarburos en el Valle medio del Magdalena (VMM), las cuales han sido probadas en diferentes campos a través de la cuenca. La formación Mugrosa tiene un espesor que varía desde 1.900 a 2.400 pies y está compuesta por intercalaciones de areniscas de grano fino lodolitas varicoloreadas, acumuladas dentro de un ambiente de sistemas de ríos meándricos. El petróleo de Campo Colorado se extrae principalmente de la formación Mugrosa.<sup>7y33</sup>

**Fig. 5 Localización geográfica del Campo Colorado**



Fuente: ECOPEPETROL S.A. Diagnóstico y Estrategias de Recobro Campo Colorado. Gerencia Magdalena Medio. Instituto Colombiano del petróleo. Diciembre 2003.

### 2.3 PRODUCCIÓN EN CAMPO COLORADO A ENERO DEL 2013

El sistema de producción del campo colorado es de levantamiento artificial por bombeo mecánico, por lo cual se cuenta con una infraestructura de tuberías, varillas de producción, bombas de subsuelo y unidades de bombeo para la extracción del crudo. En la tabla 3 se muestran algunos datos básicos del Campo Colorado hasta enero del 2013.<sup>7</sup>

**Tabla 3 Datos básicos del campo colorado 2013**

<b>Parámetros</b>	<b>Unidad</b>
Espaciamiento/Pozo	20-30 acres
Pozos perforados	75
Pozos activos	22
Pozos produciendo	19
Pozos intermitentes	3
Pozos para reacondicionamiento	14
Producción reportada/ enero 2013	270 BOPD
Producción de agua	23 WPD

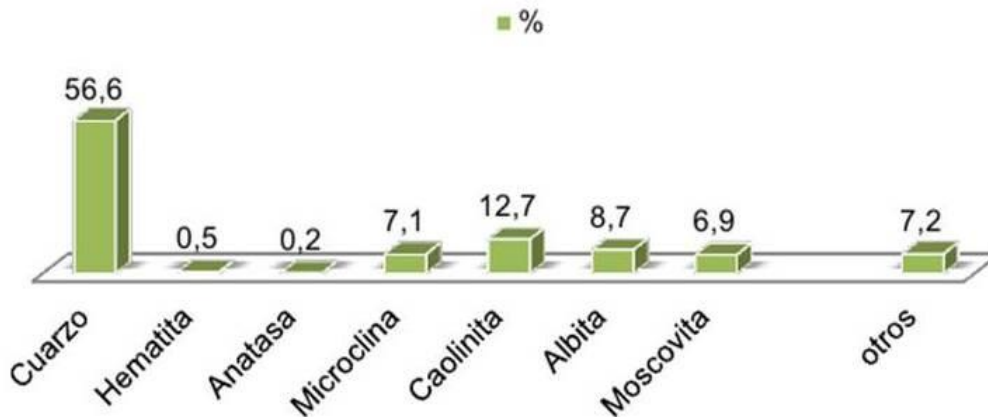
Fuente: Amaya Córdoba, Fabio. “Influencia de Sólidos de la Formación Productora en la Precipitación de Parafinas”. Tesis de grado.UIS.2014

### 2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS DE LA FORMACIÓN MUGROSA

Los resultados del análisis cuantitativo por Difracción de Rayos X (DRX) reportaron la presencia de cuarzo, como el principal mineral presente en las arenas B y C. (fig. 6 y 7). Las arenas C contienen un 56,6% de cuarzo, 12,7% de caolinita y 8,7% de albita como especies mayoritarias, mientras que las arenas B contiene un 42,7% de cuarzo, 15,1% de caolinita, y 11,0% de moscovita.<sup>34</sup>

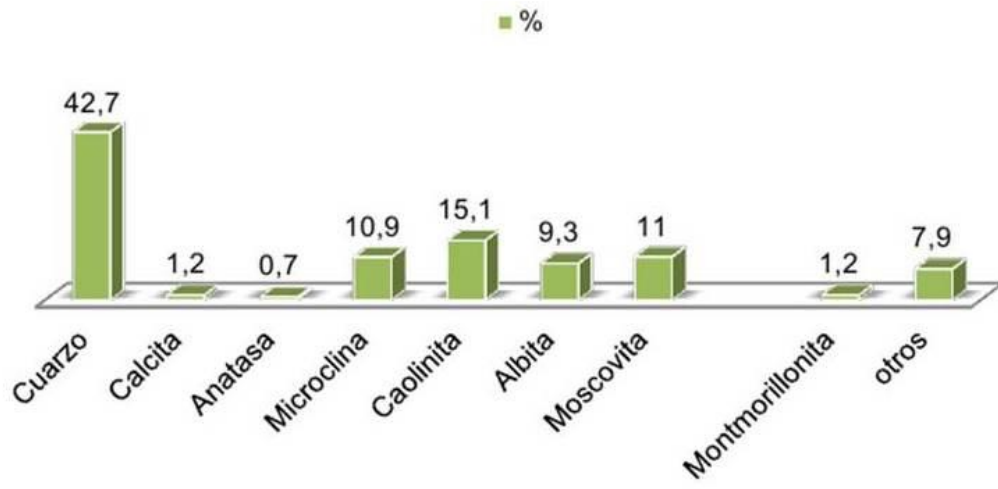
Estos minerales son comunes en las formaciones sedimentarias productoras de hidrocarburos. Tanto el cuarzo como los silicatos (feldespatos, micas y arcillas) son considerados como los principales componentes minerales de las arenas y areniscas. La Albita se clasifica dentro de los feldespatos y moscovita dentro de las Micas. Las arenas Colorado contienen caolinita, la cual pertenece a las arcillas y forma parte de las formaciones productoras de hidrocarburos en mayor o menor cantidad y pueden ser potenciales factores de daño por su alta sensibilidad a fluidos acuosos, lo cual provoca su hinchamiento y/o migración.<sup>34</sup>

**Fig. 6 Caracterización por DRX Arena C Formación Mugrosa**



Fuente: Poveda Malaver, Diana Milena. “Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado”. Tesis de grado.UIS.2009

**Fig. 7 Caracterización por DRX arenas B Formación Mugrosa.**



Fuente: Poveda Malaver, Diana Milena. "Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado". Tesis de grado.UIS.2009

## **2.5 PROBLEMAS DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.**

Las principales arenas productoras del Campo Colorado son B y C de la formación mugrosa, estas arenas contienen crudos con gravedad API (>30). Se determinó mediante una investigación la envolvente de precipitación de parafinas para el crudo de la arena B de la formación mugrosa, y se encontró que el problema de precipitación de parafinas se presenta en la tubería de producción a una temperatura de 90 °F y una profundidad de 1550 ft. Para la arena C de la formación mugrosa del crudo no se cuenta aún con el umbral de cristalización de parafinas, y por ende se desconoce el inicio de la precipitación, igualmente se espera que el comportamiento no sea muy diferente al de la arena B, partiendo de la base que los crudos del Campo Colorado son muy homogéneos y de origen común. <sup>7</sup>

La declinación en la producción en los pozos del Campo Colorado se promedia en un 15% anual.<sup>35</sup> Ésta es debida a la no efectividad del método de levantamiento artificial, a la reducción del índice de productividad o del factor de completamiento, al incremento del daño de formación como resultado de cambios físicos en los alrededores de la cara del pozo causantes de acumulación de parafinas o asfaltenos, a la acumulación de arena, lodo o ripios, a las variaciones de presión en las proximidades de la cara del pozo, GOR(relación gas-petróleo), % agua , entre otras.<sup>7</sup>

## 2.6 DATOS BÁSICOS DEL POZO COL-40

El pozo Colorado 40 fue rehabilitado y puesto en marcha con un sistema de levantamiento artificial de bombeo mecánico en el año 2011. Este pozo produce un crudo de gravedad API de 38,2 y su producción desde entonces se mantiene con algunas variaciones. Uno de los problemas principales del pozo es la acumulación de material orgánico debido a la disminución de la presión y temperatura, y variación de la composición del fluido producido. Esto ha generado la necesidad de mitigar y resolver en alguna medida la acumulación del material orgánico. Algunos datos generales del pozo Colorado 40 se pueden observar en la tabla 4:<sup>7</sup>

**Tabla 4. Descripción del pozo Col-40**

POZO	BLOQUE	PROFUNDIDAD PROMEDIO (ft)	Intervalo Abierto	Arenas Prod.	API Año 2013	Temperatura Yacimiento (°f)
Col-40	IV	6223	3720-6178	C	38,2	175

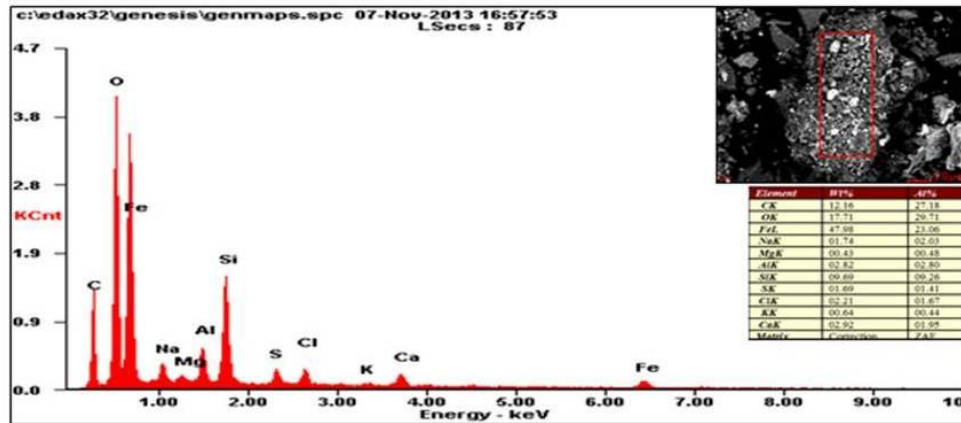
Fuente: Amaya Córdoba, Fabio. “Influencia de Sólidos de la Formación Productora en la Precipitación de Parafinas”. Tesis de grado.UIS.2014

### 3. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN EN EFECTOS DE SÓLIDOS Y ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

El primer paso de la metodología para el estudio del proceso de interacción de los compuestos inorgánicos en la precipitación de las parafinas consiste en aislar estos minerales del crudo, por medio de técnicas contempladas según la norma *American Section of the International Association for Testing Materials*.

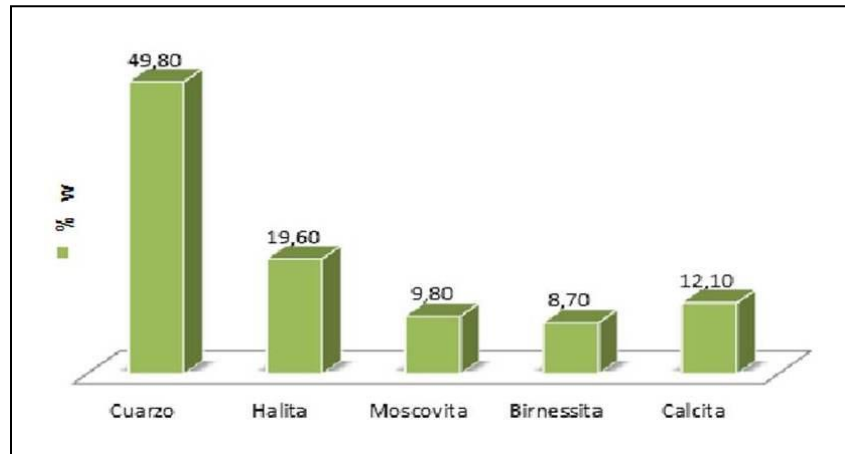
Los sólidos encontrados tanto en el crudo como en los depósitos de los pozos del Campo Escuela Colorado igualmente han sido objeto de estudio, y en particular se tiene la caracterización por medio de las técnicas EDS y DRX de los sólidos de depósitos de tubería producción de pozo Col-40 a profundidades entre 0-90 ft y 800-1000ft.<sup>7</sup> (Fig. 8 y 9)

**Fig. 8 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS de sólidos Dep. Tub. Col-40 de 800-1000ft**



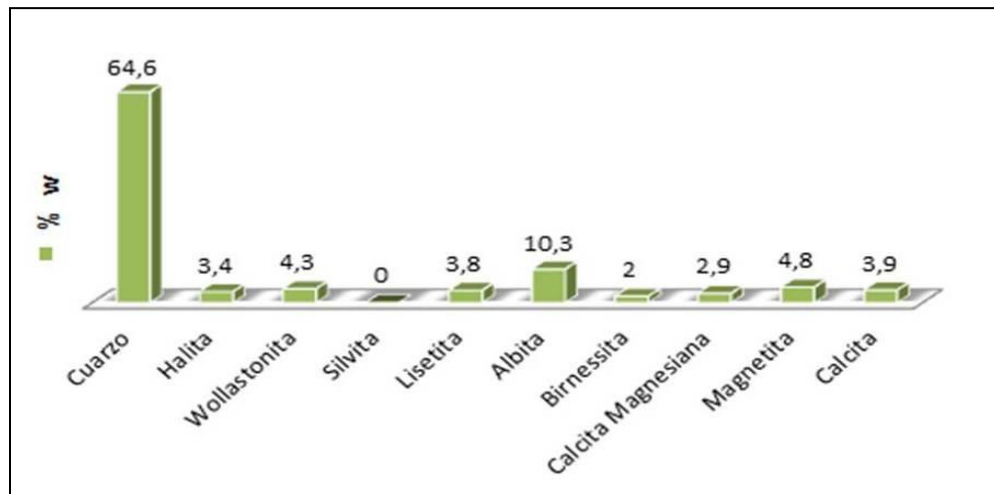
Fuente: Amaya Córdoba, Fabio. “Influencia de Sólidos de la Formación Productora en la Precipitación de Parafinas”. Tesis de grado.UIS.2014

**Fig. 9 Caracterización de DRX sólidos de Dep-Tub-Prod Col40 a 0-90 ft**



Fuente: Amaya Córdoba, Fabio. “Influencia de Sólidos de la Formación Productora en la Precipitación de Parafinas”. Tesis de grado.UIS.2014

**Fig. 10 Caracterización de DRX sólidos de Dep-Tub-Prod Col40 a 800-1000ft**



Fuente: Amaya Córdoba, Fabio. “Influencia de Sólidos de la Formación Productora en la Precipitación de Parafinas”. Tesis de grado.UIS.2014

Para la determinación del punto de fluidez (norma ASTM D97). F. Cordoba<sup>7</sup> realizó un diseño experimental. A partir de los resultados de la prueba (tabla 5) se

demonstró que los minerales que tienen mayor influencia en la precipitación de parafinas son: el cuarzo y la calcita.<sup>7</sup>

**Tabla 5. Pto. de fluidez crudo Col 40 contaminado con minerales**

No. Muestra Crudo	%W/V Cuarzo	Pto. Fluidez	No. Muestra Crudo	%W/V Halita	Pto. Fluidez	No. Muestra Crudo	% W/V calcita	Pto. Fluidez
1	0	0	7	0	0	13	0	0
2	0,03	6	8	0,001	0	14	0,005	-6
3	0,05	6	9	0,003	0	15	0,0075	-6
4	0,08	6	10	0,005	0	16	0,01	-9
5	0,12	6	11	0,007	0	17	0,0125	-9
6	0,15	6	12	0,01	0	18	0,015	-9

Fuente: Amaya Córdoba, Fabio. “Influencia de Sólidos de la Formación Productora en la Precipitación de Parafinas”. Tesis de grado.UIS.2014

Consultando en la literatura sobre la estructura y composición del material orgánico del petróleo depositado naturalmente en superficies solidas en tubería de producción. Cosultchi ,Rossbach y Hernandez <sup>36</sup> identificaron dos capas de sólidos no homogéneas en el depósito. La capa interna delgada con un tamaño de aproximadamente 15 µm, constituida principalmente con minerales de arcilla y compuestos de hierro, así como también de hidrocarburos cíclicos, aromáticos y lineales. La capa exterior era más gruesa con un tamaño de aproximadamente 0,01 m , se compone de una mezcla de compuestos orgánicos derivados del petróleo y material inorgánico tal como calcita, dolomita, aragonito, sulfato de bario y cloruro de sodio.

En la investigación realizada por Chouparova ;et al, <sup>37</sup> fue analizado el pozo mostiller 1-21 ( en Oklahoma) , por un conjunto de técnicas espectroscópicas no destructivas , basadas en la radiación de un sincrotrón para investigar los perfiles

de profundidad y la heterogeneidad de los compuestos orgánicos y metales en muestras de depósitos sólidos extraídos de la tubería de producción de este pozo, para determinar la interacción entre el material orgánico- minerales inorgánicos y su efecto en la formación de depósitos.

Los resultados del perfil de profundidad indicaron que los depósitos formados a lo largo de la tubería de producción del pozo, varían y se caracterizan por las siguientes tendencias de lo más profundo a lo más superficial:

- La cantidad de depósitos aumenta.
- La concentración de los componentes inorgánicos disminuye.
- Los compuestos que contienen azufre en los depósitos cambian las abundancias relativas de reducidas a formas oxidadas predominantemente.
- El contenido de carbono y la relación atómica H / C aumenta, mientras que la relación atómica S / C y N / C disminuyen.
- Las concentraciones máximas de algunos de los elementos (V, Ba , Ti , y Cr ) se encuentran en las muestras más profundas.
- Los elementos presentes en todas las muestras a lo largo del perfil de profundidad son Ca, Fe, Ni, Cu, Pb y Br.

Durante la investigación ellos identificaron tres tipos de agregados denominados: no polar, polar- no polar y polar. Los agregados predominantemente no polares (Tipo I), estaban conformados por alcanos de cadena larga, compuestos aromáticos, y tioles alifáticos.

Los agregados predominantemente polares (Tipo II) consistieron en estructuras aromáticas, azufre, nitrógeno, y compuestos que contienen oxígeno, algunas estructuras alifáticas, y las moléculas de agua posiblemente asociadas con sales. Este tipo de agregado se encuentra asociado con partículas inorgánicas, probablemente de carbonato, arcilla y / o de corrosión. También se observaron agregados con mezcla no polar / polar (Tipo III), lo cual indicó una posible adsorción de las resinas y asfaltenos por hidrocarburos de alto peso molecular.

Matthiesen J. et al,<sup>38</sup> presentaron la inyección del agua de baja salinidad como una tecnología de recuperación mejorada , que produce un efecto tipo pistón favoreciendo el desplazamiento de las parafinas hacia pozos productores, lo cual generó cambios en la mojabilidad del sistema, incrementando la recuperación del crudo. Ellos utilizaron dos muestras de areniscas, una preservada en queroseno y una previamente tratada con metanol y tolueno, del análisis por DRX se identificó la presencia de cuarzo en ambas muestras. Con los análisis de las técnicas SEM, XPS y RAMAN, pudieron confirmar la presencia de una mayor cantidad de carbonos de moléculas orgánicas en la muestra preservada. Cuando la superficie de cuarzo absorbe el material orgánico aumenta su naturaleza hidrofóbica ofreciendo puntos para adherir moléculas de crudo. Estas regiones hidrofóbicas son protegidas de fases acuosas polares a través de la interacción con restos hidrofóbicos de otras moléculas anfipáticas, creando una pseudo-bicapa. La baja salinidad rompe el puente y deja libre la materia orgánica adherida. Teniendo como base los resultados de la microscopia de fuerza atómica, la conclusión de los investigadores fue que la muestra preservada presenta una mayor adherencia dado que la superficie de cuarzo puede adsorber la materia orgánica aumentando su naturaleza hidrofóbica.

En cuanto la presencia de asfaltenos, Garcia y Carbognani <sup>39</sup> analizaron la estabilidad del crudo, y determinaron que los asfaltenos floculados proveían sitios adicionales de cristalización para las parafinas. No obstante, ellos reconocen que el mecanismo por el cual los asfaltenos y las parafinas forman agregados aún sigue siendo desconocido. Con la investigación de Kriz y Simon<sup>40</sup> que se basó en el análisis de viscosimetría de mezclas de tres asfaltenos con crudos parafínicos a diferentes concentraciones, se confirmó que los asfaltenos floculados influyen en la cristalización de la parafinas. Según ellos esto se debe a que el efecto de los asfaltenos en la precipitación de parafina depende fuertemente del grado de dispersión o floculación de éstos, más que del tipo y origen de los asfaltenos. A bajas concentraciones de asfaltenos, estos últimos se dispersan muy bien incluso se disuelven en la matriz del crudo.; una vez la concentración de asfaltenos alcanza un valor crítico se rompe el equilibrio asfaltenos-aromáticos-resinas-parafinas, y los asfaltenos tienden a flocular entre sí, pudiendo co-precipitar con las parafinas.

En el estudio realizado por Briard, Bouroukba y Petitjean <sup>41</sup>, se resalta la importancia del estudio de las propiedades n-alcanos para elaborar modelos termodinámicos, con los cuales se busca representar y predecir el comportamiento termodinámico de las fases del crudo, y particularmente de los depósitos sólidos. Para alcanzar dicho objetivo, ellos sometieron la muestra a un análisis estructural y termodinámico en función de la temperatura, con el fin de obtener una representación válida del equilibrio sólido-líquido.

Teniendo en cuenta la importancia que tienen las parafinas en la etapa de producción del crudo, el grupo de investigación dirigido por Khadisova Zh. Et al <sup>42</sup> determinó las temperatura de fusión y de transición de fase sólido-sólido

(hexagonal-rómbica) de la parafina del crudo P-1 (mezcla de crudo Ozek-Suat ) y de sus fracciones obtenidas por destilación fraccionada.

Inicialmente ellos calcularon por medio de la técnica cromatografía de gas-líquido la distribución n-alcanos. Seguidamente identificaron un rango de temperatura inicial-final de la cristalización, la temperatura de transición de fase y punto de fusión. Para calcular el rango de cristalización y la temperatura de transición de fase se realizó un análisis térmico diferencial DTA y Termo-difracción de rayos X. Con éste último se detectaron los picos de difracción característicos para la celda unidad hexagonal y rómbica. La determinación del punto de fusión se realizó por medio del método Zhukov (GOST4255-75). El peso molecular de las fracciones de parafinas fue hallado por el método crioscópico.

Finalmente encontraron que el número de átomos de carbono de un n-alcano corresponde al valor más alto del rango de número de átomos carbonos de la fracción de parafina obtenido por cromatografía, lo cual indica que aunque las fracciones de parafina son mezclas de n-alcanos con iso-alcanos, cicloalcanos, los puntos de fusión son similares a los puntos de fusión de n-alcanos de masa molecular promedio de las fracciones. Igualmente concluyen que existe una dependencia entre la temperatura de transición de fase solida (hexagonal – rómbica) con el peso molecular , es decir que al disminuir el punto de fusión la mayoría de las fracciones individuales de parafina P-1 presentan dos transiciones de fase la primera contempla el cambio desde una fase líquida a una fase cristalina H(Hexagonal) , mientras que la segunda transición abarca los estado sólido-sólido, es decir que inicia desde una fase hexagonal a la una fase rómbica.

En la investigación de Liu, Chung <sup>43</sup> se estudió el efecto de los compuestos inorgánicos en las propiedades térmicas de la parafina específicamente del

tricosano ( $C_{23}H_{48}$ ). Para esto analizaron por DSC mezclas de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  de estructura cristalina tipo hexagonal y parafinas a diferentes concentraciones. Los resultados mostraron que el calor de fusión disminuye con la adición de  $Al_2O_3$ , observándose una disminución drástica cuando el contenido de  $Al_2O_3$  en la mezcla superaba el 10 % en peso. Una vez alcanzado el 20% en peso de  $Al_2O_3$  el efecto sobre la disminución en la entalpía era mínimo. Los puntos de fusión de las mezclas también disminuyeron a  $7^\circ C$  cuando el contenido de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  estaba dentro del intervalo de  $20 \pm 60$  % en peso. Al adicionar una cantidad considerable de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (superior al 80% en peso), identificaron un aumento en la temperatura de fusión de  $47.28^\circ C$ , esta variación en la temperatura de fusión, según ellos, es debido a la adsorción de las moléculas de cera en estado líquido en los componentes inorgánicos. No obstante, reconocen que para entender el efecto que tienen los diferentes tipos de compuestos inorgánicos en el comportamiento térmico de cera de parafina, el tema necesita ser más estudiado.

Wang, et al, <sup>44</sup> demostraron que la adición de nano partículas de  $TiO_2$  de 20nm de diámetro y de estructura cristalina anatasa en la parafinas varia la temperatura y entalpía de fusión, en su investigación se identificó que con un porcentaje menor al 1% en peso de este componente, la temperatura y entalpía de fusión disminuye y aumenta, respectivamente; mientras que con un porcentaje mayor al 2% en peso aumenta tanto la temperatura como entalpía de fusión.

## 4. METODOLOGÍA

La metodología experimental desarrollada en el proyecto se dividió en dos fases:

- Fase 1: Análisis de la influencia de minerales y asfaltenos.
- Fase 2: Análisis térmico.

La metodología del trabajo se presenta resumida en el diagrama de flujo de las figuras 11 y 12

**Fig. 11 Metodología para el estudio de la influencia de minerales y asfaltenos**

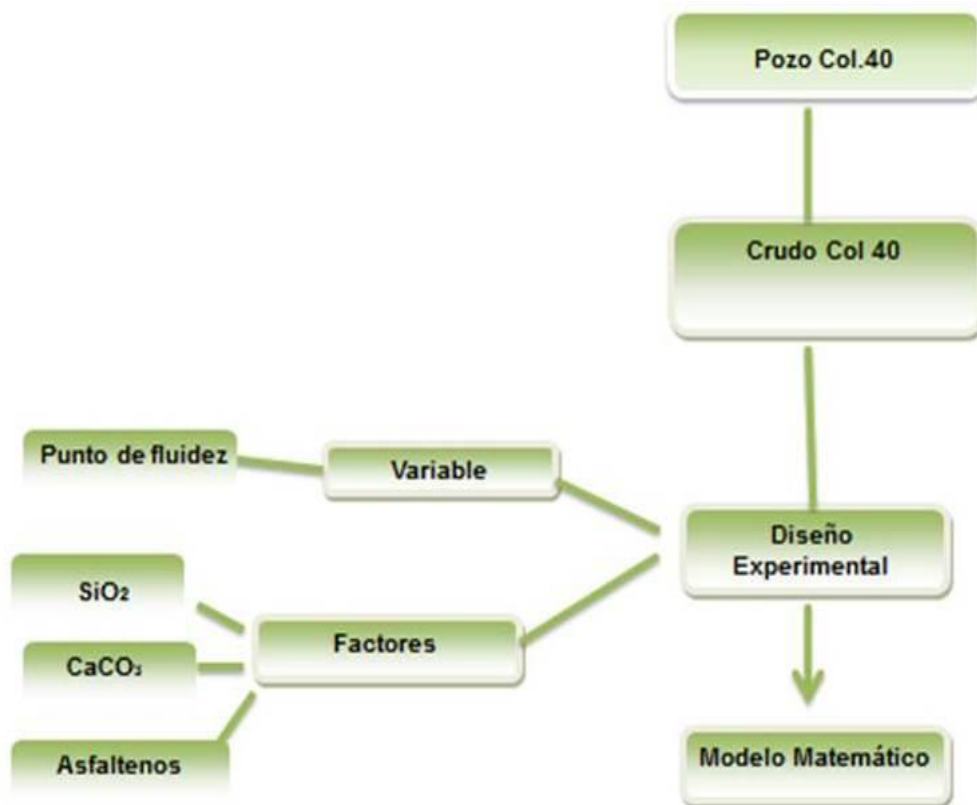
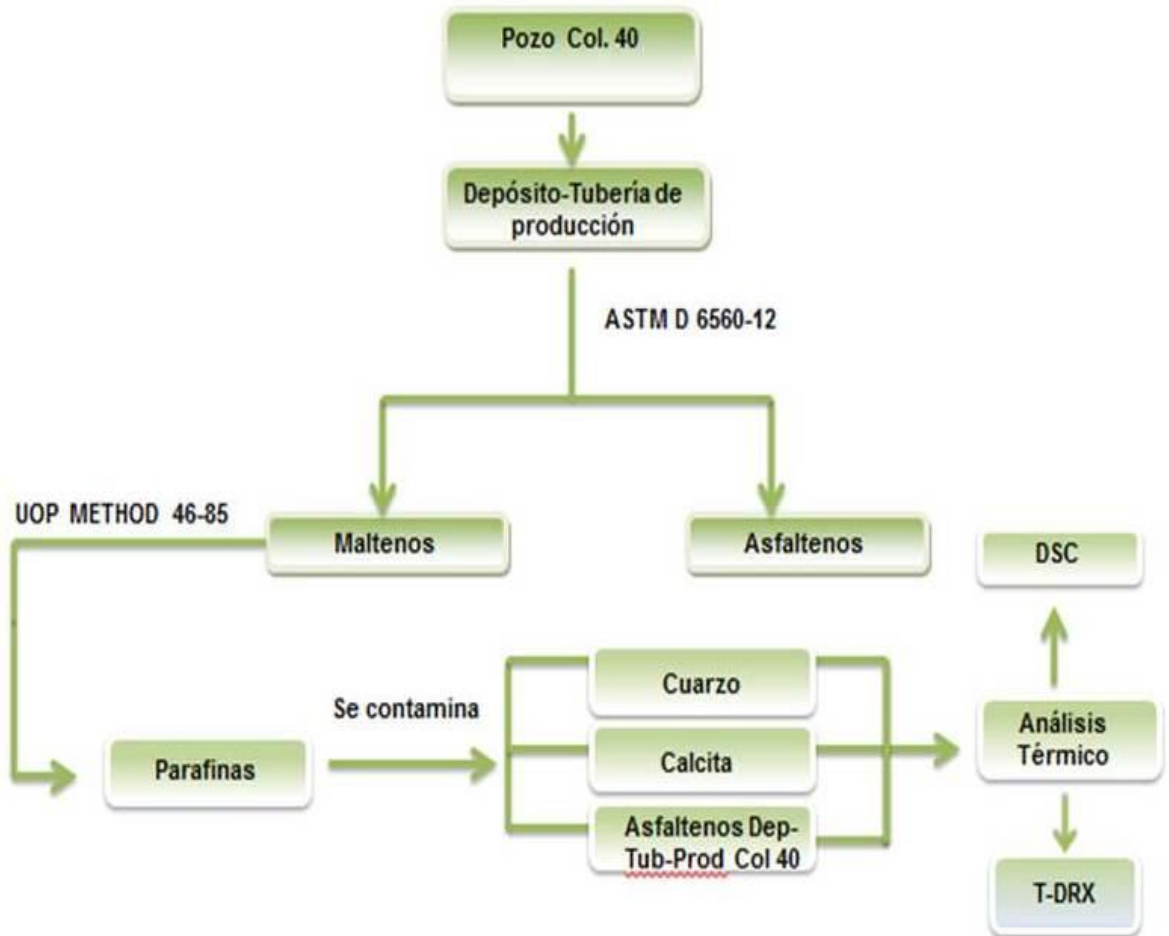


Fig. 12 Metodología para el análisis térmico



#### 4.1 Determinación de la influencia de los sólidos y asfaltenos en el punto de fluidez

Para el desarrollo de la primera fase del proyecto se utilizó crudo y maltenos del pozo Col-40. Se tomaron 20ml de cada muestra y se contaminaron con una cantidad de minerales (cuarzo y calcita) de un tamaño menor a  $25\mu$  y asfaltenos de acuerdo a la matriz de experimentos del diseño  $2^3$ .

La experimentación para la determinación del grado de influencia de las variables cuarzo, calcita y asfaltenos del crudo col-40 se llevó a cabo utilizando un diseño factorial de experimentos, del tipo  $2^3$  con réplica, el cual permitió obtener un modelo matemático de la forma:

$$y = b_0 + b_q x_q + b_c x_c + b_a x_a + b_{qxc} x_q x_c + b_{qxa} x_q x_a + b_{cxa} x_c x_a + b_{qxcxa} x_q x_c x_a$$

(ec. 1)

Donde q, c y a, hacen referencia a cuarzo, calcita y asfaltenos, respectivamente;  $x_q$ ,  $x_c$ ,  $x_a$  son los valores codificados que han tomado los factores en los experimentos;  $b_c$ ,  $b_q$  y  $b_a$  hace referencia a los efectos  $b_c$ ,  $b_q$  y  $b_a$  que miden cómo afecta cada factor a la respuesta. Finalmente  $b_{cxa}$ ,  $b_{qxc}$  y  $b_{qxa}$  hace referencia al efecto de interacción de dos factores y el valor  $b_0$  indica alrededor de qué valor han variado las respuestas.

La selección de los factores y sus niveles se realizó con base en trabajos de grado desarrollados en la Universidad Industrial de Santander <sup>2, 7 y 15</sup>. La variable de respuesta fue el punto de fluidez.

El procedimiento para determinar el punto de fluidez<sup>45</sup> se realizó con la norma ASTM D97; para lo cual las muestras contaminadas con minerales y asfaltenos fueron sometidas a calentamiento, y agitación constante. Seguidamente las muestras se enfriaron, se examinó la apariencia y se identificó si había algún tipo de movimiento por parte de las muestras al inclinar el recipiente de prueba. Al no presentar movimiento, finalmente se registró la medida inmediatamente anterior.

Los niveles alto "1" y bajo "-1", definitivos para cada factor son mostrados en la tabla 6.

**Tabla 6. Niveles experimentales para los factores estudiados**

<b>FACTOR</b>	<b>NIVEL BAJO (-1)</b>	<b>NIVEL ALTO (1)</b>
<b>Cuarzo</b>	0,03% W/V	0,15%W/V
<b>Calcita</b>	0,005 % W/V	0,015 % W/V
<b>Asfaltenos</b>	0 % W/V	0,07 % W/V

La combinación de variables y sus respectivos niveles, junto con la respuesta (punto de fluidez) de cada experimento se reportan en resultados y análisis (tabla 10). La matriz de diseño de experimentos se generó utilizando el programa STATGRAPHICS XV.II

La validación del modelo matemático obtenida de la matriz del diseño factorial  $2^3$  fue llevada a cabo de la siguiente forma: a partir de la superficie de respuesta estimada se seleccionaron 3 condiciones al azar para los factores cuarzo, calcita y asfaltenos utilizando valores normalizados. Posteriormente se determinó el punto de fluidez y se comparó con el punto de fluidez predicho por el modelo bajo las mismas condiciones.

## **4.2 Análisis térmico**

**4.2.1 Separación de maltenos y asfaltenos** Las fracciones de maltenos y asfaltenos fueron separadas según la norma ASTM D6560-12.<sup>46</sup>

Inicialmente se mezclaron 30g del depósito de tubería de producción Col- 40 con 400ml n-heptano. Luego se agitó la mezcla manualmente durante 10 minutos y se dejó en reposo para lograr la precipitación de los asfaltenos.

Posteriormente se llevó a reflujo durante un tiempo de una hora, la temperatura del reflujo estuvo cerca del punto de ebullición del n-heptano (98.35°C). Después se dejó en reposo la mezcla durante 24 horas y se filtró para separar los asfaltenos. Una vez terminada la filtración se realizó una extracción Soxhlet con n-heptano, posteriormente se roto evaporó la mezcla de maltenos y solvente (n-heptano).

Los asfaltenos obtenidos (en el dedal) se disolvieron en tolueno (350ml) y nuevamente se realizó una extracción Soxhlet para separar algunos contaminantes adheridos como material inorgánico y resinas. Para reducir la cantidad de solvente y separar los asfaltenos fue necesario roto evaporar la mezcla. Finalmente los asfaltenos del depósito de tubería de producción fueron secados en un horno a 70°C durante 12 horas.

**4.2.2 Obtención de parafinas** La separación de parafinas se realizó con base en la norma UOP METHOD 46-85.<sup>47</sup> Inicialmente se mezclaron 2mg de los maltenos del depósito de tubería de producción obtenidos con la norma ASTM D6560-12, con 20ml de diclorometano caliente (35°C). Posteriormente se llevó la mezcla a una temperatura de -30°C (con hielo seco y alcohol isopropílico) durante un tiempo de 30 minutos, agitando constantemente. Luego se filtró al vacío a una temperatura de -30°C, después se lavó la parafina con 50ml de diclorometano frío (-30°C); se desechó el filtrado incoloro y se disolvieron las parafinas obtenidas del depósito de tubería de producción en 20 ml de heptano caliente (60°C). Se filtró nuevamente, y por último se evaporó el solvente.

### 4.2.3 Caracterización

**4.2.3.1 Resonancia Magnética Nuclear RMN** Para la obtención de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se prepararon soluciones de  $\text{CDCl}_3$  del 4% w y se utilizó el  $\text{CDCl}_3$  como referencia para asignación de la escala. Tales espectros fueron obtenidos utilizando un espectrómetro BRUKER Avance III de 400MHZ ultrashield.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se emplearon pulsos de  $30^\circ$  (Bruker, zg30 pulse sequence  $9.6 \mu\text{s}$ ). El tiempo entre pulsos fue de d1 10s, y ns 16 barridas para archivar los espectros. Para RMN- $^{13}\text{C}$  el tiempo entre pulsos que se empleo fue de d1 20s y ns 1k, secuencias de pulsos fue zgig30 y la sonda empleada fue la de 5mm. Para la identificación del tipo de carbonos presentes en la parafina se realizó DEPT  $45^\circ$  y  $135^\circ$ .

El tratamiento de los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (fase, línea base, ajuste escala e integración) se realizó manualmente utilizando el programa MestRENOVA. Las áreas de integración para los espectros de parafina de RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  se presentan en la Tabla 7<sup>48</sup>, y Tabla 8<sup>49</sup>, respectivamente. En la tabla 9<sup>50</sup> se identifican las áreas de integración para los espectros de asfaltenos del Dep. Tub. De producción Col-40 de RMN- $^1\text{H}$ .

Finalmente las áreas de integración del espectro obtenido de parafina dep-tubería de producción Col-40 fueron normalizadas. Para alcanzar una mayor precisión, las áreas seleccionadas fueron el promedio de cinco integraciones de cada una de ellas y solamente se escogieron las de desviación estándar de cada área menor de 1%.

**Tabla 7. Tipos de hidrógenos y regiones espectrales de la parafina RMN-<sup>1</sup>H**

(ppm)	Término	Tipo de Hidrógeno
0.5 - 1.0	H1	CH <sub>3</sub>
1.0 - 1.4	H2	CH <sub>2</sub>
1.4 - 1.6	H3	CH/CH <sub>2</sub> Cicloalcanos

Fuente: Kapur, G; Singh, A; Sarpal, A. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Part I. Elsevier Fuel 79, 2000, 1023–1029.

**Tabla 8. Tipos de carbonos y regiones espectrales de la parafina RMN-<sup>13</sup>C**

(ppm)	Término	Tipo de Carbono
10 - 20	C1	CH <sub>3</sub>
20 - 30	C2	CH <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> Cicloalcanos
30 - 40	C3	CH

Fuente: Lindeman, L; Adams, J. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry Chemical Shifts for the Paraffins through C<sub>9</sub>, Analytical chemistry, vol. 43, no. 10, 1971, 1945-1952.

**Tabla 9. Tipos de protones y regiones espectrales de asfaltenos RMN-<sup>1</sup>H**

(ppm)	Término	Tipos de Hidrógeno
9,0-12,0	H1	H <sub>1</sub> aldehídico e hidrógeno carboxílico
7,3-9,0	H2	Hidrógenos aromáticos unidos a carbonos aromáticos en anillos di o poliaromáticos
6,0-7,2	H3	Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos
4,5-6,0	H4	Hidrógenos oleofínicos
2,0-4,5	H5	Hidrógenos parafínicos y nafténicos tipo CH,CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> , unidos a sistemas aromáticos en posición α , otros grupos pueden aparecer en esta región (-OH y -SH)
1,5-2,0	H6	Hidrógenos nafténicos, tipo CH <sub>2</sub> , β a sistemas aromáticos
1,0-1,5	H7	Hidrógenos parafínicos, β a sistemas aromáticos, terminación alquilo
0,1-1,0	H8	Hidrógenos parafínicos tipo CH <sub>3</sub> , γ y más sistemas aromáticos

Fuente: Poveda, J; Molina, D. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR. Journal of Petroleum Science and Engineering 84–85, 2012, 1–7.

**4.2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)** En la tabla 9 se describe la composición de las muestras para el análisis por DSC:

**Tabla 10. Condiciones experimentales para análisis DSC**

Muestra	Parafina Dep-Tub-Prod. Col40 (mg)	Cuarzo (mg)	Calcita (mg)	Asfalteno Dep-Tub-Prod. Col40 (mg)
1	500	-	-	-
2	500	323	-	-
3	500	-	19,5	-
4	500	-	-	0,45
5	500	0,9	0,09	0,45

Para comprender el efecto de los componentes (Sólidos Inorgánicos y Asfaltenos) sobre la temperatura y la entalpía de fusión, se analizó primero la parafina por DSC (muestra 1).

Para la preparación de las muestras 2-4, se tuvo en cuenta las concentraciones de los depósitos sólidos de tubería tomados de una profundidad de 800 a 1000 ft. (Fig. 8). Para determinar la cantidad en gramos utilizada se asumió que los sólidos inorgánicos son el 100% del contenido total de los depósitos.

Las concentraciones obtenidas con el modelo matemático del diseño experimental 2<sup>3</sup> en donde alcanza un máximo de respuesta, fueron utilizadas para la preparación de la muestra 5.

La contaminación (adición de componentes) de las parafinas del depósito para las muestras 2- 5, se realizó utilizando el siguiente procedimiento: se pesaron las parafinas, se fundieron y se adicionó cada componente. Después se sometió la muestra a agitación a 120 rpm durante 3 segundos, o hasta la solidificación. Para la obtención de los termogramas se utilizó un equipo TA Instruments.

El tratamiento térmico empleado para este estudio consistió en una primera rampa de 30 a 120°C, la segunda rampa desde 120 a -40°C y finalizó con una tercera rampa desde -40 a 120°C. Para cada rampa la velocidad fue de 3°C/min. El análisis de las transiciones térmicas se realizó con el programa TA Universal Analysis 2000 el cual proporciona un medio eficaz y de fácil manejo, para determinar la temperatura y entalpía de fusión, la cual se determina con la integración de la curva.

**4.2.3.3 Termo Difracción de Rayos X (T-DRX)** Las muestras se analizaron inicialmente por DRX para conocer su estructura cristalina a temperatura ambiente. La preparación de la muestra consistió en macerar en un mortero de ágata dichas muestras hasta un tamaño de 38  $\mu\text{m}$ , luego fueron montadas en un portamuestras de polimetilmetracrilato (PMMA) Zero background. Para la obtención de los difractogramas se utilizó un difractómetro marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE con geometría Da Vinci y un detector lineal (LynxEye), rendija de divergencia de 0.6mm, rendijas soller primario de 2.5°, muestreo de 0.01526° 2theta, el rango de medición 2-70 2theta, radiación CuK $\alpha$ 1a 40 Kv,30(Ma) , filtro de Niquel, con un tipo de barrido a pasos y un tiempo de muestreo de 1 segundo. El análisis de datos se realizó en el software *crystallographica Search-Match 23*. A partir de las temperaturas de fusión calculadas por DSC se estableció un rango de temperatura (80 a 92°C), para identificar por T-DRX la transición de fase Sólido-Líquido. El tratamiento de la muestra para este análisis fue el mismo que el utilizado por DRX.

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 Determinación de la influencia de los sólidos y asfaltenos en el punto de fluidez

Después de realizar los experimentos bajo las condiciones especificadas en la matriz de diseño factorial de experimentos ( $2^3$ ) se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 11)

**Tabla 11 Resultados obtenidos del diseño factorial  $2^3$**

# Experimento	Cuarzo	Calcita	Asfaltenos	Pto. fluidez (°C)
1	-1	-1	-1	0
2	+1	-1	-1	-9
3	-1	+1	-1	-6
4	+1	+1	-1	-9
5	-1	-1	+1	6
6	+1	-1	+1	9
7	-1	+1	+1	6
8	+1	+1	+1	9
9	-1	-1	-1	0
10	+1	-1	-1	-9
11	-1	+1	-1	-3
12	+1	+1	-1	-12
13	-1	-1	+1	9
14	+1	-1	+1	9
15	-1	+1	+1	9
16	+1	+1	+1	12

El polinomio obtenido por esta metodología para el diseño factorial de experimentos  $2^3$  se describe en la Ec. 1:

$$\text{Punto de fluidez} = 1,3125 - 1,3125*A - 0,5625*B + 7,3125*C + 0,5625*A*B + 2,4375*A*C + 0,9375*B*C - 0,1875*A*B*C \quad (\text{Ec.1})$$

Dónde:

A = Concentración de cuarzo (%w/v)

B=Concentración de calcita (%w/v)

C=Concentración de Asfaltenos (%w/v)

Para calcular cada uno de los coeficientes del polinomio fue necesario que los rangos de todas las variables estuvieran normalizados, para evitar confusiones en la determinación del grado de influencia (efecto) de cada una de los factores.

La Ec.1 es el polinomio que representa la temperatura a la cual el crudo deja de fluir a las diferentes condiciones de las variables independientes.

En Tabla 12 se muestra el análisis de varianza para el modelo representado en la Ec. 1

**Tabla 12 Análisis de varianza: Modelo estadístico Ec. 1 (95% de confianza)**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de los cuadrados	Factor F	Factor P
<b>A:Cuarzo</b>	27,5625	1	27,5625	11,06	0,0127
<b>B: Calcita</b>	5,0625	1	5,0625	2,03	0,1970

<b>Tabla 12 Continuación</b>					
<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Media de los cuadrados</b>	<b>Factor F</b>	<b>Factor P</b>
<b>C:Asfaltenos</b>	855,563	1	855,563	343,45	0,0000
<b>AB</b>	5,0625	1	5,0625	2,03	0,1970
<b>AC</b>	95,0625	1	95,0625	38,16	0,0005
<b>BC</b>	14,0625	1	14,0625	5,65	0,0492
<b>ABC</b>	0,5625	1	0,5625	0,23	0,6491
<b>Blocks</b>	5,0625	1	5,0625	2,03	0,1970
<b>Error Total</b>	17,4375	7	2,4921		
<b>Total(corr)</b>	1025,44	15			

Se observan valores pequeños en el parámetro P, el cual mide el grado de significancia de cada uno de los términos del polinomio, en la Tabla 12, se puede identificar que las fuentes de variación significativas son: cuarzo, calcita, la combinación de factores cuarzo- asfaltenos y calcita-asfaltenos.

**Tabla 13 Estimación de los resultados del punto de fluidez**

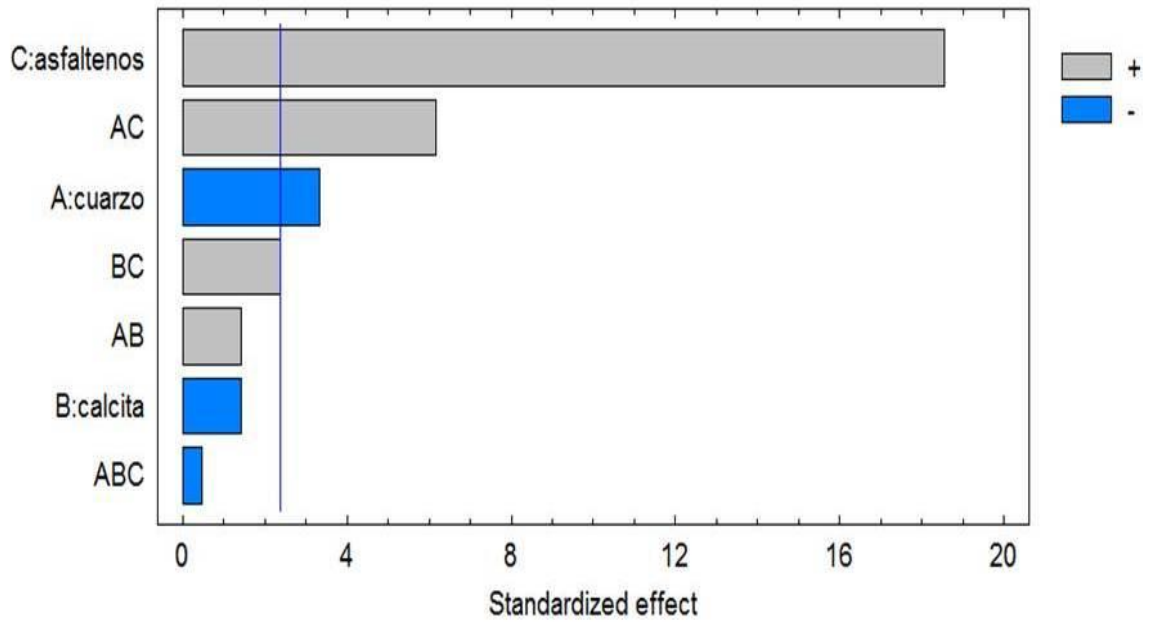
<b>Fila</b>	<b>Valores observados</b>	<b>Valores ajustados</b>	<b>LC inferior para la media 95%</b>	<b>LC superior para la media 95%</b>
<b>1</b>	0,0	-0,5625	-3,36159	2,23659
<b>2</b>	-9,0	-9,5625	-12,3616	-6,76341
<b>3</b>	-6,0	-5,0625	-7,86159	-2,26341
<b>4</b>	-9,0	-11,0625	-13,8616	-8,26341
<b>5</b>	6	6,9375	4,13841	9,73659
<b>6</b>	9	8,4375	7,13841	12,7366
<b>7</b>	6	6,9375	-2,23659	3,36159

<b>Tabla 13 Continuación</b>				
<b>Fila</b>	<b>Valores observados</b>	<b>Valores ajustados</b>	<b>LC inferior para la media 95%</b>	<b>LC superior para la media 95%</b>
<b>8</b>	9	9,9375	7,13841	12,7366
<b>9</b>	0	0,5625	-2,23659	3,36159
<b>10</b>	-9	-8,4375	-11,2366	-5,53841
<b>11</b>	-3	-3,9375	-6,73659	-1,13841
<b>12</b>	-12	-9,9375	-12,7366	-7,13841
<b>13</b>	9	8,0625	5,26341	10,8616
<b>14</b>	9	9,5625	6,76341	12,3616
<b>15</b>	9	8,0625	5,26341	10,8616
<b>16</b>	12	11,0625	8,2641	13,8616

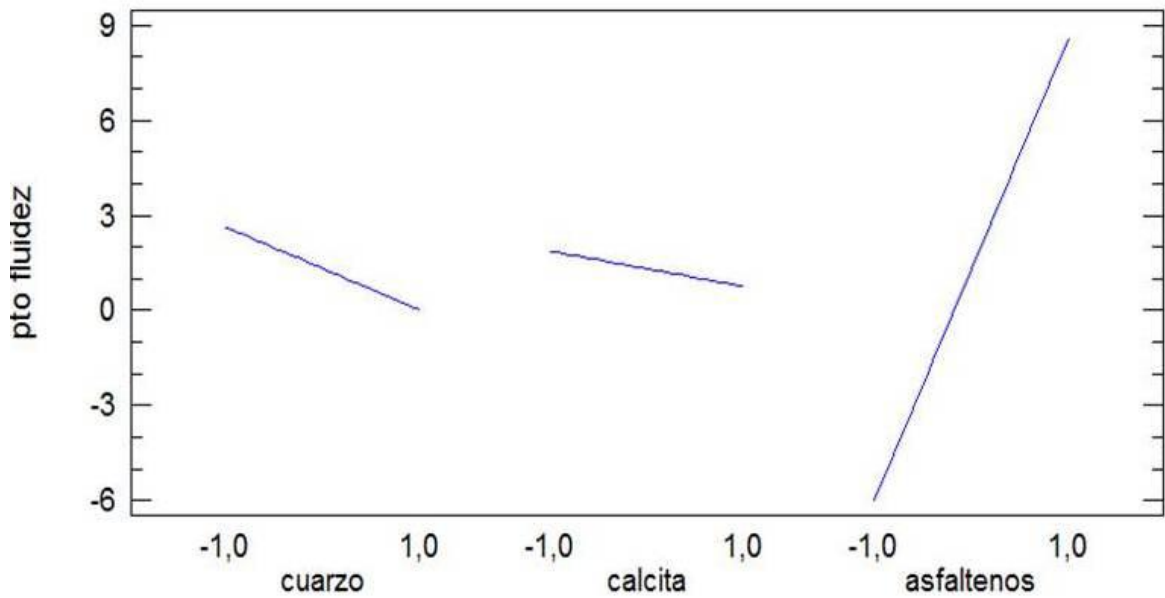
La tabla 13 contiene información sobre los valores del punto de fluidez obtenidos experimentalmente (observados) y los valores predichos para el punto de fluidez usando el modelo matemático ajustado. Así mismo se identifican los límites de confianza 95%.

En las figs. 13-16 se muestran respectivamente : el diagrama de Pareto, el diagrama de los efectos principales de la concentración sólidos y asfaltenos en el punto de fluidez Crudo Col 40, la superficie de respuesta y la correlación entre el punto de fluidez observado con el predicho a partir del modelo.

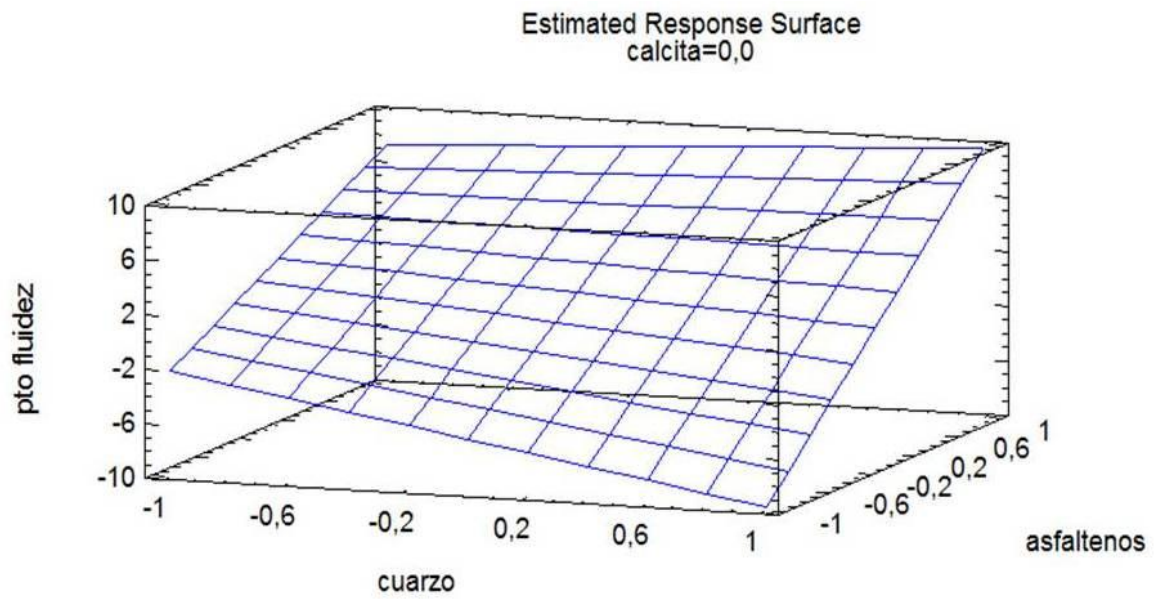
**Fig. 13 Diagrama de Pareto para el punto de fluidez**



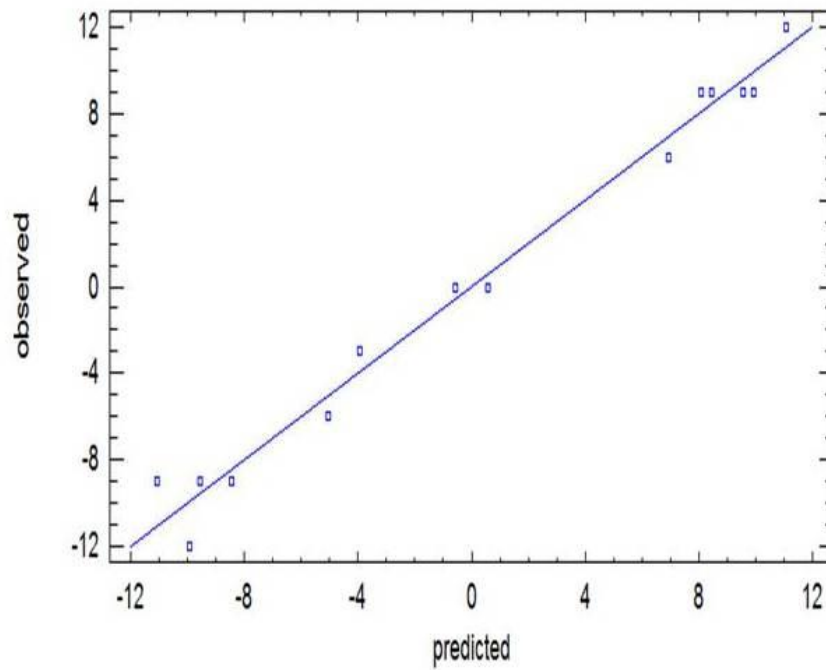
**Fig. 14 Diagrama de Efectos Principales**



**Fig.15 Diagrama de superficie de respuesta**



**Fig.16 Diagrama de respuesta observada Vs. respuesta predicha**



El diagrama de Pareto presentado en la Fig. 13 muestra la magnitud del efecto del cuarzo, la calcita y los asfaltenos en el punto de fluidez. A partir de esta figura se puede afirmar que la variable independiente que más afecta al punto de fluidez es los asfaltenos cuyo efecto es positivo, es decir a mayor concentración de asfaltenos, mayor es el punto de fluidez. El cuarzo también es una variable significativa y al aumentar su concentración en el crudo disminuye el punto de fluidez, es decir presenta un efecto negativo. También se evidencian dos efectos significativos producto de la combinación de dos variables: el cuarzo con los asfaltenos cuyo efecto es incrementar el punto de fluidez aunque con menor efecto que el de los asfaltenos, y la calcita con asfaltenos que también tiende a incrementar el punto de fluidez. De la fig. 14 se pueden deducir los efectos positivos y negativos de los factores, puesto que esta gráfica describe el comportamiento de la variable respuesta cuando cada uno de los factores del modelo cambia del nivel bajo al nivel alto, con todos los demás factores fijados en el centro de la región experimental (un punto medio entre el nivel bajo y alto).

El gráfico de superficie de respuesta Fig. 15, relaciona el punto de fluidez como una función de dos factores significativos (cuarzo y asfaltenos), el otro factor se fija en un punto medio (cero). A partir del análisis de este gráfico se puede decir que al incrementar la concentración de cuarzo y al disminuir la concentración de asfaltenos en el crudo, desde -1 a 1 y 1 a -1, respectivamente, se produce una disminución considerable en el valor de punto de fluidez.

La fig. 16 corrobora el modelo estadístico obtenido en la Ec.1, porque se puede observar una buena correlación entre el punto de fluidez determinado y el calculado por el modelo propuesto, lo cual se confirma con el valor de  $R^2 = 98,30\%$  y el valor de  $R^2$  ajustado de 96,81% obtenido por el modelo.

El modelo de predicción del punto de fluidez es significativo en términos estadísticos, ya que se evidencia el alto grado de dependencia de la variable de respuesta con los factores debido a que el valor estadístico de F es muy superior a los tabulados para niveles de significancia del 95% y del 99%.

En la Tabla 14 se observan los coeficientes estadísticos hallados para el modelo de la ecuación

**Tabla 14 Coeficientes estadísticos para el modelo de la Ec.1**

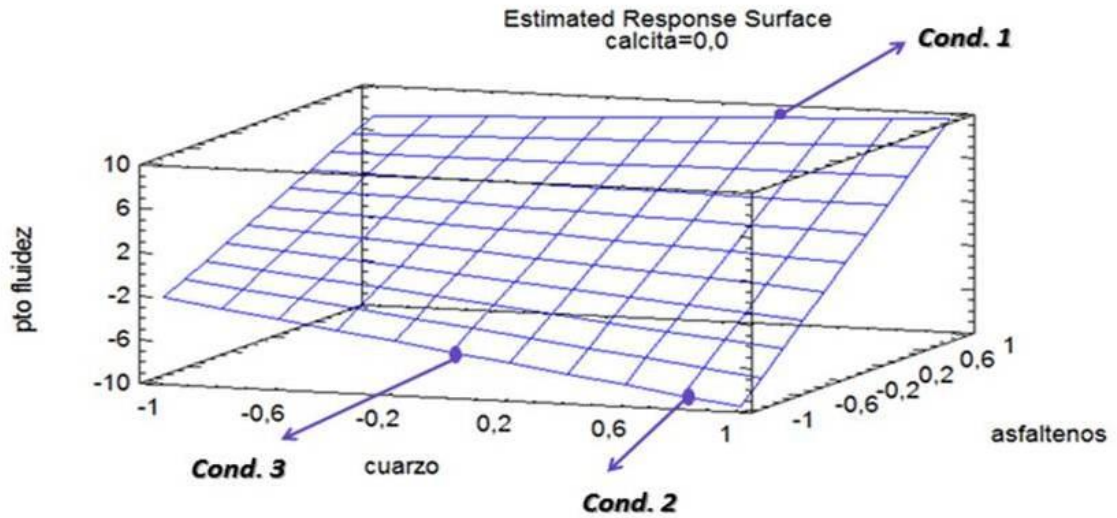
<b>R<sup>2</sup> (%)</b>	<b>R<sup>2</sup> Ajustado (%)</b>	<b>Error estándar de la Est.</b>	<b>Media del error absoluto</b>
98,30	96,81	1,58	0,94

En la tabla 15 se presentan los resultados para la validación del modelo matemático de la Ec.1

**Tabla 15 Resultados obtenidos para la validación del modelo matemático**

<b>Condición</b>	<b>Cuarzo</b>	<b>Calcita</b>	<b>Asfaltenos</b>	<b>Pto. Fluidez °C predicho por el modelo</b>	<b>Pto. Fluidez °C Observada</b>	<b>%Error</b>
1	0,4	0	1	9,075	9	±0,83
2	0,8	0	-1	-9	-9	0
3	0	0	-1	-6	-6	0

**Fig. 17 Diagrama de superficie de respuesta validado en tres condiciones**



Observando los resultados de la tabla 16, los errores entre los valores predichos por el modelo para el punto de fluidez y los valores obtenidos experimentales no superan 10%, lo cual indica que se debe considerar el modelo como representativo para la determinación del punto de fluidez.

Para determinar las condiciones en las que se obtiene un máximo de respuesta se utilizó el software de estadística STATGRAPHICS XV.II, el cual indicó que el valor máximo del punto de fluidez es 10.5 °C. (Tabla 16)

**Tabla 16. Condiciones normalizadas para optimización valor máximo**

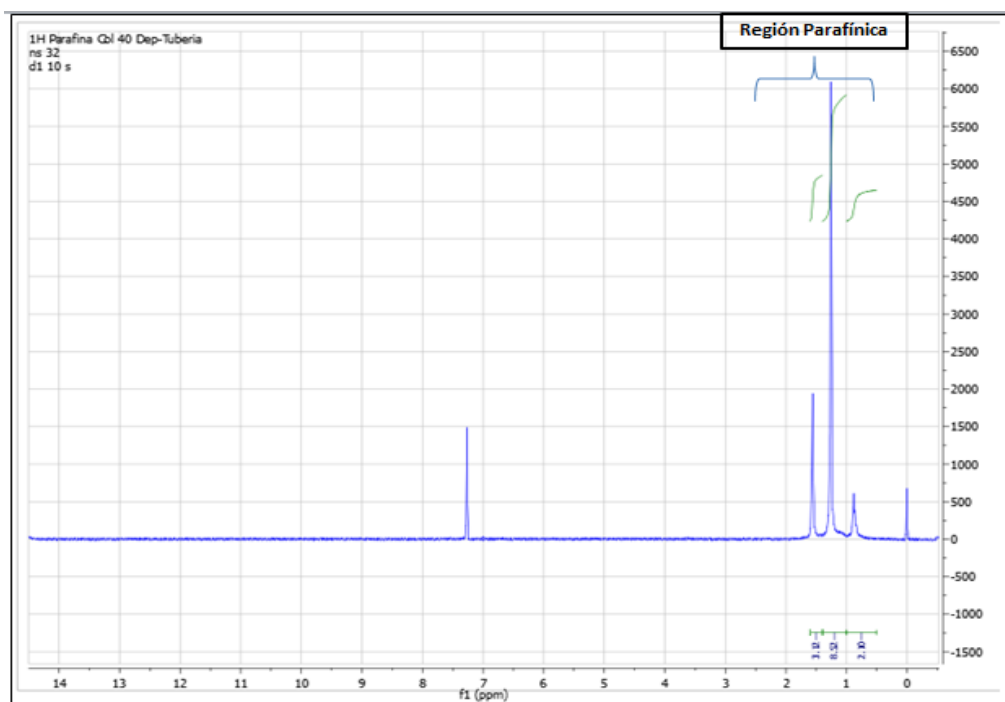
Factor	condición	%W/W
Cuarzo	+1	0,18
Calcita	+1	0,018
Asfaltenos	+1	0,09

## 5.2 Análisis Térmico

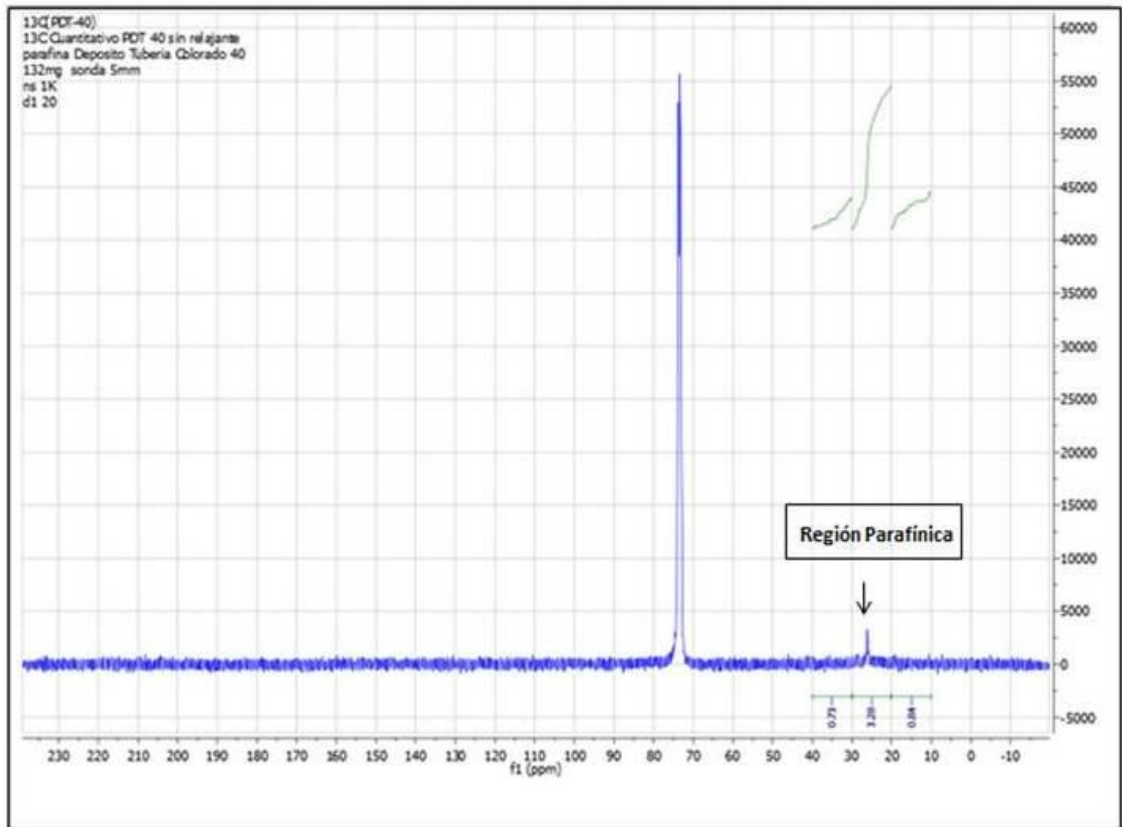
### 5.2.1 Caracterización de la parafina por $^1\text{H}$ RMN, $^{13}\text{C}$ , DEPT 45° Y DEPT135°

Las áreas integradas de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de la parafina Depósito Tubería de producción Col-40, proporcionan información estructural útil para determinar el porcentaje de hidrógenos y carbonos presentes en dicha muestra. (Fig. 18 y 19)

**Fig. 18 Espectro RMN  $^1\text{H}$  de la parafina Dep-tub de producción Col-40**



**Fig. 19 Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de la parafina Dep-tub de producción Col-40**



Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron integrados para obtener los parámetros estructurales, a partir de los cuales se obtuvo el porcentaje de hidrógenos y carbonos presentes en la molécula de parafinas de Dep. Tub. Producción del pozo Col-40 del Campo Escuela Colorado. En las fig. 20 y 21, se indica el porcentaje de hidrógenos y carbonos, respectivamente. Igualmente en la tabla 17 y 18 se especifica las zonas de integración y los valores promedio (%) de las áreas integradas.

Fig. 20 Gráfica % Hidrógenos Vs. Tipos de Hidrógenos (por RMN-<sup>1</sup>H) de parafinas

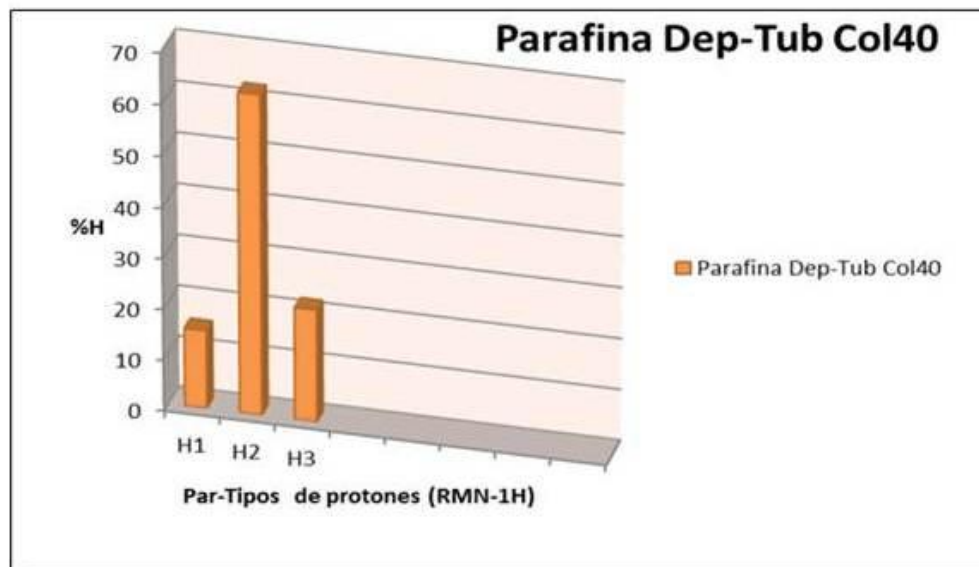
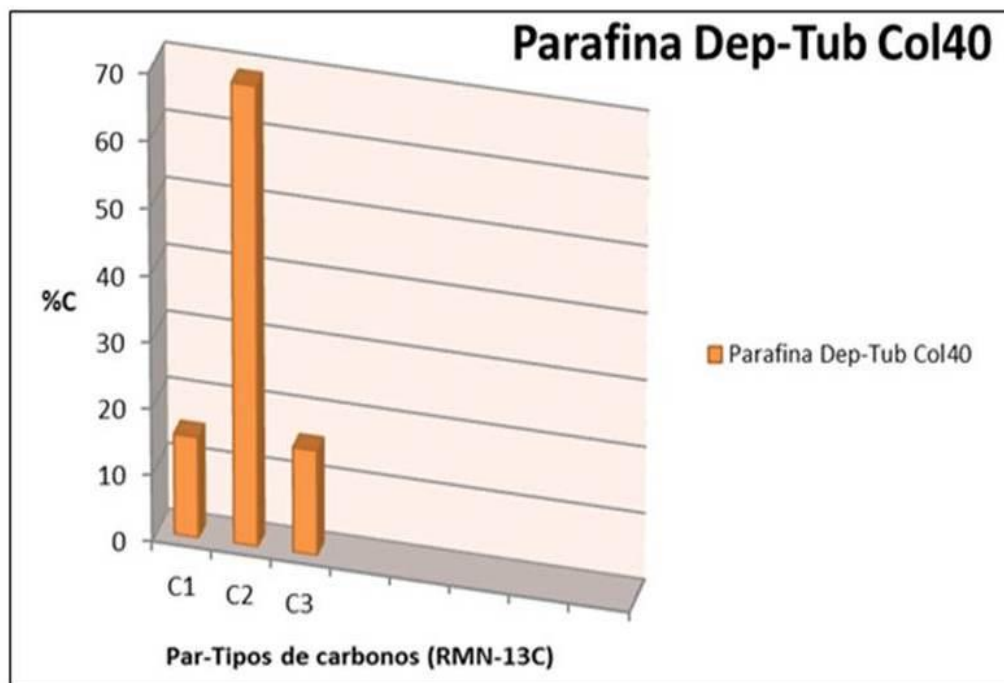


Fig. 21 Gráfica %Carbonos Vs. Tipos de Carbonos (por RMN-<sup>13</sup>C) de parafinas



**Tabla 17. Parámetros estructurales promedios de las parafinas RMN <sup>1</sup>H**

Región (ppm)	Tipo de Hidrógeno	Hidrógenos Promedio (%)
0,5 – 1,0	CH <sub>3</sub>	15,09
1,0 – 1,4	CH <sub>2</sub>	62,13
1,4 – 1,6	CH/CH <sub>2</sub> cicloalcanos	22,78

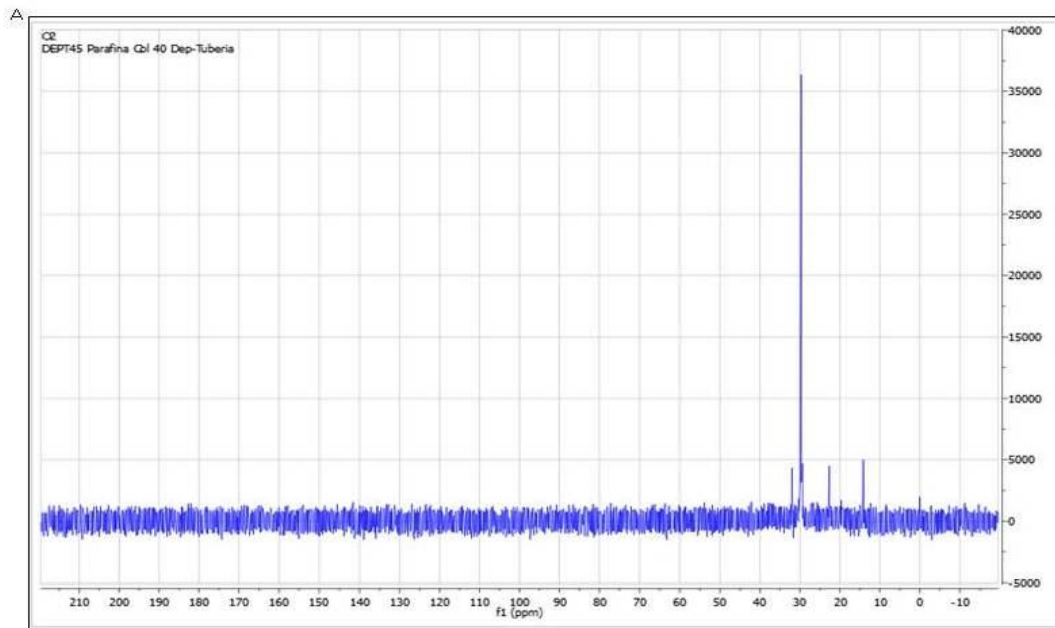
**Tabla 18. Parámetros estructurales promedios de las parafinas RMN <sup>13</sup>C**

(ppm)	Tipo de Carbono	Carbonos Promedio (%)
10 - 20	CH <sub>3</sub>	15,21
20 - 30	CH <sub>2</sub> /Cicloalcanos	68,94
30 - 40	CH	15,84

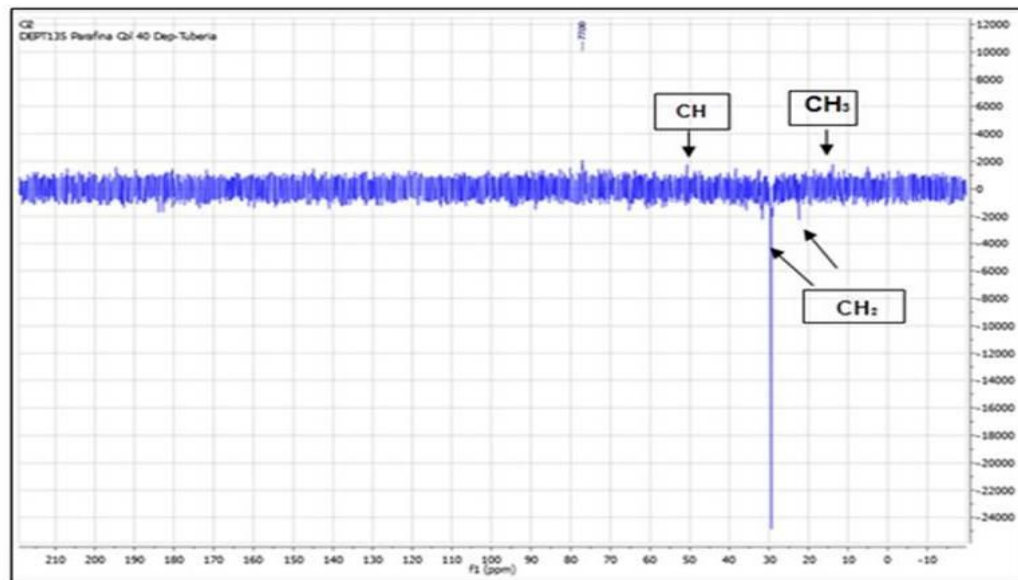
A partir de las figuras, tablas y espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, se pudo identificar que los picos más pronunciados de hidrógeno y carbono se localizan en el rango de 1,0-1,4 ppm en el de protones y de 20-30 ppm en el <sup>13</sup>C. Lo cual es debido a una mayor cantidad de CH<sub>2</sub> localizados en las cadenas parafínicas. Igualmente se aprecia en el espectro de protones un pico característico en la región de 1,4-1,6 ppm que correspondiente a CH y CH<sub>2</sub> que indican posibles ramificaciones en la parafina obtenida y CH<sub>2</sub> de ciclo alcanos, respectivamente.

Para la identificación del tipo carbonos de carbono se realizó el análisis DEPT 45° y 135°. En la fig. 22 se muestran los espectros de la parafina dep. tub. De producción Col-40 para de dichos experimentos.

Fig. 22 Espectro de experimentos A. DEPT 45° y B. DEPT 135°



B

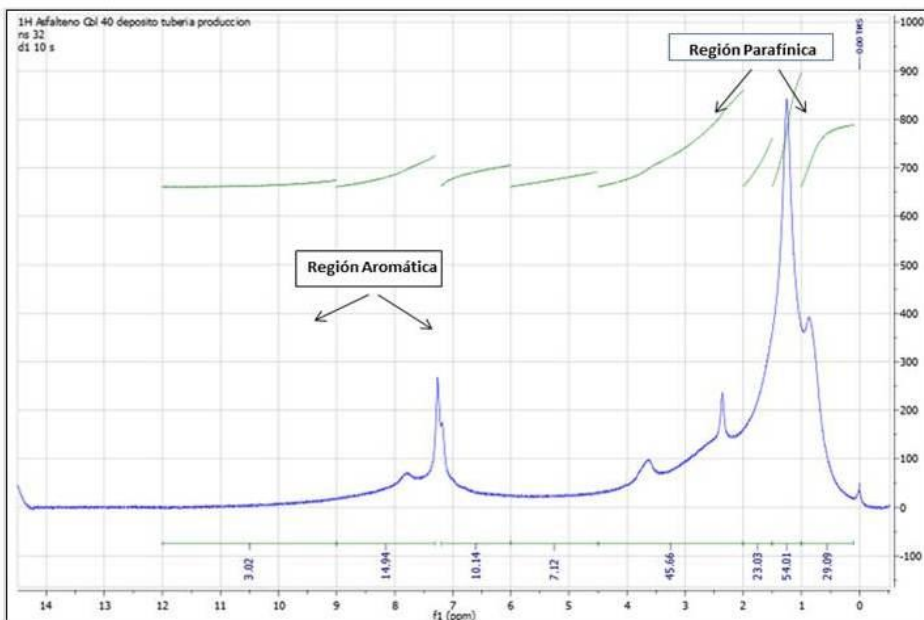


En el experimento DEPT 45°, se identificaron las señales de carbonos que tienen protones adyacentes, CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, para este espectro se pudieron observar 5 señales intensas y 2 señales con menor intensidad pero que se alcanzan a

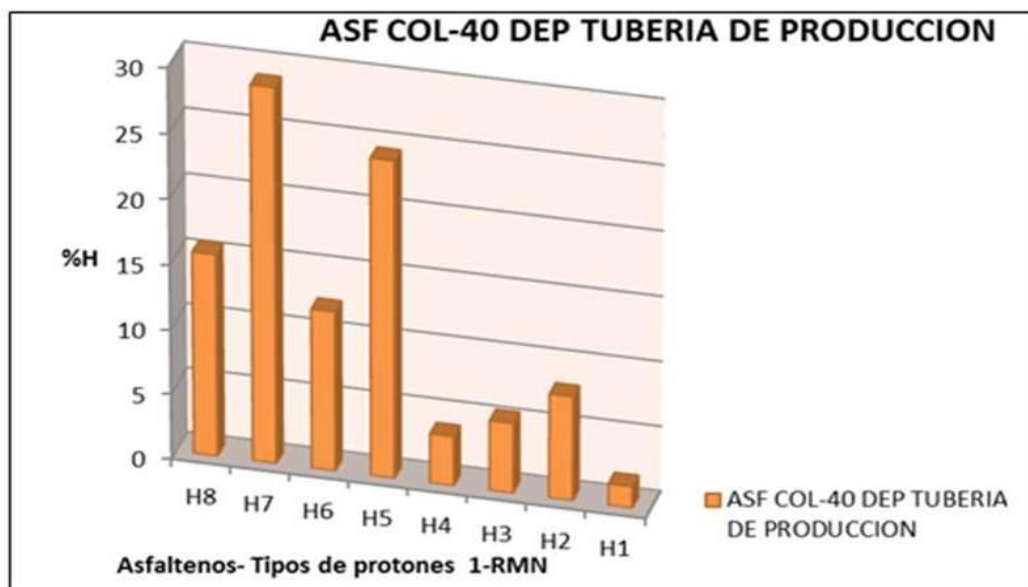
diferenciar del ruido. Con el DEPT 135°, se identificaron las señales para los grupos CH y CH<sub>3</sub>, que aparecen en fase positiva y los CH<sub>2</sub> que aparecen en fase negativa, mostrando 3 señales en fase positiva aproximadamente a δ (ppm): 5, 15, 40 en donde las dos primeras hacen referencia a los CH<sub>3</sub>, mientras que la señal a 40ppm es debida a la presencia de CH en la muestra. Las tres señales en fase negativa aproximadamente a δ (ppm): 22, 29 y 33 corresponden a los CH<sub>2</sub> de la cadena alifática y de los ciclo alcanos.

**5.2.2 Caracterización de los asfaltenos Dep. Tub. Producción Col 40** Se utilizó la asignación de la tabla 9 para estudiar estructuralmente los asfaltenos extraídos del depósito de tubería de producción Col-40. En las fig 23 y 24, se muestra el espectro de <sup>1</sup>H RMN y el % de tipos de hidrógenos de asfaltenos, respectivamente. En la tabla 19 se presentan los parámetros estructurales promedio de los asfaltenos.

**Fig. 23 Espectro RMN <sup>1</sup>H de asfaltenos Dep-tub de producción Col-40**



**Fig. 24 Gráfica %Hidrógenos Vs. Tipos de Hidrógenos (por RMN-<sup>1</sup>H) de los asfaltenos depósito de tubería**



**Tabla 19. Parámetros estructurales promedios de los asfaltenos RMN <sup>1</sup>H**

(ppm)	Término	Hidrógenos Promedio %
6,0-12,0	H aromáticos	15,10
9,0-12,0	H1	1,66
7,3-9,0	H2	8,02
6,0-7,2	H3	5,41
0,1-6,0	H alifáticos	84,90
4,5-6,0	H4	3,81
2,0-4,5	H5	24,38
1,5-2,0	H6	12,29
1,0-1,5	H7	28,85
0,1-1,0	H8	15,56

Con base en las figuras, la tabla y el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, se pudo afirmar que los asfaltenos presentan un mayor porcentaje de hidrógenos parafínicos (84,90%) con respecto al porcentaje de hidrógenos aromáticos (15,10%). Lo cual indica que los hidrógenos predominantes de los asfaltenos son los de carácter alifático.

**5.2.3 Caracterización de la parafina por DSC** A partir de los termogramas obtenidos se determinó la  $T_f$  temperatura onset de fusión y  $T_c$  temperatura onset de cristalización, leídas en el termograma durante la etapa de calentamiento y enfriamiento de la muestra, respectivamente. Estas temperaturas corresponden a la intersección de las tangentes del pico que indica la transición de fase sólido-líquido y líquido-sólido extrapolando hasta la línea base. Las entalpías de fusión  $\Delta H_f$  y de cristalización  $\Delta H_c$  fueron determinadas con el área bajo la curva debida a la transición de fase.<sup>31</sup>

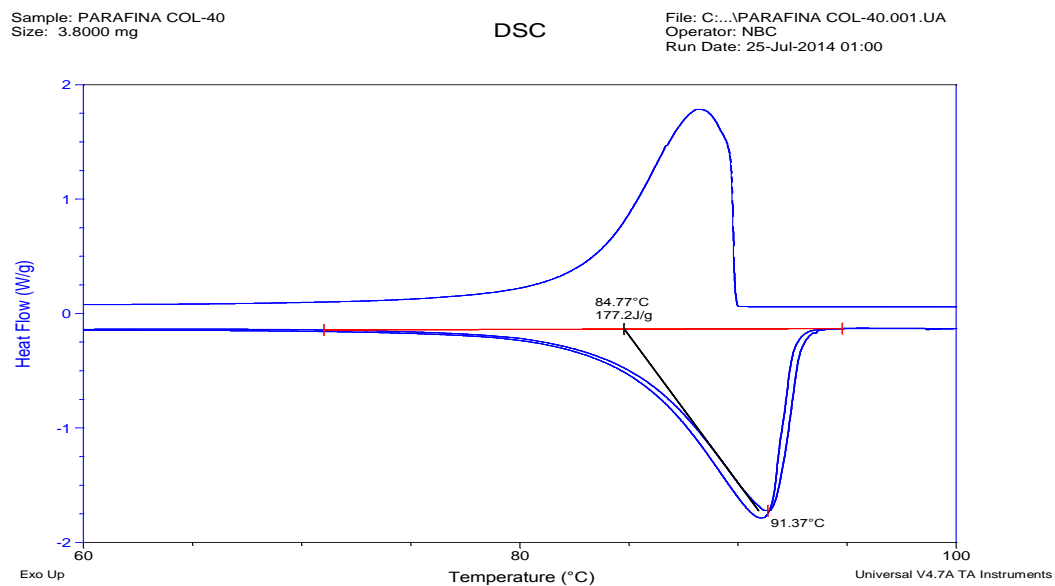
Los valores obtenidos por el análisis calorimétrico diferencial de barrido (Figs. 25-28) se resumen en la tabla 20. Las muestras 1- 5 tienen la composición descrita en la Tabla 10.

**Tabla 20. Propiedades Físicas determinadas por DSC**

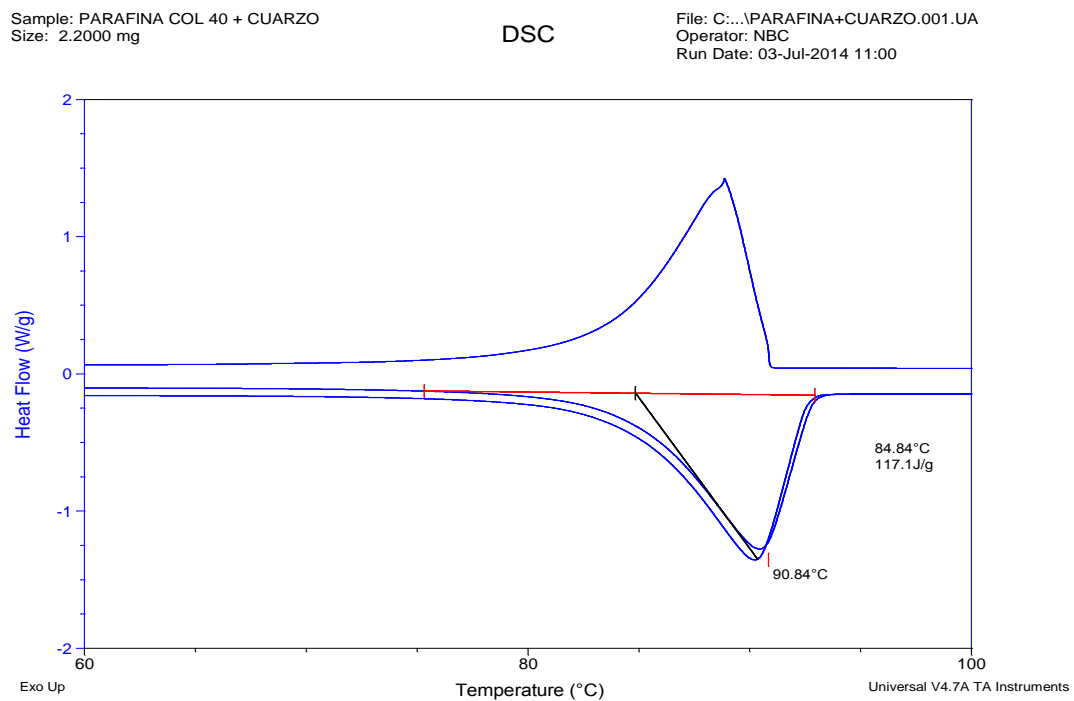
Muestra	$T_f$ onset (°C)	$T_f$ max (°C)	$\Delta H_f$ Entalpía (J/g)	$T_c$ onset (°C)	$T_c$ max. (°C)	$\Delta H_c$ Entalpía (J/g)
1 Parafina	84,77	91,37	177,2	89,85	88,24	184,0
2 Par-Cuarzo	84,84	90,84	117,1	90,92	88,85	140,1
3 Par-Calcita	85,20	90,85	193,8	90,39	88,67	219,3
4 Par-Asf.	84,87	91,00	157,2	84,94	88,54	173,0
5 Par-Cuarzo-Calcita-Asf. (PCCA ME)	90,35	92,16	173,0	90,66	89,27	184,0

**Fig. 25 Gráficos de DSC proceso endotérmico: A. Muestra 1, B. Muestra 2  
C. Muestra 3, D. Muestra 4, E. Muestra 5**

A.



B.

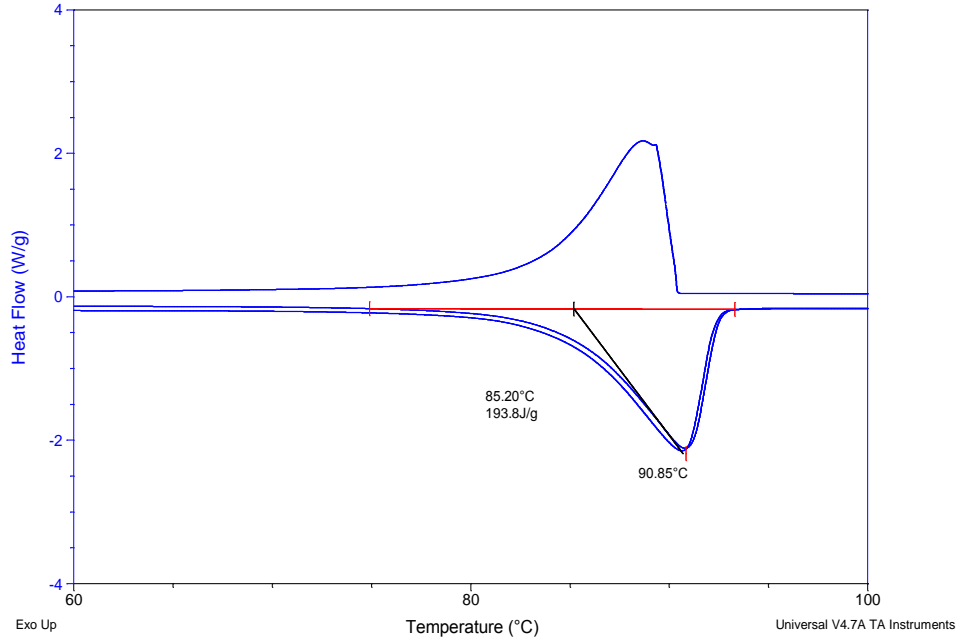


C.

Sample: PARAFINA COL 40 + CALCITA  
Size: 1.8000 mg

DSC

File: C:\...\PARAFINA+CALCITA.001.UA  
Operator: NBC  
Run Date: 03-Jul-2014 14:00

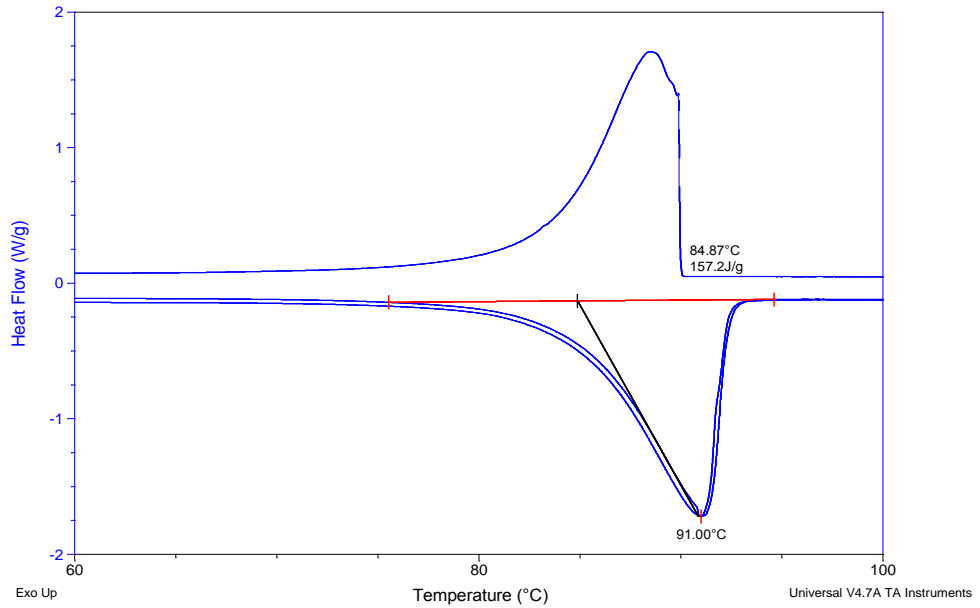


D.

Sample: PARAFINA COL 40 + ASFALTENOS  
Size: 2.9000 mg

DSC

File: ...\PARAFINA COL 40 + ASFALTENOS.001.UA  
Operator: NBC  
Run Date: 03-Jul-2014 16:00



E.

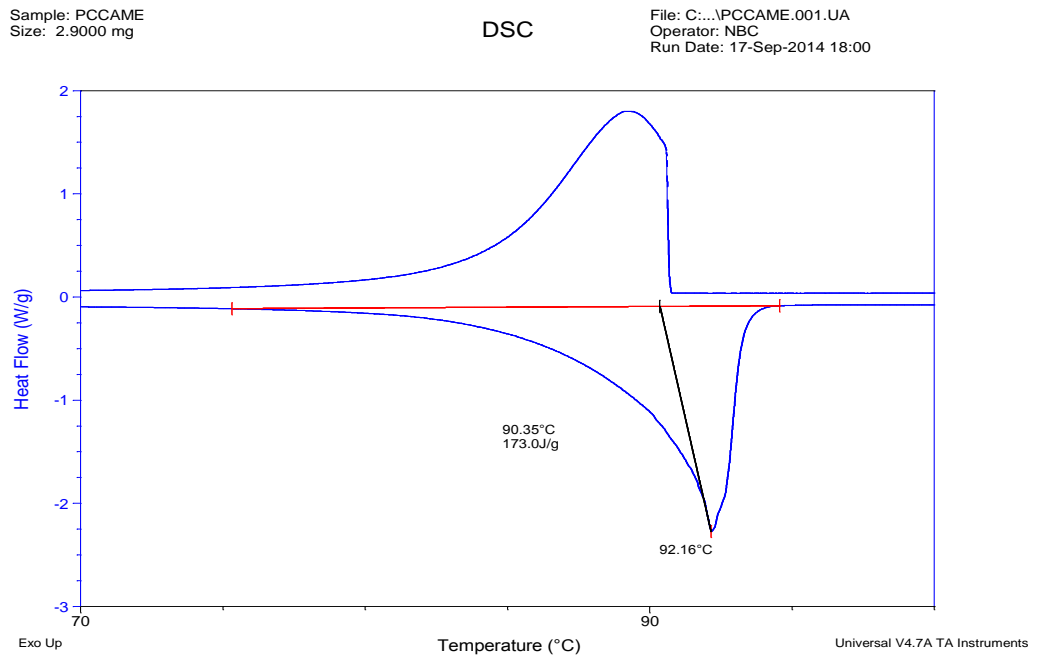
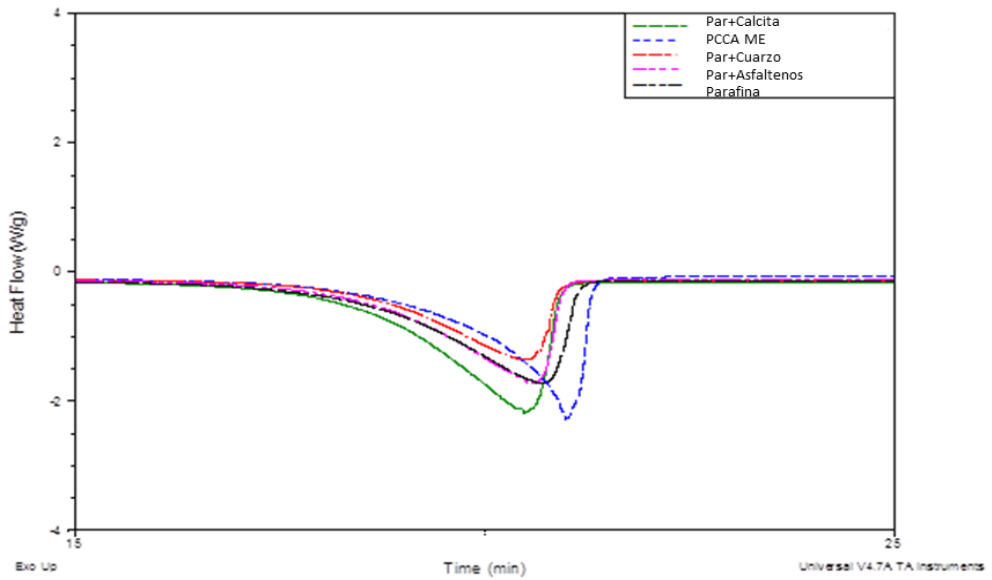
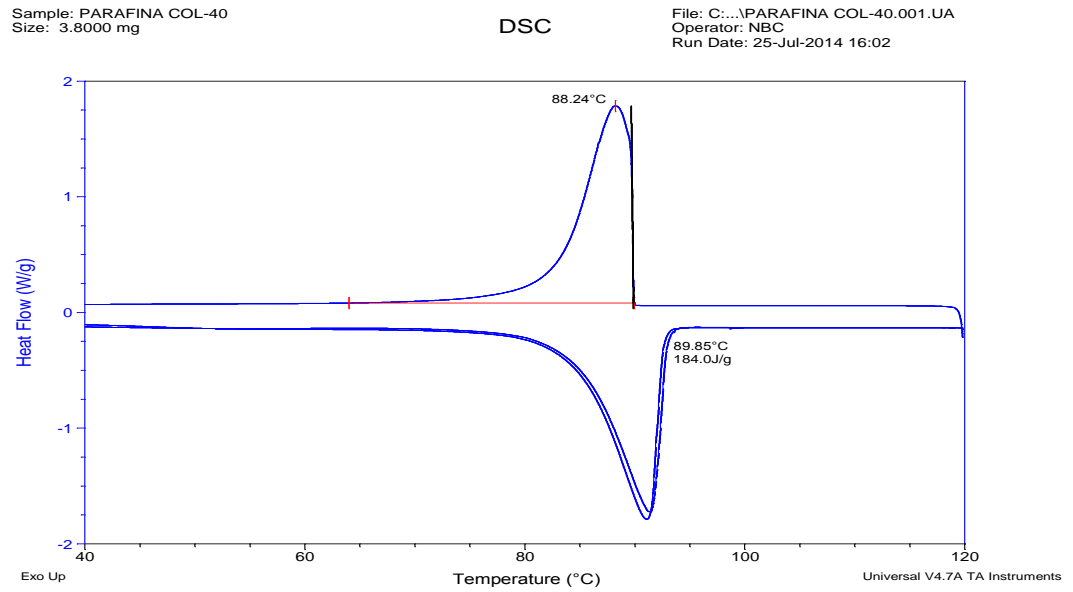


Fig. 26 Comparación termogramas proceso endotérmico Muestras 1- 5

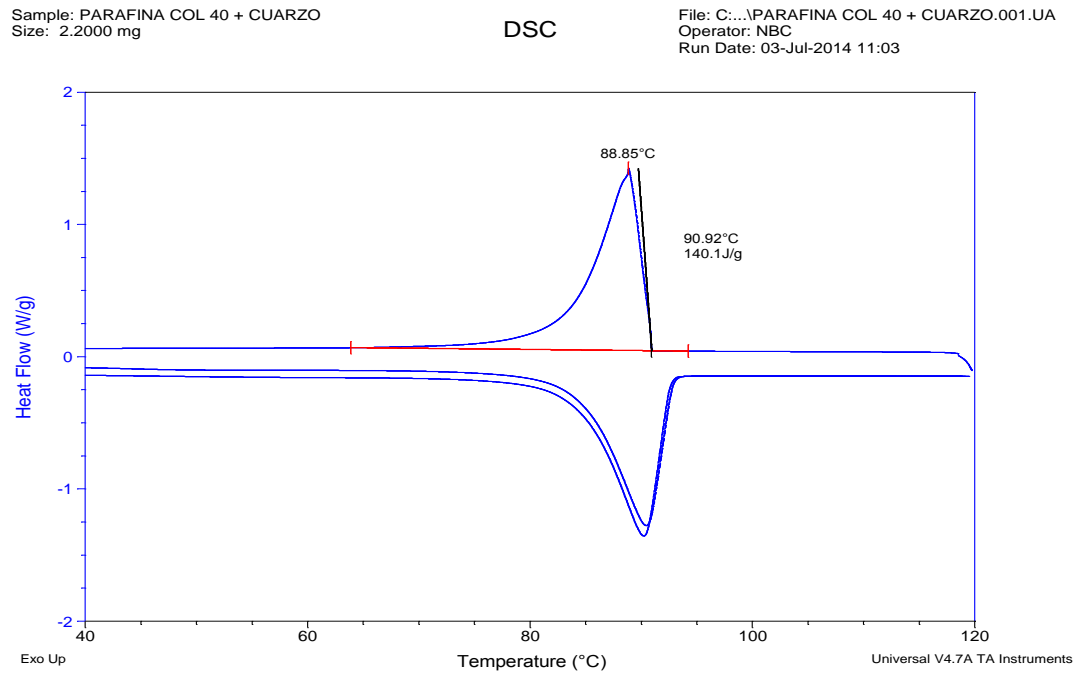


**Fig. 27 Gráficos de DSC proceso exotérmico: A. Muestra 1, B. Muestra 2 C. Muestra 3, D. Muestra 4, E. Muestra 5**

A.



B.

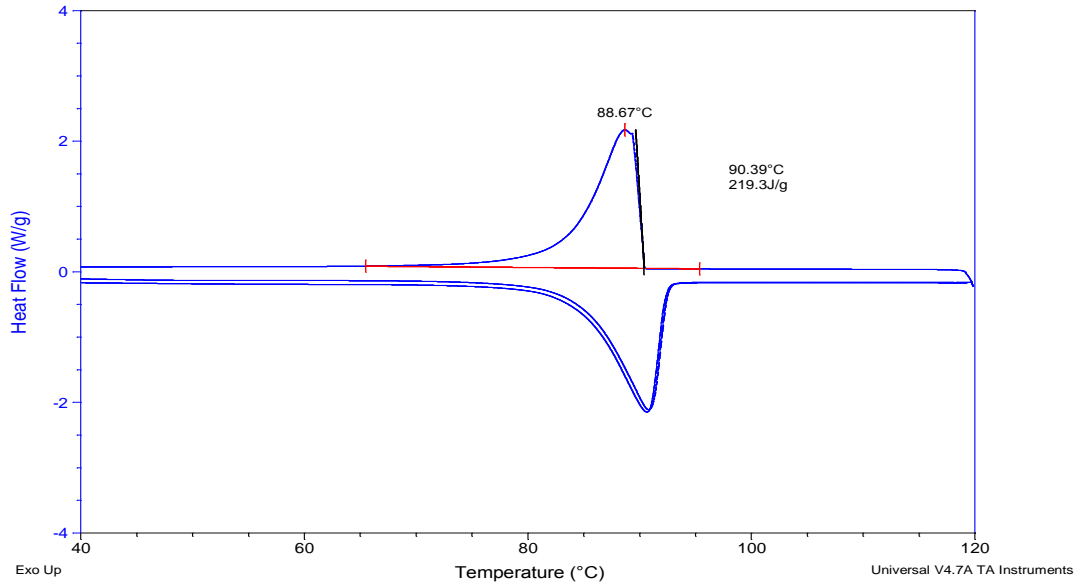


C.

Sample: PARAFINA COL 40 + CALCITA  
Size: 1.8000 mg

DSC

File: C:\...\PARAFINA COL 40 + CALCITA.001.UA  
Operator: NBC  
Run Date: 03-Jul-2014 14:00

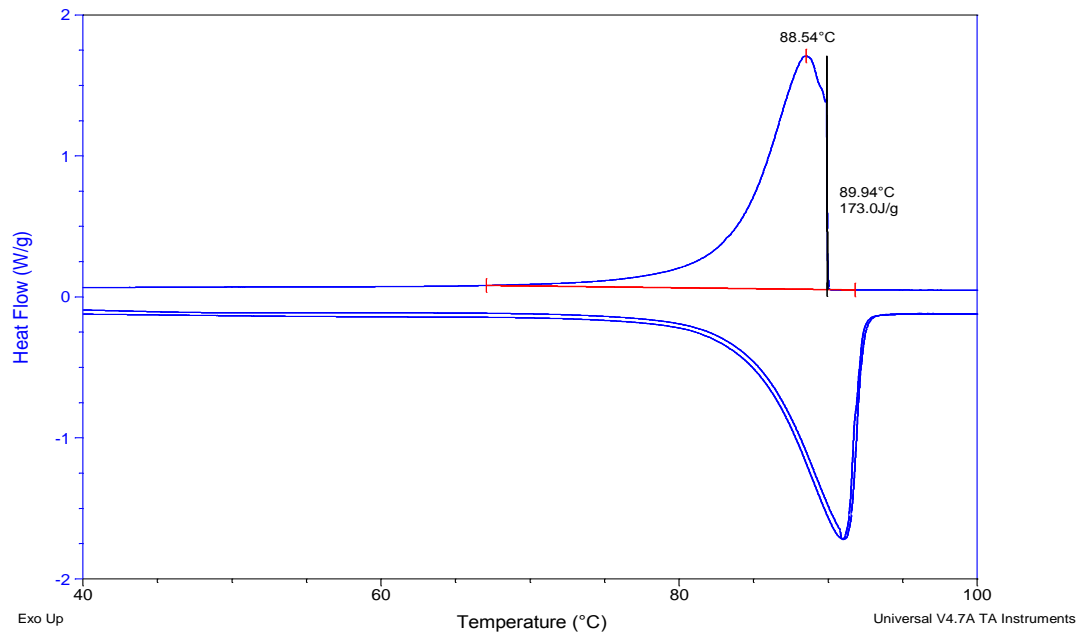


D.

Sample: PARAFINA COL 40 + ASFALTENOS  
Size: 2.9000 mg

DSC

File: ...PARAFINA COL 40 + ASFALTENOS.001.UA  
Operator: NBC  
Run Date: 03-Jul-2014 16:03



E.

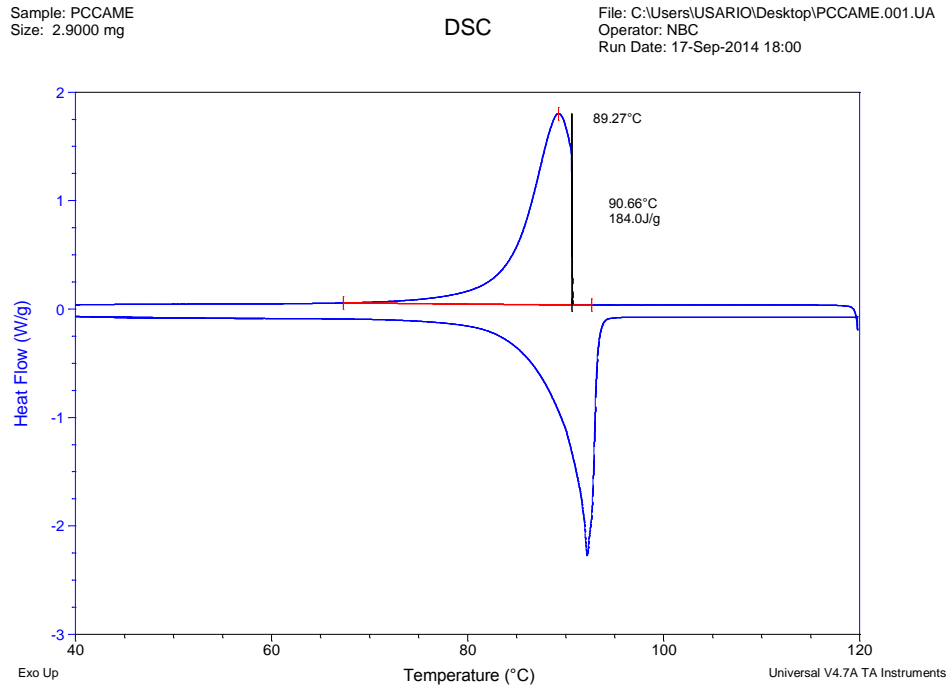
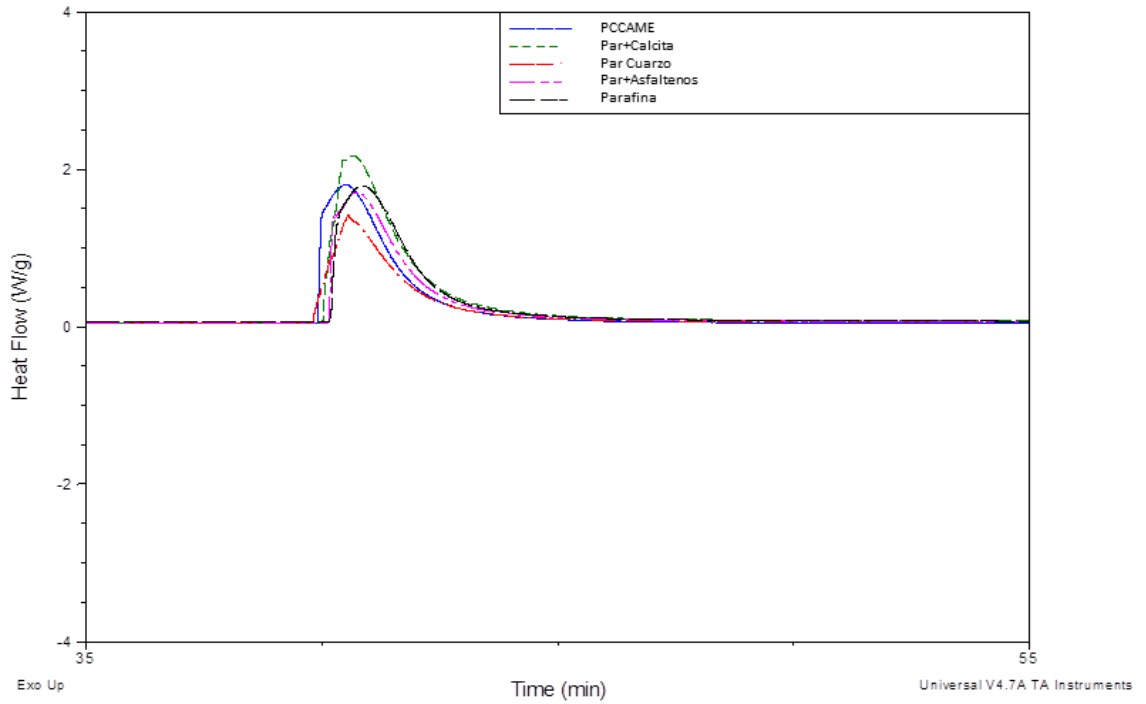


Fig. 28 Comparación termogramas proceso exotérmico Muestras 1-5



Con el punto de fusión de 84,77°C (parafina) calculado por DSC se pudo encontrar en la literatura que las parafinas están posiblemente constituidas por moléculas de 30-60 átomos de carbono, además presentan cadenas ramificadas de poca longitud, denominadas isoparafinas y cadenas con sustituyentes nafténicos o ciclo saturados de 5 a 6 átomos.<sup>3,51 y52</sup> Por lo cual se sugirió que las parafinas obtenidas del depósito de tubería de producción Col-40 corresponden a parafinas micro cristalinas.

A partir de la tabla 20 y de los termogramas obtenidos, se estableció que el proceso de cristalización y fusión de las parafinas está influenciado por diferentes factores tales como la composición, características e impurezas de la misma, entre otros. Debido a que en los termogramas sólo se aprecia una sola banda que corresponde a la transición sólido-líquido (proceso endotérmico), se puede decir que la ausencia de la transición sólido-sólido se debe en gran medida a la longitud de la cadena de la parafina Dep. Tub. Col 40.<sup>31y32</sup>

Al comparar la entalpía de fusión obtenida por DSC de la parafina Dep. Tub. Producción Col-40 con las de otras ceras parafínicas, cuyos valores de entalpía están aproximadamente entre un rango de 180-200 J/g,<sup>31</sup> se analizó que tal diferencia es debida probablemente a las fuerzas de van der Waals y a las fuerzas de London, que surgen por la orientación relativa de las moléculas. No obstante es necesario tener en cuenta que tanto la entalpía de fusión como de cristalización están directamente relacionadas con el número de alcanos ramificados, un valor pequeño de entalpía de fusión se debe a una parafina de menor estructura cristalina. A sí mismo, las ramificaciones inhiben el eficiente ordenamiento de la molécula durante el proceso de cristalización, formando una fase sólida menos ordenada.<sup>31, 53,54</sup>

La diferencia entre las temperaturas de fusión y cristalización de la parafina en presencia de asfaltenos es debida a la desviación estándar del equipo. Sin embargo, la disminución de las entalpías, se debe a que la parte aromática de los asfaltenos de los depósitos de tubería de producción Col-40 presenta un porcentaje de hidrógenos correspondientes a los anillos aromáticos de 15,10% (tabla 16) que dificulta la interacción e impide que la parafina adquiera una estructura más ordenada debido a que los anillos aromáticos pueden estar intercalados entre los alcanos de la molécula, requiriendo menos energía para la transición de fase sólido-líquido. A partir de los resultados de  $^1\text{H-RMN}$ , se pudo establecer que los hidrógenos de los asfaltenos de los depósitos de tubería de producción son predominantemente de carácter alifático, pero igualmente presentan un porcentaje relativamente alto de hidrógenos aromáticos.

La reducción de la entalpía de cristalización por la formación de redes cristalinas menos estables durante la transición líquido-sólido, también se debe a los núcleos aromáticos de los asfaltenos obstaculizan el proceso de nucleación y crecimiento de la red cristalina.<sup>55</sup> En general se puede decir que la interacción de los asfaltenos con los alcanos de la parafina disminuyen la cantidad de parafina que podría precipitarse comparada con la muestra 1.

Con base en los resultados de las propiedades físicas de la parafina contaminada con cuarzo y con calcita, se afirmó que una alta concentración de cuarzo en la parafina conlleva a una disminución considerable de las entalpías y a un leve aumento en las temperaturas de fusión y cristalización con respecto a la parafina. Al igual que con los asfaltenos, los minerales cuarzo y calcita también pueden formar enlaces con la parafina por la adsorción de las moléculas de ceras parafínicas en las partículas de cuarzo y calcita, lo cual pudo generar un aumento del punto de fusión para esas mezclas. El cuarzo presente en la muestra influyó en las interacciones de la parafina generando un impedimento estérico que

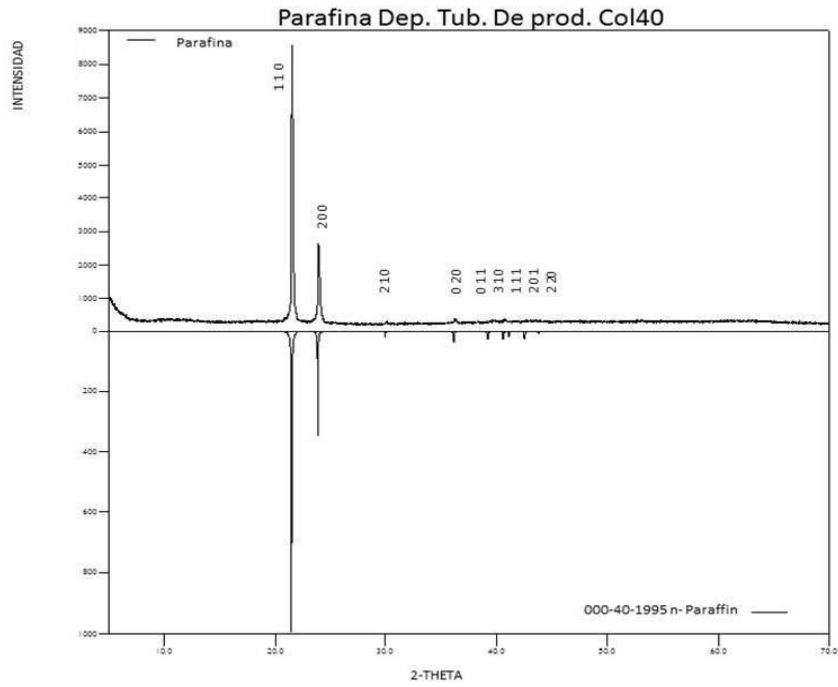
ocasionó la disminución de las entalpías. No obstante, al contaminar la parafina con calcita, se generó un efecto contrario, puesto que las entalpías aumentaron significativamente indicando que se necesita una mayor cantidad de energía para que pueda ocurrir tanto las transiciones de fases, lo cual sugiere que la calcita le confiere a la parafina una mayor estructura cristalina.

Analizando el termograma de la muestra 5, se pudo apreciar que hay una sinergia entre los minerales y los asfaltenos, ya que el efecto de cada uno de ellos por separado generó una disminución (para cuarzo, asfaltenos), y un aumento (para calcita) en la entalpía de fusión y cristalización. El incremento de los puntos de fusión y cristalización, se debió al mayor efecto de la calcita sobre los demás componentes, mientras que la disminución de las entalpías fue debido al efecto marcado del cuarzo y los asfaltenos en esta propiedad. Esta relación entre ellos igualmente se evidenció en el diseño experimental en donde se encontró que los factores que más influyen en el punto de fluidez son los asfaltenos y el cuarzo, y la combinación entre los factores cuarzo-asfaltenos y calcita-asfaltenos.

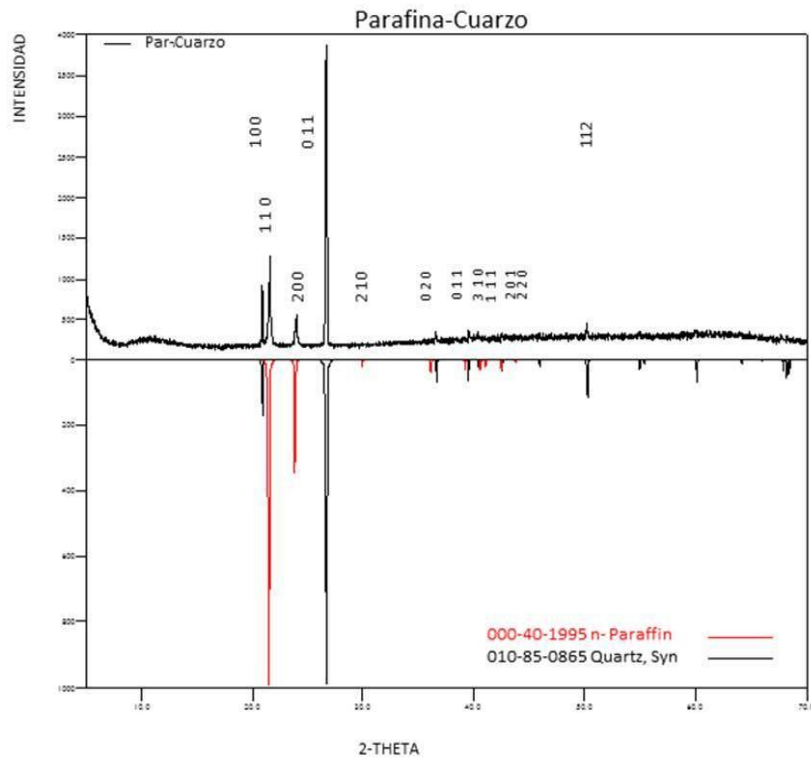
**5.2.4 Caracterización de la parafina por T-DRX** Para estudiar la transición sólido-líquido de cada una de las muestras, inicialmente se estudiaron las fases estructurales de las mismas mediante la técnica de difracción de rayos X.

Las figuras 29- 33 corresponden a los difractogramas de las muestras 1- 5 (Tabla 10). Se logró relacionar los picos más intensos del perfil de difracción con su correspondiente patrón de difracción por medio del software *crystallographica search-Match 23*, lo que permitió determinar algunas de las características de la celda unidad como por ejemplo, sistema cristalino, grupo espacial y los parámetros a, b y c. (Tabla 21)

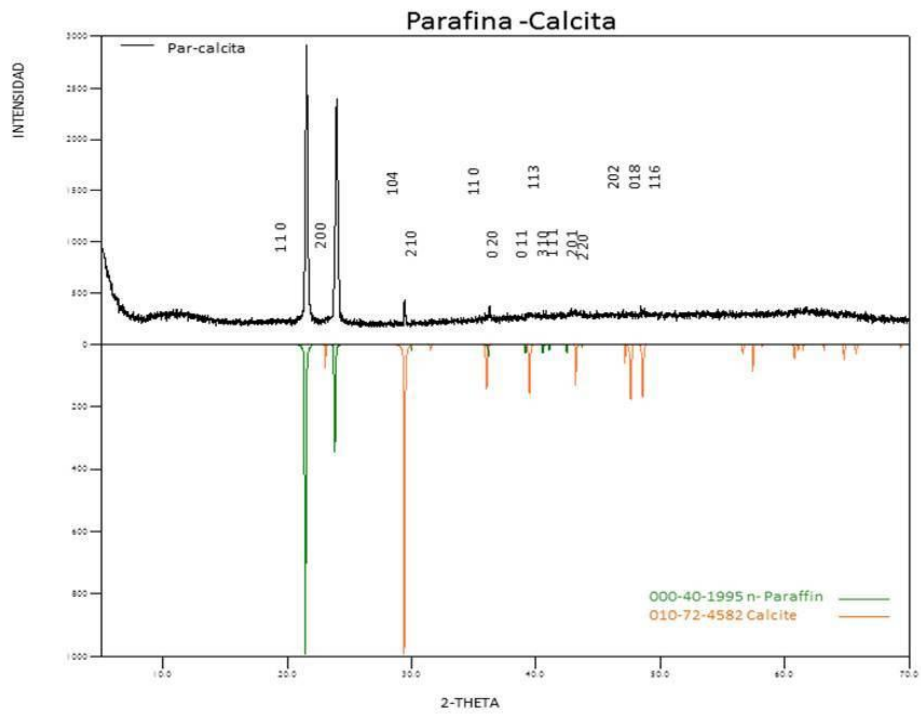
**Fig. 29 Difractograma Parafina (M1)**



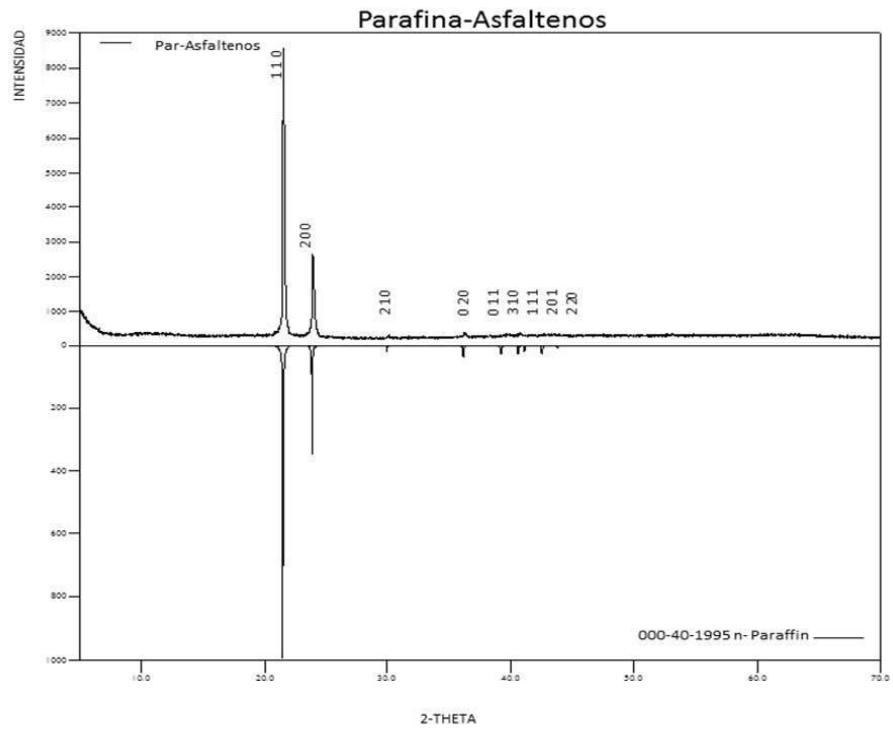
**Fig. 30 Difractograma Parafina-Cuarzo (M2)**



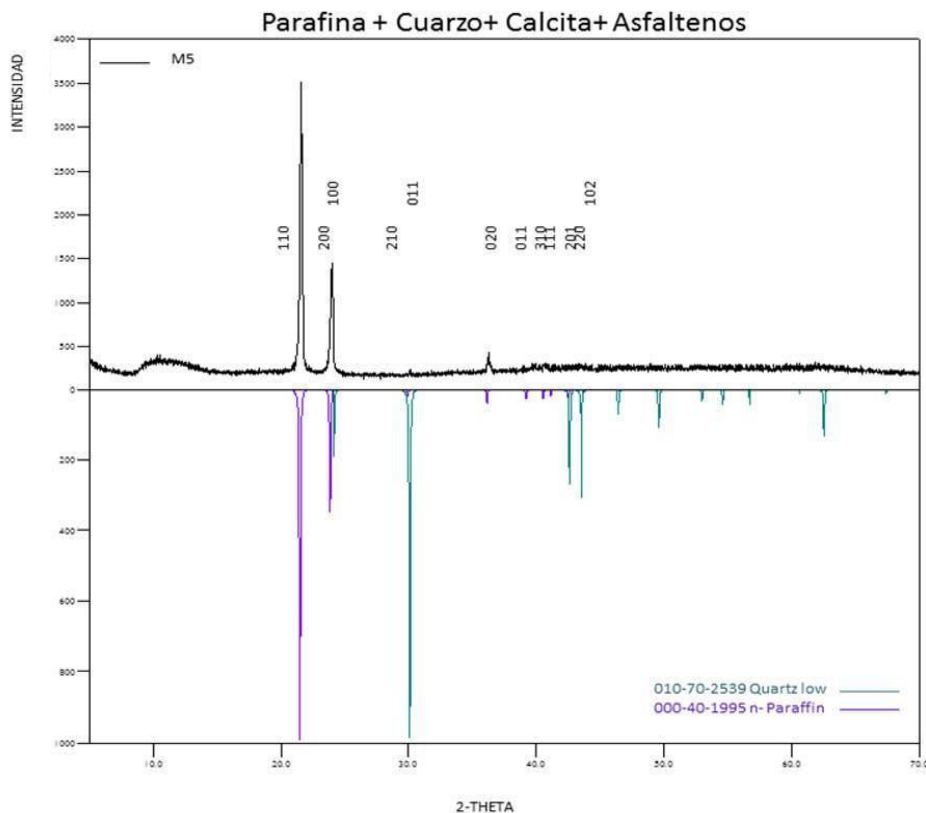
**Fig. 31 Difractograma Parafina-Calcita (M3)**



**Fig. 32 Difractograma Parafina-Asfaltenos (M4)**



**Fig. 33 Difractograma Parafina- Cuarzo-Calcita-Asfaltenos (M5)**



Analizando los difractogramas obtenidos para las muestras (4 y 5), se pudo afirmar que aunque la M4 y M5 contiene asfaltenos, y calcita - asfaltenos, respectivamente, no se logró apreciar tanto la fase del componente orgánico como del mineral en ambos perfiles, debido posiblemente a que la cantidad en miligramos agregada de los componentes a la parafina fue mínima. Sin embargo por DSC se pudo identificar el efecto de estos componentes sobre la entalpía de fusión y cristalización. La cantidad agregada de asfaltenos para la muestra 4 se basó en el porcentaje presente en el depósito de tubería del pozo Col-40. Mientras que la cantidad adicionada de calcita y asfaltenos para la muestra 5 se basó en el porcentaje arrojado por el modelo estadístico.

La lista de los picos generada en DRX para cada fase cristalina (parafina, cuarzo, calcita) con los respectivos índices de Miller y las distancias interplanares se encuentran reportadas en los anexos (1)

**Tabla 21. Datos obtenidos por DRX**

Componente		No. PDF	Parámetros Celda Unidad					
			Sistema Cristalino	Grupo espacial	Dimensiones Å			Volumen Å <sup>3</sup>
					a	b	c	
Muestra 1	Parafina	000-40-1995	Ortorrómico	Pnam	7,455	4,966	2,589	95,85
Muestra 2	Parafina	000-40-1995	Ortorrómico	Pnam	7,455	4,966	2,589	95,85
	Cuarzo	010-85-0865	Romboédrico con ejes hexagonales	P3221	4,9	4,9	5,4	112,28
Muestra 3	Parafina	000-40-1995	Ortorrómico	Pnam	7,455	4,966	2,589	95,85
	Calcita	010-72-4582	Romboédrico con ejes hexagonales	R-3c	4,9803	4,9803	17,0187	365,57
Muestra 4	Parafina	000-40-1995	Ortorrómico	7,455	4,966	2,589	95,85	7,455
	Asfaltenos				No se identificó la fase cristalina			
Muestra 5	Parafina	000-40-1995	Ortorrómico	7,455	4,966	2,589	95,85	7,455
	Cuarzo	010-70-2539	Romboédrico con ejes hexagonales	P3221	4,2433	4,2433	5,0368	78,54
	Calcita- asfaltenos				No se identificó las fases cristalinas			

A partir de la tabla 21 se pudo afirmar que la parafina Dep. Tub. Col-40 exhibe una estructura cristalina ortorrómica, la cual es un sistema ordenado y estable

que normalmente no presenta rotación, razón por la cual no se evidencia la transición de fase sólido-sólido a una temperatura menor a la de fusión.<sup>31 y32</sup>

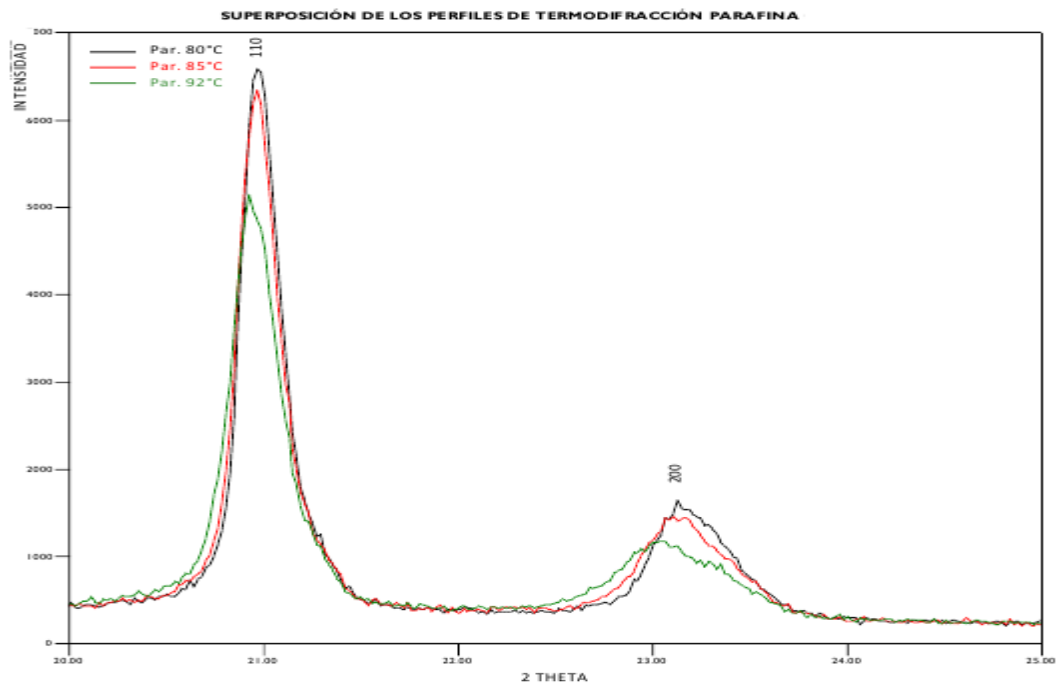
Los parámetros de la celda unidad (a,b,c) de la parafina a temperatura ambiente no se ven afectados por la adición de los componentes. Ya que estos valores se mantuvieron constantes para todas las muestras. No obstante, se pudo observar que para la muestra 5 la fase inorgánica (cuarzo) presenta un número de pdf (base de datos) diferente al obtenido por la muestra 2 en donde también está presente la fase del cuarzo. Aunque ambos corresponden al mismo mineral y grupo espacial P3221, la diferencia en los valores de parámetros de la celda unidad (a, b y c) es debido al desplazamiento de la muestra en el porta-muestra que generó un ligero corrimiento de los picos.

Los resultados obtenidos por DRX muestran una relación entre la longitud de la cadena de carbonos y las ramificaciones presentes con la estructura cristalina, ya que según la literatura los alcanos de largas cadenas de carbono presentan una estructura cristalina ortorrómbica<sup>31y32</sup>. Por otra parte, las ramificaciones crean un impedimento estérico evitando de esta manera que la molécula adquiera otro sistema cristalino, o presente una rotación durante la transición sólido-sólido.

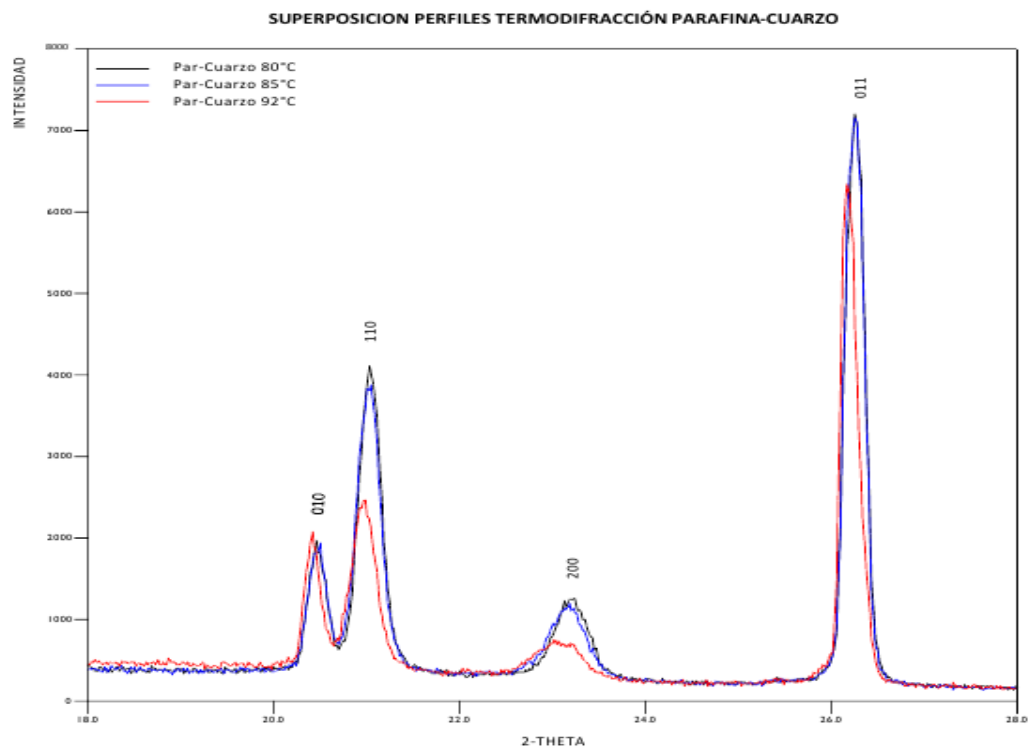
Como en la muestra 4 (parafina-asfaltenos) no se pudo identificar la fase orgánica (asfaltenos), se determinó que ésta no era representativa, ya que no presentaba ninguna variación de la muestra 1 (parafina), razón por la cual no se analizaron los perfiles de termo difracción. En la fig 34, se presentan los difractogramas de T-DRX para las muestras 1,2,3 y 5 .

Fig. 34 T-DRX A. Muestra 1, B. Muestra 2, C. Muestra 3, D. Muestra 5

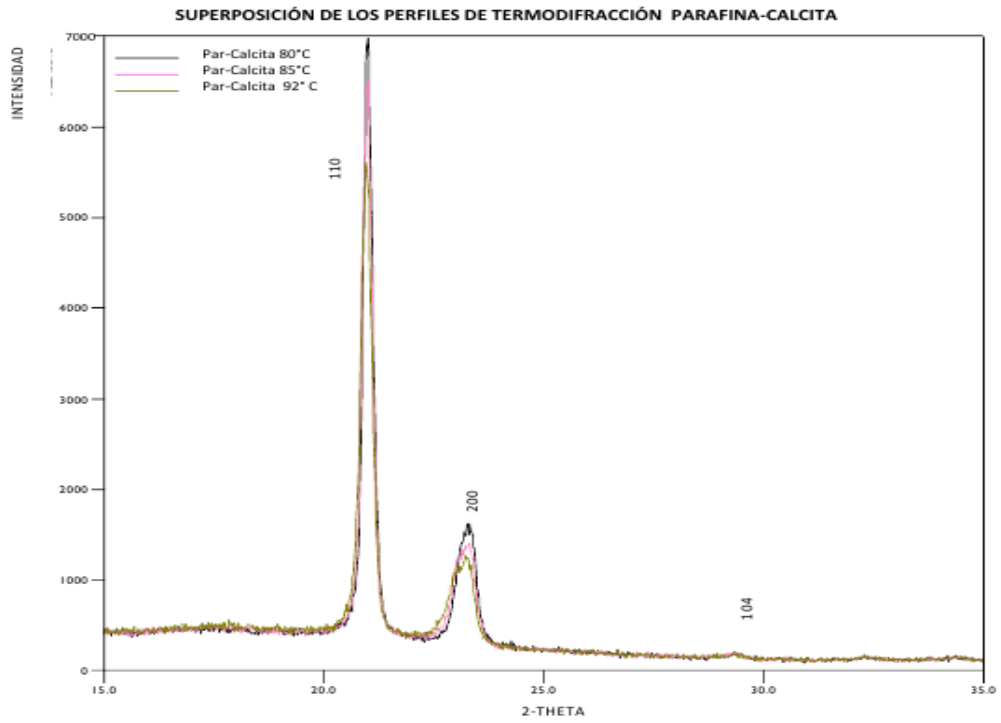
A.



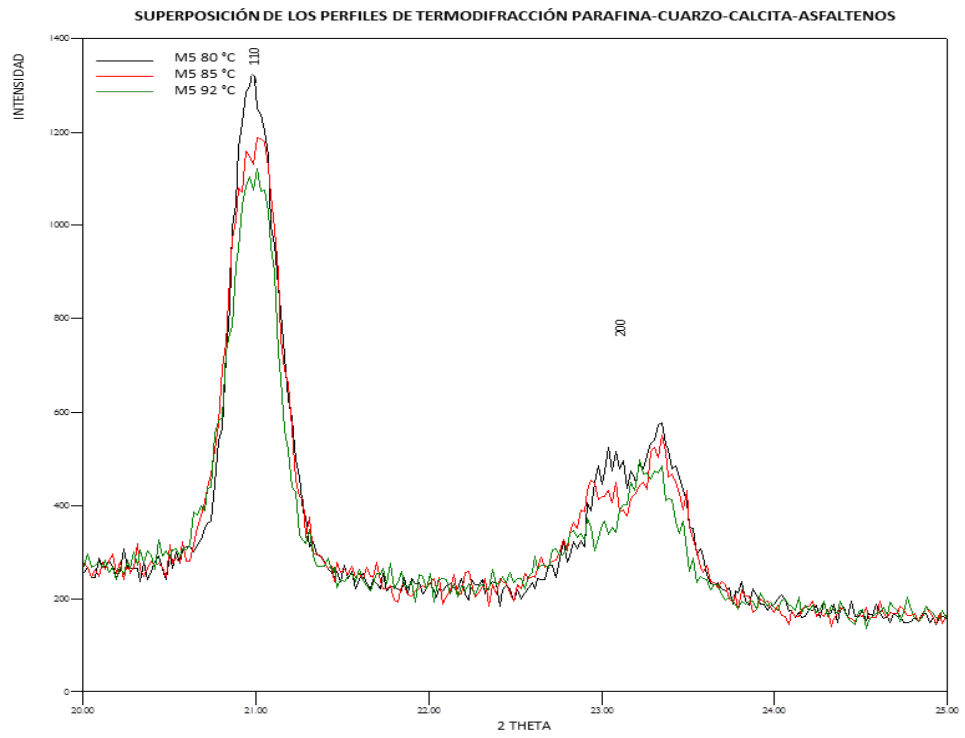
B.



C.



D.



Los perfiles de termodifracción fueron analizados empleando el método de Rietveld con el software TOPAS, con este método de refinamiento se logró determinar con mayor precisión los parámetros estructurales de las muestras a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante mínimos cuadrados. Dicho modelo matemático contempla aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posiciones de los átomos en la celda unidad. Igualmente se incluye el factor instrumental, que contempla el efecto de la óptica del equipo de DRX sobre la medición.<sup>56</sup> Los parámetros de la celda unidad para cada fase cristalina a 80, 85 y 92 °C de las muestras 1,2,3 y 5 se presentan en la tabla 22.

**Tabla 22 Parámetros de la celda unidad por el método de Rietveld**

Componente		Temperatura °C	Parámetros Celda Unidad					
			Sistema Cristalino	Grupo espacial	Dimensiones Å			Volumen Å <sup>3</sup>
					a	b	c	
Muestra 1	Parafina	80	Ortorrómbico	Pnam	7,554	4,952	2,565	95,95
		85			7,495	4,983	2,570	95,98
		92			7,480	4,944	2,587	95,67
Muestra 2	Parafina	80	Ortorrómbico	Pnam	7,426	4,979	2,582	95,47
		85			7,442	4,986	2,570	95,36
		92			7,445	4,968	2,579	95,39
	Cuarzo	80	Romboédrico con ejes hexagonales	P3221	4,902	4,902	5,385	112,06
		85			4,881	4,881	5,389	111,19
		92			4,884	4,884	5,408	111,72

Tabla 22 Continuación								
Componente		Temperatura °C	Parámetros Celda Unidad					
			Sistema Cristalino	Grupo espacial	Dimensiones Å			Volumen Å <sup>3</sup>
					a	b	c	
Muestra 3	Parafina	80	Ortorrómbico	Pnam	7,504	4,940	2,571	95,31
		85			7,511	4,940	2,574	95,51
		92			7,550	4,970	2,543	95,42
	Calcita	80	Romboédrico con ejes hexagonales	R-3c	4,970	4,970	17,079	365,35
		85			4,971	4,971	17,080	365,52
		92			4,976	4,976	17,017	364,90
Muestra 5	Parafina	80	Ortorrómbico	Pnam	7,508	4,941	2,570	95,34
		85			7,472	4,974	2,564	95,29
		92			7,467	4,984	2,563	95,38

Con los difractogramas obtenidos de la parafina (Muestra 1) y de la misma contaminada con los dos minerales durante el calentamiento, fue posible afirmar que el sistema cristalino de cada fase no se modificó. No obstante se pudo observar aunque muy mínima, la evolución de los picos en cuanto al ángulo de Bragg, y el efecto de la temperatura sobre el volumen de la celda unidad de la fase cristalina (parafina). Lo anterior es consecuencia de la dilatación térmica<sup>57</sup> presentada en las muestras, ya que el incremento de temperatura implica generalmente un aumento de las distancias interatómicas debido a las vibraciones térmicas de cada uno de los átomos.

En la superposición de los perfiles de termo-difracción para la parafina (fig 34 A.) se presentó la evolución de los picos (110 y 200) durante el calentamiento a un rango de temperatura de 80 a 92°C. En el pico (110) se pudo identificar el incremento de la distancia interplanar de esta familia de planos debido al proceso de fusión de la parafina y la disminución del ángulo de Bragg. Los valores de las distancias interplanares y el valor de 2 theta a 80°C y 85°C para este pico fueron de 4,141; 4,150 y 21,440; 21,395 (anexo 2). Al comparar los volúmenes de la celda unidad para la parafina durante el calentamiento, se pudo observar un incremento en esta propiedad generado por el cambio de estado de sólido a líquido de la parafina al aumentar la temperatura. El volumen de la cera parafínica a temperatura ambiente fue de  $95,85 \text{ \AA}^3$  mientras que el volumen fue de  $95,98 \text{ \AA}^3$  a una temperatura de 85°C.

Al comparar el volumen de la celda unidad para el cuarzo y la calcita se pudo verificar que la muestra no varía considerablemente a medida que se calienta. Los valores reportados a temperatura ambiente fueron de  $112,28 \text{ \AA}^3$  para el cuarzo y de  $365,57 \text{ \AA}^3$  para la calcita. Al calentar en el rango de temperatura establecido, los volúmenes para estos minerales oscilaron entre  $112,06 - 111,19 \text{ \AA}^3$  y  $365,35 - 364,90 \text{ \AA}^3$ ; para el cuarzo y para la calcita, respectivamente (Tabla 22). Estos resultados concuerdan con las propiedades de los minerales, pues un aumento de temperatura hasta 92°C no altera apreciablemente la estructura cristalina, ya que son muy estables. Aunque tanto el cuarzo como la calcita presentan polimorfismo, el cambio en estado sólido de una estructura a otra, estará dado si las condiciones físicas cambian y son apropiadas para el cambio. Para que el cuarzo sufra una transformación de  $\alpha\text{-SiO}_2$  a  $\beta\text{-SiO}_2$  a presión normal (1 atm) es necesario que ocurra un incremento de temperatura hasta 573°C.<sup>58y59</sup> Para que la calcita se transforme a aragonita se requiere de altas presiones.<sup>58y59</sup>

En la literatura se encuentra reportado que la calcita y el cuarzo son cristales anisotrópicos, ya que tienen distintas propiedades físicas en diferentes direcciones, es decir, se dilatan solo en algunas direcciones y se contraen en otras con el aumento considerable de la temperatura.<sup>57 y58</sup> Este efecto se pudo observar durante el aumento de la temperatura ya que los parámetros de la red (a, b y c) para las fases cristalinas cuarzo y calcita presentaron diferentes valores.

Al comparar los volúmenes de la fase cristalina de la parafina con y sin contaminantes, es evidente que estos minerales influyen ya que el volumen de la parafina a una temperatura de 85°C fue de 95,98 Å<sup>3</sup>, mientras que el volumen de la parafina a esta misma temperatura fue de 95,36 Å<sup>3</sup> con el cuarzo y 95,51 Å<sup>3</sup> con la calcita, de lo cual se puede sugerir que estos minerales evitan que la parafina se dilate térmicamente o se extienda a lo largo del eje c que es en donde se produce un mayor aumento de la misma pasando de 2,5648 Å (80°C) a 2,570 Å (85°C), esto debido a un posible impedimento estérico que se hace más evidente en el cuarzo que en la calcita ya que está en mayor proporción en la muestra.

Analizando los resultados de los parámetros de la celda unidad para la muestra 5 se pudo inferir que aunque no fue posible la identificación de las fases cristalinas de los componentes de la parafina en los perfiles de termo-difracción, la presencia de éstos si incidió en el volumen de la misma, el cual fue de 95,29 Å<sup>3</sup> a una temperatura de 85 °C. En el Difractograma mostrado en la fig 36 D se logró observar adicionalmente una variación en el ancho del pico (200) de la fase cristalina parafina. La variación del ancho de los picos en un difractograma está relacionada con el tamaño de la partícula (cristal o mínima región cristalina representativa) y con las condiciones instrumentales.<sup>61</sup>

## 6. CONCLUSIONES

Se demostró el efecto positivo de los asfaltenos y el efecto negativo del cuarzo, ya que a menor concentración de asfaltenos y mayor concentración del cuarzo disminuye el punto de fluidez. A si mismo se encontró que la combinación de las variables independientes cuarzo-asfaltenos y calcita-asfaltenos presentan igualmente un efecto significativo favoreciendo la precipitación de las parafinas.

A partir de los resultados por DSC se sugirió que la parafina obtenida del depósito de tubería de producción Col-40 presenta una estructura micro cristalina. Se comprobó que el proceso de fusión y cristalización de la misma está influenciado por la composición y características de la parafina. Igualmente se demostró que hay una sinergia entre los minerales y los asfaltenos ya que el efecto de cada uno de ellos por separado generó una disminución (para cuarzo, asfaltenos), y un aumento (para calcita) en la entalpía de fusión y cristalización. Mientras que juntos arrojaron entalpías de fusión y cristalización cercanas al valor obtenido de la parafina sin contaminantes.

Por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) se determinó que la parafina presenta una estructura cristalina ortorrómbica, la cual no se modificó con el aumento de la temperatura. Con los resultados de Termo difracción de Rayos X (T-DRX) y con la técnica de refinamiento de Rietveld se identificó un incremento en el volumen de la celda unidad de la parafina debido a la dilatación térmica de la muestra. Al comparar este resultado con los volúmenes de la parafina contaminada con cuarzo y calcita se encontró que dichos minerales generan algún tipo de impedimento estérico que inhibe el aumento de esta propiedad física.

## **7. RECOMENDACIONES**

A partir de los efectos observados sobre el punto de fluidez y el análisis térmico se recomienda continuar investigando este tema, trabajando con muestras de crudo y depósitos sólidos de otros pozos del Campo Colorado con el fin de tener una mayor información que permita un análisis más amplio al respecto.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wauquier, J-P. El refinado del petróleo, Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. 2004. España
2. Chavarría Gil, Sandra; Niño Sandoval, Angélica. “Evaluación del Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas y Asfaltenos en el Campo Colorado”. Tesis de grado.UIS.2010
3. Freund,M; Csikos,R; Keszthelyi,S; Mozes ,G. Paraffin Products, properties , technologies, applications. Elsevier 1982.Hungary
4. Hernández Manrique, Edinson Antonio; García Arias, Sergio Andrés. “Caracterización de depósitos orgánicos mediante un análisis estadístico en un campo colombiano. aplicación al campo colorado” Tesis de grado.UIS.2010
5. Cándelo Aguilar, Andrés Felipe; Carvajal Cifuentes, Benjamín Mauricio. “Estudio Comparativo de los Métodos de Control de Parafinas para Aplicación en el Campo Colorado”. Tesis de pregrado. UIS. 2010
6. Ariza León, Emiliano. “Determinación del Umbral de Cristalización de las Parafinas en el Crudo del Campo Colorado”. Tesis de Maestría. UIS. 2008.
7. Amaya Córdoba, Fabio. “Influencia de Sólidos de la Formación Productora en la Precipitación de Parafinas”. Tesis de grado.UIS.2014
8. Sadeghazad, A; Christiansen, R; Sobhi, A. The prediction of cloud point Temperature: In Wax Deposition. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition ,SPE 64519-MS, 2000
9. Benavides, M; Saint,M ;Jean,F ; Barrufet ,M; Dilution Strategies for Wax and Control for Deepwater Development from a Flow Assurance Perspective : Part I-Current Practice and Perspective. SPE 90688, Sept 2004.

10. Dindoruk, B; Christman, Peter. PVT Properties and Viscosity correlations for Gulf of Mexico Oils. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, SPE 89030. 7(06), 2004, 427-437
11. Rodríguez; Castañeda, M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos – Fase 1. C. T.F. Cienc. Tecnol. Futuro Vol2,2,2001,65-79
12. Monger, T; Tackett, J; Merrill, L. Comparisons of cloud Point Measurement and paraffin Prediction Methods. SPE Prod. And Facilities Vol 14(1), 1999.
13. Misra, S; Baruah, S; Singh, K. Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A review SPEPF February 1995 – p 50-53.
14. Capítulo V. Técnica para el análisis térmico diferencial de las muestras A.T.D., pp. 37-39.
15. Rincón Villamizar, Fabio Andres. Influencia de los Asfaltenos en la Precipitación de Parafinas del Crudo del Campo Colorado, tesis de grado. Universidad de Pamplona, 2012
16. Tharanivasan, A. Asphaltene precipitation from crude oil blends, conventional oils and oils with emulsified water, Doctorate Thesis, Calgary, Alberta, Canada, 2012
17. De Leon Barreneche, Jennifer. “modelamiento de partículas asfaltenicas en hidrocarburos: estudio del mecanismo de formación de agregados”. Magister en ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. 2013
18. García Navas, Edinson Odilio. “Desarrollo de un Modelo de Predicción de la Eficacia de Tratamientos Químicos de Remoción de Orgánicos de la Formación mediante Métodos Quimiométricos y RMN-1H. Aplicación Campo Colorado” .Tesis de Maestría. UIS. 2013
19. Claridge, T. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Elsevier 2009 Oxford.

20. G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L. Nota técnica N° 69 transición de fases (S- L) en crudos y su significación practica (el caso de las parafinas).  
[http://www.oilproduction.net/files/gpa\\_nota\\_tecnica\\_69.pdf](http://www.oilproduction.net/files/gpa_nota_tecnica_69.pdf)<Citado el 14 de mayo 2013>
21. Greño Cano, Ana Isabel. “Fraccionamiento de crudos por enfriamiento”. Tesis de grado. Universidad Rey Juan Carlos. 2008
22. Sueiras Fernández, Belén. “Fraccionamiento de crudos por enfriamiento”. Tesis de grado. Universidad Rey de Juan Carlos. 2009.
23. Análisis XRD general para de identificación de fase/composición  
<http://www.rigaku.com/es/products/xrd/miniflex/app005?language=fr><Citado el 23 de septiembre 2014>
24. Martínez Galindo, Rosa Isabel; Amaya Bohórquez, Miguel Isnardo. “Aplicación de un Tratamiento Químico para el Control de Parafina en la Tubería de Producción en el Crudo del Campo Escuela Colorado”. Tesis de grado. UIS. 2010
25. Noll, L. Treating Paraffin Deposits in Producing Oil Wells. National Institute for Petroleum and Energy Research. January 1992.
26. Civan, F. Reservoir Formation Damage. Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation. University of Oklahoma. Houston, Texas. 2000
27. Islas, C. Manual de Estimulación Matricial de Pozos Petroleros. CIPM. Col. Ingenieros de Petróleos de México. Marzo. 1991 México
28. Universidad de Almería. <http://www.ual.es/~mjariza/MineralesyRocas.pdf> < citado el 18 de agosto de 2014>
29. Crystallography of Gemstones: The Crystal System  
[http://www.allaboutgemstones.com/crystalline\\_structures.html](http://www.allaboutgemstones.com/crystalline_structures.html) < Citado el 21 de septiembre de 2014>

30. Práctica no 1 redes de Bravais y estructuras cristalinas  
<http://www.uv.es/~cantarer/esol/p1.pdf> < Citado el 21 de septiembre de 2014 >
31. Mansoori, G; Barnes H; webser G. Fuels and Lubricants Handbook Technology, properties, Performance, and Testing. Chapter 19 Petroleum Waxes. 2003
32. Turner, W. Normal Alkanes. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 10 (3), 1971, 238–260
33. ECOPETROL S.A. Diagnóstico y Estrategias de Recobro Campo Colorado. Gerencia Magdalena Medio. Instituto Colombiano del petróleo. Diciembre 2003.
34. Poveda Malaver, Diana Milena. “Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado”. Tesis de grado. UIS. 2009
35. Diagnóstico y Estrategias de Recobro Campo Colorado. Ecopetrol s.a. Gerencia Magdalena Medio. Instituto Colombiano del Petróleo. Diciembre 2003
36. Cosultchi, A; Rossbach, P; Hernandez, I. XPS Analysis of Petroleum Well Tubing Adherence. *Surf. Interface Anal.*, 35, 2003, 239-245.
37. Chouparova, E; Lanzirotti, A; et al, Characterization of Petroleum Deposits Formed in a Producing Well by Synchrotron Radiation-Based Microanalyses, *energy Fuels*, 18 (4), 2004, 1199–1212.
38. Matthiesen, J; Bovet, N; Hilner, E; Andersson, P; Schmidt, D; Webb, J; Dalby, K; Hassenkam, T; Crouch, J; Collins, I; Stipp, S. How Naturally Adsorbed Material on Minerals Affects Low Salinity Enhanced Oil Recovery, *energy and fuels*, 2014.
39. García, M; Carbognani L. Asphaltene-Paraffin Structural Interactions. Effect on crude oil stability, *Energy and Fuels*, 15, 2001, ps. 1021- 1027
40. Kriz, P; Andersen, S. Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization. *Energy & Fuels*, 19, 2005, 948-953

41. Briard, A; Bouroukba, M; Petitjean, D; et al. Thermodynamic and structural analyses and mechanisms of the crystallization of multi-alkane model mixture similar to petroleum cuts, Elsevier, 2006, 764-777
42. Khadisova, Zh; Abubakarova, A; Aleksandrova E. Study of phase transition temperatures for paraffin P-1 and its fractions, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 49(4), 2013, 323-328.
43. Liu, Z; Chung, D. Calorimetric evaluation of phase change materials for use as thermal interface materials. Elsevier Science Thermochemica Acta 366, 2001, 135-147
44. Wang, J; Xie, H; Guo, Z; Guan, L, Li, Y. Improved thermal properties of paraffin wax by the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Applied Thermal Engineering, 2014, 1-7
45. Norma ASTM D97 para medición de punto de fluidez
46. Norma ASTM D6560-12 Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products
47. Norma UOP METHOD 46-85
48. Kapur, G; Singh, A; Sarpal, A. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Part I. Elsevier Fuel 79, 2000, 1023–1029.
49. Lindeman, L; Adams, J. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry Chemical Shifts for the Paraffins through C<sub>9</sub>, Analytical chemistry, vol. 43, no. 10, 1971, 1945-1952.
50. Poveda, J; Molina, D. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR. Journal of Petroleum Science and Engineering 84–85, 2012, 1–7
51. Totten, G; De Negri, V. Handbook of hydraulic fluid technology. segunda edición. 2012

52. Sanchez caba, Jesus. "Purificación de parafinas por petróleo por hidrogenación catalítica". Memoria presentada para optar al grado de doctor. Universidad Complutense de Madrid.2003
53. Ukrainczyk,N; Kurajica,S; Šipušiæ,J. Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials. Chem. Biochem. Eng. Q. 24 (2),2010,129–137
54. Newton Ask A Scientist. Heat of Fusion for Paraffin  
<http://www.newton.dep.anl.gov/askasci/chem03/chem03408.htm>< Citado el 11 de septiembre de 2014>
55. Alcazar, L; Buenrostro, E. Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements. Intech open science. 2013
56. Ramón, Introducción al método de Rietveld. Centro de investigación en energía. Universidad Autónoma de Mexico.Septiembre.2007
57. La web de cristalografía. Dilatación térmica.  
[http://crista.pangea.org/castella/PDF-crista/dilatacio-termica\\_es.pdf](http://crista.pangea.org/castella/PDF-crista/dilatacio-termica_es.pdf)<Citado el 4 de octubre 2014>
58. The Quarz page, Overview of silica.  
[http://www.quartzpage.de/gen\\_mod.html](http://www.quartzpage.de/gen_mod.html) <Citado el 5 de octubre 2014>
59. Richerson,D; Lee, W. Modern Ceramic Engineering : Properties , processing , and Use in Desig.2006
60. Universidad de Granada .Efecto de T y P  
<http://www.ugr.es/~agcasco/personal/petmet/seminario03/efectoPT.htm>  
 <Citado el 5 de octubre 2014>
61. Rojas Marín, Jessika Viviana. "Identificación y Cuantificación de fases en acero inoxidable ASTM A743 Grado CA6NM Mediante la Técnica de Difracción de Rayos X". Tesis. Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín. 2009

## BIBLIOGRAFÍA

ALCAZAR, L; BUENROSTRO, E. Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements. En: Intech open science. 2013

AMAYA CÓRDOBA, Fabio. Influencia de Sólidos de la Formación Productora en la Precipitación de Parafinas. Trabajo de grado. Ingeniería de Petróleo. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, escuela de ingeniería de Petróleo, 2014.

ARIZA LEÓN, Emiliano. Determinación del Umbral de Cristalización de las Parafinas en el Crudo del Campo Colorado. Tesis de Maestría Ingeniería de Petróleo. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, escuela de ingeniería de Petróleo, 2008.

BRIARD, A; BOUROUKBA, M; PETITJEAN, D; et al. Thermodynamic and structural analyses and mechanisms of the crystallization of multi-alkane model mixture similar to petroleum cuts. En: Elsevier.2006, p 764-777

CHAVARRÍA GIL, Sandra; NIÑO SANDOVAL, Angélica. Evaluación del Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas y Asfáltenos en el Campo Colorado. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleo. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, escuela de ingeniería de Petróleo, 2010.

CHOUPAROVA, E; LANZIROTTI, A; et al, Characterization of Petroleum Deposits Formed in a Producing Well by Synchrotron Radiation-Based Microanalyses. En: energy Fuels.2004, 18 (4), p 1199–1212.

COSULTCHI, A; ROSSBACH, P; HERNANDEZ, I. XPS Analysis of Petroleum Well Tubing Adherence. En: Surf. Interface Anal. 2003, 35, 239-245.

FREUND, M; CSIKOS,R; KESZTHELYI,S; MOZES ,G. Paraffin Products, properties , technologies, applications. Hungary: Elsevier,1982.

G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L. Nota técnica N° 69 transición de fases (S- L) en crudos y su significación practica (el caso de las parafinas). [http://www.oilproduction.net/files/gpa\\_nota\\_tecnica\\_69.pdf](http://www.oilproduction.net/files/gpa_nota_tecnica_69.pdf)<Citado el 14 de mayo 2013>

GARCÍA, M; CARBOGNANI, L. Asphaltene-Paraffin Structural Interactions. Effect on crude oil stability. En: Energy and Fuels.2001, 15, p 1021- 1027

GREÑO CANO, Ana Isabel. Fraccionamiento de crudos por enfriamiento. Trabajo de grado. Ingeniería de Química. España: Universidad Rey Juan Carlos. 2008

ISLAS, C. Manual de Estimulación Matricial de Pozos Petroleros. CIPM. Col. Ingenieros de Petróleos de México. México, Marzo 1991.

KAPUR, G; SINGH, A; SARPAL, A. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by <sup>1</sup> H NMR spectroscopy. Part I. En: Elsevier Fuel 79. 2000, p 1023–1029.

KHADISOVA, Zh; ABUBAKAROVA, A; ALEKSANDROVA E. Study of phase transition temperatures for paraffin P-1 and its fractions. En: Chemistry and Technology of Fuels and Oils.2013, 49 (4), p 323-328.

KRIZ, P; ANDERSEN, S. Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization. En: Energy & Fuels.2005, 19, p 948-953.

LINDEMAN, L; ADAMS, J. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry Chemical Shifts for the Paraffins through C<sub>9</sub>. En: Analytical chemistry.1971, vol. 43, no. 10, p 1945-1952.

LIU, Z; CHUNG, D. Calorimetric evaluation of phase change materials for use as thermal interface materials. En: Elsevier Science Thermochemica Acta 366.2001, p 135-147

MANSOORI, G; BARNES H; WEBSER G. Fuels and Lubricants Handbook Technology, properties, Performance, and Testing. Chapter 19 Petroleum Waxes. 2003

MARTÍNEZ GALINDO, Rosa Isabel; AMAYA BOHÓRQUEZ, Miguel Isnardo. Aplicación de un Tratamiento Químico para el Control de Parafina en la Tubería de Producción en el Crudo del Campo Escuela Colorado. Trabajo de grado. Ingeniería de Petróleos .Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, escuela ingeniería de petróleos-ingeniería química.2010

MATTHIESEN, J; BOVET, N;HILNER,E; ANDERSSON,P; SCHMIDT,D; WEBB,J; DALBY,K; HASSENKAM,T; CROUCH,J; COLLINS ,I ; STIPP, S. How Naturally Adsorbed Material on Minerals Affects Low Salinity Enhanced Oil Recovery. En: energy and fuels. 2014.

MISRA, S; BARVAH; S; SINGH, K. Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation. En: A review SPEPF .February,1995 ,p 50-53.

NORMA ASTM D6560-12 Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products

NORMA ASTM D97 para medición de punto de Fluides

NORMA UOP METHOD 46-85

POVEDA MALAVER, Diana Milena. Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado. Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, escuela de ingeniería química. 2009

POVEDA,J;MOLINA,D.Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR. En: Journal of Petroleum Science and Engineering.2012, 84–85 , p 1–7

RODRÍGUEZ, L; CASTAÑEDA, M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos –Fase 1.C. En: T.F. Cienc. Tecnol. Futuro.2001, Vol 2, no. 2, p 65-79.

TURNER, W. Normal Alkanes. En: Ind. Eng. Chem. Prod.1971, Res. Dev, 10 (3), p 238–260

UKRAINCZYK,N; KURAJICA,S; ŠIPUŠIÆ,J. Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials. En: Chem. Biochem. Eng. Q.2010, 24 (2),p 129–137

WANG, J; XIE, H; GUO, Z; GUAN, L, LI, Y. Improved thermal properties of paraffin wax by the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. En: Applied Thermal Engineering. 2014, p 1-7

WAUQUIER, J-P. El refino del petróleo, Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. España, 2004.

## ANEXOS

**ANEXO 1.** Información y listado de los picos por DRX para cada fase cristalina (parafina, cuarzo, calcita)

### Card Information

**Names:**           Á-Quartz, syn

                  Á-Silicon Oxide

                  alpha-Si O<sub>2</sub>

**Formula:**        Si O<sub>2</sub>

                  O<sub>2</sub> Si

**PDF Number:**    010-85-0865

**Quality:**        indexed

**Subfiles:**       inorganic mineral alloy CEM CP FOR PHR FIZ

### **PeakList**

h	k	l	d	2theta	I
1	0	0	4.2435	20.9165	170
0	1	1	3.3366	26.6955	999
1	1	0	2.4500	36.6492	67
1	0	2	2.2780	39.5272	65
1	1	1	2.2311	40.3937	21
2	0	0	2.1218	42.5738	36
2	0	1	1.9748	45.9161	21
1	1	2	1.8144	50.2436	118
0	0	3	1.8000	50.6730	3
0	2	2	1.6683	54.9964	27
0	1	3	1.6571	55.3996	13
2	1	0	1.6039	57.4040	3
1	2	1	1.5375	60.1313	73
1	1	3	1.4506	64.1476	12
3	0	0	1.4145	65.9887	4
1	2	2	1.3789	67.9179	36
2	0	3	1.3726	68.2748	54
0	3	1	1.3683	68.5174	42
1	0	4	1.2865	73.5615	13
3	0	2	1.2530	75.8695	20
2	2	0	1.2250	77.9233	12
2	1	3	1.1975	80.0693	19

2	2	1	1.1947	80.2976	16
1	1	4	1.1824	81.3044	17
3	1	0	1.1769	81.7600	18
1	3	1	1.1500	84.1091	14
2	0	4	1.1390	85.1078	2
2	2	2	1.1156	87.3384	1
3	0	3	1.1122	87.6693	2
1	3	2	1.0789	91.1143	15
4	0	0	1.0609	93.1169	3
0	1	5	1.0466	94.7760	9
4	0	1	1.0410	95.4554	6
2	1	4	1.0328	96.4537	10
2	2	3	1.0127	99.0351	6
1	1	5	0.9882	102.4194	4
1	3	3	0.9851	102.8812	4
0	3	4	0.9766	104.1347	2
3	2	0	0.9735	104.5999	5
0	2	5	0.9625	106.3179	1
2	3	1	0.9581	107.0233	9
4	1	0	0.9260	112.5732	1
3	2	2	0.9158	114.5096	3
4	0	3	0.9140	114.8741	7
4	1	1	0.9127	115.1226	8
2	2	4	0.9072	116.2251	3
0	0	6	0.9000	117.7112	1
1	2	5	0.8958	118.5979	6
3	1	4	0.8871	120.5170	4
1	0	6	0.8804	122.0671	1
1	4	2	0.8759	123.1369	4
3	0	5	0.8584	127.6225	1
3	2	3	0.8563	128.1935	1
5	0	0	0.8487	130.3500	1
1	1	6	0.8448	131.5068	1
0	5	1	0.8384	133.4839	1
0	4	4	0.8341	134.8692	1
0	2	6	0.8285	136.7697	7
1	4	3	0.8234	138.6007	8
3	3	0	0.8167	141.1920	2
5	0	2	0.8096	144.1188	8
3	3	1	0.8075	145.0793	6
4	2	0	0.8020	147.6880	4

Card Information

**Names:** Calcite

Calcium Carbonate

**Formula:** Ca ( C O<sub>3</sub> )

C Ca O<sub>3</sub>

**PDF Number:** 010-72-4582

**Quality:** unknown

**Subfiles:** inorganic mineral CEM CP FOR PHR PIG

**PeakList**

h	k	l	d	2theta	I
0	1	2	3.8471	23.1000	75
1	0	4	3.0289	29.4650	999
0	0	6	2.8365	31.5148	20
1	1	0	2.4901	36.0378	142
1	1	3	2.2801	39.4882	161
2	0	2	2.0905	43.2433	132
0	2	4	1.9236	47.2123	57
0	1	8	1.9079	47.6236	178
1	1	6	1.8713	48.6135	171
2	1	1	1.6228	56.6761	34
1	2	2	1.6011	57.5150	88
1	0	10	1.5831	58.2304	8
2	1	4	1.5223	60.7965	42
2	0	8	1.5145	61.1431	22
1	1	9	1.5060	61.5255	23
1	2	5	1.4703	63.1894	20
3	0	0	1.4377	64.7931	48
0	0	12	1.4182	65.7936	31
2	1	7	1.3540	69.3466	13
0	2	10	1.3360	70.4193	19
1	2	8	1.2939	73.0671	20
3	0	6	1.2824	73.8357	6
2	2	0	1.2451	76.4373	9
1	1	12	1.2324	77.3702	17
3	1	2	1.1846	81.1218	5
2	1	10	1.1772	81.7347	21
0	1	14	1.1700	82.3462	2
1	3	4	1.1516	83.9629	34
2	2	6	1.1401	85.0082	18

1	2	11	1.1222	86.6909	5
0	4	2	1.0697	92.1227	1
2	0	14	1.0590	93.3354	6
4	0	4	1.0452	94.9453	22
3	1	8	1.0427	95.2489	33
2	2	9	1.0399	95.5864	12
1	0	16	1.0327	96.4674	13
1	1	15	1.0327	96.4674	13
2	1	13	1.0207	97.9859	3
0	3	12	1.0096	99.4442	19
3	2	1	0.9878	102.4809	3
2	3	2	0.9829	103.2031	10
1	3	10	0.9787	103.8265	3
1	2	14	0.9745	104.4515	9
3	2	4	0.9638	106.1153	7
0	4	8	0.9618	106.4308	17
0	2	16	0.9539	107.6989	3
2	3	5	0.9502	108.3272	2
0	0	18	0.9455	109.1144	1
4	1	0	0.9412	109.8524	16
2	2	12	0.9357	110.8220	6
3	2	7	0.9165	114.3792	2
4	0	10	0.9108	115.4899	1
2	3	8	0.8972	118.3092	6
1	4	6	0.8933	119.1495	4
2	1	16	0.8908	119.6952	7
1	1	18	0.8839	121.2536	7
5	0	2	0.8582	127.6725	1
3	2	10	0.8554	128.4423	7
1	2	17	0.8526	129.2203	5
3	1	14	0.8526	129.2203	5
0	5	4	0.8454	131.3236	6
0	1	20	0.8348	134.6379	6
2	3	11	0.8336	135.0531	2
3	3	0	0.8300	136.2480	3
3	3	3	0.8213	139.3948	1
4	2	2	0.8114	143.3713	6
0	4	14	0.8067	145.4543	1
2	4	4	0.8005	148.3952	5
5	0	8	0.7994	148.9783	6

Card Information

**Names:** n-Paraffin  
**Formula:** ( C H<sub>2</sub> )x  
C H<sub>2</sub>  
**PDF Number:** 000-40-1995  
**Quality:** calculated  
**Subfiles:** organic POL

**PeakList**

h	k	l	d	2theta	I
1	1	0	4.1330	21.4824	100
2	0	0	3.7280	23.8487	35
2	1	0	2.9810	29.9499	2
0	2	0	2.4830	36.1452	4
0	1	1	2.2960	39.2044	3
3	1	0	2.2220	40.5664	3
1	1	1	2.1940	41.1074	2
2	0	1	2.1260	42.4848	3
2	2	0	2.0670	43.7590	1

Card Information

**Names:** Quartz low  
Silicon Oxide  
**Formula:** Si O<sub>2</sub>  
O<sub>2</sub> Si  
**PDF Number:** 010-70-2539  
**Quality:** unknown  
**Subfiles:** inorganic mineral alloy FIZ

**PeakList**

h	k	l	d	2theta	I
1	0	0	3.6748	24.1991	190
0	1	1	2.9687	30.0772	999
1	1	0	2.1216	42.5761	270

1	0	2	2.0774	43.5292	311
1	1	1	1.9553	46.4013	70
2	0	0	1.8374	49.5711	112
2	0	1	1.7261	53.0059	34
0	0	3	1.6789	54.6184	45
1	1	2	1.6226	56.6826	43
0	1	3	1.5271	60.5840	13
2	0	2	1.4843	62.5220	134
2	1	0	1.3889	67.3632	12
2	1	1	1.3390	70.2382	82
1	1	3	1.3166	71.6153	38
2	0	3	1.2394	76.8485	38
3	0	0	1.2249	77.9278	28
1	2	2	1.2162	78.5923	112
0	1	4	1.1902	80.6562	74
0	3	1	1.1902	80.6562	74
3	0	2	1.1015	88.7378	26
1	1	4	1.0828	90.6889	11
2	1	3	1.0702	92.0682	19
2	2	0	1.0608	93.1238	2
2	2	1	1.0381	95.8118	16
0	2	4	1.0381	95.8118	16
3	1	0	1.0192	98.1840	25
1	3	1	0.9990	100.9022	3
0	3	3	0.9896	102.2303	2
2	2	2	0.9776	103.9801	10
1	0	5	0.9715	104.9075	9
1	3	2	0.9448	109.2360	6
2	1	4	0.9329	111.3167	16
4	0	0	0.9187	113.9525	1
1	1	5	0.9100	115.6585	7
4	0	1	0.9038	116.9205	9
2	2	3	0.8968	118.3895	2
0	2	5	0.8833	121.3913	7
0	3	4	0.8780	122.6339	7
1	3	3	0.8712	124.2869	32
0	4	2	0.8631	126.3758	2
3	2	0	0.8431	132.0362	5
0	0	6	0.8395	133.1503	1
2	3	1	0.8315	135.7560	15
0	1	6	0.8184	140.5148	1
1	2	5	0.8155	141.6745	13
2	2	4	0.8113	143.4071	8
4	0	3	0.8059	145.7874	2
4	1	0	0.8019	147.7092	15
2	3	2	0.7995	148.9484	23

**ANEXO 2 : Información y listado de picos de T-DRX por técnica de refinación Rietveld para cada fase cristalina**

**Muestra 1 Parafina**

**Parafina T=80°C**

hkl Phase - 1 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl\_Phase

98.260

Pnam

Lattice parameters

a (Å)

7.5536 (38)

b (Å)

4.9516 (25)

c (Å)

2.56483 (76)

h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.14117	21.44003	0 (17)
2	0	0	2	3.77679	23.53674	96 (52)
2	1	0	4	3.00298	29.72632	0.0 (55)
0	2	0	2	2.47582	36.25447	0.0 (54)
1	2	0	4	2.35267	38.22384	8.2 (51)
0	1	1	4	2.27744	39.53805	635 (44)
3	1	0	4	2.24437	40.14555	0.0 (83)
1	1	1	8	2.18049	41.37469	52.4 (57)
2	0	1	4	2.12181	42.57379	49.0 (55)
2	2	0	4	2.07058	43.68046	18.7 (50)
2	1	1	8	1.95030	46.52750	0 (20)
4	0	0	2	1.88840	48.14737	44.0 (59)
3	2	0	4	1.76535	51.74168	0 (47)
4	1	0	4	1.76444	51.77024	16 (47)
1	2	1	8	1.73375	52.75663	30.7 (51)
3	1	1	8	1.68901	54.26681	12.7 (47)
1	3	0	4	1.61250	57.07112	1 (23)
2	2	1	8	1.61110	57.12520	0 (23)
4	0	1	4	1.52068	60.86826	0.0 (53)
2	3	0	4	1.51243	61.23615	1.6 (51)
4	2	0	4	1.50149	61.73076	0.0 (45)
3	2	1	8	1.45418	63.97200	0 (55)
4	1	1	8	1.45368	63.99695	0 (55)
5	1	0	4	1.44496	64.42920	0.0 (53)
0	3	1	4	1.38798	67.41839	142 (15)
3	3	0	4	1.38039	67.83927	0 (28)
1	3	1	8	1.36512	68.70315	0.0 (47)
2	3	1	8	1.30279	72.49415	9.1 (50)
4	2	1	8	1.29578	72.94930	11.3 (49)
5	2	0	4	1.28960	73.35596	1.0 (56)
0	0	2	2	1.28241	73.83469	6.7 (56)
6	0	0	2	1.25893	75.44921	6 (2700)
5	1	1	8	1.25892	75.44978	9 (2700)
4	3	0	4	1.24275	76.60792	4.8 (57)
0	4	0	2	1.23791	76.96220	14.7 (57)
1	1	2	8	1.22502	77.92392	11.4 (97)
1	4	0	4	1.22161	78.18250	0 (30)

6	1	0	4	1.22011	78.29705	23 (25)
3	3	1	8	1.21553	78.64961	0 (29)
2	0	2	4	1.21432	78.74278	6 (30)
2	1	2	8	1.17937	81.55769	321 (39)
2	4	0	4	1.17633	81.81336	46 (49)
5	2	1	8	1.15216	83.91364	4.0 (55)
0	2	2	4	1.13872	85.13501	12.9 (52)
6	0	1	4	1.13013	85.93774	59 (86)
1	2	2	8	1.12600	86.33003	39 (13)
6	2	0	4	1.12219	86.69584	0 (43)
4	3	1	8	1.11838	87.06426	0 (13)
5	3	0	4	1.11440	87.45391	0 (23)
3	1	2	8	1.11347	87.54591	0 (13)
3	4	0	4	1.11091	87.79910	0 (40)
1	4	1	8	1.10290	88.60200	0 (16)
6	1	1	8	1.10180	88.71416	0.0 (84)
2	2	2	8	1.09025	89.90762	0 (17)

### Parafina T=85°C

hkl Phase - 1 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl\_Phase

91.328

Pnam

Lattice parameters

a (Å)

7.4950 (56)

b (Å)

4.9834 (44)

c (Å)

2.5695 (14)

h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.14981	21.39483	0.00 (50)
2	0	0	2	3.74751	23.72333	0.00 (56)
2	1	0	4	2.99513	29.80606	0.00 (35)
0	2	0	2	2.49169	36.01569	0.00 (64)
1	2	0	4	2.36445	38.02605	0.86 (54)
0	1	1	4	2.28379	39.42369	57.8 (61)
3	1	0	4	2.23339	40.35152	0.00 (73)
1	1	1	8	2.18462	41.29291	6.37 (71)
2	0	1	4	2.11920	42.62887	7.23 (75)
2	2	0	4	2.07491	43.58479	1.87 (67)
2	1	1	8	1.95018	46.53038	0.0 (23)
4	0	0	2	1.87375	48.54776	4.87 (87)
3	2	0	4	1.76424	51.77666	2.3 (11)
4	1	0	4	1.75387	52.10550	1.6 (12)
1	2	1	8	1.73990	52.55585	4.5 (10)
3	1	1	8	1.68564	54.38446	1.90 (90)
1	3	0	4	1.62177	56.71521	0.5 (13)
2	2	1	8	1.61430	57.00185	0.0 (13)
2	3	0	4	1.51862	60.95968	0.0 (17)
4	0	1	4	1.51396	61.16738	0.0 (17)
4	2	0	4	1.49756	61.91042	0.0 (10)
3	2	1	8	1.45441	63.96083	0.0 (14)
4	1	1	8	1.44859	64.24865	0.0 (15)

5	1	0	4	1.43547	64.90743	0.0 (11)
0	3	1	4	1.39500	67.03410	2.0 (41)
3	3	0	4	1.38327	67.67879	0 (14)
1	3	1	8	1.37145	68.34248	0.0 (18)
2	3	1	8	1.30736	72.20080	3.9 (13)
4	2	1	8	1.29385	73.07566	0 (28)
0	0	2	2	1.28475	73.67842	2.6 (15)
5	2	0	4	1.28448	73.69658	3 (28)
5	1	1	8	1.25317	75.85723	4.1 (26)
6	0	0	2	1.24917	76.14357	0.0 (47)
0	4	0	2	1.24584	76.38337	0.0 (58)
4	3	0	4	1.24300	76.58977	4.1 (37)
1	4	0	4	1.22898	77.62560	1.7 (47)
1	1	2	8	1.22728	77.75356	2.8 (45)
3	3	1	8	1.21799	78.45979	0.0 (55)
2	0	2	4	1.21531	78.66605	5.0 (40)
6	1	0	4	1.21168	78.94777	6.4 (32)
2	4	0	4	1.18223	81.31957	3 (56)
2	1	2	8	1.18071	81.44602	69 (50)
5	2	1	8	1.14892	84.20434	1.3 (19)
0	2	2	4	1.14189	84.84305	3.3 (19)
1	2	2	8	1.12887	86.05729	6.7 (98)
6	0	1	4	1.12344	86.57472	0.0 (51)
4	3	1	8	1.11895	87.00903	0 (45)
6	2	0	4	1.11669	87.22890	0.0 (82)
3	4	0	4	1.11491	87.40380	0 (16)
3	1	2	8	1.11364	87.52895	0 (29)
5	3	0	4	1.11287	87.60468	0 (28)
1	4	1	8	1.10869	88.01969	0.0 (35)
6	1	1	8	1.09594	89.31467	0.0 (28)
2	2	2	8	1.09231	89.69157	0.0 (29)

### Parafina T=92°C

hkl Phase - 2 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl\_Phase

32.283

Pnam

Lattice parameters

a (Å)

7.4797 (11)

b (Å)

4.94367 (45)

c (Å)

2.58660 (54)

h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.12424	21.52909	2881 (26)
2	0	0	2	3.73984	23.77265	693 (14)
2	1	0	4	2.98256	29.93460	8.0 (54)
0	2	0	2	2.47183	36.31499	67.1 (63)
1	2	0	4	2.34699	38.31987	7.3 (48)
0	1	1	4	2.29185	39.27919	39.9 (56)
3	1	0	4	2.22615	40.48854	4.7 (70)
1	1	1	8	2.19129	41.16142	17.8 (51)
2	0	1	4	2.12736	42.45743	36.3 (51)

2	2	0	4	2.06212	43.86905	24.9 (50)
2	1	1	8	1.95411	46.43141	1133 (39)
4	0	0	2	1.86992	48.65368	38.0 (55)
3	2	0	4	1.75537	52.05783	6.4 (64)
4	1	0	4	1.74899	52.26196	4.7 (71)
1	2	1	8	1.73813	52.61353	13.6 (51)
3	1	1	8	1.68729	54.32670	9.4 (44)
2	2	1	8	1.61242	57.07420	0.0 (91)
1	3	0	4	1.60930	57.19524	1.2 (92)
4	0	1	4	1.51540	61.10305	0.0 (48)
2	3	0	4	1.50799	61.43586	0.0 (47)
4	2	0	4	1.49128	62.20029	0.0 (41)
3	2	1	8	1.45248	64.05598	0.0 (65)
4	1	1	8	1.44886	64.23512	0.0 (65)
5	1	0	4	1.43182	65.09312	0.0 (40)
0	3	1	4	1.38981	67.31796	18.7 (52)
3	3	0	4	1.37475	68.15589	79 (37)
1	3	1	8	1.36642	68.62903	0.0 (68)
2	3	1	8	1.30276	72.49619	4.2 (42)
0	0	2	2	1.29330	73.11166	0 (13)
4	2	1	8	1.29194	73.20136	6 (13)
5	2	0	4	1.27981	74.00970	7.8 (42)
5	1	1	8	1.25270	75.89075	5.2 (45)
6	0	0	2	1.24661	76.32761	7.1 (46)
4	3	0	4	1.23632	77.07950	0 (82)
0	4	0	2	1.23592	77.10921	8 (70)
1	1	2	8	1.23405	77.24757	0 (16)
2	0	2	4	1.22228	78.13187	0.0 (78)
1	4	0	4	1.21938	78.35300	9.8 (71)
3	3	1	8	1.21394	78.77225	6.6 (58)
6	1	0	4	1.20878	79.17480	14.6 (52)
2	1	2	8	1.18655	80.96121	16.7 (51)
2	4	0	4	1.17350	82.05366	457 (32)
5	2	1	8	1.14708	84.37014	0 (13)
0	2	2	4	1.14593	84.47495	6 (13)
1	2	2	8	1.13271	85.69482	7.6 (51)
6	0	1	4	1.12300	86.61777	114 (22)
3	1	2	8	1.11828	87.07416	0 (12)
4	3	1	8	1.11545	87.35052	0 (14)
6	2	0	4	1.11307	87.58466	0 (10)
5	3	0	4	1.10762	88.12659	0 (63)
3	4	0	4	1.10733	88.15556	0 (62)
1	4	1	8	1.10297	88.59563	0.0 (64)
2	2	2	8	1.09565	89.34492	0 (25)
6	1	1	8	1.09510	89.40181	0 (26)

## Muestra 2 Parafina-cuarzo

### Parafina T=80°C

hkl Phase - 1 Pawley method  
Phase name  
R-Bragg

hkl\_Phase  
11.389

Spacegroup					Pnam	
Lattice parameters						
a (Å)					7.426 (13)	
b (Å)					4.979 (18)	
c (Å)					2.5822 (63)	
h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.13560	21.46922	0 (23)
2	0	0	2	3.71319	23.94583	0 (11)
2	1	0	4	2.97660	29.99586	0.0 (72)
0	2	0	2	2.48955	36.04768	11 (38)
1	2	0	4	2.36045	38.09304	14.7 (96)
0	1	1	4	2.29230	39.27119	19 (48)
3	1	0	4	2.21662	40.67019	0 (12)
1	1	1	8	2.19033	41.18032	23 (16)
2	0	1	4	2.12000	42.61191	8 (22)
2	2	0	4	2.06780	43.74227	0 (11)
2	1	1	8	1.95055	46.52103	0 (21)
4	0	0	2	1.85659	49.02585	15.7 (68)
3	2	0	4	1.75537	52.05758	15 (11)
1	2	1	8	1.74223	52.48011	38 (56)
4	1	0	4	1.73959	52.56577	0 (61)
3	1	1	8	1.68193	54.51426	30 (18)
1	3	0	4	1.61974	56.79272	10 (18)
2	2	1	8	1.61407	57.01059	7 (21)
2	3	0	4	1.51523	61.11084	10.7 (98)
4	0	1	4	1.50741	61.46176	0 (10)
4	2	0	4	1.48830	62.33856	1.7 (61)
3	2	1	8	1.45171	64.09400	0 (31)
4	1	1	8	1.44274	64.54024	0 (10)
5	1	0	4	1.42330	65.53156	27.1 (97)
0	3	1	4	1.39618	66.96996	0 (19)
3	3	0	4	1.37853	67.94300	0 (260)
1	3	1	8	1.37214	68.30312	0 (110)
2	3	1	8	1.30685	72.23321	0 (11)
0	0	2	2	1.29112	73.25535	80 (160)
4	2	1	8	1.28946	73.36505	0 (160)
5	2	0	4	1.27552	74.30076	5 (18)
5	1	1	8	1.24649	76.33652	0 (88)
0	4	0	2	1.24477	76.46082	0 (94)
6	0	0	2	1.23773	76.97556	0 (1000)
4	3	0	4	1.23736	77.00267	0 (1100)
1	1	2	8	1.23245	77.36607	0 (220)
1	4	0	4	1.22765	77.72566	0 (110)
2	0	2	4	1.21950	78.34393	0 (47)
3	3	1	8	1.21609	78.60596	20 (36)
6	1	0	4	1.20117	79.77591	0 (89)
2	1	2	8	1.18449	81.13142	0 (120)
2	4	0	4	1.18022	81.48664	100 (170)
0	2	2	4	1.14615	84.45460	0 (31)
5	2	1	8	1.14361	84.68597	25 (29)
1	2	2	8	1.13274	85.69206	40 (17)
6	0	1	4	1.11614	87.28354	0 (11000)
4	3	1	8	1.11587	87.30999	0 (18000)

3	1	2	8	1.11566	87.33017	0 (29000)
3	4	0	4	1.11209	87.68163	0 (500)
1	4	1	8	1.10873	88.01605	0 (2200)
6	2	0	4	1.10831	88.05763	0 (2100)
5	3	0	4	1.10680	88.20937	1 (320)
2	2	2	8	1.09517	89.39471	0 (24)
6	1	1	8	1.08911	90.02720	0 (27)

### Parafina T=85°C

hkl Phase - 1 Pawley method

Phase name				hkl Phase		
R-Bragg				3.392		
Spacegroup				Pnam		
Lattice parameters						
a (Å)				7.442 (17)		
b (Å)				4.986 (12)		
c (Å)				2.5701 (56)		
h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.14192	21.43609	0 (24)
2	0	0	2	3.72085	23.89579	0 (11)
2	1	0	4	2.98192	29.94114	0.0 (69)
0	2	0	2	2.49275	35.99976	42 (25)
1	2	0	4	2.36367	38.03911	26.9 (84)
0	1	1	4	2.28442	39.41228	61 (72)
3	1	0	4	2.22085	40.58927	11 (14)
1	1	1	8	2.18384	41.30830	64 (12)
2	0	1	4	2.11468	42.72434	49 (15)
2	2	0	4	2.07096	43.67213	34.2 (73)
2	1	1	8	1.94679	46.61626	0 (20)
4	0	0	2	1.86042	48.91828	18.7 (70)
3	2	0	4	1.75832	51.96391	1 (11)
4	1	0	4	1.74302	52.45461	7 (55)
1	2	1	8	1.73978	52.55980	37 (50)
3	1	1	8	1.68040	54.56803	15 (22)
1	3	0	4	1.62189	56.71085	6 (11)
2	2	1	8	1.61259	57.06783	0 (13)
2	3	0	4	1.51737	61.01521	0.0 (86)
4	0	1	4	1.50703	61.47922	0.0 (91)
4	2	0	4	1.49096	62.21505	0.0 (70)
3	2	1	8	1.45120	64.11919	0 (34)
4	1	1	8	1.44256	64.54942	0 (16)
5	1	0	4	1.42615	65.38442	16.6 (79)
0	3	1	4	1.39552	67.00590	0 (30)
3	3	0	4	1.38064	67.82529	0 (220)
1	3	1	8	1.37161	68.33326	0 (78)
2	3	1	8	1.30664	72.24664	16 (19)
4	2	1	8	1.28966	73.35165	0 (49)
0	0	2	2	1.28505	73.65797	0 (81)
5	2	0	4	1.27789	74.13971	9 (35)
5	1	1	8	1.24702	76.29808	10 (530)
0	4	0	2	1.24638	76.34485	6 (390)
6	0	0	2	1.24028	76.78809	9 (580)

4	3	0	4	1.23938	76.85428	0 (350)
1	4	0	4	1.22925	77.60509	0 (290)
1	1	2	8	1.22734	77.74889	1 (300)
3	3	1	8	1.21626	78.59314	18 (95)
2	0	2	4	1.21465	78.71704	20 (100)
6	1	0	4	1.20360	79.58316	23 (42)
2	4	0	4	1.18183	81.35213	0 (340)
2	1	2	8	1.18013	81.49421	130 (400)
5	2	1	8	1.14425	84.62722	0 (66)
0	2	2	4	1.14221	84.81395	28 (64)
1	2	2	8	1.12899	86.04568	67 (26)
6	0	1	4	1.11702	87.19734	0 (1100)
4	3	1	8	1.11636	87.26187	0 (3300)
3	4	0	4	1.11370	87.52313	0 (1800)
3	1	2	8	1.11227	87.66375	0 (670)
6	2	0	4	1.11043	87.84673	0 (2900)
1	4	1	8	1.10894	87.99474	0 (2700)
5	3	0	4	1.10870	88.01907	0 (3800)
2	2	2	8	1.09192	89.73221	0 (48)
6	1	1	8	1.08999	89.93406	0 (41)

### Parafina T=92°C

hkl Phase - 1 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl\_Phase

96.601

Pnam

Lattice parameters

a (Å)

7.4453 (44)

b (Å)

4.9682 (41)

c (Å)

2.5793 (16)

h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.13262	21.48491	0 (13)
2	0	0	2	3.72265	23.88403	0.0 (60)
2	1	0	4	2.97914	29.96976	0.0 (36)
0	2	0	2	2.48412	36.12921	47 (52)
1	2	0	4	2.35642	38.16068	11.4 (36)
0	1	1	4	2.28919	39.32676	21 (22)
3	1	0	4	2.22018	40.60208	14.8 (95)
1	1	1	8	2.18810	41.22425	21.9 (42)
2	0	1	4	2.12013	42.60917	7.5 (87)
2	2	0	4	2.06631	43.77549	11.1 (36)
2	1	1	8	1.95000	46.53502	0 (10)
4	0	0	2	1.86133	48.89300	16.5 (39)
3	2	0	4	1.75571	52.04701	7.5 (37)
4	1	0	4	1.74302	52.45462	0.0 (94)
1	2	1	8	1.73971	52.56196	8.0 (91)
3	1	1	8	1.68267	54.48827	27 (14)
1	3	0	4	1.61657	56.91430	0.0 (62)
2	2	1	8	1.61264	57.06562	0.0 (61)
2	3	0	4	1.51311	61.20560	0.0 (57)

4	0	1	4	1.50936	61.37406	0.0 (57)
4	2	0	4	1.48957	62.27964	0.0 (32)
3	2	1	8	1.45137	64.11051	0 (16)
4	1	1	8	1.44418	64.46822	0.0 (40)
5	1	0	4	1.42637	65.37263	10.8 (36)
0	3	1	4	1.39356	67.11249	0.0 (75)
3	3	0	4	1.37754	67.99877	0 (90)
1	3	1	8	1.36977	68.43757	0 (20)
2	3	1	8	1.30511	72.34469	0.9 (60)
4	2	1	8	1.28992	73.33480	0 (310)
0	0	2	2	1.28965	73.35219	3 (290)
5	2	0	4	1.27718	74.18798	5.7 (58)
5	1	1	8	1.24822	76.21159	1 (11)
0	4	0	2	1.24206	76.65833	0 (28)
6	0	0	2	1.24088	76.74405	1 (25)
4	3	0	4	1.23725	77.01073	16.9 (97)
1	1	2	8	1.23110	77.46700	16.0 (52)
1	4	0	4	1.22513	77.91578	7.1 (62)
2	0	2	4	1.21860	78.41306	0 (16)
3	3	1	8	1.21510	78.68233	6 (24)
6	1	0	4	1.20390	79.55895	42 (16)
2	1	2	8	1.18352	81.21210	30 (360)
2	4	0	4	1.17821	81.65552	222 (96)
0	2	2	4	1.14460	84.59603	0 (870)
5	2	1	8	1.14455	84.60024	0 (850)
1	2	2	8	1.13131	85.82695	34.8 (85)
6	0	1	4	1.11821	87.08104	0 (36)
4	3	1	8	1.11555	87.34107	0 (150)
3	1	2	8	1.11517	87.37862	0 (97)
3	4	0	4	1.11072	87.81748	0 (79)
6	2	0	4	1.11009	87.88010	0 (140)
5	3	0	4	1.10728	88.16084	0 (55)
1	4	1	8	1.10664	88.22520	0 (46)
2	2	2	8	1.09405	89.51045	0.0 (70)
6	1	1	8	1.09092	89.83695	0.0 (87)

### Cuarzo T=80°C

hkl Phase - 2 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl\_Phase

10.708

P3221

Lattice parameters

a (Å)

4.9023 (36)

c (Å)

5.3850 (36)

h	k	l	m	d	Th2	I
0	1	0	6	4.24553	20.90701	0 (11)
0	1	1	6	3.33399	26.71710	0 (210000000)
1	0	1	6	3.33399	26.71710	0 (200000000)
1	1	0	6	2.45116	36.63218	0.0 (36)
0	1	2	6	2.27379	39.60421	0 (510000000)
1	0	2	6	2.27379	39.60421	0 (510000000)
1	1	1	12	2.23092	40.39818	0.0 (48)

0	2	0	6	2.12276	42.55374	0.0 (68)
0	2	1	6	1.97486	45.91540	0 (4000000000)
2	0	1	6	1.97486	45.91540	0 (4000000000)
1	1	2	12	1.81256	50.29849	0.0 (33)
0	0	3	2	1.79500	50.82528	3.6 (27)
0	2	2	6	1.66699	55.04388	2 (350000000)
2	0	2	6	1.66699	55.04388	2 (350000000)
0	1	3	6	1.65330	55.53879	0 (900000000)
1	0	3	6	1.65330	55.53879	0 (900000000)
2	1	0	12	1.60466	57.37584	0.0 (35)
1	2	1	12	1.53783	60.11886	0 (640000000)
2	1	1	12	1.53783	60.11886	0 (650000000)
1	1	3	12	1.44821	64.26752	0.0 (75)
0	3	0	6	1.41518	65.95540	0.0 (39)
2	1	2	12	1.37843	67.94902	0 (900000000000000000)
1	2	2	12	1.37843	67.94902	0 (900000000000000000)
0	2	3	6	1.37066	68.38729	0 (1300000000)
2	0	3	6	1.37066	68.38729	0 (1500000000)
3	0	1	6	1.36870	68.49860	0 (300000000000)
0	3	1	6	1.36870	68.49860	0 (300000000000)
0	1	4	6	1.28328	73.77663	0 (610000000)
1	0	4	6	1.28328	73.77663	0 (610000000)
3	0	2	6	1.25269	75.89184	0 (150000000)
0	3	2	6	1.25269	75.89184	0 (150000000)
2	2	0	6	1.22558	77.88174	0 (12)
2	1	3	12	1.19632	80.16489	0 (210000000)
1	2	3	12	1.19632	80.16489	0 (210000000)
2	2	1	12	1.19502	80.26994	0.0 (94)
1	1	4	12	1.17999	81.50607	3 (25)
3	1	0	12	1.17750	81.71535	58 (51)
1	3	1	12	1.15032	84.07841	2 (150000000)
3	1	1	12	1.15032	84.07841	2 (150000000)
0	2	4	6	1.13690	85.30421	0 (210000000)
2	0	4	6	1.13690	85.30421	0 (200000000)
2	2	2	12	1.11546	87.34995	0 (19)
3	0	3	6	1.11133	87.75716	0 (120000000000)
0	3	3	6	1.11133	87.75716	0 (120000000000)

**Cuarzo T=85°C**

hkl Phase - 2 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl\_Phase

91.951

P3221

Lattice parameters

a (Å)

4.8812 (13)

c (Å)

5.3892 (38)

h	k	l	m	d	Th2	I	-
0	1	0	6	4.22723	20.99850	0 (32)	
0	1	1	6	3.32609	26.78169	0 (300000000)	
1	0	1	6	3.32609	26.78169	0 (300000000)	
1	1	0	6	2.44059	36.79637	0.0 (40)	

0	1	2	6	2.27223	39.63262	0(1300000000)
1	0	2	6	2.27223	39.63262	0(1600000000)
1	1	1	12	2.22324	40.54379	0.0(89)
0	2	0	6	2.11362	42.74691	0.0(89)
0	2	1	6	1.96770	46.09225	0(720000000)
2	0	1	6	1.96770	46.09225	0(700000000)
1	1	2	12	1.80891	50.40701	1.2(38)
0	0	3	2	1.79640	50.78288	0.0(44)
0	2	2	6	1.66305	55.18563	0(37000000)
2	0	2	6	1.66305	55.18563	0(37000000)
0	1	3	6	1.65331	55.53861	0(480000000)
1	0	3	6	1.65331	55.53861	0(480000000)
2	1	0	12	1.59774	57.64738	0.0(37)
1	2	1	12	1.53184	60.37847	0(140000000)
2	1	1	12	1.53184	60.37847	0(140000000)
1	1	3	12	1.44675	64.33998	0.0(93)
0	3	0	6	1.40908	66.27746	3.7(45)
2	1	2	12	1.37432	68.18019	0(4800000000)
1	2	2	12	1.37432	68.18019	0(4700000000)
0	2	3	6	1.36881	68.49268	0(7400000000000000)
2	0	3	6	1.36881	68.49268	0(7400000000000000)
3	0	1	6	1.36325	68.81084	0(520000000)
0	3	1	6	1.36325	68.81084	0(520000000)
0	1	4	6	1.28368	73.74986	0(32000000000)
1	0	4	6	1.28368	73.74986	0(32000000000)
3	0	2	6	1.24866	76.18024	1(150000000000)
0	3	2	6	1.24866	76.18024	1(150000000000)
2	2	0	6	1.22030	78.28303	0(130)
2	1	3	12	1.19386	80.36394	0(410000000)
1	2	3	12	1.19386	80.36394	0(420000000)
2	2	1	12	1.19017	80.66438	0(40)
1	1	4	12	1.17951	81.54625	68(44)
3	1	0	12	1.17242	82.14497	0(22)
1	3	1	12	1.14563	84.50222	0(82000000000)
3	1	1	12	1.14563	84.50222	0(82000000000)
0	2	4	6	1.13611	85.37690	0(100000000000)
2	0	4	6	1.13611	85.37690	0(100000000000)
2	2	2	12	1.11162	87.72833	0(35)
3	0	3	6	1.10870	88.01895	0(1000000000000)
0	3	3	6	1.10870	88.01895	0(1000000000000)

### Cuarzo T=92°C

hkl Phase - 2 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl Phase

92.565

P3221

Lattice parameters

a (Å)

4.8835(14)

c (Å)

5.4078(68)

h	k	l	m	d	Th2	I	
0	1	0	6	4.22924	20.98841	220 (120)	—
0	1	1	6	3.33142	26.73806	0 (4900000000)	
1	0	1	6	3.33142	26.73806	0 (4900000000)	
1	1	0	6	2.44176	36.77826	0.5 (33)	
0	1	2	6	2.27809	39.52633	0 (1500000000)	
1	0	2	6	2.27809	39.52633	0 (1500000000)	
1	1	1	12	2.22541	40.50243	0.0 (84)	
0	2	0	6	2.11462	42.72560	8.5 (71)	
0	2	1	6	1.96941	46.04992	0 (170000000)	
2	0	1	6	1.96941	46.04992	0 (170000000)	
1	1	2	12	1.81218	50.30967	7.1 (40)	
0	0	3	2	1.80258	50.59644	7.2 (36)	
0	2	2	6	1.66571	55.08987	0 (430000000)	
2	0	2	6	1.66571	55.08987	0 (430000000)	
0	1	3	6	1.65825	55.35909	0 (520000000)	
1	0	3	6	1.65825	55.35909	0 (520000000)	
2	1	0	12	1.59850	57.61741	0.0 (28)	
1	2	1	12	1.53294	60.33091	0 (370000000)	
2	1	1	12	1.53294	60.33091	0 (370000000)	
1	1	3	12	1.45022	64.16779	0 (14)	
0	3	0	6	1.40975	66.24191	0.0 (30)	
2	1	2	12	1.37603	68.08384	0 (59000000000000)	
1	2	2	12	1.37603	68.08384	0 (59000000000000)	
0	2	3	6	1.37181	68.32200	0 (59000000000000)	
2	0	3	6	1.37181	68.32200	0 (59000000000000)	
3	0	1	6	1.36416	68.75874	0 (35)	
0	3	1	6	1.36416	68.75874	0 (37)	
0	1	4	6	1.28774	73.47879	0 (5600000000)	
1	0	4	6	1.28774	73.47879	0 (5600000000)	
3	0	2	6	1.25005	76.08069	4 (32000000000)	
0	3	2	6	1.25005	76.08069	4 (32000000000)	
2	2	0	6	1.22088	78.23872	6 (11)	
2	1	3	12	1.19599	80.19191	1 (630000000)	
1	2	3	12	1.19599	80.19191	1 (630000000)	
2	2	1	12	1.19090	80.60416	5 (10)	
1	1	4	12	1.18275	81.27593	20 (270)	
3	1	0	12	1.17298	82.09752	0 (17)	
1	3	1	12	1.14632	84.43890	6 (2200000000)	
3	1	1	12	1.14632	84.43890	6 (2200000000)	
0	2	4	6	1.13905	85.10506	3 (310000000000)	
2	0	4	6	1.13905	85.10506	3 (310000000000)	
2	2	2	12	1.11271	87.62074	0 (58)	
3	0	3	6	1.11047	87.84205	0 (140000000)	
0	3	3	6	1.11047	87.84205	0 (140000000)	

Muestra 3 Parafina –Calcita

Parafina T=80°C

hkl Phase - 1 Pawley method  
Phase name

hkl\_Phase

R-Bragg  
Spacegroup

97.292  
Pnam

Lattice parameters

				a (Å)			7.504 (16)
				b (Å)			4.9404 (52)
				c (Å)			2.5713 (31)
h	k	l	m	d	Th2	I	
1	1	0	4	4.12635	21.51793	0 (14)	
2	0	0	2	3.75187	23.69532	0 (29)	
2	1	0	4	2.98792	29.87958	0.0 (70)	
0	2	0	2	2.47020	36.33991	0.0 (74)	
1	2	0	4	2.34633	38.33112	16.9 (63)	
0	1	1	4	2.28090	39.47570	0 (100)	
3	1	0	4	2.23155	40.38626	0.5 (73)	
1	1	1	8	2.18231	41.33870	54.1 (71)	
2	0	1	4	2.12102	42.59037	35.8 (63)	
2	2	0	4	2.06318	43.84543	1.7 (56)	
2	1	1	8	1.94900	46.56038	0 (21)	
4	0	0	2	1.87594	48.48763	39 (28)	
3	2	0	4	1.75757	51.98771	17 (19)	
4	1	0	4	1.75376	52.10904	0 (19)	
1	2	1	8	1.73321	52.77439	27.8 (62)	
3	1	1	8	1.68537	54.39393	11.6 (54)	
2	2	1	8	1.60921	57.19875	0 (87)	
1	3	0	4	1.60852	57.22548	0 (88)	
4	0	1	4	1.51549	61.09903	0 (32)	
2	3	0	4	1.50793	61.43823	0 (50)	
4	2	0	4	1.49396	62.07616	0.0 (62)	
3	2	1	8	1.45100	64.12904	0 (18)	
4	1	1	8	1.44886	64.23531	0 (19)	
5	1	0	4	1.43596	64.88253	0 (19)	
0	3	1	4	1.38677	67.48497	187 (33)	
3	3	0	4	1.37545	68.11622	0 (11)	
1	3	1	8	1.36368	68.78616	0.0 (58)	
2	3	1	8	1.30076	72.62519	13.3 (58)	
4	2	1	8	1.29176	73.21310	5 (14)	
0	0	2	2	1.28567	73.61671	1 (19)	
5	2	0	4	1.28259	73.82260	5.6 (32)	
5	1	1	8	1.25371	75.81870	15 (13)	
6	0	0	2	1.25062	76.03914	1 (13)	
4	3	0	4	1.23759	76.98582	0 (51)	
0	4	0	2	1.23510	77.16977	8 (20)	
1	1	2	8	1.22747	77.73905	11.5 (72)	
1	4	0	4	1.21870	78.40533	14 (25)	
2	0	2	4	1.21624	78.59417	0 (37)	
3	3	1	8	1.21284	78.85804	0 (220)	
6	1	0	4	1.21238	78.89323	20 (200)	
2	1	2	8	1.18098	81.42314	9 (130)	
2	4	0	4	1.17317	82.08184	0 (45)	
5	2	1	8	1.14774	84.31106	2 (16)	
0	2	2	4	1.14045	84.97575	6 (15)	
1	2	2	8	1.12750	86.18694	83 (77)	
6	0	1	4	1.12466	86.45833	0 (110)	

6	2	0	4	1.11577	87.31902	0(110)
4	3	1	8	1.11515	87.38023	0(260)
3	1	2	8	1.11401	87.49220	0(170)
5	3	0	4	1.10924	87.96517	0(23)
3	4	0	4	1.10744	88.14457	0(29)
1	4	1	8	1.10127	88.76791	0(10)
6	1	1	8	1.09660	89.24635	0(12)
2	2	2	8	1.09115	89.81248	0.0(98)

### Parafina T=85°C

hkl Phase - 1 Pawley method

				Phase name			hkl_Phase
				R-Bragg			97.283
				Spacegroup			Pnam
Lattice parameters							
				a (Å)			7.5106(89)
				b (Å)			4.9399(39)
				c (Å)			2.5740(22)
h	k	l	m	d	Th2	I	
1	1	0	4	4.12720	21.51344	0(11)	
2	0	0	2	3.75529	23.67342	0(23)	
2	1	0	4	2.98954	29.86303	0.0(52)	
0	2	0	2	2.46995	36.34363	0.0(55)	
1	2	0	4	2.34633	38.33113	26.9(49)	
0	1	1	4	2.28272	39.44279	0(42)	
3	1	0	4	2.23312	40.35656	0.0(54)	
1	1	1	8	2.18407	41.30370	60.4(52)	
2	0	1	4	2.12315	42.54564	50.6(48)	
2	2	0	4	2.06360	43.83592	6.4(43)	
2	1	1	8	1.95062	46.51945	0(16)	
4	0	0	2	1.87765	48.44063	57(16)	
3	2	0	4	1.75827	51.96539	25(20)	
4	1	0	4	1.75514	52.06515	0(20)	
1	2	1	8	1.73403	52.74745	27.6(46)	
3	1	1	8	1.68680	54.34386	18.9(40)	
2	2	1	8	1.61007	57.16537	0(36)	
1	3	0	4	1.60843	57.22877	0(36)	
4	0	1	4	1.51694	61.03431	0(21)	
2	3	0	4	1.50803	61.43387	0(31)	
4	2	0	4	1.49477	62.03883	0.0(53)	
3	2	1	8	1.45188	64.08563	0(19)	
4	1	1	8	1.45011	64.17302	0(20)	
5	1	0	4	1.43714	64.82242	0(12)	
0	3	1	4	1.38710	67.46710	178(22)	
3	3	0	4	1.37573	68.10023	0.0(91)	
1	3	1	8	1.36403	68.76611	0.0(46)	
2	3	1	8	1.30117	72.59868	16.2(52)	
4	2	1	8	1.29262	73.15623	0(17)	
0	0	2	2	1.28702	73.52721	0(27)	
5	2	0	4	1.28341	73.76765	16.1(27)	
5	1	1	8	1.25481	75.74043	22(11)	
6	0	0	2	1.25176	75.95757	0(11)	
4	3	0	4	1.23801	76.95480	0(40)	

0	4	0	2	1.23498	77.17882	2 (15)
1	1	2	8	1.22866	77.64951	15 (11)
1	4	0	4	1.21861	78.41209	1 (48)
2	0	2	4	1.21750	78.49761	0 (53)
6	1	0	4	1.21341	78.81312	0 (440)
3	3	1	8	1.21331	78.82105	30 (480)
2	1	2	8	1.18212	81.32798	15 (53)
2	4	0	4	1.17317	82.08187	0 (25)
5	2	1	8	1.14856	84.23647	6 (12)
0	2	2	4	1.14136	84.89178	5 (16)
1	2	2	8	1.12841	86.10091	86 (73)
6	0	1	4	1.12571	86.35752	0 (160)
6	2	0	4	1.11656	87.24199	0 (290)
4	3	1	8	1.11568	87.32850	0 (470)
3	1	2	8	1.11508	87.38702	0 (190)
5	3	0	4	1.10974	87.91514	0 (19)
3	4	0	4	1.10755	88.13359	0 (25)
1	4	1	8	1.10142	88.75307	0 (10)
6	1	1	8	1.09757	89.14627	0 (11)
2	2	2	8	1.09204	89.72005	0.0 (88)

### Parafina T=92°C

hkl Phase - 1 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl\_Phase

18.377

Pnam

Lattice parameters

a (Å)

7.5496 (84)

b (Å)

4.9686 (37)

c (Å)

2.5428 (19)

h	k	l	m	d	Th2	I	
1	1	0	4	4.15044	21.39158	0 (20)	—
2	0	0	2	3.77480	23.54934	0 (53)	
2	1	0	4	3.00575	29.69825	0.0 (79)	
0	2	0	2	2.48432	36.12611	0 (17)	
1	2	0	4	2.35984	38.10322	17.5 (61)	
0	1	1	4	2.26357	39.79053	0 (47)	
3	1	0	4	2.24500	40.13373	0 (14)	
1	1	1	8	2.16821	41.61982	52.0 (69)	
2	0	1	4	2.10892	42.84674	28.5 (64)	
2	2	0	4	2.07522	43.57792	2.8 (66)	
2	1	1	8	1.94129	46.75608	0 (12)	
4	0	0	2	1.88740	48.17440	27.0 (72)	
3	2	0	4	1.76796	51.65954	12 (18)	
4	1	0	4	1.76439	51.77176	4 (18)	
1	2	1	8	1.72972	52.88913	24.2 (58)	
3	1	1	8	1.68293	54.47902	3.5 (51)	
1	3	0	4	1.61774	56.86922	0 (15)	
2	2	1	8	1.60775	57.25531	0.0 (88)	
2	3	0	4	1.51665	61.04719	0 (220)	
4	0	1	4	1.51553	61.09725	0 (180)	
4	2	0	4	1.50288	61.66756	0 (11)	

3	2	1	8	1.45157	64.10062	0 (26)
4	1	1	8	1.44960	64.19850	0 (34)
5	1	0	4	1.44469	64.44308	0 (13)
0	3	1	4	1.38779	67.42876	175 (48)
3	3	0	4	1.38348	67.66727	0 (81)
1	3	1	8	1.36492	68.71478	0.0 (61)
2	3	1	8	1.30255	72.50947	22.1 (81)
4	2	1	8	1.29379	73.07943	0 (26)
5	2	0	4	1.29030	73.30969	14 (11)
0	0	2	2	1.27139	74.58337	15.3 (56)
6	0	0	2	1.25827	75.49603	15 (17)
5	1	1	8	1.25611	75.64870	1 (18)
4	3	0	4	1.24488	76.45328	7 (19)
0	4	0	2	1.24216	76.65082	12 (13)
1	4	0	4	1.22568	77.87389	11.1 (86)
6	1	0	4	1.21976	78.32397	8 (23)
1	1	2	8	1.21563	78.64162	0 (160)
3	3	1	8	1.21525	78.67094	20 (140)
2	0	2	4	1.20488	79.48154	23.0 (76)
2	4	0	4	1.17992	81.51205	276 (69)
2	1	2	8	1.17094	82.27130	0 (63)
5	2	1	8	1.15063	84.05018	19 (29)
0	2	2	4	1.13179	85.78168	0 (28)
6	0	1	4	1.12775	86.16370	130 (130)
6	2	0	4	1.12250	86.66531	0 (90)
1	2	2	8	1.11928	86.97704	0 (120)
4	3	1	8	1.11808	87.09402	0 (130)
5	3	0	4	1.11582	87.31471	0 (66)
3	4	0	4	1.11386	87.50703	0 (30)
3	1	2	8	1.10630	88.25920	0 (18)
1	4	1	8	1.10411	88.48016	0 (18)
6	1	1	8	1.09977	88.92068	0 (13)
2	2	2	8	1.08411	90.55730	0 (77)

### Calcita T=80°C

hkl Phase - 2 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

hkl\_Phase

97.302

R-3c

Lattice parameters

a (Å)

4.9698 (14)

c (Å)

17.079 (22)

h	k	l	m	d	Th2	I
0	1	2	6	3.84337	23.12334	226 (43)
1	0	4	6	3.03115	29.44381	0 (46)
0	0	6	2	2.84642	31.40230	0.0 (39)
1	1	0	6	2.48488	36.11767	0.0 (77)
1	1	3	12	2.27739	39.53908	610 (150)
2	0	2	6	2.08673	43.32531	18.1 (47)
0	2	4	6	1.92168	47.26205	0.0 (64)
0	1	8	6	1.91248	47.50354	6.5 (60)

1	1	6	12	1.87193	48.59801	0 (22)
2	1	1	12	1.61941	56.80545	0.0 (48)
1	2	2	12	1.59800	57.63725	0.0 (46)
1	0	10	6	1.58744	58.05705	0.0 (36)
2	1	4	12	1.52014	60.89220	0.0 (96)
2	0	8	6	1.51557	61.09539	0 (26)
1	1	9	12	1.50814	61.42881	0 (20)
1	2	5	12	1.46868	63.26678	0.0 (34)
0	3	0	6	1.43465	64.94904	0 (13)
0	0	12	2	1.42321	65.53613	0.0 (38)
2	1	7	12	1.35347	69.37867	0.0 (38)
0	2	10	6	1.33776	70.31294	1.9 (37)
1	2	8	12	1.29390	73.07253	3 (11)
0	3	6	6	1.28112	73.92149	1 (4400000000000000000)
3	0	6	6	1.28112	73.92149	1 (4400000000000000000)
2	2	0	6	1.24244	76.63036	6.5 (63)
1	1	12	12	1.23499	77.17773	0 (27)
2	2	3	12	1.21387	78.77777	0 (26)
1	3	1	12	1.19079	80.61314	16.6 (70)
3	1	2	12	1.18221	81.32126	98 (66)
2	1	10	12	1.17791	81.68063	290 (200)
0	1	14	6	1.17366	82.03967	0 (41)
1	3	4	12	1.14962	84.14158	7.7 (99)
2	2	6	12	1.13869	85.13764	6 (10)
3	1	5	12	1.12687	86.24713	56 (77)
1	2	11	12	1.12315	86.60325	0 (43)

**Calcita T=85°C**

hkl Phase - 2 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

Lattice parameters

a (Å)

c (Å)

hkl Phase

97.272

R-3c

4.97142 (94)

17.080 (16)

h	k	l	m	d	Th2	I
0	1	2	6	3.84444	23.11682	332 (30)
1	0	4	6	3.03175	29.43784	0 (24)
0	0	6	2	2.84661	31.40016	0.0 (27)
1	1	0	6	2.48571	36.10526	0.0 (57)
1	1	3	12	2.27805	39.52715	576 (64)
2	0	2	6	2.08739	43.31092	15.0 (32)
0	2	4	6	1.92222	47.24809	0.0 (45)
0	1	8	6	1.91271	47.49754	9.7 (41)
1	1	6	12	1.87234	48.58677	0 (12)
2	1	1	12	1.61994	56.78501	0.0 (36)
1	2	2	12	1.59852	57.61689	0.0 (35)
1	0	10	6	1.58760	58.05052	0.0 (24)
2	1	4	12	1.52060	60.87209	1.4 (91)
2	0	8	6	1.51587	61.08198	1 (12)
1	1	9	12	1.50839	61.41762	0 (12)
1	2	5	12	1.46910	63.24680	0.0 (23)

0	3	0	6	1.43513	64.92480	0.0 (71)
0	0	12	2	1.42331	65.53121	0.0 (25)
2	1	7	12	1.35381	69.35880	0.0 (26)
0	2	10	6	1.33799	70.29929	1.9 (25)
1	2	8	12	1.29420	73.05261	3 (12)
0	3	6	6	1.28148	73.89749	0 (8000000000000000000)
3	0	6	6	1.28148	73.89749	0 (8000000000000000000)
2	2	0	6	1.24286	76.60028	5.2 (46)
1	1	12	12	1.23515	77.16564	0 (18)
2	2	3	12	1.21426	78.74766	0.0 (47)
1	3	1	12	1.19119	80.58097	13.8 (50)
3	1	2	12	1.18259	81.28907	100 (30)
2	1	10	12	1.17815	81.66024	250 (100)
0	1	14	6	1.17376	82.03106	0 (22)
1	3	4	12	1.14998	84.10921	5.2 (89)
2	2	6	12	1.13902	85.10715	0.0 (67)
3	1	5	12	1.12721	86.21458	16 (39)
1	2	11	12	1.12336	86.58238	0 (40)

### Calcita T=92°C

hkl Phase - 2 Pawley method

Phase name	hkl_Phase
R-Bragg	21.528
Spacegroup	R-3c
Lattice parameters	
a (Å)	4.9756 (19)
c (Å)	17.017 (23)

h	k	l	m	d	Th2	I	
0	1	2	6	3.84415	23.11861	143 (62)	-
1	0	4	6	3.02739	29.48113	1.0 (59)	
0	0	6	2	2.83619	31.51851	0.0 (39)	
1	1	0	6	2.48780	36.07388	0 (14)	
1	1	3	12	2.27831	39.52237	588 (52)	
2	0	2	6	2.08858	43.28499	4.6 (52)	
0	2	4	6	1.92207	47.25192	0.0 (56)	
0	1	8	6	1.90739	47.63797	6.4 (52)	
1	1	6	12	1.87025	48.64445	14.5 (48)	
2	1	1	12	1.62124	56.73550	0.3 (87)	
1	2	2	12	1.59961	57.57394	0.0 (43)	
1	0	10	6	1.58276	58.24527	0.0 (35)	
2	1	4	12	1.52100	60.85415	0 (12)	
2	0	8	6	1.51370	61.17924	0 (38)	
1	1	9	12	1.50536	61.55475	0 (10)	
1	2	5	12	1.46910	63.24654	0.0 (34)	
0	3	0	6	1.43633	64.86357	0.0 (41)	
0	0	12	2	1.41810	65.80238	0.0 (36)	
2	1	7	12	1.35307	69.40256	4.4 (38)	
0	2	10	6	1.33541	70.45528	6.3 (38)	
1	2	8	12	1.29314	73.12231	0 (17)	
0	3	6	6	1.28138	73.90407	3 (590000000)	
3	0	6	6	1.28138	73.90407	3 (590000000)	
2	2	0	6	1.24390	76.52427	0 (14)	
1	1	12	12	1.23200	77.39999	8.1 (45)	

2	2	3	12	1.21503	78.68801	0(26)
1	3	1	12	1.19216	80.50151	4.9(54)
3	1	2	12	1.18348	81.21497	29(22)
2	1	10	12	1.17661	81.79005	0(190)
0	1	14	6	1.16986	82.36429	0(33)
1	3	4	12	1.15056	84.05630	0(18)
2	2	6	12	1.13916	85.09495	5.7(54)
3	1	5	12	1.12760	86.17731	0(73)
1	2	11	12	1.12165	86.74715	0(40)

**Muestra 5 Parafina –Calcita-Cuarzo-Asfaltenos**  
**Parafina T=80°C**

hkl Phase - 1 Pawley method

Phase name	hkl_Phase
R-Bragg	98.162
Spacegroup	Pnam
Lattice parameters	
a (Å)	7.5077(33)
b (Å)	4.9408(21)
c (Å)	2.56970(60)

h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.12727	21.51309	0.0(56)
2	0	0	2	3.75387	23.68257	0(13)
2	1	0	4	2.98903	29.86830	0.0(28)
0	2	0	2	2.47042	36.33656	0.0(29)
1	2	0	4	2.34664	38.32586	11.5(31)
0	1	1	4	2.27979	39.49559	146(30)
3	1	0	4	2.23253	40.36770	0.0(36)
1	1	1	8	2.18144	41.35591	38.0(35)
2	0	1	4	2.12046	42.60222	26.3(31)
2	2	0	4	2.06363	43.83517	0.0(28)
2	1	1	8	1.94859	46.57074	0(12)
4	0	0	2	1.87693	48.46025	37.3(36)
3	2	0	4	1.75811	51.97056	4.2(76)
4	1	0	4	1.75459	52.08244	5.5(77)
1	2	1	8	1.73283	52.78681	16.1(30)
3	1	1	8	1.68533	54.39531	1.0(26)
2	2	1	8	1.60902	57.20593	0(58)
1	3	0	4	1.60869	57.21866	0(58)
4	0	1	4	1.51568	61.09064	0.0(32)
2	3	0	4	1.50818	61.42733	0.0(31)
4	2	0	4	1.49451	62.05072	0.0(26)
3	2	1	8	1.45101	64.12863	0.0(81)
4	1	1	8	1.44903	64.22660	0.0(83)
5	1	0	4	1.43667	64.84662	0.0(26)
0	3	1	4	1.38660	67.49437	188(19)
3	3	0	4	1.37576	68.09899	0.0(58)
1	3	1	8	1.36354	68.79411	0.0(28)
2	3	1	8	1.30070	72.62892	10.1(28)
4	2	1	8	1.29191	73.20335	0.0(94)
0	0	2	2	1.28485	73.67151	8.0(34)
5	2	0	4	1.28312	73.78719	11.1(89)

5	1	1	8	1.25399	75.79873	8.6(58)
6	0	0	2	1.25129	75.99162	8.9(58)
4	3	0	4	1.23794	76.96021	3.8(56)
0	4	0	2	1.23521	77.16164	9.4(54)
1	1	2	8	1.22678	77.79104	9.8(31)
1	4	0	4	1.21882	78.39593	12.7(75)
2	0	2	4	1.21562	78.64258	0(19)
6	1	0	4	1.21299	78.84573	2(260)
3	3	1	8	1.21287	78.85514	20(270)
2	1	2	8	1.18041	81.47063	261(22)
2	4	0	4	1.17332	82.06867	0.0(90)
5	2	1	8	1.14797	84.29010	0.9(57)
0	2	2	4	1.13990	85.02654	13.7(38)
1	2	2	8	1.12698	86.23637	115(22)
6	0	1	4	1.12500	86.42531	0(16)
6	2	0	4	1.11626	87.27088	0(20)
4	3	1	8	1.11527	87.36842	0(38)
3	1	2	8	1.11360	87.53280	0(25)
5	3	0	4	1.10960	87.92867	0.0(89)
3	4	0	4	1.10764	88.12511	0(11)
1	4	1	8	1.10123	88.77186	0.0(46)
6	1	1	8	1.09693	89.21288	0.0(57)
2	2	2	8	1.09072	89.85796	0.0(47)

### Parafina T=85°C

hkl Phase - 1 Pawley method

Phase name	hkl_Phase
R-Bragg	2.840
Spacegroup	Pnam
Lattice parameters	
a (Å)	7.4715(28)
b (Å)	4.9740(13)
c (Å)	2.56398(41)

h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.14041	21.44402	0.0(56)
2	0	0	2	3.73576	23.79901	0.0(52)
2	1	0	4	2.98709	29.88811	0.0(25)
0	2	0	2	2.48700	36.08596	0.0(36)
1	2	0	4	2.35970	38.10549	5.9(26)
0	1	1	4	2.27901	39.50969	465(72)
3	1	0	4	2.22695	40.47331	0.0(30)
1	1	1	8	2.17986	41.38721	33.1(30)
2	0	1	4	2.11398	42.73923	17.0(27)
2	2	0	4	2.07020	43.68891	1.5(25)
2	1	1	8	1.94556	46.64760	0.0(67)
4	0	0	2	1.86788	48.71031	25.6(29)
3	2	0	4	1.75981	51.91651	5.0(27)
4	1	0	4	1.74865	52.27299	3.0(29)
1	2	1	8	1.73630	52.67327	12.2(28)
3	1	1	8	1.68131	54.53595	2.9(24)
1	3	0	4	1.61862	56.83557	0.0(26)
2	2	1	8	1.61071	57.14026	0.0(27)
2	3	0	4	1.51545	61.10090	0.0(30)

4	0	1	4	1.50974	61.35704	0.0 (30)
4	2	0	4	1.49354	62.09541	0.0 (23)
3	2	1	8	1.45093	64.13242	0.0 (26)
4	1	1	8	1.44465	64.44460	0.0 (26)
5	1	0	4	1.43112	65.12911	0.0 (23)
0	3	1	4	1.39227	67.18322	53 (24)
3	3	0	4	1.38014	67.85345	0 (18)
1	3	1	8	1.36870	68.49840	0.0 (28)
2	3	1	8	1.30461	72.37702	12.8 (25)
4	2	1	8	1.29056	73.29260	0.0 (93)
0	0	2	2	1.28199	73.86306	6.6 (24)
5	2	0	4	1.28088	73.93811	8.7 (92)
5	1	1	8	1.24964	76.11001	10.0 (34)
6	0	0	2	1.24525	76.42609	0.5 (87)
0	4	0	2	1.24350	76.55352	2.9 (92)
4	3	0	4	1.23997	76.81073	4.6 (39)
1	4	0	4	1.22663	77.80271	5.3 (52)
1	1	2	8	1.22463	77.95328	8.2 (51)
3	3	1	8	1.21526	78.66995	0.1 (54)
2	0	2	4	1.21258	78.87789	14.3 (47)
6	1	0	4	1.20797	79.23781	14.7 (33)
2	4	0	4	1.17985	81.51772	50 (120)
2	1	2	8	1.17808	81.66653	225 (60)
5	2	1	8	1.14585	84.48196	0.0 (53)
0	2	2	4	1.13951	85.06255	7.1 (28)
1	2	2	8	1.12648	86.28406	143 (24)
6	0	1	4	1.12013	86.89402	0.0 (49)
4	3	1	8	1.11629	87.26871	0 (19)
6	2	0	4	1.11347	87.54505	0.0 (59)
3	4	0	4	1.11253	87.63807	0 (16)
3	1	2	8	1.11104	87.78540	0 (20)
5	3	0	4	1.11001	87.88855	0 (13)
1	4	1	8	1.10652	88.23718	0.0 (43)
6	1	1	8	1.09277	89.64381	0.0 (49)
2	2	2	8	1.08993	89.94070	0.0 (47)

### Parafina T=92°C

hkl Phase - 1 Pawley method

Phase name

R-Bragg

Spacegroup

Lattice parameters

a (Å)

b (Å)

c (Å)

hkl\_Phase

8.625

Pnam

7.4668 (27)

4.98406 (93)

2.56336 (30)

h	k	l	m	d	Th2	I
1	1	0	4	4.14540	21.41789	0.0 (55)
2	0	0	2	3.73339	23.81438	0.0 (43)
2	1	0	4	2.98805	29.87828	0.0 (25)
0	2	0	2	2.49203	36.01054	0.0 (29)
1	2	0	4	2.36385	38.03603	7.4 (26)
0	1	1	4	2.27954	39.50013	510 (50)
3	1	0	4	2.22672	40.47771	3.7 (30)

1	1	1	8	2.18021	41.38035	30.4 (29)
2	0	1	4	2.11320	42.75575	13.9 (26)
2	2	0	4	2.07270	43.63360	2.8 (25)
2	1	1	8	1.94555	46.64776	0.0 (67)
4	0	0	2	1.86669	48.74331	21.6 (28)
3	2	0	4	1.76103	51.87783	4.6 (25)
4	1	0	4	1.74811	52.29031	3.7 (27)
1	2	1	8	1.73775	52.62570	5.1 (26)
3	1	1	8	1.68104	54.54562	1.5 (24)
1	3	0	4	1.62170	56.71804	0.0 (24)
2	2	1	8	1.61173	57.10076	0.0 (23)
2	3	0	4	1.51785	60.99385	0.0 (24)
4	0	1	4	1.50898	61.39101	0.0 (24)
4	2	0	4	1.49402	62.07325	0.0 (22)
3	2	1	8	1.45150	64.10417	0.0 (23)
4	1	1	8	1.44424	64.46535	0.0 (24)
5	1	0	4	1.43052	65.15959	0.0 (23)
0	3	1	4	1.39415	67.08028	0 (12)
3	3	0	4	1.38180	67.76066	0 (71)
1	3	1	8	1.37047	68.39809	0.0 (30)
2	3	1	8	1.30606	72.28398	7.6 (23)
4	2	1	8	1.29079	73.27739	5 (12)
0	0	2	2	1.28168	73.88394	4.6 (23)
5	2	0	4	1.28096	73.93225	1 (11)
5	1	1	8	1.24917	76.14367	8.2 (39)
0	4	0	2	1.24602	76.37090	0.0 (85)
6	0	0	2	1.24446	76.48350	0.0 (88)
4	3	0	4	1.24103	76.73363	8.4 (36)
1	4	0	4	1.22902	77.62259	5.1 (27)
1	1	2	8	1.22449	77.96403	7.5 (27)
3	3	1	8	1.21633	78.58743	3.9 (35)
2	0	2	4	1.21224	78.90465	9.7 (30)
6	1	0	4	1.20739	79.28332	11.2 (28)
2	4	0	4	1.18193	81.34444	314 (61)
2	1	2	8	1.17790	81.68185	115 (11)
5	2	1	8	1.14586	84.48135	0.0 (39)
0	2	2	4	1.13977	85.03812	5.9 (27)
1	2	2	8	1.12672	86.26124	153 (20)
6	0	1	4	1.11951	86.95493	0.0 (49)
4	3	1	8	1.11700	87.19858	0 (49)
3	4	0	4	1.11419	87.47433	0.0 (63)
6	2	0	4	1.11336	87.55649	0 (12)
3	1	2	8	1.11081	87.80833	0 (12)
5	3	0	4	1.11062	87.82740	0 (49)
1	4	1	8	1.10823	88.06612	0.0 (49)
6	1	1	8	1.09229	89.69354	0.0 (51)
2	2	2	8	1.09010	89.92258	0.0 (48)