

Evaluación del efecto de la adición de surfactantes sobre la tensión y reología interfacial

Luis Miguel Manrique Castillo y Jorge Daniel Rivera Herrera

Trabajo de Grado para optar por el título de título de Ingeniero Químico

Modalidad Trabajo de Investigación

Director

María Isabel Sandoval Martínez

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirector

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial De Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Tabla de Contenido

<i>Introducción</i>	7
<i>1 Objetivos</i>	8
<i>2 Marco Conceptual</i>	9
2.1 Definición de surfactante y asfálteno.....	9
2.2 Conceptos de tensión y reología interfacial	10
2.3 Método de la gota colgante y gota oscilante	11
2.4 Modelos de propiedades interfaciales	12
<i>3 Estado del Arte</i>	13
<i>4 Metodología</i>	15
4.1 Insumos	15
4.2 Descripción del Procedimiento Experimental.....	16
4.2.1 Extracción y caracterización de los asfaltenos.....	17
4.2.2 Procedimiento general para la determinación de la tensión y reología interfacial.....	18
4.2.3 Determinación de la curva de CMC de los surfactantes usados	21
4.2.4 Estimación de la concentración de agregados de los asfaltenos	22
<i>5 Resultados</i>	22
5.1 Caracterización de los asfaltenos del crudo y moléculas de surfactantes seleccionadas	22
5.1.1 Tiempo de estabilización de la interfase en ausencia y presencia de asfaltenos	25
5.1.2 Determinación de la curva de CMC para el surfactante Pluronic L-105X en heptol 1:1 v/v	26
5.1.3 Determinación de la curva de CMC para el surfactante Pluronic L-61 en heptol 1:1	28
5.2 Análisis del efecto de la concentración de asfaltenos en las propiedades de tensión y reología interfacial del sistema agua-aceite.....	29
5.2.1 Determinación de la concentración de agregación de los asfaltenos en el sistema heptol 1:1 (v/v) / salmuera.....	29
5.2.2 Determinación del efecto de la concentración de asfaltenos en la reología interfacial.....	31
5.3 Análisis de la influencia de los asfaltenos sobre las propiedades de reología y tensión interfacial del sistema agua/surfactante/aceite	33
5.3.1 Reología del surfactante pluronic L-105X.....	33
5.3.2 Reología del surfactante L-61	34
5.3.3 Influencia de los asfaltenos sobre las propiedades de tensión y reología interfacial del sistema heptol 1:1 / pluronic L105x (0.02 g/L) / salmuera.....	35
5.3.4 Influencia de los asfaltenos sobre la tensión interfacial del sistema heptol 1:1 / pluronic L61 (25 g/L) / salmuera.....	38
5.3.5 Influencia de los asfaltenos sobre las propiedades de reología del sistema heptol 1:1 / pluronic L61 (25 g/L) / salmuera.....	39
<i>6 Conclusiones</i>	41
<i>Referencias Bibliográficas</i>	42

Lista de Tablas

Tabla 1 Análisis elemental de los asfáltenos23

Lista de Figuras

Figura 1 Diagrama de Diseño Experimental	17
Figura 2 Equipo OCA 15 EC.....	18
Figura 3 Espectro infrarrojo de los asfaltenos	23
Figura 4 Tiempo de estabilización de la interfase a diferentes concentraciones de asfaltenos	26
Figura 5 Determinación de la CMC del surfactante L-105X en heptol 1:1	27
Figura 6 Determinación de la CMC del surfactante L-61 en heptol 1:1	28
Figura 7 Tensión interfacial al equilibrio del sistema a diferentes concentraciones de asfaltenos.....	30
Figura 8 Tensión interfacial dinámica del sistema antes y después del límite de precipitación de los asfaltenos	31
Figura 9 Modulo elástico y viscoso dilatacional al equilibrio en heptol 1:1 a diferentes concentraciones de asfaltenos.....	32
<i>Figura 10 Reología pluronic L-105X.....</i>	<i>34</i>
Figura 11 Reología pluronic L-61	35
Figura 12 Tensión interfacial del sistema heptol 1:1 / pluronic L105x (0.02 g/L) / salmuera en presencia de asfaltenos	36
Figura 13 Viscoelasticidad del sistema heptol 1:1 / pluronic L105x (0.02 g/L) / salmuera a diferentes concentraciones de asfaltenos.....	37
Figura 14 Tensión interfacial del sistema heptol 1:1 / pluronic L61 (25 g/L) / salmuera a diferentes concentraciones de asfaltenos	38
Figura 15 Viscoelasticidad del sistema heptol 1:1 / pluronic L61 (25 g/L) / salmuera a diferentes concentraciones de asfaltenos.....	39

Resumen

Título: Evaluación del efecto de la adición de surfactantes sobre la tensión y reología interfacial*

Autores: Luis Miguel Manrique Castillo y Jorge Daniel Rivera Herrera**

Palabras Clave: tensión interfacial, reología interfacial, asfálteno, surfactante

Descripción:

La inyección de surfactantes en el recobro mejorado altera las propiedades de la interfase agua/petróleo y la interacción de los fluidos en la roca, reduciendo las fuerzas capilares. Aunque se busca reducir la tensión interfacial para mejorar el factor de recobro, los surfactantes también pueden influir en otros aspectos del sistema, como la viscoelasticidad interfacial y la cantidad de petróleo retenido en el medio poroso. Este estudio analiza cómo la adición de surfactantes influye en la tensión y la reología interfacial en un sistema modelo de agua-aceite, compuesto por una fase orgánica de volúmenes iguales de n-heptano y tolueno. Igualmente, el estudio evalúa el efecto de dos surfactantes (uno hidrofílico y otro lipofílico) en la interfase, en ausencia y presencia de asfáltenos. Para esto, se utilizó un tensiómetro de gota colgante que permite determinar tanto tensiones interfaciales como el comportamiento reológico interfacial mediante técnicas oscilatorias. Los resultados muestran que la adición de surfactantes específicos reduce significativamente la tensión interfacial, hasta un 80 %, pasando de 24 mN/m a valores cercanos a 4 mN/m. Asimismo, la elasticidad interfacial experimenta un incremento notable, donde los módulos elásticos alcanzan un valor de hasta 35 mN/m en concentraciones óptimas de surfactante y asfaltenos. Sin embargo, a concentraciones elevadas de asfaltenos, se observa un aumento en la tensión interfacial debido a la saturación interfacial y la formación de agregados. Igualmente, los resultados sugieren que, con el surfactante hidrofílico, la presencia de asfaltenos no afecta las propiedades interfaciales sino a altas concentraciones. Sin embargo, cuando se usa el surfactante lipofílico, disuelto en la misma fase de los asfaltenos, el comportamiento es influenciado por los mismos desde muy bajas concentraciones.

*Trabajo de grado

**Facultad Físicoquímica. Escuela de ingeniería química. Director Msc Maria Isabel Sandoval Martinez. Ronald Alfonso Mercado Ojeda.

Abstract

Title: Evaluation of the Effect of Surfactant Addition on Interfacial Tension and Rheology*

Authors: Luis Miguel Manrique Castillo and Jorge Daniel Rivera Herrera**

Keywords: interfacial tension, interfacial rheology, asphaltene, surfactant

Description:

The injection of surfactants in enhanced oil recovery alters the properties of the water/oil interface and the interaction of fluids within the rock, reducing capillary forces. While the main goal is to lower interfacial tension to improve the recovery factor, surfactants can also influence other aspects of the system, such as interfacial viscoelasticity and the amount of oil retained in the porous medium. This study analyzes how the addition of surfactants affects interfacial tension and rheology in a model water–oil system, consisting of an organic phase made up of equal volumes of n-heptane and toluene. The study also evaluates the effect of two surfactants (one hydrophilic and one lipophilic) at the interface, both in the absence and presence of asphaltenes. A pendant drop tensiometer was used, allowing for the determination of both interfacial tensions and interfacial rheological behavior through oscillatory techniques. The results show that the addition of specific surfactants significantly reduces interfacial tension, by up to 80%, from 24 mN/m to values close to 4 mN/m. Likewise, interfacial elasticity shows a notable increase, with elastic moduli reaching values up to 35 mN/m at optimal surfactant and asphaltene concentrations. However, at high asphaltene concentrations, an increase in interfacial tension is observed due to interfacial saturation and aggregate formation. The results also suggest that with the hydrophilic surfactant, the presence of asphaltenes does not affect interfacial properties except at high concentrations. However, when using the lipophilic surfactant, dissolved in the same phase as the asphaltenes, the behavior is influenced by asphaltenes even at very low concentrations.

*Bachelor Thesis

**Facultad Físicoquímica. Escuela de ingeniería química. Director Msc Maria Isabel Sandoval Martinez. Ronald Alfonso Mercado Ojeda.

Introducción

La estabilidad de emulsiones agua-aceite es crucial en la industria petrolera, especialmente para el recobro de petróleo. La elasticidad interfacial controla su formación y estabilidad, reduciendo la coalescencia y separación de fases durante la producción y transporte.

En crudos medianos y pesados, la presencia de asfaltenos juega un papel crucial en la estabilidad de las emulsiones y en la dinámica interfacial. Estos compuestos pueden reducir la tensión interfacial en bajas concentraciones al adsorberse en la interfase, pero a concentraciones elevadas tienden a formar agregados, afectando la reología interfacial y aumentando la viscosidad del sistema (Dehghani et al., 2018). Esto puede generar problemas en la producción y el transporte del crudo, como la formación de emulsiones altamente estables que dificultan la separación de fases o la aparición de depósitos en tuberías y equipos (Fan et al., 2010).

Por otro lado, los surfactantes han demostrado ser efectivos para modular la tensión interfacial y mejorar la estabilidad de emulsiones, favoreciendo un flujo de crudo más eficiente (Cao et al., 2023). Sin embargo, la interacción entre los surfactantes y los asfaltenos no ha sido ampliamente estudiada, lo que deja una brecha de conocimiento en la optimización de estrategias químicas para el manejo del crudo. En particular, no se ha determinado con claridad cómo la coexistencia de estos compuestos afecta la viscoelasticidad de la interfase y si esta combinación puede ser aprovechada para mejorar la recuperación de petróleo (García-Olvera et al., 2016).

El estudio analiza cómo los asfaltenos modifican las propiedades interfaciales al coexistir con moléculas de surfactantes. Esto podría proveer información importante para comprender mejor los fenómenos involucrados en los procesos de recobro de petróleo.

Así surge la pregunta central: ¿Cómo afecta la adición de surfactantes a la tensión y reología interfacial en sistemas agua-aceite en presencia de asfáltenos?

1 Objetivos

Objetivo General

Evaluar experimentalmente el efecto de la adición de surfactantes sobre la tensión y reología interfacial de sistemas agua-aceite

Objetivos Específicos

- Caracterizar los asfáltenos del crudo y moléculas de surfactantes seleccionadas, mediante pruebas experimentales.
- Analizar el efecto de la concentración de asfáltenos en las propiedades de tensión y reología interfacial del sistema agua-aceite.
- Analizar la influencia de los asfáltenos sobre las propiedades de reología y tensión interfacial del sistema agua/surfactante/aceite

2 Marco Conceptual

2.1 Definición de surfactante y asfalteno.

Los surfactantes, o agentes tensioactivos, son sustancias que reducen la tensión superficial o interfacial entre dos fases (por ejemplo, entre el agua y el petróleo) gracias a su estructura molecular particular. Esta estructura está compuesta por dos partes diferenciadas: una porción hidrófila (afín al agua) y otra lipófila u oleófila (afín al aceite u otras sustancias no polares). Es esta dualidad lo que les permite ubicarse en la interfase entre dos fluidos inmiscibles, modificando así sus propiedades interfaciales.

Por su parte, los asfaltenos representan la fracción más compleja del petróleo (Fan et al, 2010), formada por moléculas que presentan núcleos aromáticos condensados (típicamente de 1-2 anillos fusionados) con cadenas hidrocarbonadas laterales y grupos funcionales que poseen heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno. Estas estructuras moleculares, con masas que oscilan entre 500-1000 g/mol, exhiben una marcada tendencia a asociarse mediante fuerzas intermoleculares, particularmente a través de interacciones π - π entre los sistemas aromáticos y la formación de puentes de hidrógeno. Este fenómeno de autoasociación conduce a la formación de nanoagregados primarios cuando se alcanzan concentraciones superiores a 50-200 mg/L en solución, siendo este el primer nivel de organización supramolecular que presentan estos compuestos.

2.2 Conceptos de tensión y reología interfacial

La tensión interfacial es la energía requerida por unidad de área para crear una superficie entre dos fases inmiscibles (ej. agua-petróleo). Surge de diferencias en fuerzas intermoleculares (polares en agua, no polares en petróleo), generando una frontera con propiedades únicas. Alta tensión interfacial promueve gotas esféricas y separación de fases, mientras que baja tensión facilita deformación, dispersión y formación de emulsiones estables. Los siguientes factores afectan la tensión interfacial:

- **Naturaleza química de las fases:** La composición del petróleo, así como la salinidad y el pH del agua, influyen en las interacciones moleculares y, por ende, en la tensión interfacial.
- **Temperatura:** A medida que aumenta la temperatura, la tensión interfacial suele disminuir porque las moléculas tienen mayor energía cinética y se reduce la coherencia interna de las fases.
- **Presencia de surfactantes:** Los surfactantes se adsorben en la interfase, modificando la distribución de las fuerzas intermoleculares y reduciendo así la tensión interfacial. Su uso es clave en la industria petrolera para procesos de mejora de la recuperación asistida.
- **Concentración de co-surfactantes o aditivos:** La presencia de alcoholes, co-surfactantes o nanopartículas puede alterar la estructura interfacial y ajustar la IFT.

La reología interfacial estudia el comportamiento mecánico (viscosidad, elasticidad y plasticidad) de la capa que se forma en la frontera entre dos líquidos inmiscibles. A diferencia de la reología

convencional, que se enfoca en el comportamiento volumétrico de un fluido, la reología interfacial considera las propiedades en una capa bidimensional, la cual puede exhibir características viscoelásticas y afectar la respuesta del sistema global.

Un ejemplo clásico de reología interfacial es la monocapa de surfactantes en la interfase agua-petróleo, que actúa como una membrana capaz de almacenar energía elástica, disiparla viscosamente o resistir deformaciones.

2.3 Método de la gota colgante y gota oscilante

El **método de la gota colgante** es una técnica óptica para determinar la tensión superficial o interfacial mediante el análisis de la forma de una gota suspendida de un líquido en otro medio (gas o líquido), basándose en el equilibrio de fuerzas entre la gravedad y la tensión superficial. Según Andreas et al. (1938), este método aplica la ecuación de Young-Laplace para relacionar la curvatura de la gota con la diferencia de presión, mientras que Berry et al. (2015) destacan que su precisión depende del procesamiento digital de imágenes para medir la geometría de la gota y resolver las ecuaciones de mecánica de fluidos asociadas. Es ampliamente utilizado en estudios de surfactantes, coloides y sistemas dinámicos debido a su versatilidad y exactitud.

El **método de gota oscilante** es una técnica dinámica que mide tensión superficial/interfacial analizando los modos normales de vibración de una gota suspendida. Las oscilaciones inducidas mecánicamente permiten determinar propiedades interfaciales mediante la respuesta frecuencia-amplitud del sistema. Según Langevin (1992), este método no solo cuantifica la tensión interfacial, sino que también revela la viscoelasticidad de capas adsorbidas, ya que la

fuerza restauradora depende directamente de la rigidez y tensión de la interfase. Es especialmente útil para estudiar sistemas dinámicos, como surfactantes o películas complejas, donde las propiedades mecánicas varían con el tiempo o deformación.

2.4 Modelos de propiedades interfaciales

El estudio de la tensión y la reología interfacial dilatacional involucra diversas teorías y modelos fundamentales que permiten describir tanto el comportamiento estático como dinámico de las interfases entre fluidos.

La ecuación de Young-Laplace es clave para describir el equilibrio interfacial, relacionando presión de Laplace, radio de curvatura y tensión interfacial. Permite calcular esta última en sistemas con gotas líquidas (en otro líquido o gas) mediante la técnica de gota colgante (Omari et al., 2022):

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z. \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde γ es la tensión interfacial, R_1 y R_2 son los radios de curvatura, y $\Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z$ representa la presión de Laplace a lo largo de la interfase.

En cuanto a la validación experimental de mediciones interfaciales, el número de Worthington desempeña un papel clave, especialmente en el método de la gota colgante. Este número permite verificar la precisión de las mediciones obtenidas, siendo un indicador confiable para evaluar la calidad de los datos experimentales (Farfán et al., 2023; Berry et al., 2015):

$$W_o = \frac{V_d}{V_{max}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde V_d es el volumen de la gota y V_{max} es el volumen máximo teórico que la gota puede alcanzar, expresado como:

$$V_{max} = \frac{\pi D_n \gamma}{\Delta \rho g} \quad (\text{Ec. 3})$$

Aquí, D_n es el diámetro externo de la aguja de inyección de la gota, γ es la IFT, $\Delta \rho$ es la diferencia de densidades entre la fase de goteo y la ambiental, y g es la gravedad.

En el entorno dinámico, el módulo interfacial dilatacional E es una propiedad relevante que define la respuesta de la interfase ante variaciones temporales. Se define como el diferencial de la IFT γ respecto al diferencial del logaritmo natural del área interfacial A (Liu, 2019):

$$E = \frac{d\gamma}{d(\ln A)} \quad (\text{Ec. 4})$$

El módulo interfacial, en conjunto con el ángulo de desfase δ , que representa el desfase entre las funciones sinusoidales de la tensión y el área interfacial, permite determinar los módulos elástico E' y viscoso E'' , los cuales describen la viscoelasticidad interfacial de un sistema.

3 Estado del Arte

La reología interfacial, que estudia las propiedades de deformación y flujo en las interfases, es crucial para comprender fenómenos en sistemas con alta área interfacial, como emulsiones y espumas. Este conocimiento es particularmente relevante en la industria petrolera, donde la

estabilidad de las emulsiones y la manipulación de la tensión interfacial (IFT) juegan un papel central en la optimización de la recuperación mejorada de petróleo. Fan et al. (2010) destacaron que las propiedades mecánicas de las películas interfaciales de asfáltenos son fundamentales para evitar la coalescencia de gotas en emulsiones aceite/agua. Estas películas actúan como barreras físicas que preservan la estabilidad de las emulsiones, un factor esencial para métodos de recobro de petróleo pesado en reservorios desafiantes.

Esta línea de investigación fue ampliada por García-Olvera et al. (2016), quienes observaron que la elasticidad interfacial proporcionada por los asfáltenos mejora la retención de las gotas de petróleo dentro de las emulsiones. Sin embargo, su estudio también resaltó cómo la presencia de ácidos orgánicos en el petróleo puede reducir estas propiedades viscoelásticas, comprometiendo la estabilidad de las emulsiones y la eficiencia del recobro. Este hallazgo sugiere la necesidad de desarrollar estrategias que equilibren las interacciones interfaciales para mantener la eficacia de los procesos de extracción.

Posteriormente, Hemmati-Sarapardeh et al. (2022) retomaron estos conceptos para abordar los desafíos asociados a las condiciones extremas de los yacimientos, como altas temperaturas y salinidades. Propusieron el desarrollo de nuevos surfactantes capaces de formar emulsiones estables bajo estas condiciones complejas, un avance que permitiría mejorar la eficiencia del desplazamiento del petróleo. Este enfoque conecta directamente con los estudios previos al enfatizar la importancia de las propiedades viscoelásticas en el diseño de emulsiones que puedan superar las limitaciones de los métodos convencionales.

En la misma línea, Cao et al. (2023) aportaron evidencia reciente sobre cómo una IFT ultra baja y una mayor viscoelasticidad interfacial pueden optimizar el recobro de petróleo pesado. En particular, destacaron que las películas interfaciales viscoelásticas no solo estabilizan las

emulsiones, sino que también reducen la resistencia capilar, facilitando el desplazamiento del petróleo en los yacimientos. Este trabajo complementa los estudios anteriores al mostrar cómo las mejoras en la viscoelasticidad interfacial pueden abordar desafíos en yacimientos complejos.

Finalmente, los estudios de Salager (2005) y Márquez et al. (2019, 2020) destacan cómo la manipulación de la tensión y la reología interfacial son claves en la recuperación mejorada de petróleo (EOR). Salager (2005) mostró que valores ultrabajos de tensión interfacial facilitan la desestabilización de emulsiones y mejoran el desplazamiento del crudo atrapado. Márquez et al. (2019, 2020) profundizaron en el impacto de estas propiedades en la estabilidad de los sistemas coloidales, señalando que la baja rigidez interfacial favorece la coalescencia tras la ruptura de gotas y que una interfase más elástica que viscosa, con un ángulo de fase menor a 45° , evita su fragmentación. Estos estudios resaltan la importancia de integrar el conocimiento interfacial en la práctica industrial para optimizar la formulación de surfactantes y mejorar la eficiencia de los procesos de recuperación mejorada de petróleo.

4 Metodología

4.1 Insumos

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una celda de cuarzo translúcida y una aguja en forma de J para la generación y análisis de gotas. Se emplearon balones aforados para la preparación de soluciones y una balanza analítica para la cuantificación de reactivos. El calentamiento y agitación se realizaron en una plancha calefactora con agitación magnética.

Como materia prima se utilizó crudo del yacimiento Quifa. Para la extracción de asfaltenos se empleó heptano ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich, $M_n \approx 100.2$ Da), mientras que tolueno ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich, $M_n \approx 92.13$ Da) se usó como solvente y junto con el heptano, como fase oleosa en los ensayos. Como tensioactivos se seleccionaron surfactantes poliméricos, ya que su complejidad estructural puede inducir alta elasticidad. Se usaron el Pluronic L-105X (BASF, $M_n \approx 3,250$ Da, 18% activo) y Pluronic L61 (BASF, $M_n \approx 2,000$ Da, 100% activo). Las soluciones salinas se prepararon con cloruro de sodio (NaCl , $\geq 99.0\%$, Merck, $M_n \approx 58.44$ Da).

4.2 Descripción del Procedimiento Experimental

La Figura 1 describe la metodología para evaluar el efecto de asfaltenos y surfactantes en propiedades interfaciales y reológicas de emulsiones. Primero, se obtienen asfaltenos por precipitación con n-heptano (según norma ASTM D-6560) y se caracterizan mediante FTIR y análisis elementales.

Luego, se preparan formulaciones con variadas concentraciones de asfaltenos/surfactantes en mezcla heptano/tolueno-salmuera (30°C). La tensión interfacial se mide usando el método de Gota Colgante, complementada con picnometría para la determinación de la densidad, analizando su variación con tiempo, concentración y envejecimiento.

La reología interfacial se evalúa con gota colgante en modo oscilante, midiendo módulos viscoelásticos. Los resultados se procesan estadísticamente y comparan con literatura para correlacionar concentraciones con estabilidad emulsión.

Finalmente, se interpretan patrones, extraen conclusiones sobre su impacto reológico y formulan recomendaciones para optimizar aplicaciones industriales.

Figura 1*Diagrama de Diseño Experimental*

4.2.1 Extracción y caracterización de los asfaltenos

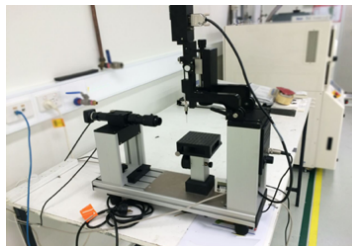
La muestra sólida recuperada se obtuvo mediante la extracción de asfaltenos conforme a la norma ASTM D6560, método estándar para cuantificar asfaltenos (insolubles en heptano) en petróleo crudo y derivados. Posteriormente, se realizó un análisis elemental (C, H, N, S y O) utilizando un analizador Perkin Elmer modelo 2400, además se complementó con la técnica de espectroscopia FTIR. Esto permitió identificar grupos funcionales clave, como bandas aromáticas, alifáticas y polares, caracterizando así su composición molecular.

4.2.2 Procedimiento general para la determinación de la tensión y reología interfacial

El tensiómetro OCA 15EC (Dataphysics) mostrado en la Figura 2 se utilizó para medir la tensión interfacial y la viscoelasticidad dilatacional mediante las técnicas de gota colgante y gota colgante oscilante. De acuerdo con DataPhysics Instruments (s.f.), este equipo permite medir tensiones superficiales e interfaciales en un rango de 0.01 a 2000 mN/m, con una resolución de ± 0.01 mN/m. Durante las mediciones, el contorno de la gota fue capturado por una cámara de alta velocidad integrada en el equipo y analizado en tiempo real para calcular propiedades como la tensión interfacial, tomando en cuenta el área y el volumen aproximados de la gota. Los cálculos se basaron en la ecuación de Young-Laplace ajustada (Ec. 1), la cual considera la forma de la gota y las densidades conocidas de las fases ambiental y de goteo. Estas densidades se determinaron previamente utilizando un picnómetro, siguiendo la norma ASTM D1217.

Figura 2

Equipo OCA 15 EC



Según Fan et al. (2010), en mezclas de heptol con asfaltenos diluidos, el módulo elástico interfacial del sistema se vuelve prácticamente insignificante cuando el tolueno supera el 80% del

volumen de la mezcla, desapareciendo por completo al alcanzar el 100%. Por el contrario, cuando el porcentaje de tolueno es inferior al 30%, la insolubilidad de los asfaltenos en heptano dificulta su disolución, ya que precipitan a concentraciones muy bajas.

Con base en este estudio, se realizaron pruebas de solubilidad de asfaltenos en distintas mezclas de heptol con concentraciones de tolueno entre el 40% y el 70%. Los resultados mostraron poca diferencia en la precipitación entre mezclas con 50% de tolueno y aquellas con porcentajes mayores. Debido a esto, y considerando los problemas en el manejo de este compuesto, se seleccionó una relación volumétrica n-heptano/tolueno (heptol) equilibrada de 1:1 como fase oleosa. Con esta mezcla, se prepararon varias disoluciones para estudiar la tensión y reología interfacial del sistema agua-aceite.

Los asfaltenos, debido a su bajo punto de precipitación, se prepararon por separado en la fase oleosa. Por otro lado, las disoluciones oleosas con Pluronic L61 se obtuvieron en serie a partir de una solución madre, aprovechando su alta solubilidad. Estas soluciones se cargaron en una jeringa y se inyectaron en una celda de cuarzo que contenía una salmuera de NaCl (10,000 ppm), simulando la concentración de sales de un agua connata, la cual se empleó como fase acuosa. En algunos experimentos, esta fase también incluyó Pluronic L105x diluido.

Los sistemas evaluados bajo las técnicas de gota colgante y oscilante fueron los siguientes:

- Sistema Heptol 1:1 v/v / Asfaltenos / Salmuera (1% m/v)
- Sistema Heptol 1:1 v/v / Pluronic L105x / Salmuera (1% m/v)
- Sistema Heptol 1:1 v/v / Pluronic L61 / Salmuera (1% m/v)
- Sistema Heptol 1:1 v/v / Pluronic L105x / Asfaltenos / Salmuera (1% m/v)

- Sistema Heptol 1:1 v/v / Pluronic L61 / Asfaltenos / Salmuera (1% m/v).

Las gotas ascendentes se formaron en la punta de una aguja invertida, con una velocidad de dosificación de 1 $\mu\text{L/s}$ para sistemas con tensión interfacial y densidad relativamente altas, lo que permitía la formación estable de la gota. Sin embargo, en sistemas con valores más bajos, como aquellos que contenían Pluronic L105x o en los que interactuaban Pluronic L61 con asfaltenos, la velocidad de dosificación se redujo a 0.3 $\mu\text{L/s}$ para evitar que la gota se desprendiera o colapsara. Los volúmenes de las gotas se controlaron entre 1 y 20 μL , manteniendo una forma de pera y una orientación estrictamente vertical. El valor ideal del número de Worthington (-1) se verificó en las gotas ascendentes (Berry, 2015), y todos los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura constante de 30 °C, controlada mediante un baño termostatado Jubalo C-BT27.

La tensión interfacial se determinó utilizando la técnica de la gota colgante, donde el contorno de la gota fue registrado en tiempo real por el tensiómetro. Los datos obtenidos incluyeron la tensión interfacial (mN/m), el número de Worthington, el volumen de la gota (μL) y el área superficial de la gota (mm^2). Estos datos se emplearon para graficar la tensión interfacial en función del tiempo y la concentración del sustrato, lo que permitió evaluar los efectos del envejecimiento y la concentración sobre la tensión interfacial. Para evaluar la viscoelasticidad dilatacional, se aplicó la técnica de la gota oscilante, que normalmente se realizaba una vez alcanzado el equilibrio en la tensión interfacial de la muestra. Sin embargo, en el sistema que contenía Pluronic L105x y asfaltenos, la prueba se realizó de forma consecutiva a la formación de la gota, ya que el envejecimiento de la gota provocaba que esta adquiriera formas no detectables por el equipo según la ecuación de Young-Laplace o que el cuello de la gota alcanzara un radio tan pequeño que cualquier deformación causaba su desprendimiento.

En la prueba de gota oscilante, se indujo un movimiento sinusoidal controlado a la gota con una frecuencia de 0.1 Hz y una amplitud de deformación de área total inferior al 10%. Se registraron al menos 5 períodos (T) y 5 pasos (s), con una frecuencia mínima de captura de 60 fotogramas por segundo (fps). Los datos obtenidos se utilizaron para evaluar la reología interfacial, midiendo módulos dilatacionales y distorsiones armónicas (RHD y THD), y se validó que los resultados cumplieran con un RHD y THD $\leq 10\%$. Finalmente, se graficaron los módulos elástico y viscoso de los sistemas en función de la concentración para evaluar su efecto sobre el sistema. Este enfoque metodológico permitió caracterizar de manera precisa la tensión interfacial y la viscoelasticidad dilatacional en sistemas complejos, considerando las interacciones entre los componentes y las condiciones experimentales controladas, lo que aseguró la obtención de resultados confiables y reproducibles.

4.2.3 Determinación de la curva de CMC de los surfactantes usados

Para determinar la concentración micelar crítica (CMC) de los surfactantes Pluronic L-105X y Pluronic L-61, se prepararon sistemas compuestos por heptol 1:1 y una salmuera (NaCl al 1% m/v). Dada la afinidad de los surfactantes utilizados, el Pluronic L-105X se disolvió en la fase acuosa, mientras que el Pluronic L-61 se incorporó en la fase oleosa (heptol). Se prepararon varias disoluciones con concentraciones crecientes, abarcando al menos 3 ordenes de magnitud.

Las mediciones se realizaron utilizando el tensiómetro OCA 15EC a 30 °C mediante el método de la gota colgante. Se graficó la tensión interfacial en función de la concentración del

surfactante, identificando el punto en el que la tensión dejó de disminuir significativamente, tomándolo como la CMC de cada surfactante.

4.2.4 Estimación de la concentración de agregados de los asfaltenos

La concentración de agregados de asfaltenos se determinó como el mínimo en la curva de tensión interfacial, indicando el inicio de formación de agregados con menor capacidad reductora de tensión que los monómeros individuales.

Se prepararon soluciones en heptol 1:1 (0.0002-20 g/L de asfaltenos), agitadas en vórtex durante 5 min y estabilizadas por 1 h. La tensión interfacial se midió mediante gota colgante a 30°C, con dosificación a 1 $\mu\text{L/s}$ hasta $\sim 14 \mu\text{L}$. Se realizaron múltiples pruebas (45-78 min cada una) para asegurar reproducibilidad.

Los datos obtenidos permitieron identificar gráficamente la concentración de agregados como el punto de inflexión en la curva de tensión interfacial.

5 Resultados

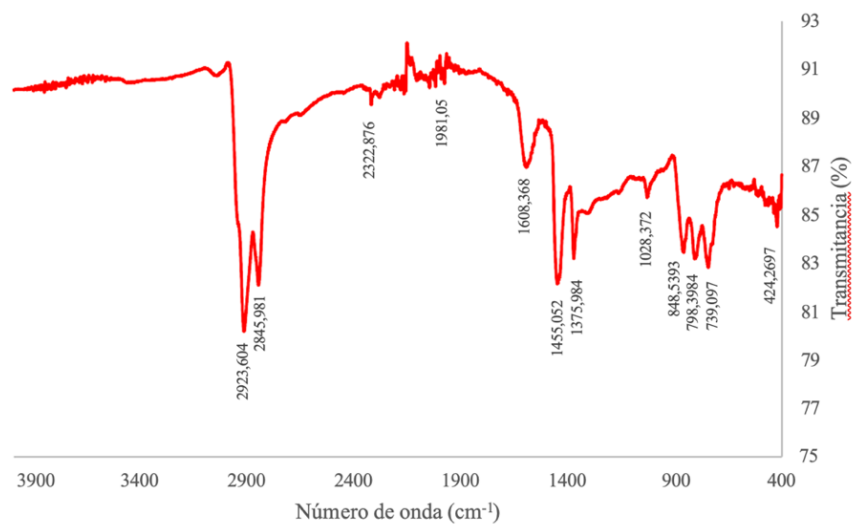
5.1 Caracterización de los asfaltenos del crudo y moléculas de surfactantes seleccionadas

La caracterización inicial de los asfaltenos extraídos del crudo pesado se realizó mediante técnicas como análisis elemental y espectroscopía infrarroja.

Tabla 1*Análisis elemental de los asfaltenos*

<i>asfaltenos Crudo</i>	Carbon	Hidrógeno	Nitrógen	Azufr
<i>Quifa</i>	o [%]	[%]	o [%]	e [%]
<i>Valor promedio</i>	87,5	9,4	1,0	2,6
<i>Desviación (abs.)</i>	0,8	0,1	0,02	0,01

Nota. Adaptado de Salazar Hernández, M. D. (2023)

Figura 3*Espectro infrarrojo de los asfaltenos*

Nota. Adaptado de Salazar Hernández, M. D. (2023)

Los resultados del análisis elemental (Tabla 1) revelaron que los asfaltenos presentan una composición compleja, con presencia de heteroátomos como Nitrógeno y Azufre, lo que le pudiera otorgar una alta afinidad por la interfase en sistemas agua-aceite.

El espectro FTIR de los asfaltenos (Figura 3) muestra bandas intensas características de grupos alifáticos, con vibraciones de estiramiento a $2923,064\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_3$) y $2845,981\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2$), así como bandas de flexión en $1455,052\text{ cm}^{-1}$ y $1375,984\text{ cm}^{-1}$. Se identifica claramente la presencia de estructuras aromáticas mediante la banda a $1608,368\text{ cm}^{-1}$, asignable al estiramiento $\text{C}=\text{C}$.

La señal a $1028,372\text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de grupos sulfóxido ($\text{S}=\text{O}$), mientras que las bandas en la región de $739\text{-}793\text{ cm}^{-1}$ revelan información estructural detallada: el pico a $793,097\text{ cm}^{-1}$ corresponde a deformaciones fuera del plano de hidrógenos aromáticos monosustituídos, y la absorción a $739,097\text{ cm}^{-1}$ sugiere la existencia de cadenas alquílicas lineales con más de cuatro grupos metileno (Peksoz et al., 2011; Pérez-Hernández et al., 2003).

Como parte de la caracterización interfacial, se seleccionaron dos surfactantes con base en su capacidad para reducir la tensión interfacial y su afinidad por fases opuestas:

- Pluronic L105X (HLB: 10), elegido por su mayor hidrofiliidad, se disolvió en la fase acuosa.
- Pluronic L61 (HLB: 3), seleccionado por su marcada lipofiliidad, se incorporó a la fase oleosa.

Esta selección estratégica, fundamentada en el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de cada surfactante, permitió optimizar su distribución en las fases correspondientes del sistema.

5.1.1 Tiempo de estabilización de la interfase en ausencia y presencia de asfaltenos

Según los datos recopilados (Figura 4), a medida que aumenta la concentración de asfaltenos en la solución el tiempo de estabilización de la tensión interfacial incrementa. Aunque no se encontraron estudios previos enfocados en el tiempo de estabilización de los asfaltenos en la interfase, se halló información sobre los regímenes que presenta una interfase durante su estabilización bajo la acción de asfaltenos, lo cual que ayuda a explicar lo observado.

Zhang et al. (2017) describen tres regímenes en la estabilización de una interfase. En el primero, las moléculas anfifílicas migran desde la fase masiva, proceso regido por el coeficiente de difusión (D). Dado que al aumentar la concentración de los asfaltenos por la formación de clúster, el D de los asfaltenos disminuye, aumentando el tiempo de migración (Fan et al, 2010)

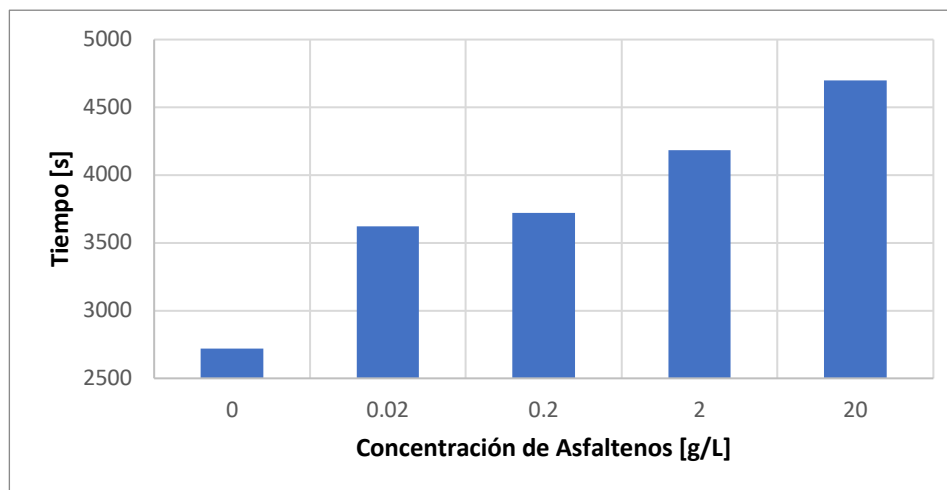
En el segundo régimen, la interfase está casi ocupada, reduciéndose los espacios libres y elevando las interacciones entre monómeros. El impedimento estérico, debido al tamaño de los asfaltenos, dificulta su organización, alargando este régimen con mayor concentración.

En el último, la capa principal está saturada y se forman subcapas adheridas. Torres (2023) señala que el espesor de la capa interfacial, resultado de estas subcapas, es proporcional a la concentración del sustrato, al igual que su tiempo de formación, prolongando este régimen.

Con base en estos estudios y análisis, se concluye que en las pruebas interfaciales de este proyecto, el tiempo de estabilización de la interfase aumenta con la concentración de asfaltenos.

Figura 4

Tiempo de estabilización de la interfase a diferentes concentraciones de asfaltenos



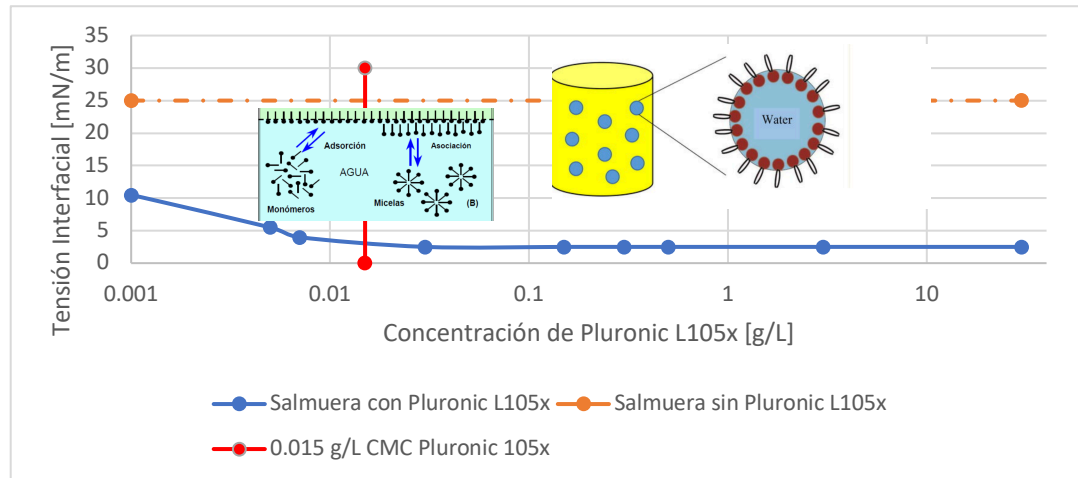
5.1.2 Determinación de la curva de CMC para el surfactante Pluronic L-105X en heptol 1:1 v/v

La Figura 5 muestra cómo el incremento progresivo de la concentración del surfactante Pluronic L-105X provoca una marcada reducción de la tensión interfacial de la solución, hasta alcanzar un valor prácticamente constante a partir de una concentración de 0.015 g/L, correspondiente a la concentración micelar crítica (CMC).

A bajas concentraciones, las moléculas de Pluronic L-105X se encuentran mayoritariamente como monómeros y se adsorben en la interfase agua-aceite, disminuyendo la tensión interfacial. Esta reducción abrupta se debe a la alta afinidad de las moléculas anfífilas por la interfase, lo que facilita una rápida disminución de la energía superficial al reorganizarse y minimizar las fuerzas cohesivas en la interfase (Rosen & Kunjappu, 2012).

Figura 5

Determinación de la CMC del surfactante L-105X en heptol 1:1



Una vez se sobrepasa la CMC el aumento en la concentración ya no eleva la adsorción en la interfase, sino que las moléculas excedentes comienzan a autoasociarse, formando micelas en la fase acuosa. Como resultado, la IFT se estabiliza en un valor de 2.5 mN/m, reflejando un equilibrio entre la adsorción interfacial y la micelización en el volumen de la solución.

Este comportamiento sigue el modelo clásico de acción de los surfactantes, según el cual la reducción de la tensión interfacial ocurre hasta que la interfase se satura con tensioactivos. Más allá de este límite, el exceso de surfactante permanece en la solución en forma de micelas, manteniendo la tensión interfacial en un valor mínimo y constante.

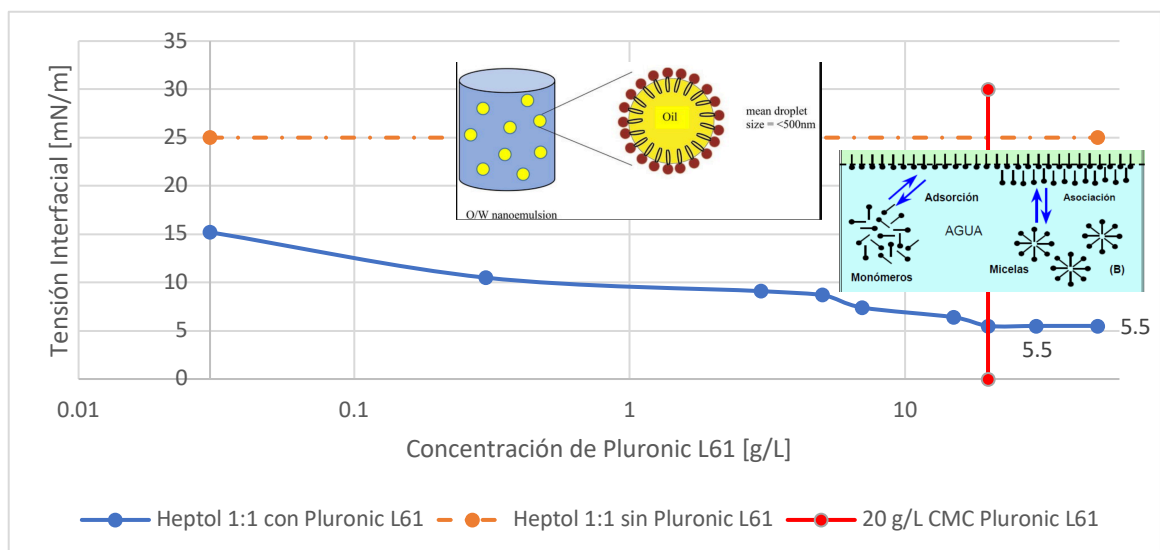
5.1.3 Determinación de la curva de CMC para el surfactante Pluronic L-61 en heptol 1:1

La Figura 6 muestra cómo el aumento progresivo de la concentración de Pluronic L-61 genera una reducción gradual de la tensión superficial hasta estabilizarse en 5.5 mN/m. Esta meseta, que se alcanza a una concentración de 20 g/L de surfactante, indica la llegada a la CMC, a partir de la cual la tensión superficial deja de disminuir de manera significativa.

A bajas concentraciones, las cadenas copoliméricas (PEO-PPO-PEO) de Pluronic L-61 comienzan a adsorberse en la interfase, reduciendo la energía interfacial. Aunque el heptol 1:1 posee una tensión interfacial intrínsecamente menor que la del agua, la presencia del copolímero L-61 contribuye a disminuirla aún más, estabilizando la interfase.

Figura 6

Determinación de la CMC del surfactante L-61 en heptol 1:1



Una vez saturada la interfase con moléculas de surfactante, el exceso de Pluronic L-61 genera micelas o microagregados en la disolución. Este punto se identifica visualmente por el aplanamiento de la curva de tensión interfacial. A partir de esta concentración, la incorporación adicional de surfactante no genera una reducción apreciable en la tensión superficial.

5.2 Análisis del efecto de la concentración de asfaltenos en las propiedades de tensión y reología interfacial del sistema agua-aceite.

5.2.1 Determinación de la concentración de agregación de los asfaltenos en el sistema heptol 1:1 (v/v) / salmuera

La Figura 7 presenta IFT de equilibrio para la mezcla de heptol 1:1 en ausencia y a distintas concentraciones de asfaltenos. En ausencia de asfaltenos, la IFT se registró en 24 mN/m. Al aumentar la concentración de asfaltenos, la IFT mostró inicialmente una tendencia decreciente, alcanzando un mínimo de 18 mN/m a una concentración de 0.02 g/L.

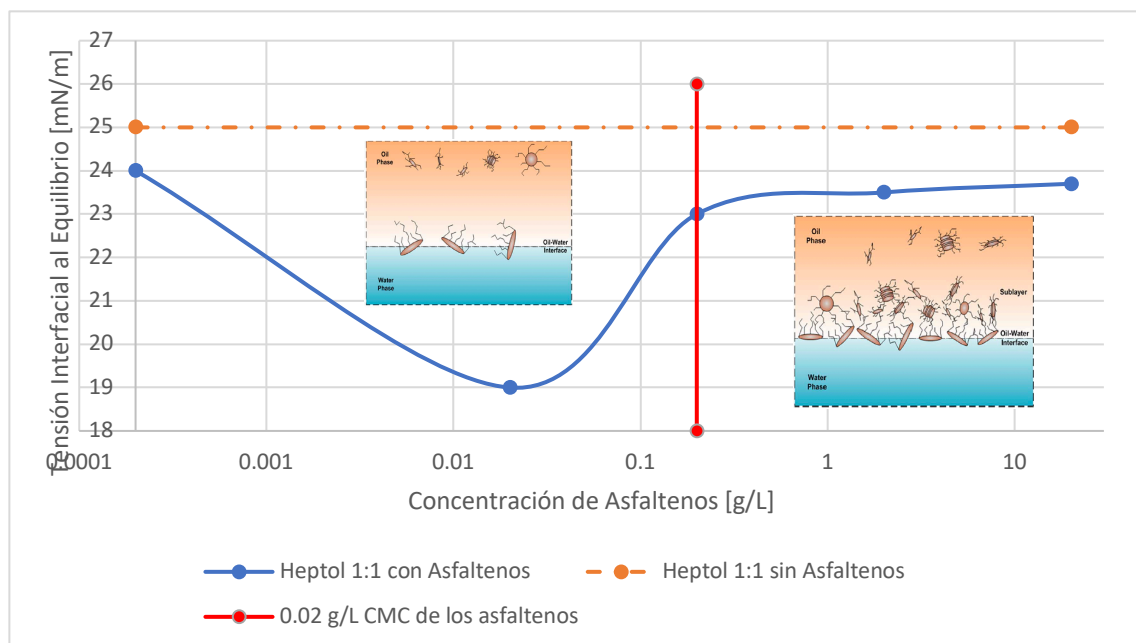
Posteriormente, la IFT aumentó hasta concentraciones de 2 g/L, donde se estabilizó en valores ligeramente inferiores a los del heptol sin asfaltenos. Aunque las variaciones en la IFT no son tan marcadas como las inducidas por un surfactante, los efectos observados evidencian claramente la influencia de los asfaltenos en la interfase.

Dehghani et al. (2018) atribuyen este comportamiento a la precipitación de asfaltenos. A bajas concentraciones, estos actúan como monómeros que se adsorben fácilmente en la interfase, reduciendo la tensión interfacial (IFT). Sin embargo, al aumentar la concentración, el espacio interfacial se limita, favoreciendo interacciones moleculares y la formación de conglomerados.

Debido a su tamaño y atracción, estos permanecen mayormente en la fase orgánica, reduciendo la cobertura interfacial y su efecto sobre la IFT. Por encima de cierta concentración, su influencia es imperceptible, determinándose la CMC en 0.02 g/L.

Figura 7

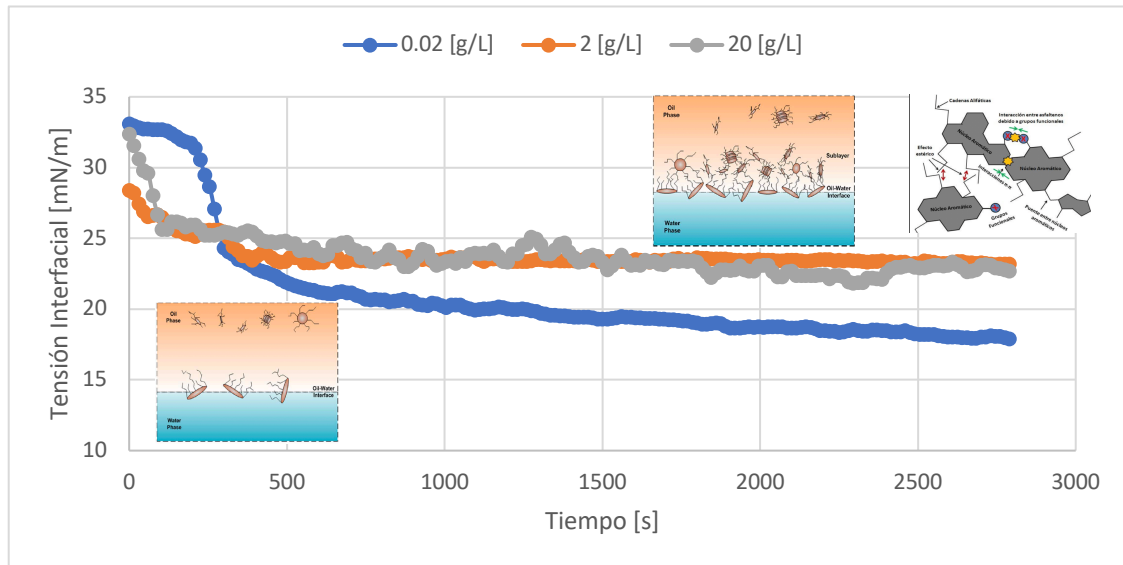
Tensión interfacial al equilibrio del sistema a diferentes concentraciones de asfaltenos



En cuanto a la evolución temporal de la IFT (Figura 8), en concentraciones inferiores al punto de precipitación, la IFT disminuye constantemente. En cambio, por encima de este umbral, aunque sigue disminuyendo con el envejecimiento, se observan fluctuaciones: un descenso inicial, seguido de un leve aumento y nueva reducción, algo que no se observa en otras mediciones. Esto podría deberse a la migración inicial de monómeros hacia la interfase, reduciendo la IFT, para luego ser atraídos nuevamente a la fase masiva por los conglomerados, provocando una restauración momentánea de la IFT.

Figura 8

Tensión interfacial dinámica del sistema antes y después del límite de precipitación de los asfaltenos



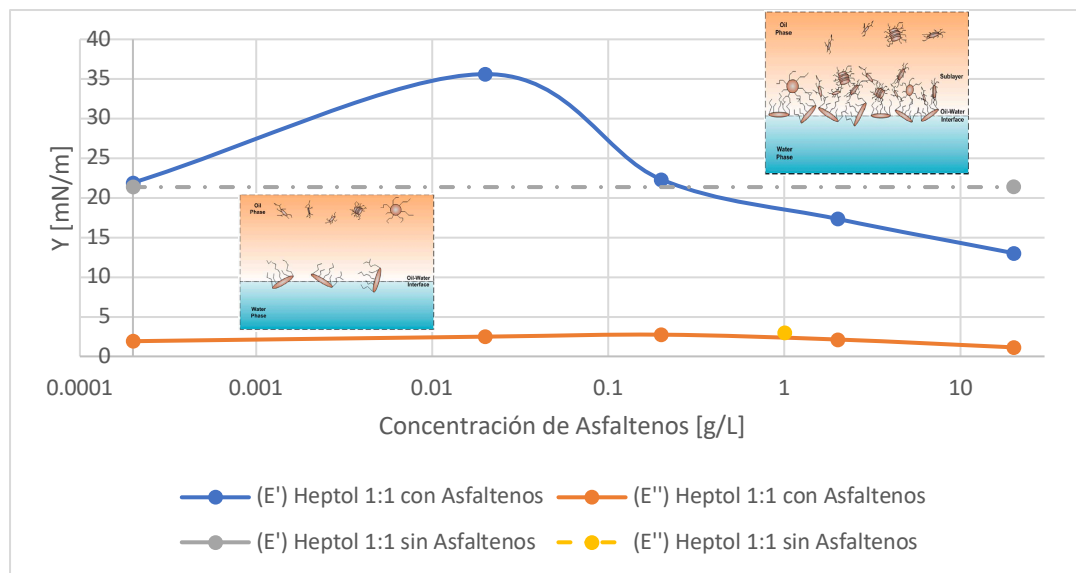
5.2.2 Determinación del efecto de la concentración de asfaltenos en la reología interfacial

Según los datos presentados en la Figura 9, el módulo elástico (E') y el módulo viscoso (E'') dilatacional de la mezcla, en presencia de diferentes concentraciones de asfaltenos (0 a 20 g/L), varían en un rango de 3 a 36 mN/m. Estos valores reflejan un comportamiento viscoelástico con predominio del componente elástico, debido a que en todo el rango de concentración el módulo elástico (E') es mayor al módulo viscoso (E''). Además, se observó una relación directa entre el módulo elástico y la concentración de asfaltenos hasta alcanzar el punto de inicio de la precipitación de asfaltenos (onset). Sin embargo, una vez superado este umbral, el módulo elástico

comienza a disminuir con el incremento de la concentración de asfaltenos, llegando incluso a valores inferiores a los registrados en ausencia de estos compuestos.

Figura 9

Modulo elástico y viscoso dilatacional al equilibrio en heptol 1:1 a diferentes concentraciones de asfaltenos



Este comportamiento concuerda con los estudios de Nguyen et al. (2013), Márquez et al. (2021) y Liu et al. (2021), quienes reportan una tendencia semiparabólica del módulo elástico en función de la concentración de asfaltenos. Liu et al. (2021) atribuyen la dominancia elástica interfacial a la alta presencia de grupos polares en los asfaltenos, los cuales confieren rigidez y favorecen una respuesta rápida ante perturbaciones del área.

La literatura asocia este fenómeno con la estructura de la capa interfacial. Antes del onset, los asfaltenos forman una monocapa estabilizada por interacciones entre monómeros, lo que refuerza la interfase. Al aumentar la concentración, se forman conglomerados que generan una

capa más gruesa pero menos estable, reduciendo la rigidez interfacial. A concentraciones aún mayores, los clúster pueden alcanzar un tamaño que les impide permanecer en la interfase, afectando las propiedades globales y reduciendo aún más el módulo interfacial (E)

5.3 Análisis de la influencia de los asfaltenos sobre las propiedades de reología y tensión interfacial del sistema agua/surfactante/aceite

5.3.1 Reología del surfactante pluronic L-105X

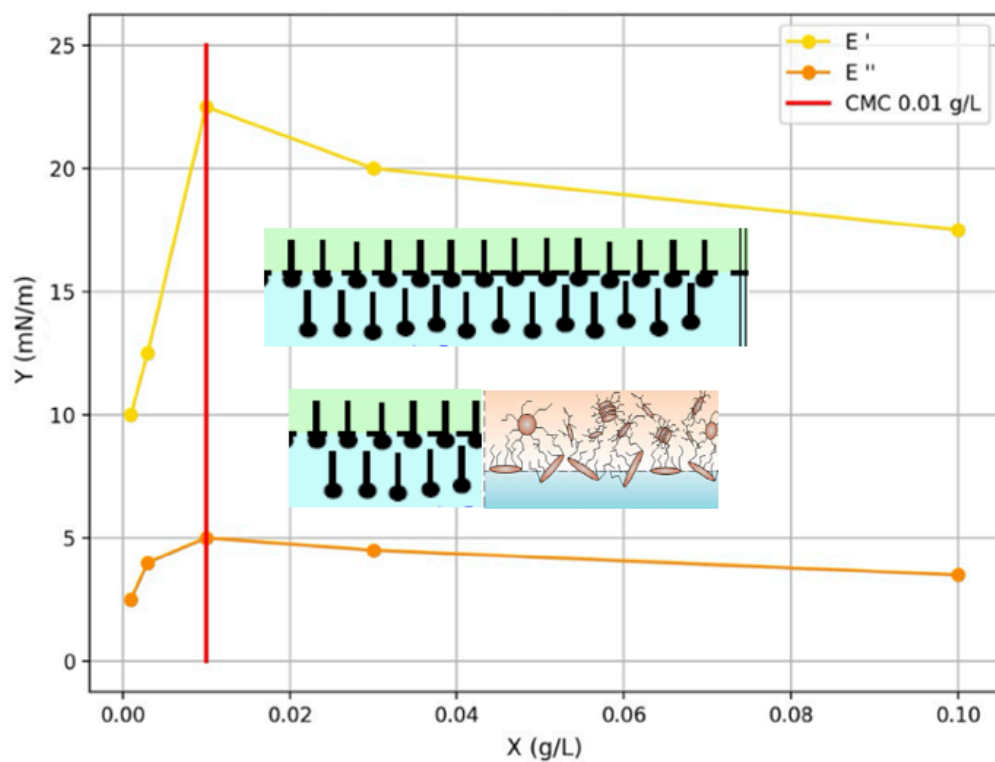
Como se observa en la Figura 10, al incrementar la concentración de surfactante, este se adsorbe en la interfase formando una película interfacial bien estructurada, lo que conlleva un aumento de los módulos viscoelásticos. Sin embargo, al superarse la CMC (concentración micelar crítica), la interfase se satura, provocando una relajación de la película durante su perturbación. El sistema muestra una clara tendencia elástica, lo que se refleja en un módulo elástico (E') mayor que el módulo viscoso (E''). Esto es típico de interfases saturadas, donde la formación de una monocapa estable de surfactante reduce la movilidad en la interfase (Miller & Ferri, 2018). La viscosidad, por su parte, está asociado a la disipación de energía causada por la reorganización de la capa adsorbida y las interacciones entre micelas y dominios interfaciales (Langevin, 2014).

Estos resultados van en línea con estudios previos que han demostrado que, a medida que aumenta la concentración de tensioactivo, la elasticidad interfacial (E') se incrementa de forma progresiva. Sin embargo, una vez superada la CMC, el módulo elástico empieza a caer. Esto ocurre porque el exceso de tensioactivo en la fase acuosa facilita su rápida reorientación en la interfase,

lo que provoca que esta se relaje con mayor facilidad (Duits et al., 2010). Se ha observado un comportamiento similar con otros surfactantes, lo que confirma que la dinámica de adsorción y desorción juega un papel clave en la estabilidad interfacial (Berton-Carabin & Schroën, 2015).

Figura 10

Reología pluronic L-105X



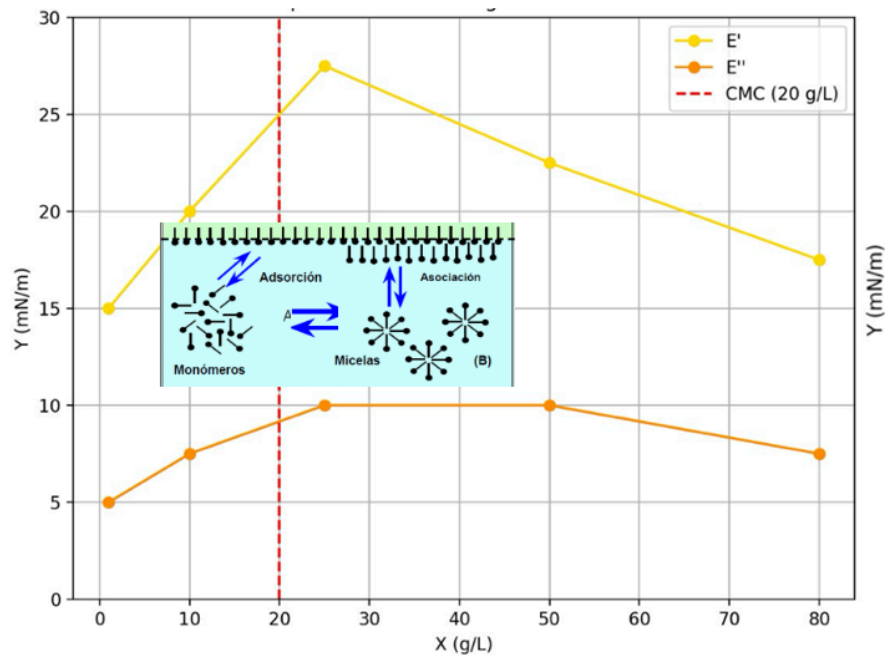
5.3.2 Reología del surfactante L-61

Los datos reológicos del Pluronic L61 (Figura 11) presentan un comportamiento similar al del Pluronic L105x: al aumentar la concentración del tensioactivo, la interfase gana rigidez, incrementando los módulos viscoelásticos. Sin embargo, una vez superada la CMC, la superficie se satura y el exceso de tensioactivo ya no se adsorbe, sino que induce un reordenamiento

molecular que no necesariamente mejora la estructura interfacial. Como consecuencia, la rigidez de la interfase disminuye, lo que reduce los módulos viscoelásticos.

Figura 11

Reología pluronic L-61

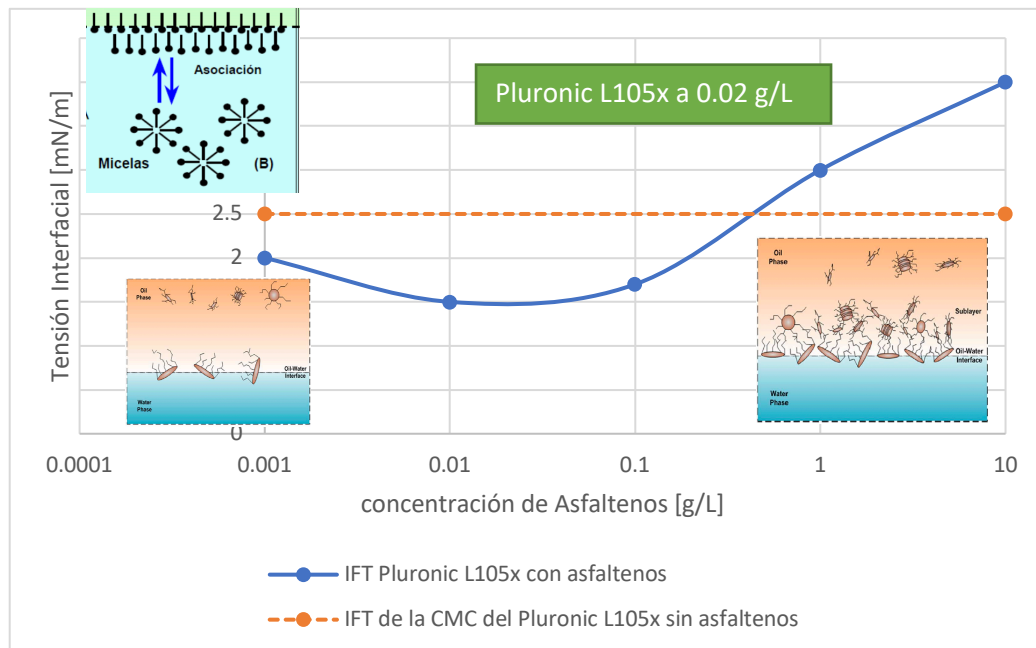


5.3.3 Influencia de los asfaltenos sobre las propiedades de tensión y reología interfacial del sistema heptol 1:1 / pluronic L105x (0.02 g/L) / salmuera

La tensión interfacial disminuye de 2.5 mN/m (valor en CMC) a 1.5 mN/m al añadir bajas concentraciones de asfaltenos (0.001–0.01 g/L), lo que sugiere una acción sinérgica entre los asfaltenos y el surfactante (a una concentración fija de 0.02 g/L, por encima de su CMC). Este comportamiento indica que, en proporciones reducidas, los asfaltenos podrían co-adsorberse con el surfactante o formar estructuras mixtas que mejoran la eficiencia interfacial.

Figura 12

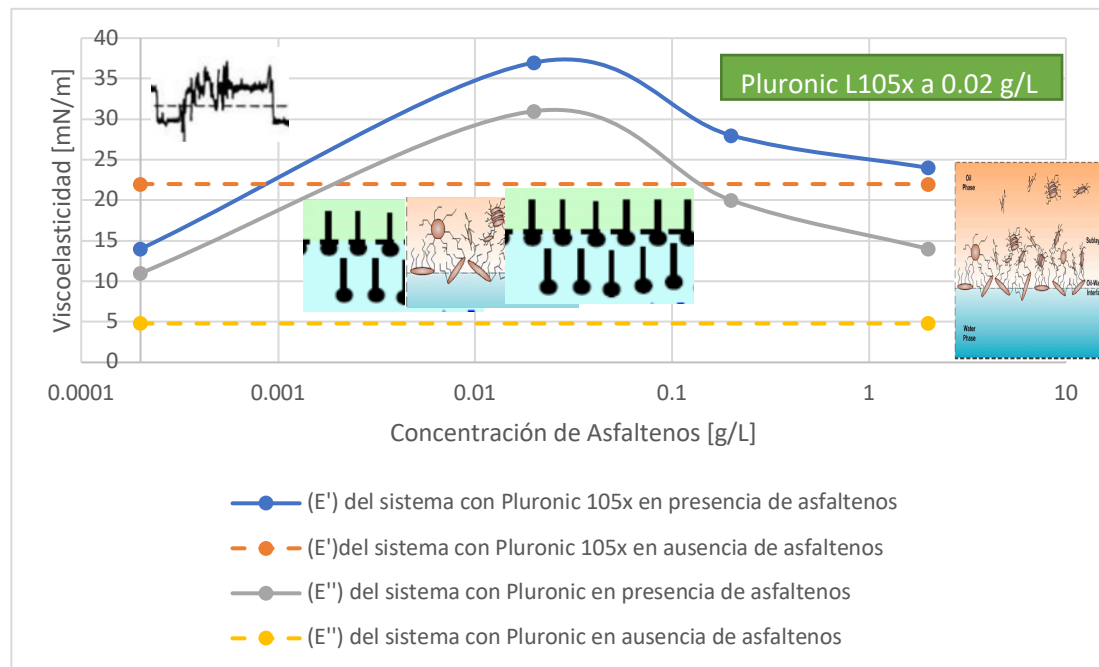
Tensión interfacial del sistema heptol 1:1 / pluronic L105x (0.02 g/L) / salmuera en presencia de asfaltenos



Sin embargo, al incrementar la concentración de asfaltenos (0.1–10 g/L), la tensión aumenta de manera no lineal, llegando a 3–4 mN/m (superando incluso el valor inicial sin asfaltenos). Este efecto evidencia que, en exceso, los asfaltenos compiten por la interfase, desplazando al surfactante o generando capas menos organizadas. El aumento drástico sugiere que, más allá de cierta concentración crítica (posiblemente cercana a 0.1 g/L), los asfaltenos pierden su rol co-tensioactivo y predominan mecanismos de agregación o exclusión interfacial.

Figura 13

Viscoelasticidad del sistema heptol 1:1 / pluronic L105x (0.02 g/L) / salmuera a diferentes concentraciones de asfaltenos



El sistema de Pluronic L-105x (0.02 g/L, por encima de la CMC) mostró cambios significativos en sus propiedades interfaciales al añadir asfaltenos. Sin asfaltenos, presentó predominio elástico ($E'=22$ mN/m, $E''=4.8$ mN/m).

Con bajas concentraciones de asfaltenos (0.0002 g/L), E' disminuyó (14 mN/m) mientras E'' aumentó (11 mN/m), sugiriendo perturbación de la red surfactante. A 0.02 g/L de asfaltenos (equivalente al surfactante), ambos módulos alcanzaron máximos ($E'=37$, $E''=31$ mN/m), indicando sinergia óptima en la formación de una interfase híbrida organizada.

Mayores concentraciones (0.2-2 g/L) redujeron gradualmente los módulos ($E'=28-24$, $E''=20-14$ mN/m), evidenciando saturación interfacial y competencia molecular. La respuesta no

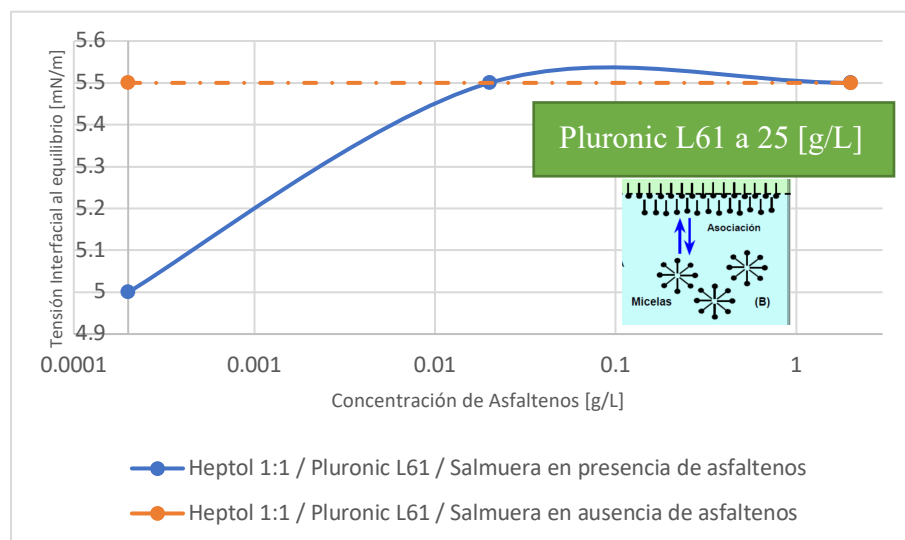
monótona revela tres regímenes: perturbación (bajas [asfaltenos]), cooperación (concentración equivalente) y competencia (exceso de asfaltenos).

5.3.4 Influencia de los asfaltenos sobre la tensión interfacial del sistema heptol 1:1 / pluronic L61 (25 g/L) / salmuera

La Figura 14 presenta la variación de la tensión interfacial en el sistema heptol 1:1 / Pluronic L61 / salmuera con diferentes concentraciones de asfaltenos. La curva evidencia la influencia predominante del surfactante Pluronic L61 sobre la interfase. Aunque la incorporación de asfaltenos provoca inicialmente una disminución de la tensión interfacial, esta se estabiliza posteriormente alrededor de 5.5 mN/m, sin que dicha variación sea significativamente relevante.

Figura 14

Tensión interfacial del sistema heptol 1:1 / pluronic L61 (25 g/L) / salmuera a diferentes concentraciones de asfaltenos

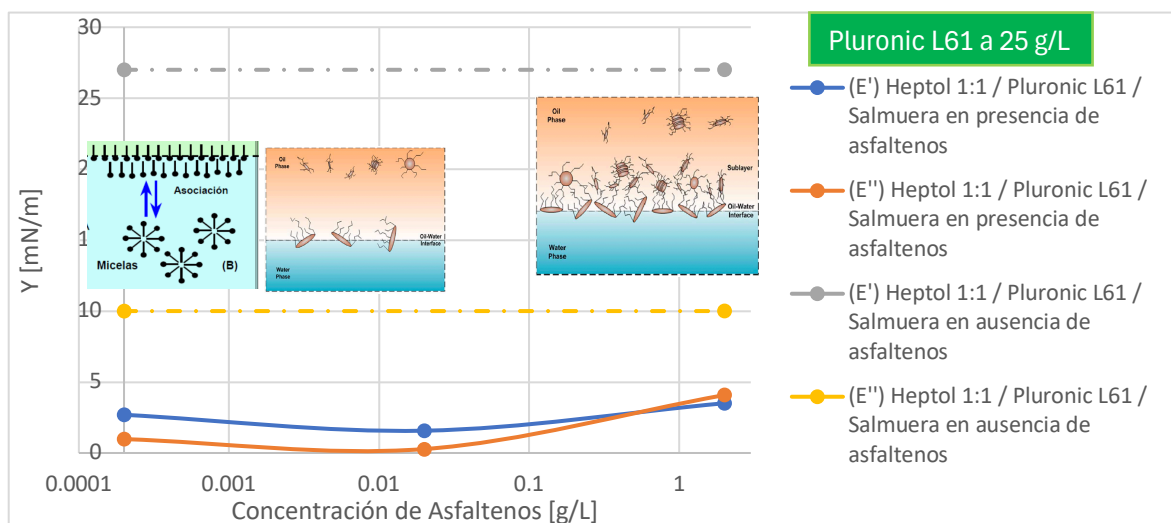


5.3.5 Influencia de los asfaltenos sobre las propiedades de reología del sistema heptol 1:1 / pluronic L61 (25 g/L) / salmuera

El sistema de Pluronic L61 a 25 g/L (concentración por encima de la CMC) observado en la Figura 15 presenta inicialmente un comportamiento viscoelástico interfacial con predominio elástico ($E' = 27 \text{ mN/m}$, $E'' = 10 \text{ mN/m}$), característico de una interfase surfactante bien organizada. La adición de asfaltenos provoca cambios significativos en las propiedades mecánicas de la interfase que varían según la concentración.

Figura 15

Viscoelasticidad del sistema heptol 1:1 / pluronic L61 (25 g/L) / salmuera a diferentes concentraciones de asfaltenos



A muy bajas concentraciones de asfaltenos (0.00001-0.0002 g/L) se observa una disminución progresiva tanto del módulo elástico, como del viscoso, lo que sugiere una co-adsorción inicial de los asfaltenos que refuerza moderadamente la estructura interfacial. Sin

embargo, al alcanzar 0.02 g/L de asfaltenos ocurre un leve aumento de ambos módulos, indicando una desestabilización de la interfase donde los asfaltenos comienzan a competir con el surfactante por los sitios interfaciales.

El comportamiento más notable aparece a la concentración más alta probada (2 g/L), donde no solo se recuperan los valores de los módulos ($E' = 3.51$ mN/m, $E'' = 4.08$ mN/m), sino que además se invierte la relación entre ellos, mostrando por primera vez un predominio del componente viscoso sobre el elástico. Este cambio radical sugiere la formación de una nueva estructura interfacial dominada por los asfaltenos, posiblemente mediante la formación de agregados asfálticos que modifican sustancialmente las propiedades mecánicas de la interfase.

Estos resultados demuestran que las interacciones entre el Pluronic L61 y los asfaltenos pasan por tres regímenes distintos según la concentración: un refuerzo inicial a bajas concentraciones, una desestabilización a concentraciones medias, y finalmente una reorganización completa de la interfase a altas concentraciones. La transición más crítica ocurre alrededor de 0.02 g/L de asfaltenos, donde la interfase muestra su menor rigidez, y a 2 g/L donde cambia su naturaleza fundamental de elástica a viscosa. Este conocimiento es esencial para aplicaciones donde la relación surfactante-asfaltenos afecta la estabilidad interfacial, destacando la importancia de controlar cuidadosamente las concentraciones de ambos componentes.

6 Conclusiones

- Se identificó la composición compleja de los asfaltenos del crudo Quifa, cuya afinidad por la interfase depende de sus grupos aromáticos, alifáticos y heteroátomos. Los surfactantes mostraron concentraciones micelares críticas (CMC) diferenciadas: 0.015 g/L para Pluronic L-105X en fase acuosa y 20 g/L para Pluronic L-61 en fase oleosa, determinantes en su desempeño interfacial.
- A bajas concentraciones (<0.02 g/L), los asfaltenos redujeron la tensión interfacial de 25 mN/m a 18 mN/m y aumentaron la rigidez interfacial a 35 mN/m. Sin embargo, al superar este límite, la formación de agregados disminuyó su viscoelasticidad, reduciendo la rigidez a valores inferiores a los del sistema sin asfaltenos.
- Los surfactantes incrementaron la viscoelasticidad interfacial, con módulos elásticos hasta 10 unidades mayores que los del sistema base. No obstante, al superar sus CMCs, la saturación interfacial redujo su impacto, demostrando que las concentraciones óptimas son esenciales para maximizar su eficiencia.
- La interacción entre surfactantes y asfaltenos modificó la estabilidad interfacial. Con Pluronic L-105X (0.02 g/L), bajas concentraciones de asfaltenos (0.001–0.01 g/L) favorecieron la co-adsorción, reduciendo la tensión interfacial (1.5 mN/m) y aumentando la viscoelasticidad. No obstante, con asfaltenos >0.1 g/L, la competencia por sitios interfaciales redujo la organización y afectó la rigidez interfacial. En el sistema con Pluronic L-61 (25 g/L), altas concentraciones de asfaltenos (2 g/L) invirtieron la relación entre los módulos elástico y viscoso, sugiriendo una interfase dominada por agregados asfálticos.

Referencias Bibliográficas

- Andreas, J. M., Hauser, E. A., & Tucker, W. B. (1938). Boundary tension by pendant drops. *Journal of Physical Chemistry*, 42(8), 1001–1019. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100903a002>
- ASTM International. (2022). ASTM D6560-22: Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. ASTM International. <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD6560-22%7Cen-US>
- Berry, J. D., Neeson, M. J., Dagastine, R. R., Chan, D. Y. C., & Tabor, R. F. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012>
- Cao, H., Li, Y., Gao, W., Cao, J., Sun, B., & Zhang, J. (2023). Experimental investigation on the effect of interfacial properties of chemical flooding for enhanced heavy oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 677, 132335. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092777572301419X?via%3Dihub>
- Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., & Ananthapadmanabhan, K. P. (2014). Viscoelasticity of surfactant layers adsorbed at fluid/fluid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 206, 17-45. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23558017/>
- DataPhysics Instruments GmbH. (2024). *OCA 15EC: The entry level contact angle measuring and contour analysis system* [Manual técnico]. Recuperado de <http://www.dataphysics.de>
- DataPhysics Instruments. (s.f.). OCA – Optical Contact Angle Meter and Tensiometer. Recuperado el [fecha de acceso], de https://www.dataphysics-instruments.com/resources/Downloads/OCA_EN.pdf?v=2.01
- El Omari, Y., Yousfi, M., Duchet-Rumeau, J., & Maazouz, A. (2022). Recent Advances in the Interfacial Shear and Dilational Rheology of Polymer Systems: From Fundamentals to Applications. *Polymers*, 14(14), 2844. <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/14/2844>
- Fan, Y., Simon, S., & Sjöblom, J. (2010). Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil–water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1–3), 120–128. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775710003316?via%3Dihub>
- García-Olvera, G., Alvarado, V., & otros. (2016). Effects of asphaltenes on the viscoelasticity of crude oil interfaces. *Fuel*, 185, 151-163. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236116307074?via%3Dihub>

- Hemmati-Sarapardeh, A., Ghazanfari, M. H., Masihi, M., & Jamiolahmady, M. (2022). Toward an enhanced predictive approach for the evaluation of asphaltene precipitation during gas injection processes. *Fuel*, 262, 116988.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116988>
<https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S201A.pdf>
- Langevin, D. (1992). Light scattering studies of monolayer viscoelasticity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 39, 155-172.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979781902009>
- Liu, D., Li, C., Yang, F., Sun, G., You, J., & Cui, K. (2019). Synergetic effect of resins and asphaltenes on water/oil interfacial properties and emulsion stability. *Fuel*, 252, 581–588.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.159>
- Liu, W., Lu, Z., Han, X., Sun, X., Li, Y., Lu, J., & Bao, M. (2021). Synergetic effect of asphaltenes extracted from polymer containing oil sludge and HPAM at water/toluene interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 630, 127572. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127572>
- Marquez, R., Bullon, J., Forgiarini, A., & Salager, J.-L. (2021). The oscillatory spinning drop technique. An innovative method to measure dilational interfacial rheological properties of brine-crude oil systems in the presence of asphaltenes. *Colloids and Interfaces*, 5(3), 42. <https://doi.org/10.3390/colloids5030042>
- Márquez, R., Forgiarini, A. M., & Salager, J.-L. (2020). Fundamental aspects of interfacial rheology in surfactant-oil-water systems: Implications for enhanced oil recovery. En *FIRP Booklet S530-A: Fundamentals of Interfacial Rheology* (pp. 21-37). Universidad de Los Andes. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2020/10/S530A.pdf>
- Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/0-387-68903-6>
- Nguyen, D., Balsamo, V., & Phan, J. (2013). Effect of diluents and asphaltenes on interfacial properties and steam-assisted gravity drainage emulsion stability: Interfacial rheology and wettability. *Energy & Fuels*, 28(3), 1641–1651.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef401880y>
- Peksoz, A., Akay, S. K., Kaya, Y., Ovalioglu, H., Kaynak, G., & Yalciner, A. (2011). Analytical information on the asphaltenes from a few standard characterization techniques. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 33(15), 1474–1481.
<https://doi.org/10.1080/15567030903397909>
- Pérez-Hernández, R., Mendoza-Anaya, D., Mondragón-Galicia, G., Espinosa, M. E., RodríguezLugo, V., Lozada, M., & Arenas-Alatorre, J. (2003). Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane☆. *Fuel*, 82(8), 977–982.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00359-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00359-9)

- Razipour, M., Samipour Giri, M., & Majidian, N. (2020). Application of surfactants on asphaltene stability in heavy oil by interfacial tension approach. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-10.
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15567036.2020.1752332>
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118228920?msocid=04272e36ac55672c33f53b02adfa660a>
- Saeedi Dehaghani, A. H., Keshavarz, B., & Mousavi Dehghani, S. A. (2018). Investigation the impact of additives on the displacement of the onset point of asphaltene precipitation using interfacial tension measurement. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(24), 2951–2965.
https://www.researchgate.net/publication/329083823_Investigation_the_impact_of_additives_on_the_displacement_of_the_onset_point_of_asphaltene_precipitation_using_interfacial_tension_measurement
- Salager, J. L., & Antón, R. (2005). *Métodos de Medición de la Tensión Superficial o Interfacial*. Mérida, Venezuela: Universidad de Los Andes, FIRP. https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S205_MedicionTension.pdf
- Salager, J.-L. (1993). *Surfactantes en solución acuosa* (Versión 2). Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Cuaderno FIRP S201-A.
- Salager, J.-L. (2005). *Recuperación mejorada del petróleo*. Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Cuaderno FIRP S357C. <https://oilproduction.net/files/S357C.pdf>
- Salager, J.-L., Forgiarini, A. M., & Rondon, M. J. (2016). How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: A review—Part 3. Practical procedures to optimize the laboratory research according to the current state of the art in surfactant mixing. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19(1), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1883-y>
- Salazar Hernández, M. D. (2023). Informe técnico final con los resultados de la separación y caracterización de los asfaltenos obtenidos del crudo de estudio. Universidad Industrial de Santander.
- Sarmas-Farfán, J., Medina-Rodríguez, B. X., & Alvarado, V. (2023). Dynamic stability of a crude oil/brine interface: Effect of anion type. *Fuel*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236122038261>

- Torres Cortecero, B. D. (2023). Evaluación de la estabilidad interfacial de asfaltenos durante procesos de recobro mejorado con surfactantes mediante dinámica molecular (Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ingeniería de Hidrocarburos). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos. <https://noesis.uis.edu.co/bitstreams/efc6294e-95a5-4884-a29c-abdcb2d94ca7/download>
- Truszkowska, D., Henrich, F., Schultze, J., Koynov, K., Räder, H. J., Butt, H.-J., & Auernhammer, G. K. (2016). Forced dewetting dynamics of high molecular weight surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 521, 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.073>
- Zhang, S., Zhang, L., Lu, X., Shi, C., Tang, T., Wang, X., Huang, Q., & Zeng, H. (2017). Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. *Fuel*, 212, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.051>
- Zhao, F.-J., Yuan, F.-Q., Pan, B.-L., Xu, Z.-C., Gong, Q.-T., Zhang, L., Hou, J., & Zhang, L. (2022). Dilational rheological properties of surfactants at the crude oil–water interface: The effect of branch-preformed particle gels and polymers. *ACS Omega*, 7(29), 24871-24880. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03120>

*Trabajo de grado

**Facultad Fisicoquímica. Escuela de ingeniería química. Director Msc Maria Isabel Sandoval Martinez. Ronald Alfonso Mercado Ojeda.