

**CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL DE EMULSIONES AGUA-ACEITE (W/O)
ESTABILIZADAS POR ASFALTENOS USANDO ESPECTROMETRIA DE
MASAS**

ELIZABETH ALARCÓN HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

**CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL DE EMULSIONES AGUA-ACEITE (W/O)
ESTABILIZADAS POR ASFALTENOS USANDO ESPECTROMETRIA DE
MASAS**

ELIZABETH ALARCÓN HERNÁNDEZ

**Trabajo de grado para optar por el título de:
Química**

Director

**Marianny Yajaira Combariza,
Ph.D en Químico**

Codirector

**Jeferson Valencia Dávila,
Químico**

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

2016

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. OBJETIVOS.....	15
1.1. OBJETIVO GENERAL	15
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 EMULSIONES	16
2.2 ROMPIMIENTO DE UNA EMULSIÓN	18
2.3 ASFALTENOS	19
2.4 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS	21
2.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RESONANCIA CICLOTRÓNICA DE IONES CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-ICR/MS)	22
2.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	23
2.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	24
2.8 ANALIZADOR DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES POR DISPERSIÓN MÚLTIPLE DE LUZ (TURBISCAN).....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS	27
3.2 METODOLOGÍA	27
3.3. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL INTERFACIAL	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1 ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN W/O USANDO EL ANALIZADOR ÓPTICO (TURBISCAN).	34

4.2 CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL (MI) POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR).....	39
4.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	40
4.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS LDI (+) FT-ICR/MS	41
4.5 INFLUENCIA DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN LA EMULSIÓN W/O.....	51
5. CONCLUSIONES	53
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	55
BIBLIOGRAFÍA.....	64

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Concentraciones seleccionadas para la preparación de la emulsión.....	35
Tabla 2. Límites planares para cada clase de compuestos	48

LISTA DE FIGURA

	Pág.
Figura 1. Mecanismo de estabilización de emulsiones W/O por asfaltenos ^{6,7}	18
Figura 2. Mecanismos de desestabilización de una emulsión W/O ⁷	19
Figura 3. Estructura hipotética de un agregado supramolecular de asfaltenos ⁶	20
Figura 4. Principio de operación de un espectrómetro de masas de resonancia ciclotrónica de iones (FT-ICR/MS) de alta resolución ¹⁸	23
Figura 5. Funcionamiento del analizador de emulsiones (turbiscan) con detectores de luz transmitida y retrodispersa ²⁹	25
Figura 6. Esquema general de la metodología desarrollada en el proyecto.	28
Figura 7. Metodología seguida para la formación de la emulsión.	29
Figura 8. Metodología para el aislamiento del material interfacial de una emulsión W/O.	30
Figura 9. Metodología desarrollada para el aislamiento de la interface usando agua deuterada (D ₂ O).	31
Figura 10. Emulsiones preparada a diferentes concentraciones de emulsificantes	35
Figura 11. Perfiles de transmisión y retrodispersión de emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos (a) concentración final [5000 ppm]; (b) concentración final [2500 ppm] en un analizador óptico en función del tiempo.	36
Figura 12. Cinética de desestabilización de una emulsión W/O con una concentración de asfaltenos de 2500 ppm y 5000 ppm	38
Figura 13. Espectros infrarrojos de asfaltenos; MI aislado con D ₂ O; MI aislado con tolueno.	39
Figura 14. Análisis termogravimétrico (TGA) de los asfaltenos e interfaces.	41
Figura 15. LDI FT-ICR MS (a) asfaltenos; (b) Material interfacial aislado con tolueno; (c) material interfacial aislado con D ₂ O	44

Figura 16. Diagramas de DBE para las clases HC, N y S detectadas por LDI (+) (a) Asfaltenos; (b) MI aislado con tolueno; (c) MI aislado con D ₂ O.	45
Figura 17. Adición de una unidad C ₄ H ₂ para HAP cata-condensados	47
Figura 18. Modelo estructural de peri-condensación.	47
Figura 19. Diagramas de Van Krevelen para la clase de compuestos N y S del material interfacial y de los asfaltenos.	50
Figura 20. Influencia de los ácidos en la estabilidad de la emulsión.....	51

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL DE EMULSIONES AGUA-ACEITE (W/O) ESTABILIZADAS POR ASFALTENOS USANDO ESPECTROMETRÍA DE MASAS*

AUTORA: ELIZABETH ALARCÓN HERNÁNDEZ**

PALABRAS CLAVES: EMULSIONES, ESPECTROMETRÍA, INTERFACIAL, METODOLOGÍAS

En este estudio se preparó una emulsión W/O con agua desionizada y una solución de asfaltenos purificados como moléculas surfactantes. El análisis de estabilidad de la emulsión W/O reveló procesos de sedimentación, variación del tamaño de las gotas de agua dispersas y fenómenos de floculación pero no llevaron a la separación de las fases por liberación de agua. La extracción del material interfacial de la emulsión W/O se realizó empleando dos procedimientos previamente reportados en la literatura que involucran una separación por extracción con tolueno²⁸ y otra por diferencia de densidades usando agua deuterada³⁶ (D₂O) como fase dispersa en la emulsión.

El análisis por espectroscopia infrarroja del material interfacial aislado por ambas metodologías, mostró bandas asociadas a compuestos oxigenados y aromáticos que fueron detectados también por espectrometría de masas con ionización por desorción láser (LDI), en modo ion positivo. El análisis realizado al material interfacial, por esta técnica de ionización, muestra la presencia de compuestos aromáticos con átomos de azufre y nitrógeno en su estructura, los cuales fueron detectados como cationes protonados y radicales. Para las clases detectadas (HC, N, S), con mayor abundancia relativa, se calculó la pendiente o límite planar de las gráficas construidas con el equivalente de doble enlace (DBE) versus el número de átomos de carbono. Estos valores permitieron obtener información estructural sobre el crecimiento de los núcleos aromáticos. De esta manera, se determinaron intervalos entre 0.7-0.8 para la interface aislada con agua deuterada (D₂O) y para el material interfacial aislado con tolueno encontrándose un modelo estructural de peri-condensación. Finalmente el análisis termogravimétrico (TGA) indicó que las interfaces aisladas presentan menor estabilidad térmica que la fracción completa de asfaltenos.

Adicionalmente, el estudio de la influencia de ácidos nafténicos en la emulsión mostró que los ácidos pueden actuar como demulsificantes por su carácter polar.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Marianny Yajaira Combariza,

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION INTERFACIAL WATER-OIL EMULSIONS (W / O) STABILIZED BY ASPHALTENES USING MASS SPECTROMETRY*

AUTHOR: ELIZABETH HERNANDEZ ALARCON **

KEYWORDS: EMULSIONS, SPECTROMETRY, INTERFACIAL, METHODOLOGIES

In this study, we prepared a W/O emulsion using a fraction of asphaltenes as emulsifiers to stabilize emulsions principal stabilizing surfactant molecules. Although the emulsion stability analysis reveals sedimentation, size variation of the water droplets and flocculation processes, the emulsion was highly stable for days as no free water was observed.

The interfacial material was isolated from a W/O emulsion using two approaches previously reported. The first one, involves an extraction of the molecules weakly bound to the interface using toluene²⁸ and the second, uses heavy water³⁶ as the dispersed phase to separate the most polar molecules by density differences.

Infrared spectra, obtained for both interfaces, show characteristic bands associated with oxygenated and aromatic compounds. High resolution mass spectrometry shows the presence of abundant aromatic, sulfur and nitrogen compounds, detected as protonated and radical cations. For the most relative abundant heteroatom classes, we calculated planar limits that ranges between 0,7 and 0,8 for both interfaces suggesting a possible linear addition of polycyclic aromatic rings like in a structural peri-condensation chemical structure. Finally, thermogravimetric analysis (TGA) revealed that isolated interfaces exhibited less thermal stability than the whole asphaltenes, due to the presence of more volatile compounds and degradation of molecules with nitrogen, sulfur and oxygen above 400°C. On the other hand, low molecular weight naphthenic acids can act as demulsifiers, displacing the aromatic asphaltenes molecules found on the interface and destabilizing the W/O emulsion.

* Working Grade

** Science Faculty. School of Chemistry. Director: Marianny Yajaira Combariza,

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria del petróleo a nivel mundial enfrenta una disminución en los precios del crudo y un desabastecimiento de las reservas de crudos convencionales o livianos. Estos factores han originado que la industria del petróleo enfrente grandes retos operacionales relacionados con la extracción de los crudos pesados, que presentan una alta viscosidad y un alto porcentaje de asfaltenos. Estos últimos son considerados una fracción problemática por su polaridad, capacidad de agregación y actividad interfacial debido a la presencia de heteroátomos.² Adicionalmente la formación de emulsiones W/O durante la extracción de crudos pesados disminuye el factor de recobro en los reservorios debido al incremento de la viscosidad y el volumen de carga; se cree que los asfaltenos y los ácidos nafténicos son fundamentales para la estabilización de estas emulsiones. Por otra parte la presencia de agua en las corrientes de crudo genera problemas³ de corrosión en las unidades de destilación atmosférica de la refinería por su alto contenido en sales; además altos cortes de agua incrementan el BS&W, un indicador de calidad de los crudos que por lo general no debe ser mayor al 1% para evitar una penalización del precio por barril cuando se comercializa en el mercado internacional⁴.

Los mecanismos de estabilización de emulsiones W/O se han relacionado con la presencia de asfaltenos que rodean la superficie de las gotas de agua evitando el fenómeno de coalescencia por medio de un impedimento estérico. Se ha determinado que estos compuestos forman una monocapa (2–9 nm)³, con características visco-elásticas que rodea las gotas de agua e impide la separación de las fases (agua y crudo) incluso cuando se aplican tratamientos químicos, térmicos y eléctricos, o una combinación de estos. Aunque existen evidencias acerca de los mecanismos de estabilización de emulsiones W/O por presencia de

asfaltenos, poco se conoce sobre la naturaleza química de los compuestos que se adsorben en la interface. También se ha reportado que los asfaltenos no son los únicos compuestos responsables de la estabilización de las emulsiones (W/O) pues la presencia de compuestos polares como los ácidos nafténicos puede incrementar la estabilidad de las emulsiones a través de un efecto sinérgico con los asfaltenos³.

Actualmente la espectrometría de masas de ultra alta resolución (FT ICR), permite la ionización selectiva de especies polares y aromáticas presentes en el crudo, a través de técnicas de ionización como la desorción por láser (LDI). Mediante LDI es posible detectar compuestos aromáticos, nitrogenados y oxigenados en forma de moléculas protonadas o como cationes radicales.¹³ Bajo condiciones controladas de potencia del láser, esta técnica favorece el estudio de distribuciones de pesos moleculares, sin fragmentación, de mezclas complejas como los ácidos nafténicos y asfaltenos, los cuales presentan un alto grado de aromaticidad y contenido de heteroátomos.¹³ Por otro lado, ESI ioniza los compuestos ácidos o básicos en muestras petroquímicas, pero presenta inconvenientes debido a interferencias de la matriz. Adicionalmente, la fotoionización a presión atmosférica acoplada a la espectrometría de masas de ion ciclotrón con transformada de Fourier ha permitido el análisis de composiciones elementales distintas, sin embargo, estudios han demostrado que la sensibilidad para caracterizar compuestos que contienen en su estructura átomos de nitrógeno, es baja comparada LDI que exhibe una sensibilidad más alta para detectar esa clase de compuestos y compuestos con iones metálicos como vanio y níquel^{7, 12, 13}

En este trabajo de investigación se empleó la espectrometría de masas (LDI-FT ICR), para identificar las clases de heteroátomos presentes en el material interfacial de una emulsión estabilizada por una fracción de asfaltenos,

¹ CHO, Y., WITT, M., JIN, J. M., KIM, Y. H., NHO, N., & KIM, S. Evaluation of Laser Desorption Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry To Study Metalloporphyrin Complexes. Energy & Fuels.20014

proveniente de un crudo pesado colombiano. El análisis de la estabilidad de la emulsión se realizó, en espacio y tiempo real, por medio de un analizador óptico (turbiscan) con dos detectores. Los resultados derivados de este proceso fueron correlacionados con un análisis termogravimétrico (TGA) para conocer la estabilidad térmica de la interfase. Además, la espectroscopia infrarroja (IR) permitió identificar los grupos funcionales más característicos.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Identificar mediante espectrometría de masas la naturaleza química del material interfacial (número de átomos de carbono, heteroátomos) de una emulsión agua-aceite estabilizada por asfaltenos y evaluar el efecto de los ácidos nafténicos en su estabilidad.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la concentración mínima de asfaltenos necesaria para estabilizar una emulsión W/O.
- Aislar el material interfacial de una emulsión estable.
- Caracterizar la interface de una emulsión por espectrometría de masas de alta resolución con ionización por desorción con láser (+) LDI FT-ICR/MS.
- Determinar la influencia de los ácidos nafténicos en la estabilidad de una emulsión (W/O) con asfaltenos como emulsificantes.

2. MARCO TEÓRICO

La necesidad de abastecer los requerimientos energéticos diarios de la sociedad, demanda un alto consumo de combustibles. Los combustibles tradicionales derivados de fuentes fósiles presentan problemas operacionales relacionados con el procesamiento del petróleo atribuido a la presencia de asfaltenos que hacen parte de las fracciones pesadas del petróleo. Es por esta razón que en la actualidad los procesos de refinación son enfocados a la conversión de crudos pesados a fracciones más livianas^{2, 1}.

2.1 EMULSIONES

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos inmiscibles en el que uno de los líquidos se encuentra suspendido en forma de gotas, como fase dispersa, en otro líquido que se denomina la fase continua.^{4,5} Desde un punto de vista termodinámico, la formación de una emulsión no es un proceso espontáneo porque existe una tendencia natural de los líquidos inmiscibles a separarse para reducir el área interfacial. Por esta razón, la presencia de un surfactante asegura la formación de una emulsión porque disminuye la tensión interfacial y a su vez la energía libre de Gibbs (ecuación 1).³

$$\Delta G_{form} = \gamma \Delta A - T \Delta S$$

² Langevin, D., Poteau, S., Hénaut, I., & Argillier, J. F. Crude Oil Emulsion Properties and Their Application to Heavy Oil Transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 511–521.2004

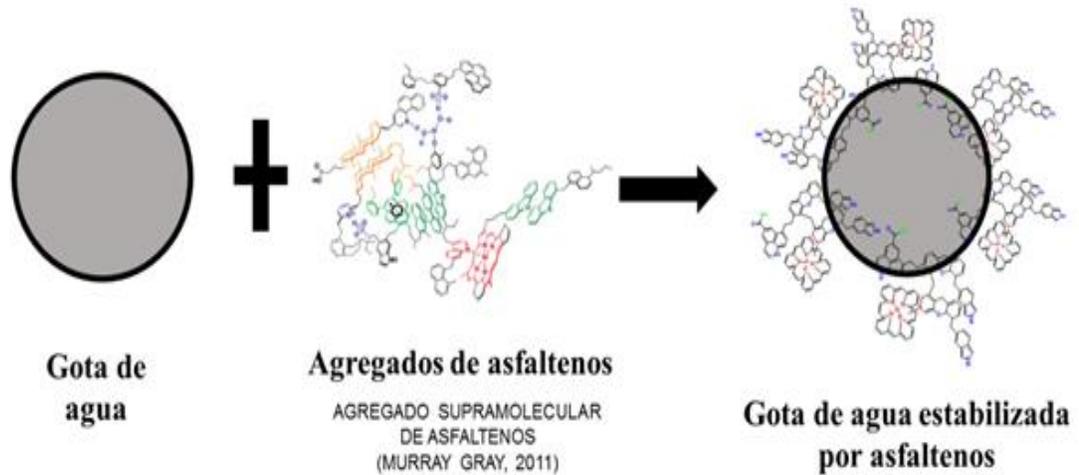
³ YARRANTON, H.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J. WATER-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 228 (1), 52–63.

Las emulsiones bajo ciertas condiciones fisicoquímicas pueden ser estables en el tiempo⁶ de forma tal que es posible afirmar que las emulsiones son termodinámicamente inestables pero cinéticamente estables. Una amplia serie de insumos industriales usados en alimentos, cosméticos, productos agrícolas, pinturas, recubrimientos y productos farmacéuticos se producen a través de la formación de emulsiones muy estables. Sin embargo, en la industria del petróleo las emulsiones agua/crudo (W/O) son indeseables porque aumentan los costos de bombeo, producen corrosión (debido al contenido de sales presentes en el agua) y reducen el rendimiento de la producción de los pozos al aumentar drásticamente la viscosidad.⁷

Actualmente, se ha determinado que las moléculas de asfaltenos que migran a la superficie de las gotas de agua, forman monocapas con propiedades viscoelásticas que impiden la aproximación de otras gotas y estabilizan la emulsión (W/O). El estudio de los mecanismos de estabilización de este tipo de emulsiones es extremadamente complejo pues es necesario tener en cuenta la enorme cantidad de posibles estructuras de moléculas tensoactivas contenidas de forma nativa en un crudo pesado y sus posibles interacciones. Además, también se deben tener en cuenta la presencia de finos de formación y de iones en la fase acuosa.¹⁴ Los ácidos nafténicos, asfaltenos y resinas⁴ presentan una alta actividad interfacial y debido a la presencia de grupos polares y diversidad de heteroátomos (O, N, S) que pueden llegar con facilidad a la interfase W/O. Una vez alcanzan la interfase se pueden generar interacciones y reorganizaciones moleculares así como competencias entre especies con diferente actividad interfacial originando un equilibrio dinámico en solución (Figura 1).

El entendimiento de estos procesos es fundamental para la industria del petróleo, sobre todo en temas relacionados con el desarrollo de estrategias de inhibición y separación efectivas que permitan el aseguramiento de flujo y el incremento del factor de recobro en el área de producción^{4,5}.

Figura 1. Mecanismo de estabilización de emulsiones W/O por asfaltenos^{6,7}



2.2 ROMPIMIENTO DE UNA EMULSIÓN

Existen tres fenómenos que conducen al rompimiento de las emulsiones W/O: sedimentación, floculación y coalescencia (figura 1).^{6, 7,8}

a) Sedimentación

La sedimentación es la caída de gotas de agua de una emulsión debido a la diferencia de densidad entre el aceite y el agua⁷.

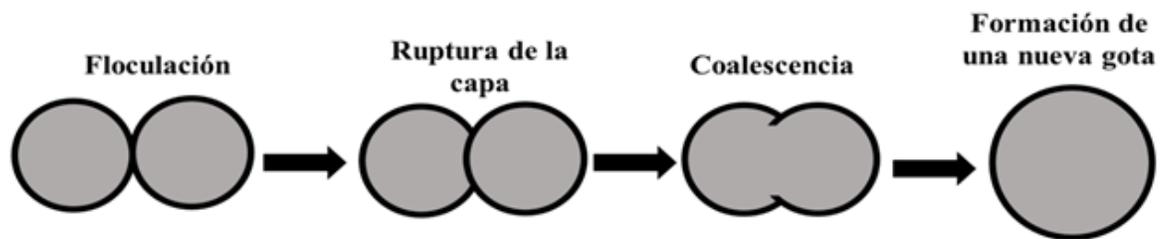
b) Floculación

Es el proceso por el cual las gotas de la emulsión se agregan sin ruptura de la superficie de cada una de ellas. Puede producirse cuando las fuerzas atractivas de van der Waals superan las fuerzas repulsivas⁸.

c) Coalescencia

Es un proceso irreversible en el que dos o más gotas dispersas en una emulsión se fusionan para formar una sola gota de mayor tamaño. El mecanismo de adelgazamiento de la superficie de las gotas depende de la viscosidad, y otras fuerzas que actúan en la superficie^{6,8,29}.

Figura 2. Mecanismos de desestabilización de una emulsión W/O⁷



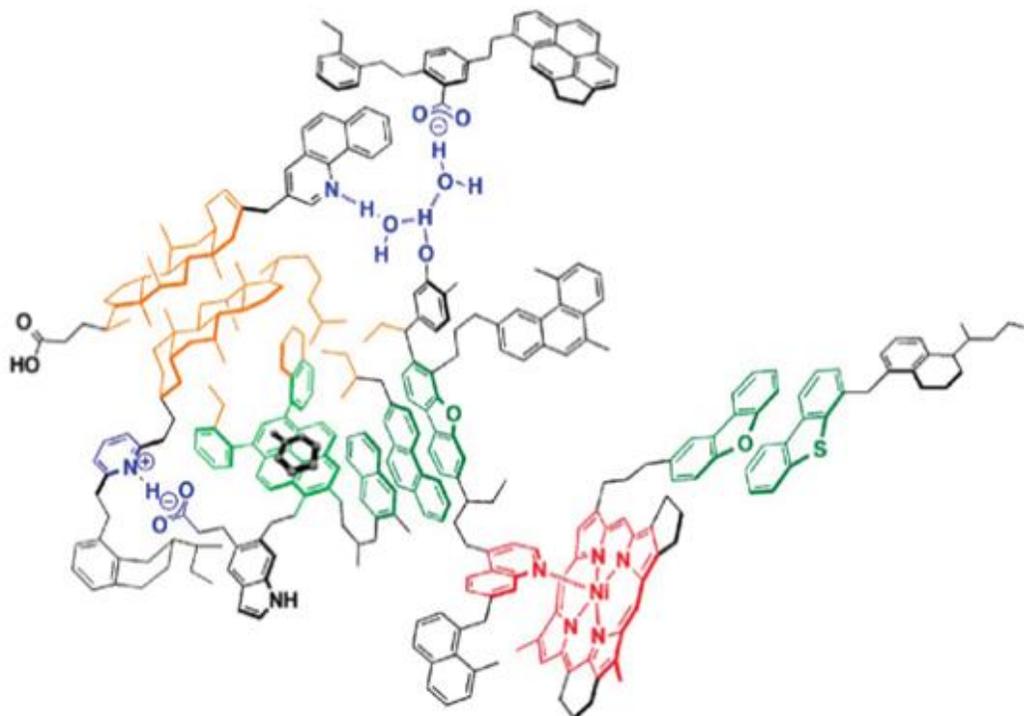
2.3 ASFALTENOS

El petróleo es una mezcla compleja constituida por una gran cantidad de moléculas orgánicas con estructuras químicas y distribuciones de pesos moleculares variados. Generalmente, se clasifican en cuatro fracciones definidas como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, que constituyen el conocido análisis SARA. Los asfaltenos fueron definidos inicialmente por Boussingault en 1837 como un residuo de “destilación del bitúmen”, insoluble en alcohol pero soluble en trementina⁸.

En la actualidad, los asfaltenos se definen como la fracción de petróleo insoluble en solventes alifáticos como n-heptano (n-C₇) o n-pentano (n-C₅), pero soluble en compuestos aromáticos como el tolueno.²⁶ Esta fracción se compone principalmente de moléculas aromáticas polinucleares (PNA), heteroátomos (oxígeno, nitrógeno, azufre) y metales pesados como vanadio y níquel, que se

encuentran típicamente en porfirinas.^{4,5} La figura 3 muestra una estructura hipotética para los asfaltenos con diferentes grupos funcionales y posibles interacciones intermoleculares. Los núcleos poliaromáticos son altamente hidrofóbicos, sin embargo la presencia de heteroátomos en los anillos constituye un sitio de anclaje en la superficie de las gotas de agua lo que le confiere la actividad interfacial a este tipo de moléculas. Los asfaltenos pueden formar nanoagregados, clusters o encontrarse disueltos como moléculas surfactantes monoméricas dependiendo de la concentración y la relación de tolueno y heptano en la fase oleosa^{6,7}.

Figura 3. Estructura hipotética de un agregado supramolecular de asfaltenos⁶



2.4 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS

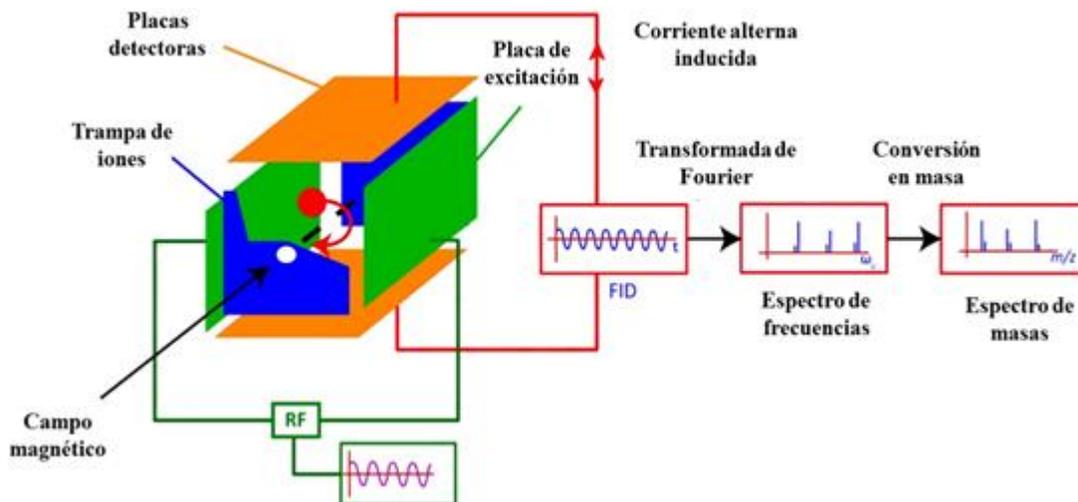
Diferentes técnicas han sido utilizadas para estudiar los asfaltenos y otras fracciones pesadas del petróleo incluyendo espectrometría de masas (MS), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia electrónica de barrido (SEM) y cromatografía de gases (GC-MS).⁸ En la actualidad la espectrometría de masas ha permitido determinar diferentes tipos de heteroátomos y estimar el peso molecular de los asfaltenos⁸. La ionización por electronebulización (ESI) acoplada con un analizador ciclotrónico de iones con transformada de Fourier (ESI FT-ICR MS), permite la formación de iones a través de la aplicación de una diferencia de potencial en un capilar metálico. La evaporación sucesiva del solvente genera finalmente iones en fase gaseosa de moléculas de asfaltenos polares con masas moleculares entre 400 y 800 g/mol⁹. También se han desarrollado estudios utilizando fotoionización a presión atmosférica (APPI) acoplada a espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR MS). Esta técnica ha permitido detectar más de 50000 componentes orgánicos con heteroátomos en el petróleo. Esto ha facilitado la caracterización de los componentes químicos del petróleo, incluyendo sus interacciones y reactividad en lo que se conoce como petroleómica.^{10,11} Adicionalmente las técnicas basadas en la ionización por desorción por láser (LDI) favorecen el estudio de distribuciones de pesos moleculares de las fracciones de crudos con alto grado de aromaticidad¹² como las porfirinas que contienen en su estructura átomos de nitrógeno. Estudios han demostrado que la sensibilidad de LDI (+) para caracterizar compuestos de metaloporfirinas en muestras de crudo es mayor que la de APPI (+).¹³ Por ejemplo, se han detectado cinco clases de iones de VO²⁺ y complejos de porfirina Ni²⁺ en crudos fraccionados por LDI (+) en contraste con APPI (+) donde sólo se observaron tres.¹³ LDI también se ha empleado para caracterizar compuestos parafínicos presentes en los asfaltenos y fracciones extraídas con diferentes clases de solventes con composición elemental rica en compuestos azufrados y oxigenados y nitrogenados³⁸.

2.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RESONANCIA CICLOTRÓNICA DE IONES CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-ICR/MS)

La caracterización molecular de los componentes del petróleo y sus productos es un tema de investigación muy amplio y un reto desde el punto de vista analítico debido al elevado número de compuestos presentes en la mezcla y el proceso de formación de iones en fase gaseosa. Por esta razón, para lograr una caracterización más completa se emplean varias técnicas de ionización suave que permiten identificar moléculas de acuerdo con características químicas relevantes como polaridad y aromaticidad.¹²

La espectrometría de masas FT-ICR es una técnica de alta resolución que permite identificar miles de especies iónicas simultáneamente con una alta exactitud en la masa, sensibilidad y un buen rango dinámico.^{12,13} El analizador FT-ICR dispone de una celda para confinar partículas cargadas como elemento principal a la que se conoce como trampa de Penning.¹⁰ Los iones se mueven dentro de esta celda bajo la acción de un campo magnético uniforme a lo largo del eje z, como se muestra en la figura 4. Si los iones se mueven con velocidad constante, el campo magnético los obliga a adquirir una trayectoria circular con una frecuencia de giro conocida como frecuencia ciclotrónica que depende de la relación masa/carga de los iones y el valor del campo magnético.⁹ Los iones atrapados son excitados mediante aplicación de radiofrecuencias idénticas a la frecuencia ciclotrónica, lo que aumenta su radio de giro y los desplaza cerca a las placas detectoras produciendo una corriente que se registra en una señal conocida como decaimiento de inducción libre (FID), dependiente del tiempo. Al aplicar la transformada de Fourier se obtiene un espectro en función de las frecuencias, que se transforma en un espectro de masas. Los iones con la misma relación m/z se deben excitar con la misma energía y deben circular agrupados en una misma trayectoria (en fase).¹⁴

Figura 4. Principio de operación de un espectrómetro de masas de resonancia ciclotrónica de iones (FT-ICR/MS) de alta resolución¹⁸.



Autores como Ryan P. Rodgers y Alan G. Marshall¹⁵ reportan que el elevado poder de resolución y exactitud de un analizador FT-ICR permite realizar la identificación y asignación de especies moleculares que no son fácilmente detectables con otras técnicas utilizadas para análisis petroquímico.^{16,17}

2.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los fotones de radiación infrarroja son absorbidos por los enlaces de una molécula pasando a niveles vibracionales superiores, una fracción de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda determinadas por parte de los grupos funcionales específicos presentes en la muestra²⁷. La multiplicidad de vibraciones, ocurre simultáneamente produciendo un espectro de absorción característico de los grupos funcionales que están presentes en cada molécula. Las vibraciones detectadas están asociadas a los cambios energéticos que producen transiciones en niveles vibracionales.²⁷ La espectroscopia infrarroja aplicada al análisis estructural de emulsiones de crudo, ha permitido concluir que los asfaltenos

poseen grupos no polares, polares y con cierta cantidad de heteroátomos que juegan un papel importante en la estabilización de la emulsión.^{27, 26}

2.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

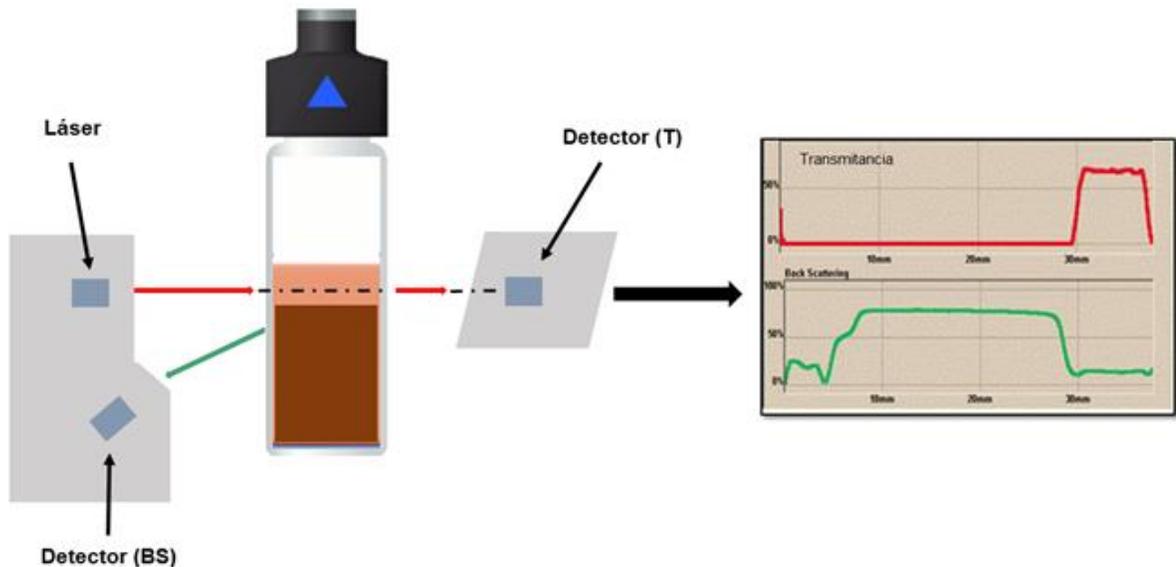
Es un método de análisis térmico que mide el cambio de las propiedades físicas y químicas de la muestra en función del aumento de la temperatura (calentamiento a velocidad constante) y el tiempo.³⁰ El TGA proporciona información acerca de fenómenos de desolvatación, pérdida de compuestos volátiles, descomposición estructural y reacciones de oxidación-reducción³¹ que se relacionan por la pérdida de peso de la muestra analizada. Los análisis más comunes de esta técnica se centran en la descomposición química, mecanismos de degradación y determinación del contenido orgánico e inorgánico.³⁵ Esta técnica ha sido empleada en el estudio de los asfaltenos para determinar la estabilidad estructural y el tipo de moléculas que posiblemente son degradadas y volatilizadas en función de la temperatura.³⁵ Por estos antecedentes, se utilizó el análisis termogravimétrico para estudiar posibles descomposiciones químicas de los asfaltenos en la interfase de la emulsión W/O.

2.8 ANALIZADOR DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES POR DISPERSIÓN MÚLTIPLE DE LUZ (TURBISCAN)

Es una técnica utilizada para estudiar la estabilidad de emulsiones o suspensiones mediante el análisis de la luz transmitida y retrodispersada en función del tamaño de las gotas dispersas en una emulsión. La muestra se irradia con una fuente de luz pulsada de una longitud de onda en el infrarrojo cercano de 880 nm. La luz retrodispersada llega a un detector ubicado a 45° con respecto a la fuente de luz recopilando información sobre la variación del tamaño de las gotas dispersas en

muestras concentradas y oscuras como las emulsiones W/O. Por otro lado, otro detector ubicado a 180° con respecto a la fuente de luz detecta la radiación transmitida que puede atravesar la muestra cuando no existe un gran número de gotas dispersas, en el caso de una emulsión (figura 5).^{32,52} Este principio de funcionamiento se utiliza para analizar la estabilidad de las emulsiones W/O en función del tiempo y el espacio. Para este propósito la emulsión se deposita en un vial y un cabezal móvil en el interior del equipo se desplaza de forma automática cada 40 μm desde la base del vial hasta la altura final de la muestra. De acuerdo con los perfiles de transmisión y retrodispersión de la luz, obtenidos a lo largo del vial, es posible conocer el comportamiento dinámico de las emulsiones que involucra fenómenos de sedimentación cambios de concentración y tamaño de las gotas de agua dispersas.⁵²

Figura 5. Funcionamiento del analizador de emulsiones (turbiscan) con detectores de luz transmitida y retrodispersa²⁹.



Otro parámetro empleado para medir la estabilidad de la emulsión, diferente a las tradicionales pruebas de botella, se denomina el índice de estabilidad del turbiscan o TSI por sus siglas en inglés. Se trata de un número calculado por la

diferencia entre el valor de retrodispersión de una medida y la siguiente de todos los procesos de desestabilización en la emulsión.^{29,52} El TSI se calcula mediante la ecuación 2:

$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{BS})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

Donde x_i es el promedio de retrodispersión para cada minuto de medición, x_{BS} es el promedio de x_i y n es el número de escaneos. El valor de TSI para la emulsión se calcula de forma automática por el equipo (Turbiscan).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Los asfaltenos empleados para la preparación de la emulsión (W/O) fueron extraídos de un crudo pesado colombiano siguiendo la norma ASTM D6560. El tolueno y el n-heptano de grado HPLC, fueron adquiridos en Merck (Darmstadt, Germany) y empleados como fase oleosa para preparar las emulsiones, mientras que el agua desionizada (<18 MΩ cm) fue utilizada como fase acuosa. El agua deuterada (grado de deuteración del 99,9%), adquirida en Merck, se utilizó para la separación del material interfacial.

3.2 METODOLOGÍA

La metodología de la investigación se realizó en dos etapas (Figura 6). La primera consistió en encontrar la concentración óptima de una fracción completa de asfaltenos que por su actividad interfacial pueden estabilizar una emulsión agua-aceite (W/O). Los asfaltenos utilizados fueron extraídos y purificados usando un sistema soxhlet que permitió realizar lavados sucesivos con heptano por recirculación de este solvente durante 72 horas.

Figura 6. Esquema general de la metodología desarrollada en el proyecto.

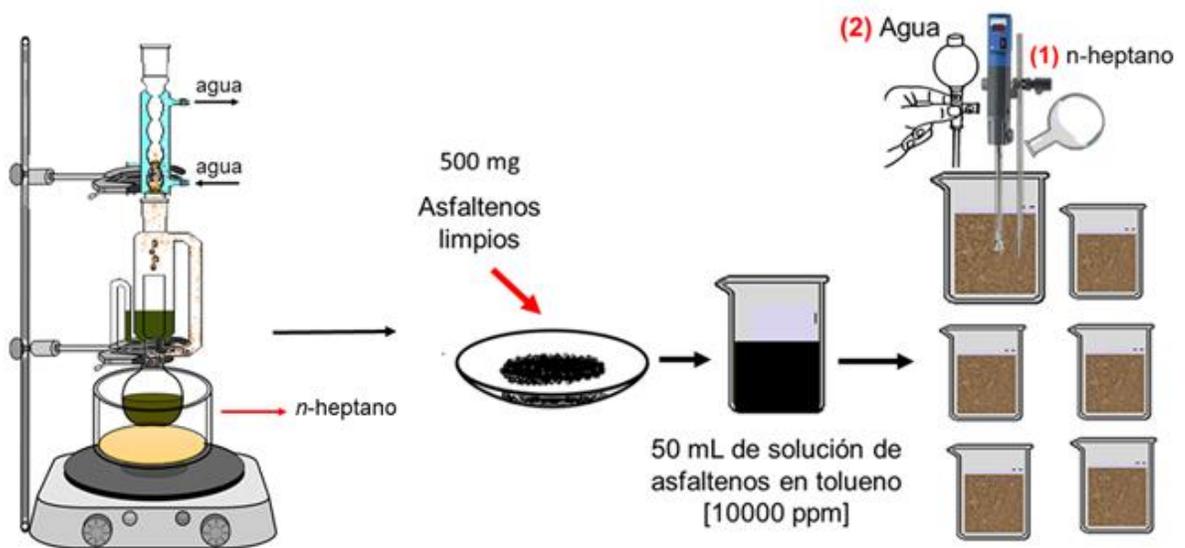


La limpieza de la fracción de asfaltenos se realizó con el objetivo de eliminar resinas, maltenos o incluso ácidos que pudieron haberse ocluidos luego del proceso de precipitación⁵⁵. De esta manera, se asegura que la formación de la emulsión W/O se debe fundamentalmente a la presencia de asfaltenos con actividad interfacial.

La formación de emulsiones inicia con la preparación de una solución patrón de asfaltenos purificados de 10000 ppm en tolueno. Esta solución fue sometida a centrifugación a 2500 rpm durante 2 minutos para eliminar sólidos o finos de formación y posteriormente fue llevada a ultrasonido durante media hora para asegurar una disolución completa de los asfaltenos. A partir de esta solución patrón se prepararon emulsiones con concentraciones finales, respecto al volumen total de la emulsión, de 10 ppm hasta 5000 ppm del emulsificante (asfaltenos purificados). La fase oleosa se preparó mezclando volúmenes iguales de tolueno y n-heptano. Una vez se disuelven los asfaltenos en heptol se adiciona de forma gradual el agua desionizada (50 % v/v de agua) bajo condiciones de cizalla usando un homogeneizador (ultraturrax T-25) operado a 8000 rpm durante 3

minutos^{28,36}. El volumen final de todas emulsiones fue de 25 mL (figura 7). Finalmente, se comprobó la formación de una emulsión tipo W/O realizando la prueba de mojabilidad que consistió en adicionar una gota de la emulsión a un vaso con heptol. En este caso, la gota se solubilizó por completo en este sistema de solventes demostrando la formación de una emulsión tipo W/O donde la fase oleosa es continua⁵⁷.

Figura 7. Metodología seguida para la formación de la emulsión.

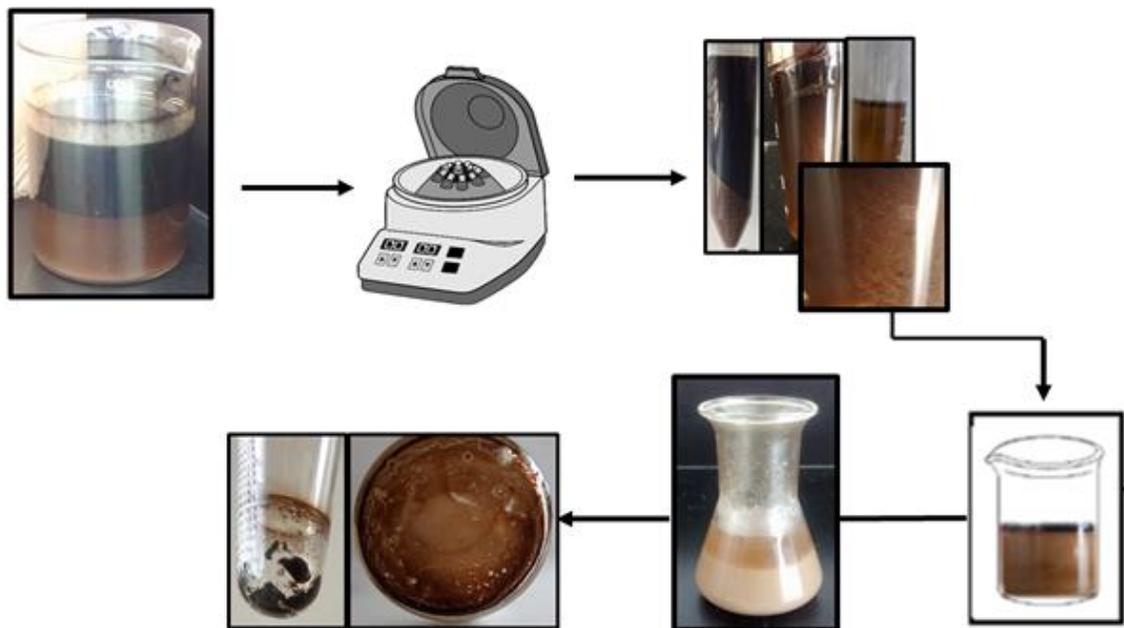


Las emulsiones más estables fueron monitoreadas durante cuatro días en el analizador óptico para establecer una relación entre la concentración de los asfaltenos y la estabilidad de la emulsión en función del tiempo. El comportamiento dinámico de las dispersiones fue analizado utilizando los perfiles de transmisión y retrodispersión captados por los dos detectores del analizador. Adicionalmente, se calculó de forma cuantitativa y automática la estabilidad de cada una de las emulsiones usando el índice de estabilidad.

Posteriormente se realizó el aislamiento del material interfacial de la emulsión más estable a través de dos metodologías: la primera consistió en lavados sucesivos

de la interface con tolueno para eliminar los compuestos que se unen “débilmente en la interfase” hasta obtener los compuestos con mayor actividad interfacial unidos a la fase dispersa. Este procedimiento inició con la centrifugación de la emulsión más estable a 2500 rpm por 3 minutos. Después de esto, se retiró el sobrenadante y el material interfacial, con una apariencia de un lodo viscoso, se depositó en el fondo del tubo. El sólido se disolvió seguidamente en un volumen pequeño de tolueno y se agitó para extraer los compuestos poco activos interfacialmente que quedarán en el sobrenadante luego de un proceso de centrifugación. Este ciclo se repitió varias veces hasta que el tolueno de lavado fuera incoloro y no se observara agua libre en el material interfacial (Figura 8).

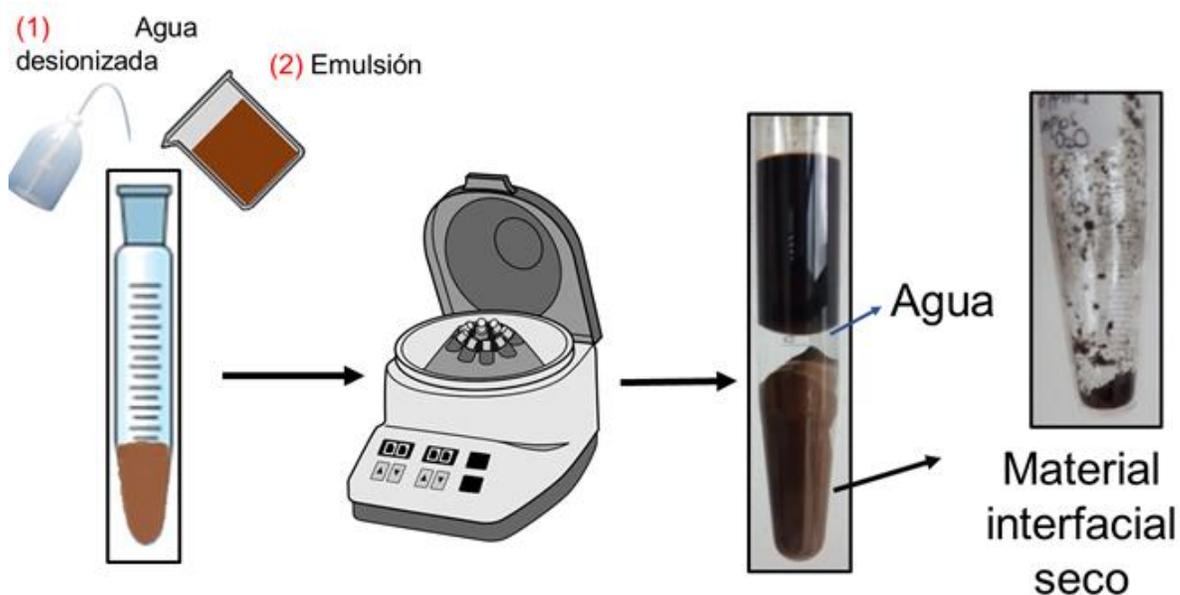
Figura 8. Metodología para el aislamiento del material interfacial de una emulsión W/O.



En el segundo procedimiento se separó el material interfacial de la emulsión por diferencia de densidades. Para esto se preparó la emulsión W/O usando agua deuterada como fase acuosa y utilizando la concentración óptima de asfaltenos que se determinó por el análisis de estabilidad hecho por el turbiscan y descrito en

el paso anterior. Una vez preparada la emulsión con agua deuterada, se adiciona agua desionizada para crear una barrera de separación por diferencia de densidades entre el agua deuterada, que contendrá los compuestos más polares, y el sobrenadante que será la fase oleosa (heptol) con todos los compuestos sin actividad interfacial. Luego de una centrifugación es posible retirar el material interfacial que se seca a temperatura ambiente y se almacena para posterior análisis (Figura 9).

Figura 9. Metodología desarrollada para el aislamiento de la interface usando agua deuterada (D₂O).



La segunda etapa experimental involucró el análisis termogravimétrico y la caracterización del material interfacial usando espectrometría de masas (LDI FT-ICR) y espectroscopia infrarroja. A continuación se hace una descripción detallada de esta etapa.

3.3. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL INTERFACIAL

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El análisis de las dos interfaces fue realizado en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Bruker-Tensor 27. El equipo se ajustó a un rango de frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} y el número de escaneos por medida fue 16. La interface fue depositada en estado sólido sobre una placa de acero inoxidable para su análisis.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO.

El análisis del material interfacial (aislado con tolueno y D_2O) y de los asfaltenos originales se realizó en un equipo Discovery TGA. La muestra se depositó en una placa metálica y fue calentada a una velocidad de 25°C/min bajo un flujo de nitrógeno (40 mL/min). La temperatura inicial fue de 25°C y la final de 800°C.

ESPECTROMETRIA DE MASAS LDI FT-ICR MS

Las muestras se analizaron utilizando un espectrómetro de masas FT-ICR SolariX (SolariX, Bruker Daltonics, Billerica, MA) equipado con imán superconductor de 15 T protegido y refrigerado. La fuente de ionización por desorción por láser LDI, fue operada en modo ion positivo. Los espectros de masas obtenidos fueron recalibrados internamente con el software DataAnalysis 4.2 (Bruker Daltonics) usando una serie homóloga de hidrocarburos conocida. La preparación de las muestras se realizó diluyendo 1mg de la muestra de asfaltenos y material interfacial en 1 mL tolueno. Para las mediciones por LDI, 1 μL de la solución patrón fue depositada en un portamuestras de acero inoxidable. Se empleó un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 355 nm realizando entre 80 y 300 disparos a una frecuencia de 400 Hz. La potencia del láser se fijó hasta

aproximadamente 13% para minimizar la fragmentación. El análisis de los datos, incluyendo el cálculo de fórmulas moleculares y abundancias relativas de clases de compuestos se realizó utilizando el software Composer 1.0.6 (Sierra Analytics, Modesto, CA, EE.UU).

INFLUENCIA DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN LA EMULSIÓN W/O

El estudio sobre el efecto de los ácidos nafténicos en la estabilidad de una emulsión W/O, estabilizada por asfaltenos, consistió en variar el pH de la emulsión modelo adicionando 40 μL de ácidos cada hora por un periodo de tiempo de 4 horas consecutivas (Cabe resaltar que la emulsión sin ácidos ya había sido monitoreada durante 1 hora) a la misma emulsión. La estabilidad de la emulsión para cada adición de ácidos fue monitoreada en el analizador óptico turbiscan durante una hora aproximadamente. Los ácidos fueron adicionados directamente a la emulsión sin dilución alguna con otro solvente para no provocar una desestabilización o un posible rompimiento de la emulsión por una disminución drástica de la viscosidad.

La mezcla de ácidos nafténicos empleados fue adquirida en Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). La caracterización de los ácidos se realizó previamente por ESI-QIT/MS en modo ion negativo usando una mezcla de ACN/H₂O (1:1) con hidróxido de amonio (NH₄OH) al 1 % v/v. los resultados obtenidos por esta técnica de ionización indican que la mezcla está conformada en mayor proporción por ácidos alifáticos (Z=0) seguido de ácidos con un anillo (Z=-2), dos (Z=-4), tres (Z=-6), cuatro (Z=-8), cinco (Z=-10) y seis (Z=-12) anillos en su estructura. El valor de Z indica la deficiencia de hidrógeno por la formación de un anillo. Todos los ácidos fueron observados entre 100-400 Da.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN W/O USANDO EL ANALIZADOR ÓPTICO (TURBISCAN).

Un estudio realizado por el profesor Teh Fu Yen⁴² sugiere que las estructuras predominantes en los asfaltenos contienen anillos policíclicos aromáticos con cadenas alquílicas y heteroátomos. Los asfaltenos pueden formar nanoagregados por interacciones π - π entre los anillos aromáticos de las moléculas e incluso clusters, donde se involucran fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo, dipolo inducido o puentes de hidrógeno⁴². Cuando se ponen en contacto con el agua, las moléculas más polares presentes en los asfaltenos, migran hacia la superficie de las gotas de agua donde los heteroátomos se pueden anclar y formar una monocapa, que provoca una repulsión estérica entre las gotas. Sin embargo, existe una concentración mínima necesaria para estabilizar la emulsión W/O; cuando se excede esta concentración se llega al punto conocido como concentración crítica de agregación donde se satura por completo la interface en forma de una monocapa, mientras que el exceso de moléculas surfactantes pueden formar micelas inversas en la fase oleosa.²⁹

Los asfaltenos presentan actividad interfacial o propiedades de surfactantes debido a la cantidad de compuestos con diferentes grupos funcionales y heteroátomos que se encuentran en la mezcla. Para estudiar la estabilidad de una emulsión W/O, utilizando diferentes concentraciones de asfaltenos, se utilizó un analizador de escaneo óptico turbiscan ampliamente empleado para monitorear la estabilidad de dispersiones concentradas y oscuras.¹⁷ Se emplearon concentraciones de asfaltenos en la mezcla de 10 a 5000 ppm como se muestra

en la tabla 1, sin embargo la emulsión se formó sólo a concentraciones de 2500 ppm y 5000 ppm (figura 10).

Figura 10. Emulsiones preparada a diferentes concentraciones de emulsificantes

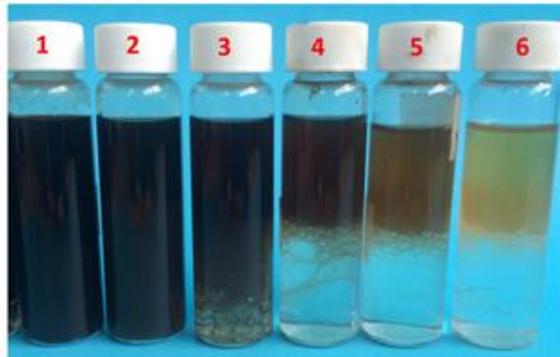
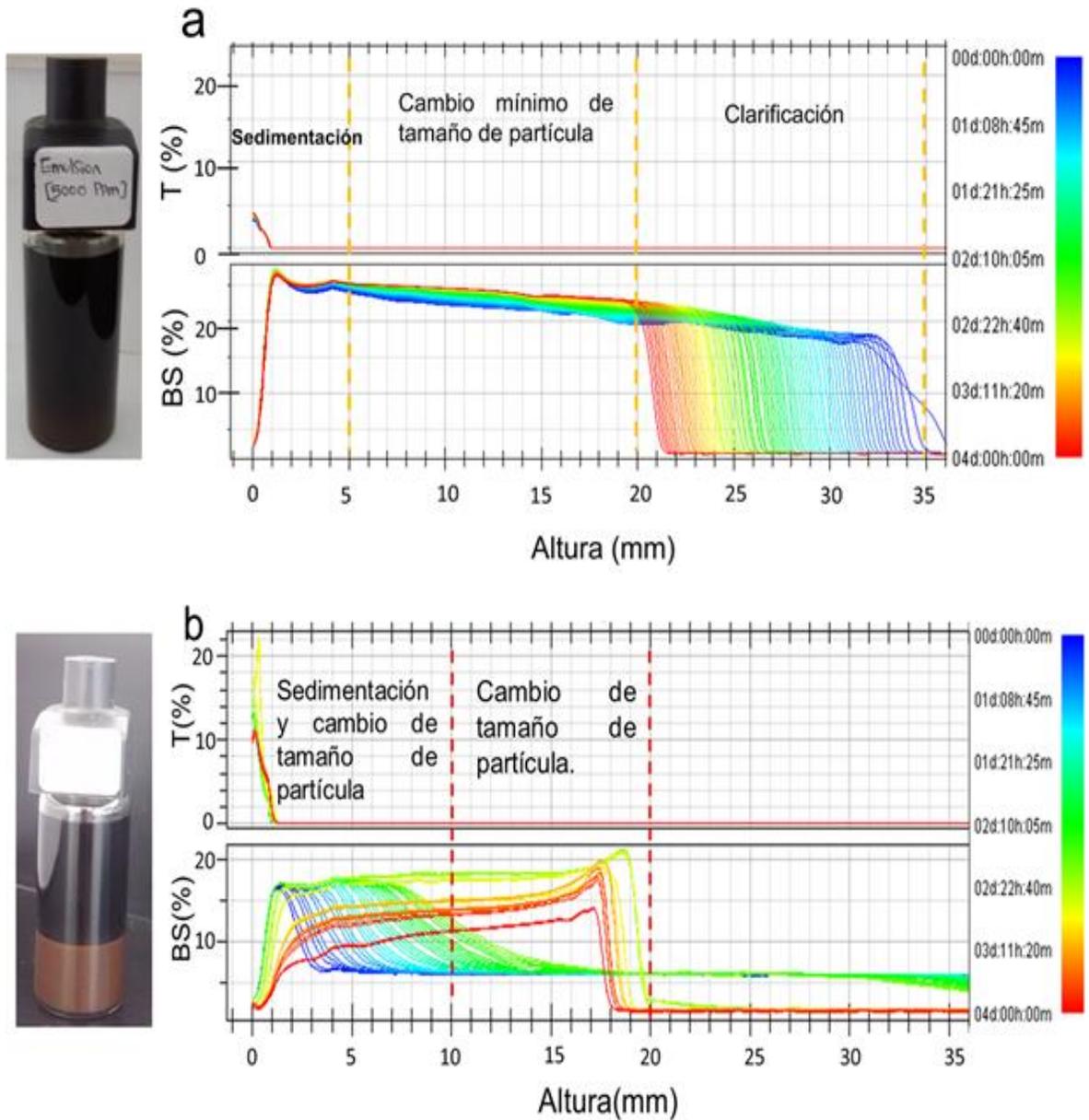


Tabla 1. Concentraciones seleccionadas para la preparación de la emulsión

N° de diluciones	Concentración [ppm]
1	5000
2	2500
3	1000
4	500
5	100
6	10

Para verificar los resultados visuales de formación de emulsión se llevaron las muestras con concentración de asfaltenos de 5000 y 2500 ppm al turbiscan dónde se monitorearon durante 4 días para conocer los perfiles de retrodispersión y transmisión (figura 11).

Figura 11. Perfiles de transmisión y retrodispersión de emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos (a) concentración final [5000 ppm]; (b) concentración final [2500 ppm] en un analizador óptico en función del tiempo.

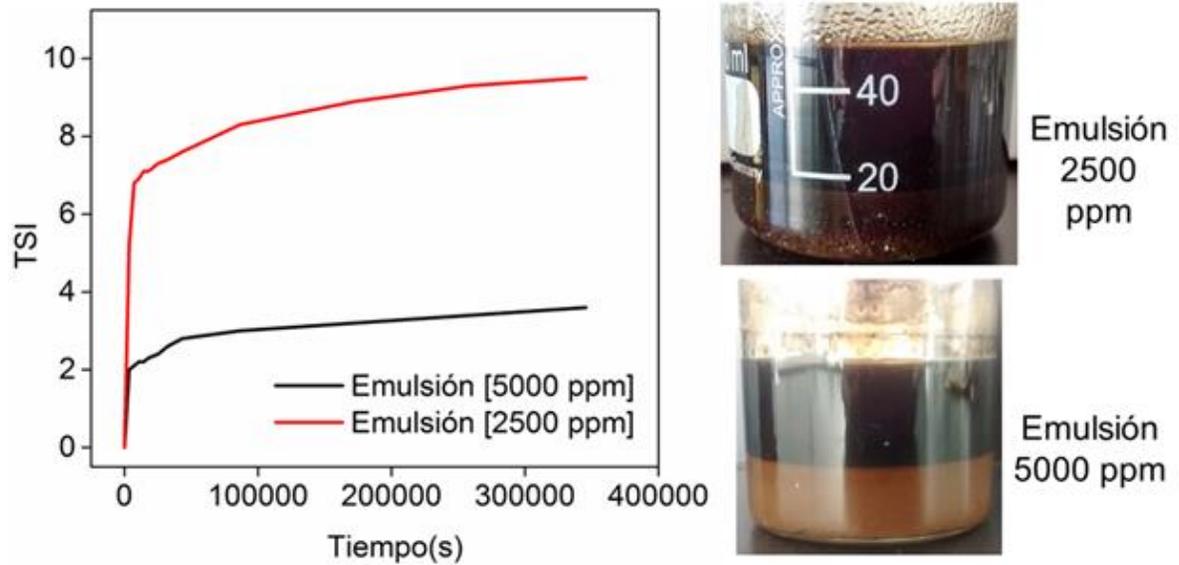


Los variaciones de retrodispersión representadas en la figura 11a (5000 ppm) indican un proceso de sedimentación homogénea caracterizado por un aumento de dispersión de la luz reflejada en la parte inferior del tubo, luego, se visualizó una pequeña variación de tamaño de las partículas suspendidas²⁰ en el rango de altura del vial de 5 a 20 mm durante una hora. Finalmente, se observó una disminución de retro-dispersión nuevamente causado por variación de tamaño de partículas indicando un fenómeno de aglomeración conocido como floculación³⁴, donde las gotas de agua en la emulsión se agregan incrementando su tamaño.⁴⁹

La emulsión W/O con una concentración de asfaltenos de 2500 ppm (figura 11b) presenta una menor estabilidad en el tiempo en comparación a la emulsión de 5000 ppm. Se observa que para ésta emulsión el valor de transmitancia aumenta ocasionado por agregación de partículas y el valor de retro-dispersión disminuye por debajo del 20% aumentando la velocidad de sedimentación en comparación con la emulsión de 5000 ppm, lo que indica migración de partículas hacia la parte inferior del vial. El valor de retrodispersión se ve disminuido en el rango de 0-15 mm gracias a la variación del tamaño de partícula, es decir, se presenta un aumento de tamaño de partícula. En ésta emulsión las partículas se encuentran agregadas en mayor proporción en comparación con la emulsión de 5000 ppm.

La cinética de desestabilización de las emulsiones se monitorea en función del tiempo de envejecimiento, gracias al índice de estabilidad del Turbiscan (TSI). Cuanto más alto es el TSI más inestable es la emulsión.^{50,52} En la figura 13 se muestra el cambio en el índice de estabilidad TSI para las emulsiones con 5000 y 2500 ppm de asfaltenos.

Figura 12. Cinética de desestabilización de una emulsión W/O con una concentración de asfaltenos de 2500 ppm y 5000 ppm



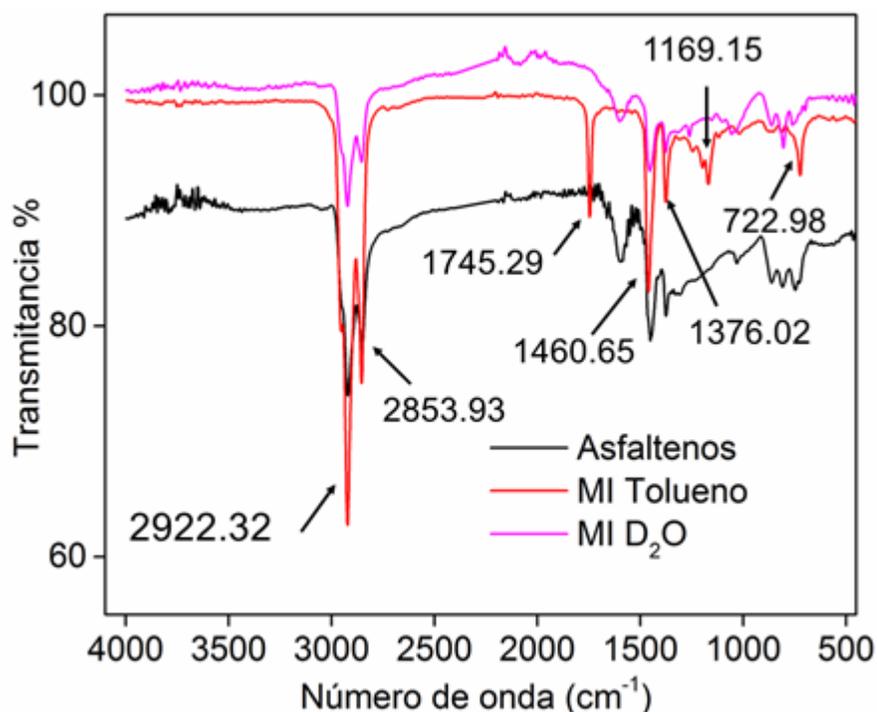
La figura 12 muestra que la emulsión preparada con 5000 ppm de asfaltenos presenta una mayor estabilidad en comparación con la emulsión de 2500 ppm. En la emulsión con menor concentración de asfaltenos se observa una mayor floculación de las gotas lo cual favoreció el proceso de sedimentación haciendo que el índice de estabilidad aumente. Por esta razón para el desarrollo de las demás etapas experimentales se trabajó con la emulsión más estable (5000 ppm).

El valor de referencia mínimo de TSI para que una emulsión sea totalmente estable (emulsión ideal) es de 1,1, sin embargo no se ha establecido en la literatura un máximo que límite el rango al que deba llegar, sólo puede decirse que a un tiempo de envejecimiento dado cuanto más alto sea el TSI, la emulsión será más inestable.

4.2 CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL (MI) POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

La espectroscopia infrarroja se utilizó para obtener información sobre la presencia de grupos funcionales presentes en los compuestos aislados de las interfaces. Cada señal en el espectro IR corresponde a una vibración asociada con los tipos de enlaces presentes en las moléculas.

Figura 13. Espectros infrarrojos de asfaltenos; MI aislado con D₂O; MI aislado con tolueno.



Los espectros infrarrojos de los asfaltenos y del material interfacial aislado con tolueno y agua deuterada (D₂O) en la figura 13, evidencian similitudes. Por ejemplo, los espectros se caracterizan por presentar señales intensas correspondientes a vibraciones de tensión, simétrica y asimétrica, de grupos C-H y CH₃ en la región de 2800-2900 cm⁻¹ típicas de hidrocarburos saturados. Adicionalmente, se observaron vibraciones de tensión del enlace C=O de ácidos

carboxílicos aproximadamente en 1600 y 1700 cm^{-1} ; entre 1300 y 1400 cm^{-1} se registra la deformación de CH_2 y deformación asimétrica de CH_3 . La presencia de anillos aromáticos se deduce por la aparición de bandas entre 700 y 800 cm^{-1} .

Por otra parte las señales de grupos funcionales que contienen nitrógeno pueden solaparse con vibraciones de los enlaces C-H ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), CH_2 ($\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$) y C=C ($\sim 1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$)²⁷. Los grupos funcionales con azufre presentan una vibración de tensión visualizados en los espectros de las interfaces en el rango de 1000-1200 cm^{-1} , indicando la presencia de grupos sulfóxidos²⁷.

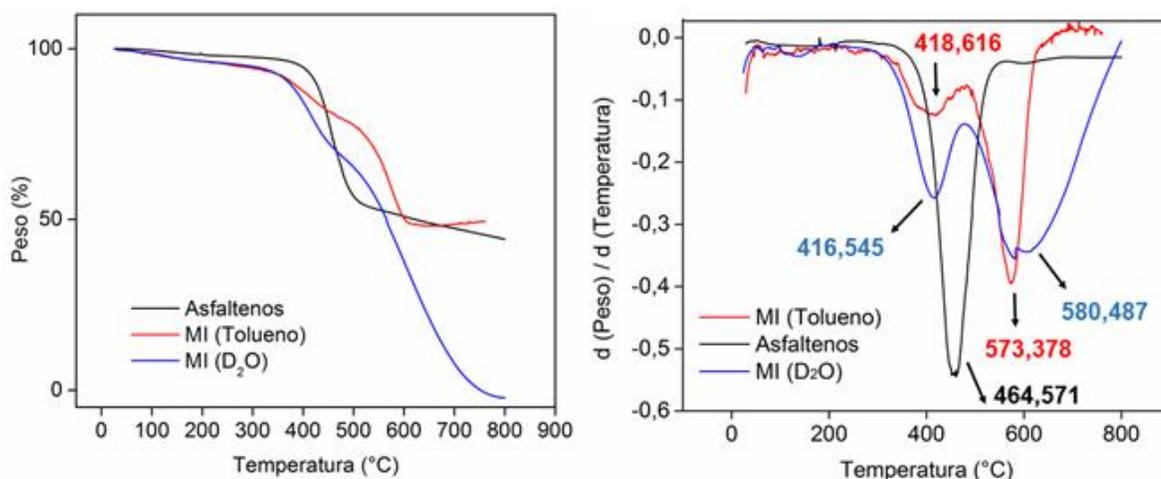
Adicionalmente, a diferencia de las interfaces, en la muestra de asfaltenos no se observan bandas en el rango de 1300 a 1400 cm^{-1} que son características de la deformación asimétrica de CH_3 y deformación de CH_2 . Al aislar la interfase es posible observar señales características de carbonilos. Las demás señales observables en los asfaltenos muestran similitudes con las interfases aisladas lo que sugiere que los asfaltenos retienen moléculas con cierta polaridad y aromaticidad. Sin embargo, las moléculas que son removidas de los asfaltenos han mostrado ser las más interfacialmente activas.

4.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En la figura 15 se observan los resultados de TGA para los asfaltenos y las interfases. Los asfaltenos muestran gran estabilidad térmica hasta 300°C; entre 400 y 500 °C se observa una transición caracterizada por pérdida de aproximadamente 50% de masa³⁰. Después de 500 °C la pérdida de peso se estabiliza lo que se traduce en la formación de coque que involucra reacciones de condensación intermolecular e intramolecular de sistemas aromáticos polinucleares y reacciones de entrecruzamiento que conllevan a la expansión de las lamelas aromáticas^{58,59,60,61}. En el caso de las interfases se observa una

pequeña pérdida de peso a 464° C para el material aislado con D₂O y 418°C para el material interfacial aislado con tolueno de 30 y 40 % respectivamente asociado a la degradación de alquenos y grupos alquilo. La segunda degradación ocurre a 573°C para el material aislado con agua deuterada y 580°C para la interfase aislada con tolueno considerándose enlaces covalentes. También se ha reportado en la literatura que por encima de 400°C se degradan compuestos con grupos que contienen N, S y O.³¹

Figura 14. Análisis termogravimétrico (TGA) de los asfaltenos e interfaces.



4.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS LDI (+) FT-ICR/MS

La caracterización de crudos pesados y sus fracciones siempre ha sido un reto y motivo de investigación debido a su naturaleza compleja. La espectrometría de masas ha estado ligada durante mucho tiempo a la industria de petróleo y como consecuencia muchos desarrollos en la técnica son resultado de investigación en esa área particular. La espectrometría de masas de alta resolución (FT-ICR MS) permite la asignación de la composición elemental de especies en mezclas complejas lo que proporciona información útil sobre la naturaleza química de la

muestra.³⁸ En el análisis de los datos obtenidos para el estudio de muestras complejas es adecuado emplear métodos gráficos que permitan observar el grado de insaturación en función del número de carbonos y la composición elemental de la muestra como los diagramas de DBE y diagramas de clases de heteroátomos, respectivamente.³⁹

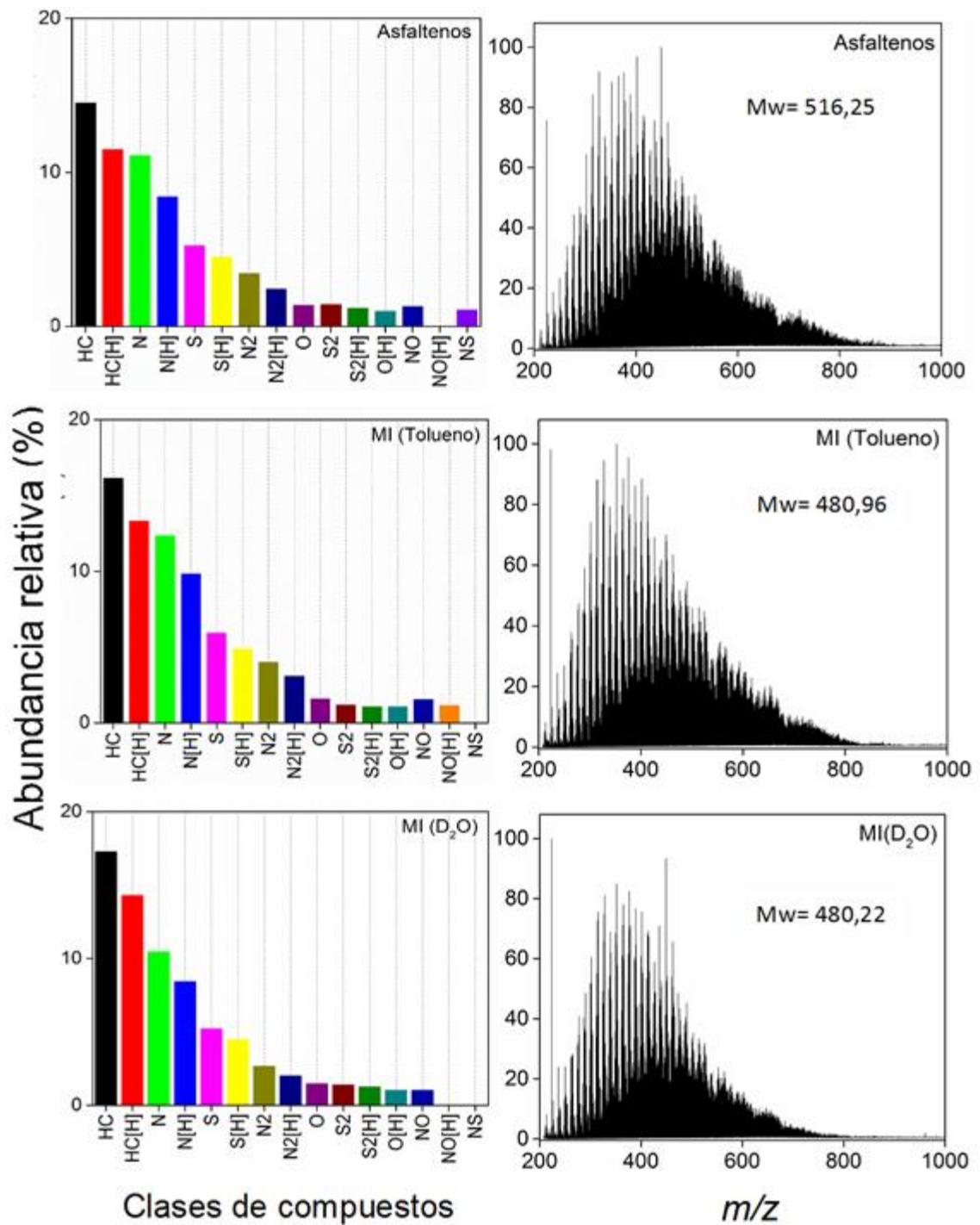
Para la caracterización de las interfases, debe tenerse en cuenta que el porcentaje en peso obtenido después de aislarlas fue de 23,02% para la aislada con tolueno y 25,05% para la del D₂O, menos de la mitad del total de la fracción de asfaltenos utilizada para la elaboración de la emulsión. Es decir, sólo una pequeña cantidad de moléculas ayudan a estabilizar la emulsión.

La figura 16 muestra la composición molecular, por familias de compuestos, y la distribución de pesos moleculares de los asfaltenos y de las interfaces aisladas. Las distribuciones de pesos moleculares de las interfaces oscilan entre m/z 200 y 600 con valores medios de m/z 480. En el caso de los asfaltenos la distribución abarca el mismo intervalo de m/z sin embargo el valor medio de la distribución es de m/z 516. Adicionalmente se observan en los espectros series de compuestos distanciados 14, 24 y 26 unidades de masa alrededor de m/z 500 que corresponden a la adición de un CH₂, etino (C₂) o adición secuencial de etileno (C₂H₂). Se ha reportado en la literatura que los hidrocarburos aromáticos policíclicos se agregan fácilmente después de la desorción bajo condiciones favorables como reducción de la presión y alta potencia del láser.^{29,30} Estos factores contribuyen sinérgicamente a la formación de clusters o al incremento del número los anillos condensados en la muestra original^{41,41,44}. Estos compuestos se denominan fullerenos, y se ha reportado que se producen de manera espontánea, cuando materiales hidrocarbonatados de relaciones H/C bajas son irradiados con láser de alta potencia^{38,40}.

En total se detectaron por LDI 13 clases de familias de compuestos para la interfase aislada con D₂O , 7 como cationes radicales (HC, N,S,NO, N₂,O Y SO) y 6 como moléculas protonadas (HC[H],N[H],S[H],N₂[H], S₂[H] Y O[H]). Para la interfase aislada con tolueno se detectaron 14 clases de familias, 7 familias como cationes radicales comprendidas por las mismas familias detectadas para la interfase aislada con D₂O y 7 como moléculas protonadas, detectando una clase nueva NO[H].

Los diagramas de distribución de clases de compuestos para las interfaces indican que estas muestras están enriquecidas con compuestos nitrogenados de tipo N con una abundancia relativa de 10,45% para la interfase aislada con D₂O y 12,39 % para la interfase aislada con tolueno, N₂ con 2,66% y 4,04%, NO 1,01% y 1,59% para D₂O y tolueno respectivamente; y compuestos azufrados de tipo S con una abundancia relativa de 5,98% y 5,21% y S₂ 1,24% y 1,39% para la interfase aislada con tolueno y D₂O respectivamente.. La clase NS sólo se detectó en los asfaltenos lo que sugiere que ésta clase de compuestos tiene una menor actividad interfacial. Se detectan también, clases HC y O para las dos interfaces concordando con los resultados obtenidos por TGA que muestra degradación de compuestos que contienen S, N y O.

Figura 15. LDI FT-ICR MS (a) asfaltenos; (b) Material interfacial aislado con tolueno; (c) material interfacial aislado con D₂O

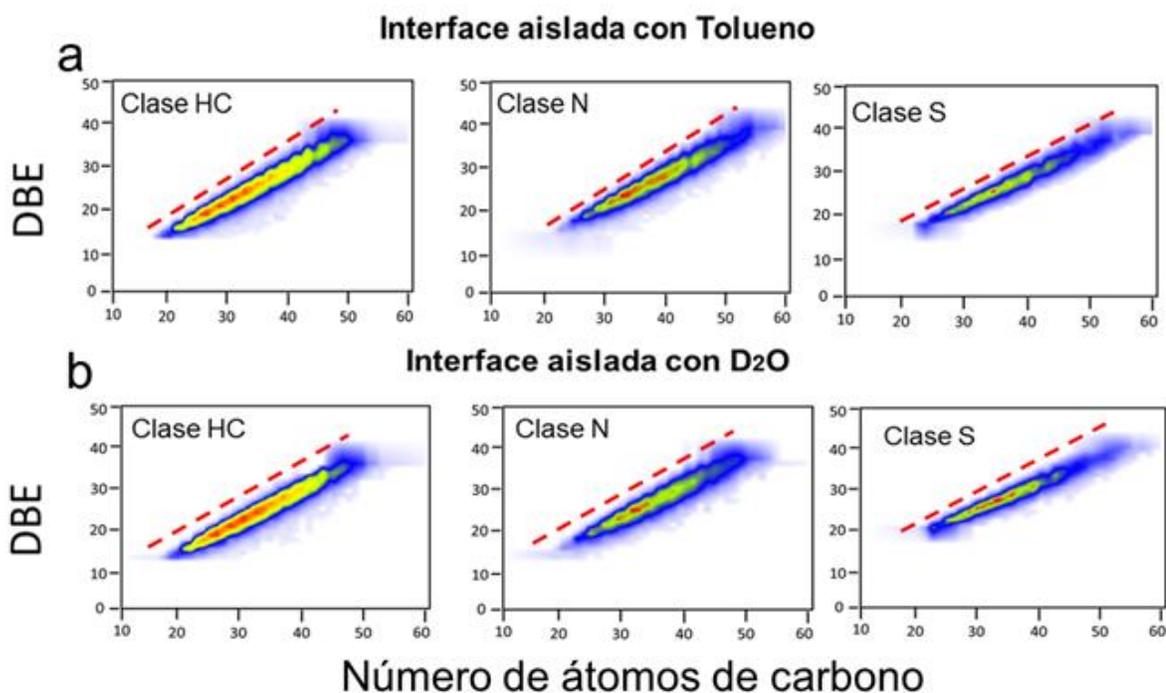


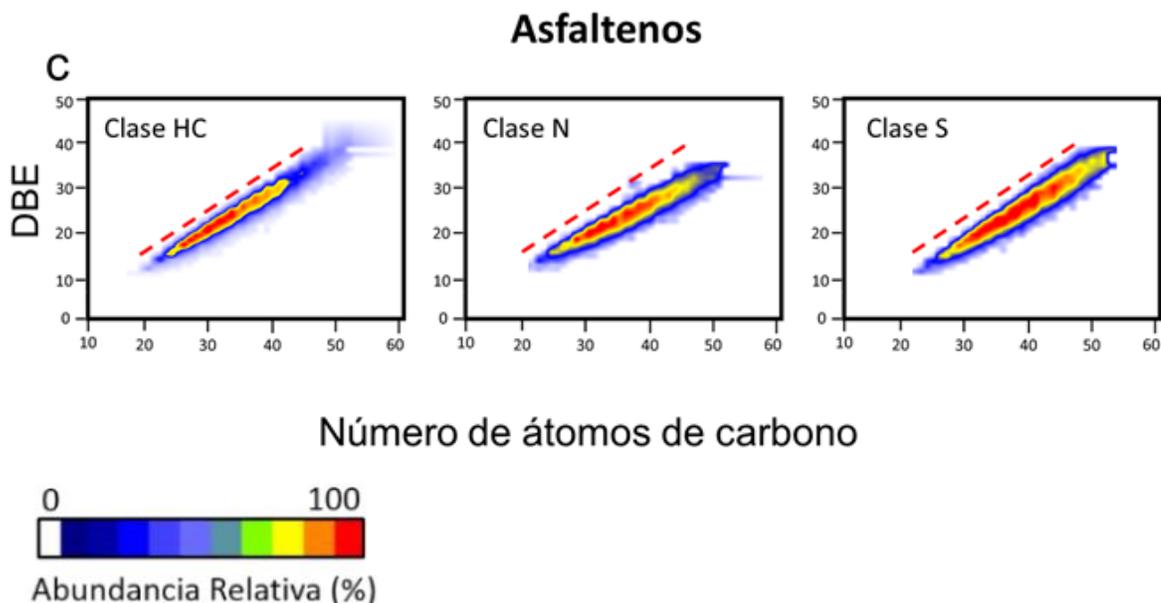
Por otro lado, debe tenerse en cuenta el término “serie homóloga” que es un conjunto de compuestos con el mismo número de heteroátomos, mismo número de dobles enlaces y anillos pero diferente grado de alquilación. Adicionalmente, se puede conocer (empleando la ecuación número 3) para una fórmula molecular $C_cH_hN_nO_oS_s$ ³³, el equivalente de dobles enlaces (DBE) que representa el número de anillos más dobles enlaces en la fórmula molecular.

$$DBE = C - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad (3)$$

La figura 16 representa diagramas de DBE de las interfaces aisladas (con tolueno y D₂O) y de los asfaltenos, en las que cada punto representa una composición elemental y la escala de color representa la abundancia relativa de las especies.

Figura 16. Diagramas de DBE para las clases HC, N y S detectadas por LDI (+) (a) Asfaltenos; (b) MI aislado con tolueno; (c) MI aislado con D₂O.



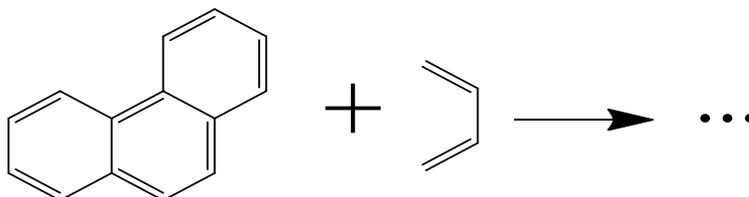


Todos los petroleomas están enriquecidos con moléculas con $DBE > 10$ y tamaños moleculares entre 30 y 60 átomos de carbono lo que sugiere una alta aromaticidad.^{34,35} Los procedimientos empleados para aislar las interfaces permiten establecer que en las muestras de interfaces existen predominantemente estructuras aromáticas con bajo contenido de grupos alquilo en comparación con la muestra de asfaltenos. Puede observarse en las gráficas de DBE (figura 18) que los asfaltenos presentan una mayor distribución de grupos alquílicos para la clase N y S, comparados con la clase de compuestos detectados N y S en las interfaces, deduciendo que los asfaltenos que se encuentran en las interfaces contienen un menor número de grupos alquílicos que los que están presentes en la muestra original. Adicionalmente, las interfaces están localizadas en la región del límite planar,^{36,37} que está definido como la pendiente de la línea de regresión lineal conformada por los mayores valores de DBE a determinado número de átomos de carbono (tabla 3). Por ejemplo, el benceno es la molécula aromática más simple con un $DBE = 4$ y un número de átomos de carbono = 6. Los derivados alquil-bencenos extienden la distribución incluyendo un mayor número de átomos de carbono, sin embargo todos tienen un valor de DBE constante igual a 4. Por

tanto para la familia de alquil bencenos la molécula de benceno tiene la relación más baja de número de carbonos. Lo mismo sucede con el naftaleno, que presenta un valor de $DBE=7$.^{38,39}

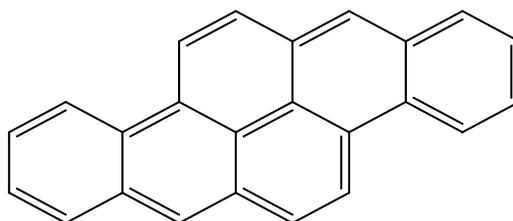
Por otra parte los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) pueden ser *cata* o *peri*-condensados. En los HAPs *cata*-condensados un único átomo de carbono es compartido por más de dos anillos aromáticos^{39, 10} como se muestra en la figura 17. La secuencia de la serie de HAPs *cata*-condensados puede ser formada por la adición de una unidad de C_4H_2 .

Figura 17. Adición de una unidad C_4H_2 para HAP *cata*-condensados



En los HAPs *peri*-condensados al menos un átomo de carbono es compartido por 3 anillos aromáticos. Se diferencia por una unidad C_2 o C_6H_2 ²⁷ (figura 18).

Figura 18. Modelo estructural de *peri*-condensación.



A continuación, la tabla 2 muestra los límites planares calculados para cada clase.

Tabla 2. Límites planares para cada clase de compuestos

Clase		HC	HC[H]	N	N[H]	S	S[H]
Límite planar	MI (D₂O)	0,7444	0,7592	0,7685	0,7616	0,8539	0,8286
	MI (Tolueno)	0,7296	0,7718	0,7038	0,7818	0,8001	0,8566
	Asfaltenos	0,9059	0,9034	0,9045	0,9033	0,9078	0,9060

Se ha reportado en la literatura³² que el límite planar para hidrocarburos aromáticos con DBE de 0 a 100 y número de carbonos de 1 a 112 puede ser expresado por la ecuación 4:

$$DBE = \left(\frac{100}{112}\right) (\text{número de carbonos}) \approx 0,893(\text{número de átomos de carbono}) \quad (4)$$

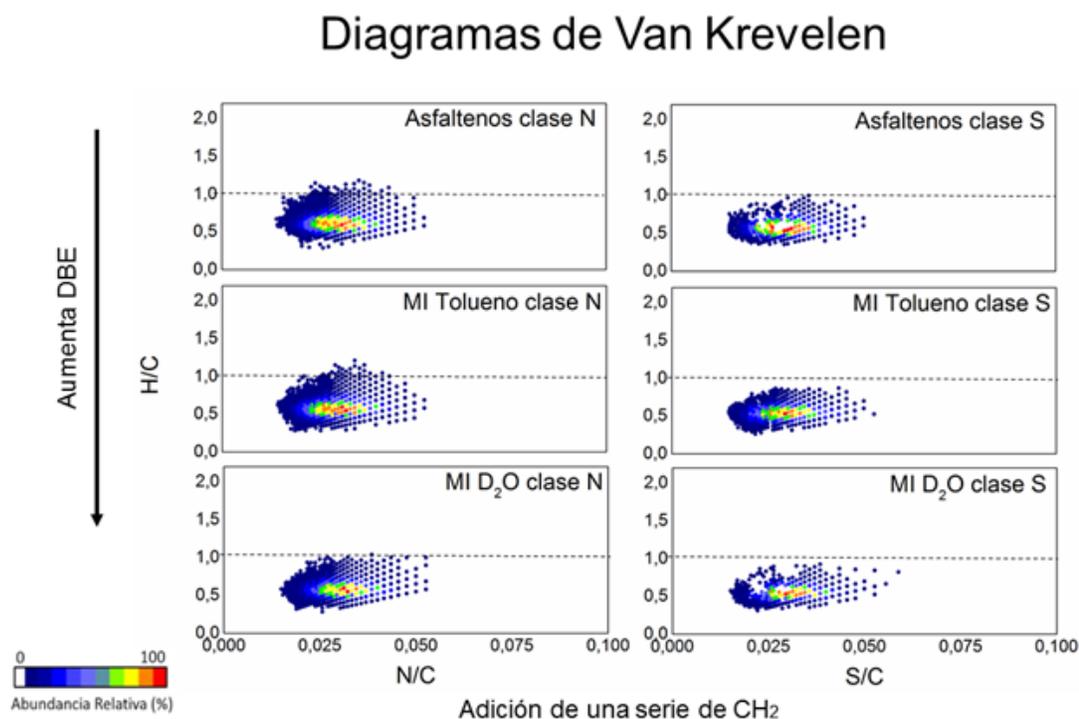
La ecuación 3 explica que el DBE de las moléculas de hidrocarburos no debe superar el 90% del número de átomos de carbono en su fórmula molecular, es decir, el límite planar no debe ser superior a 0,95.⁴¹ Por otro lado, calculando los valores de límite planar puede determinarse la forma en que se adicionan los anillos aromáticos. Cuando los anillos aromáticos se adicionan linealmente a la estructura básica, el número de carbonos incrementa por 4 y el DBE incrementa por 3 para cada adición, por tanto la razón de cambio es de 0,75 (3/4)⁵³, es decir, cuando la pendiente tiene un valor aproximado de 0,75 se encontrará una adición lineal de anillos de benceno.⁴⁵ De igual forma, para valores de pendiente inferiores y superiores a 0,75 la adición de anillos aromáticos se dará de forma no lineal.⁴⁵ En la literatura se reporta el método de regresión lineal para calcular los límites planares de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, obteniendo valores aproximados de 0,28, 0,73, 0,73 y 0,95 respectivamente.⁵³

En la tabla 3 se observa que los petroleomas de las interfaces aisladas con D₂O y tolueno están compuestos por especies químicas con límite planar entre 0,7-0,8. Estos valores indican que los compuestos asfálticos que migran a la interfase son de tipo *peri*-condensado, es decir las porciones aromáticas de estas moléculas crecen de forma lineal (figura 20). Por el contrario la fracción de asfaltenos, con límites planares entre 0,905 y 0,907, contiene compuestos aromáticos de tipo cata-condensado caracterizados por la adición no lineal de anillos bencénicos (Figura 19) lo que significa estructuras moleculares más condensadas⁵³. Este hecho permite afirmar que al aumentar la aromaticidad disminuye la actividad interfacial pues la hidrofobicidad del core aromático aumenta. Por esta razón las especies menos aromáticas son las que presentan mayor actividad interfacial. Adicionalmente también es posible afirmar que el aumento de repulsión estérica entre dos o más moléculas de asfaltenos catacondensados ocasionan desestabilización de la interfase^{44, 45} debido a un cubrimiento incompleto de la superficie de las gotas de agua. Por otra parte resulta interesante observar que los límites planares calculados para la familia de compuestos azufrados en las interfases (0,80-0,85) son mayores que para las especies HC y N, lo que indica que las especies azufradas que migran a la interfase son un poco más aromáticas que los HC y N. Es probable que las estructuras aromáticas con heteroátomos detectadas en la interfase interactúen mediante estos con la superficie de las gotas de agua formando una monocapa, mientras que las cadenas alquílicas se orientarían en forma opuesta por su naturaleza apolar.

En la figura 21 se muestran diagramas de Van Krevelen que permiten visualizar la relación molar entre el contenido de hidrógeno y carbono (H/C) en familias de compuestos, lo que indica el grado de insaturación.^{45,46, 47,48} Por otro lado, la relación molar entre el contenido de un heteroátomo y el carbono se ubica en el eje de las abscisas. Este tipo de gráfico permite visualizar la aromaticidad de las moléculas y el crecimiento de series homologas a lo largo de las diagonales.^{47,46}.

Es importante mencionar, que a menor relación H/C mayor aromaticidad en los compuestos. La disminución de la relación heteroátomo/carbono hace referencia a un incremento de tamaño molecular⁵⁴.

Figura 19. Diagramas de Van Krevelen para la clase de compuestos N y S del material interfacial y de los asfaltenos.



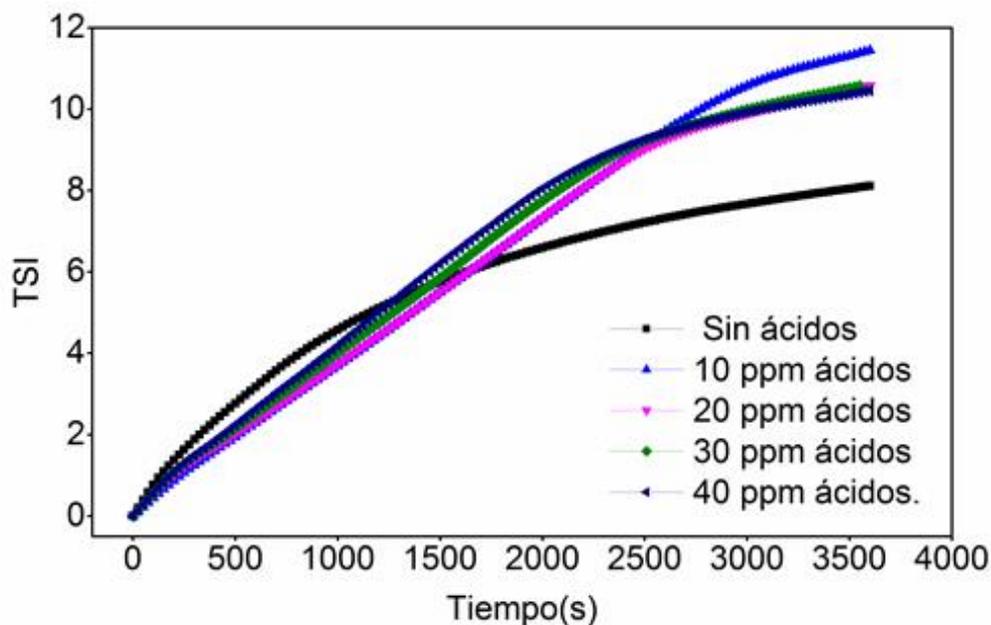
La figura 19 muestra que las relaciones H/C de las interfaces aisladas con agua deuterada para la clase N presenta un grado de aromaticidad menor lo que indica que la fracción extraída contiene compuestos menos aromáticos comparado con la interfase aislada con tolueno y los asfaltenos ya que como se observa, el valor de DBE para ésta especie se ve disminuido. Aunque la relación H/C para la interfase aislada con tolueno presenta una similitud con los asfaltenos, las moléculas más aromáticas de los asfaltenos poseen una mayor cantidad de unidades de metileno. La clase S de las dos interfaces presentan más alto grado de aromaticidad comparado con los asfaltenos

4.5 INFLUENCIA DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN LA EMULSIÓN W/O.

Dependiendo del pH y contenido de agua, un crudo puede formar varios tipos de emulsiones con diferente estabilidad^{51,50}. Estudios han demostrado que a pH ácido se forman emulsiones tipo agua en aceite y a pH básico se forman emulsiones aceite en agua^{50,51}. En este trabajo sólo se estudió la influencia de los ácidos en la estabilidad de la emulsión a medida que se disminuía el pH.

Como ya se había mencionado anteriormente, los ácidos nafténicos poseen en sus estructuras grupos polares que pueden incrementar la estabilidad⁵⁶ de las emulsiones a través de un efecto sinérgico con los asfaltenos, por esta razón, los ácidos compiten con las moléculas interfacialmente activas presentes en la interfase buscando su afinidad con las gotas de agua, rompiendo la monocapa formada por el material activo, desestabilizando la emulsión como puede apreciarse en la figura 20.

Figura 20. Influencia de los ácidos en la estabilidad de la emulsión



La figura 20 muestra que la emulsión W/O tiene mayores valores de TSI en un rango de 0-1300 s con respecto a la misma emulsión con los ácidos nafténicos a concentraciones de 10, 20, 30 y 40 ppm. Este comportamiento indica que de los ácidos nafténicos se empiezan a difundir a través de la fase oleosa hasta llegar a la superficie de las gotas de agua, es decir existe un tiempo límite para que los ácidos se difundan y alcancen la interfase. Una vez alcanzan la interfase pueden desplazar las moléculas aromáticas de los asfaltenos o establecer equilibrios dinámicos en solución lo que produciría una afectación en las propiedades visco-elásticas de la monocapa formada por los asfaltenos. Es probable que las especies alifáticas de los ácidos presenten una mayor actividad interfacial en comparación con las especies aromáticas de los asfaltenos en la interfase, por lo que puedan alcanzar fácilmente la interfase por una mayor actividad interfacial. Por esta razón, entre 1300 y 4000 s la emulsión con diferentes concentraciones de ácido tiene valores mayores de TSI indicando una inestabilidad de la emulsión. Sin embargo, no se observó agua libre en la emulsión al final del experimento que duró 5 horas.

5. CONCLUSIONES

Se determinó que la concentración mínima de asfaltenos necesaria para estabilizar una emulsión agua-aceite es 5000 ppm y se estudió la estabilidad a través del tiempo en un analizador óptico turbiscan concluyendo que a ésta concentración la emulsión era la más estable pues no se observó agua libre.

Se aisló el material interfacial utilizando dos metodologías. Estas metodologías facilitaron el estudio de compuestos no detectables en la muestra original que ayudan en la estabilidad de una emulsión y se determinó que sólo una fracción muy pequeña de toda la fracción de asfaltenos es la que ayuda a estabilizar.

La espectrometría de masas de alta resolución LDI (+) permitió determinar que la interface se encuentra enriquecida con compuestos nitrogenados de tipo N, N₂ y N[H], compuestos azufrados de tipo S y S[H] y compuestos oxigenados de tipo O y NO. Adicionalmente, se calculó el límite planar que oscila entre 0,7 y 0,8 para especies como N, N[H], S[H] y HC[H], HC de las dos interfaces y 0,9 para los asfaltenos, encontrando un modelo de *peri*-condensación para los hidrocarburos policíclicos aromáticos en las interfaces y de *cata*-condensación para los asfaltenos teniendo en cuenta que éstos no se adicionan linealmente a diferencia de los anillos de benceno que se adicionan de forma lineal y al menos un átomo de carbono es compartido por 3 anillos aromáticos en las interfases. Estos resultados concuerdan con los análisis termogravimétrico que evidencia la existencia de grupos funcionales polares y degradación de compuestos que contienen en sus estructuras nitrógeno, oxígeno y azufre.

Finalmente, se detectaron compuestos polares en las estructuras del material interfacial por LDI (+), IR y TGA que participan en la estabilidad de la emulsión.

Por otro lado, se tienen ácidos nafténicos aromáticos y alifáticos (de menor peso molecular) que también presentan en sus estructuras grupos funcionales (-COOH) interfacialmente activos (grupos polares). Al adicionar esta clase de compuestos a la emulsión ya estabilizada por la fracción de asfaltenos, se genera una competencia entre los dos tipos de moléculas (ácidos y fracción de asfaltenos) por efecto de la polaridad. Si bien es cierto, los ácidos nafténicos al final de sus cadenas alifáticas poseen grupos carboxilo y la fracción de asfaltenos contienen en su estructura heteroátomos (en mayor proporción nitrógeno y en una menor proporción azufre y oxígeno), siendo el átomo de oxígeno más electronegativo, los ácidos nafténicos más pequeños tendrán más afinidad con la gota de agua y pueden desplazar las moléculas de asfaltenos que formaron la monocapa, desestabilizando la emulsión. Por este hecho, los ácidos nafténicos tendrían un efecto demulsificador sobre las emulsiones estabilizadas por una fracción de asfaltenos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Influence of the crude oil resin / asphaltene ratio on the stability of oil / water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 152, 95–102.
- (2) Langevin, D., Poteau, S., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Crude Oil Emulsion Properties and Their Application to Heavy Oil Transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 511–521.
- (3) Yarranton, H.; Hussein, H.; Masliyah, J. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 228 (1), 52–63.
- (4) R. Cimino, S. Corraera, A.D. Bianco, T.P. Lockhart, in: O.C. Mullins (Ed.), *Asphaltenes: Fundamentals and Applications*, Plenum, New York, 1995, p. 97.
- (5) Janssen, P. H., Noik, C., & Dalmazzone, C. (2001). Emulsion Formation in a Model Choke-valve. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1–12.
- (6) Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy and Fuels* 2011, 25 (7), 3125–3134.
- (7) Kalra, A., Venkatraman, A., Raney, K. H., & Dindoruk, B. (2012). Prediction and Experimental Measurements of Water-in-Oil Emulsion Viscosities During Alkaline/Surfactant Injections. *Oil and Gas Facilities*, 1(3), 34–43.

- (8) Zhang, D., Creek, J., Jamaluddin, a J., Marshall, A. G., Rodgers, R. P., & Mullins, O. C. (2007). Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oilfield Review*, 22–43.
- (9) Stanford, L. a., Rodgers, R. R., Marshall, A. G., Czarnecki, J., Wu, X. a., & Taylor, S. (2007). Detailed elemental compositions of emulsion interfacial material versus parent oil for nine geographically distinct light, medium, and heavy crude oils, detected by negative- and positive-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonan. *Energy and Fuels*, 21(2), 973–981.
- (10) Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2004). *Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis*. *Accounts of Chemical Research*, 37(1), 53–59.
- (11) Chiaberge, S., Fiorani, T., Savoini, A., Bionda, A., Ramello, S., Pastori, M., & Cesti, P. (2013). Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra. *Fuel Processing Technology*, 106, 181–185.
- (12) Hortal, A. R., Hurtado, P., Martínez-Haya, B., & Mullins, O. C. (2007). Molecular-weight distributions of coal and petroleum asphaltenes from laser desorption/ionization experiments. *Energy and Fuels*, 21(5), 2863–2868.
- (13) Cho, Y., Witt, M., Jin, J. M., Kim, Y. H., Nho, N., & Kim, S. (2014). Evaluation of Laser Desorption Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry To Study Metalloporphyrin Complexes. *Energy & Fuels*.
- (14): Kokal, S.; Aramco, S. SPE 77497 Crude Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review. 2002.

- (15) Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2007). *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)*. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, (Cmc), 63–93.
- (16) Cho, Y. J., Na, J.-G., Nho, N.-S., Kim, S. H., & Kim, S. (2012). Application of Saturates, Aromatic, Resins, and Asphaltenes crude oil fractionation for detailed chemical characterization of heavy crude oils by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*.
- (17) M. Sarbar, K. M. Al-Jaziri, 1995. Laboratory investigation of factors affecting the formation and stability of tight oil-in-water emulsions in produced fluids. *OAPEC Conference on New Technology 1*, 261–268.
- (18) Marshall, A. G., & Hendrickson, C. L. (2008). High-Resolution Mass Spectrometers. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1(1), 579–599.
- (19) T.W. Boutton, S. Yamasaki. *Mass spectrometry of soils*. Marcel Dekker, New York 1996, 517.
- (20) Jackson, G., Marshall, A. G., Hendrickson, C. L., & Jackson, G. S. (1998). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. *Mass Spectrometry Reviews*, 17(JANUARY 1998), 1–35.
- (21) Marshall, A. G., & Hendrickson, C. L. (2002). Fourier transform ion cyclotron resonance detection: Principles and experimental configurations. *International Journal of Mass Spectrometry*, 215(1-3), 59–75.
- (22) Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2007). *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion*

Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS). *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, (Cmc), 63–93.

(23) Hughey, C. a; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Qian, K.; Robbins, W. K. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org. Geochem.* 2002, 33, 743–759.

(24) Gross., J. H. *Electrospray Ionization, en Mass Spectrometry*; Springer, Ed.; 2004.

(25) Mullins, O. C. (2010). The modified yen model. *Energy and Fuels*, 24(4), 2179–2207.

(26) ANCHEYTA, Jorge, TREJO, Fernando, SINGH, Mohan. *Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*, 2010; 28-31.

(27) Yen, T. F., Wu, W. H., Chilingar, G. V, & George, V. (1984). *A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy*. *Energy Sources* (Vol. 7).

(28) Gu, G., Zhang, L., Wu, X. a., Xu, Z., & Masliyah, J. (2006). Isolation and characterization of interfacial materials in bitumen emulsions. *Energy and Fuels*, 20(2), 673–681.

(29) Kang, W., Guo, L., Fan, H., Meng, L., & Li, Y. (2012). Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 177–181.

- (30) Dong, X.-G., Lei, Q.-F., Fang, W.-J., & Yu, Q.-S. (2005). Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 427(1-2), 149–153.
- (31) Hauser, A., Bahzad, D., Stanislaus, A., & Behbahani, M. (2008). Thermogravimetric analysis studies on the thermal stability of asphaltenes: Pyrolysis behavior of heavy oil asphaltenes. *Energy and Fuels*, 22(1), 449–454.
- (32) Buron, H., Mengual, O., Meunier, G., Cayr, I., & Snabre, P. (2004). Optical characterization of concentrated dispersions: Applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control. *Polymer International*, 53(9), 1205–1209.
- (33) Helen, M; Kilpatrick, K. Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap : Acid Ratio 2004, 25, 253–261.
- (34) Kang, W., Guo, L., Fan, H., Meng, L., & Li, Y. (2012). Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 177–181.
- (35) Hauser, A., Bahzad, D., Stanislaus, A., & Behbahani, M. (2008). Thermogravimetric analysis studies on the thermal stability of asphaltenes: Pyrolysis behavior of heavy oil asphaltenes. *Energy and Fuels*, 22(1), 449–454.
- (36) Wu, X. A. (2008). Selective creaming: A novel technique to isolate interfacial organics-and mineral solids from water-in-oil emulsions. *Energy and Fuels*, 22(4), 2346–2352. (22) Zhao, H. Y., Cao, Y., Sit, S. P., Lineberry, Q., & Pan, W. P.

(2012). Thermal characteristics of bitumen pyrolysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107(2), 541–547.

(37) Rogel, E., Ovalles, C., & Moir, M. (2012). Asphaltene chemical characterization as a function of solubility: Effects on stability and aggregation. *Energy and Fuels*, 26(5), 2655–2662. (24)

(38) T, J. M. C., Carrier, H., & Bouyssiere, B. (2009). Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionization - Time of Flight Mass Spectrometry (LDI - TOF MS): Role of A1 and A2 Asphaltene So, 842–848.

(39) Schaub, T. M., Hendrickson, C. L., Qian, K., Quinn, J. P., & Marshall, A. G. (2003). High-resolution field desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass analysis of nonpolar molecules. *Analytical Chemistry*, 75(9), 2172–2176.

(40) Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2007). *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)*. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, (Cmc), 63–93.

(41) Hsu, C. S., Lobodin, V. V., Rodgers, R. P., McKenna, A. M., & Marshall, A. G. (2011). Compositional boundaries for fossil hydrocarbons. *Energy and Fuels*, 25(5), 2174–2178.

(42) Klein, G. C., Kim, S., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., & Yen, A. (2006). Mass spectral analysis of asphaltenes. II. Detailed compositional comparison of asphaltenes deposit to its crude oil counterpart for two geographically different crude oils by ESI FT-ICR MS. *Energy and Fuels*, 20(5), 1973–1979.

(43) Pereira, T. M. C., Vanini, G., Tose, L. V., Cardoso, F. M. R., Fleming, F. P., Rosa, P. T. V, Romo, W. (2014). FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel*, 131(April), 49–58.

(44) Apicella, B., Alfè, M., Amoresano, A., Galano, E., & Ciajolo, A. (2010). Advantages and limitations of laser desorption/ionization mass spectrometric techniques in the chemical characterization of complex carbonaceous materials. *International Journal of Mass Spectrometry*, 295(1-2), 98–102.

(45) Wu, Z., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2004). Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on Ultrahigh-Resolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance. *Analytical Chemistry*, 76(9), 2511–2516.

(46) Purcell, J. M., Rodgers, R. P., Hendrickson, C. L., & Marshall, A. G. (2007). Speciation of Nitrogen Containing Aromatics by Atmospheric Pressure Photoionization or Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(7), 1265–1273.

(47) Liu, P., Shi, Q., Chung, K. H., Zhang, Y., Pan, N., Zhao, S., & Xu, C. (2010). Molecular Characterization of Sulfur Compounds in Venezuela Crude Oil and Its SARA Fractions by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, 20(8), 5089–5096.

(48) Hughey, C. A., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., Qian, K., & Robbins, W. K. (2002). Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, 33, 743–759.

(49) Helen, M; Kilpatrick, K. Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap: Acid Ratio 2004, 25, 253–261.

(50) Daaou, M., & Bendedouch, D. (2012). Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 333–337.

(51) Poteau, S., Argillier, J. F., Langevin, D., Pincet, F., & Perez, E. (2005). Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil-water interface. *Energy and Fuels*, 19(4), 1337–1341.

(52) Schorling, P.-C., Kessel, D. G., & Rahimian, I. (1999). Influence of the crude oil resin / asphaltene ratio on the stability of oil / water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 152, 95–102.

(53) Cho, Y., Kim, Y. H., & Kim, S. (2011). Planar Limit-Assisted Structural Interpretation of Saturates/ Aromatics/Resins/Asphaltenes Fractionated Crude Oil Compounds Observed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, 6068–6073.

(54) Chacón-Patiño, M. L., Blanco-Tirado, C., Orrego-Ruiz, J. a., Gómez-Escudero, A., & Combariza, M. Y. (2015). High Resolution Mass Spectrometric View of Asphaltene–SiO₂ Interactions. *Energy & Fuels*.

(55) Carnahan, N. F., Salager, J. L., Antón, R., & Dávila, A. (1999). Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils. *Energy and Fuels*, 13(2), 309–314.

(56) Heaps, D. T., Madasu, P. K., Magers, D. H., & Buchanan, J. P. (2012). Investigation of the Precipitation Behavior of Asphaltenes in the Presence of Naphthenic Acids Using Light Scattering and Molecular Modeling Techniques.

(57) Hajivand, P., & Vaziri, A. (2015). Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 107–118.

(58) Firoozifar, S. H., Foroutan, S., & Foroutan, S. (2011). The effect of asphaltene on thermal properties of bitumen. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(10), 2044–2048.

(59) Devolatilization and combustion characteristics of coal particles. *Progress in Energy and Combustion Science*, 16(1), 55–94.

(60) Anthony, E. J., Talbot, R. E., Jia, L., & Granatstein, D. L. (2000). Agglomeration and fouling in three industrial petroleum coke-fired CFBC boilers due to carbonation and sulfation. *Energy and Fuels*, 14(5), 1021–1027.

(61) Yoon, S. J., Choi, Y. C., Lee, S. H., & Lee, J. G. (2007). Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(3), 512–517.

BIBLIOGRAFÍA

ANCHEYTA, Jorge, TREJO, Fernando, SINGH, Mohan. Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils, 2010; 28-31.

ANTHONY, E. J., TALBOT, R. E., JIA, L., & GRANATSTEIN, D. L. . Agglomeration and fouling in three industrial petroleum coke-fired CFBC boilers due to carbonation and sulfation. *Energy and Fuels*, 14(5), 1021–1027.2000

APICELLA, B., ALFÈ, M., AMORESANO, A., GALANO, E., & CIAJOLO, A. Advantages and limitations of laser desorption/ionization mass spectrometric techniques in the chemical characterization of complex carbonaceous materials. *International Journal of Mass Spectrometry*, 295(1-2), 98–102. 2010

BURON, H., MENGUAL, O., MEUNIER, G., CAYR, I., & SNABRE, P. Optical characterization of concentrated dispersions: Applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control. *Polymer International*, 53(9), 1205–1209. 2004

CARNAHAN, N. F., SALAGER, J. L., ANTÓN, R., & DÁVILA, A. Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils. *Energy and Fuels*, 13(2), 309–314.1999

CHACÓN-PATIÑO, M. L., BLANCO-TIRADO, C., ORREGO-RUIZ, J. A., GÓMEZ-ESCUADERO, A., & COMBARIZA, M. Y. High Resolution Mass Spectrometric View of Asphaltene–SiO₂ Interactions. *Energy & Fuels*. 2015

CHIABERGE, S., FIORANI, T., SAVOINI, A., BIONDA, A., RAMELLO, S., PASTORI, M., & CESTI, P. Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra. *Fuel Processing Technology*, 106, 181–185.2013

CHO, Y. J., NA, J.-G., NHO, N.-S., KIM, S. H., & KIM, S. Application of Saturates, Aromatic, Resins, and Asphaltenes crude oil fractionation for detailed chemical characterization of heavy crude oils by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*.2012

CHO, Y., KIM, Y. H., & KIM, S. Planar Limit-Assisted Structural Interpretation of Saturates/ Aromatics/Resins/Asphaltenes Fractionated Crude Oil Compounds Observed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, 6068–6073.2011

CHO, Y., WITT, M., JIN, J. M., KIM, Y. H., NHO, N., & KIM, S.. Evaluation of Laser Desorption Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry To Study Metalloporphyrin Complexes. *Energy & Fuels*.2014

DAAOU, M., & BENDEDOUCH, D. . Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 333–337. 2012

DEVOLATILIZATION AND COMBUSTION characteristics of coal particles. *Progress in Energy and Combustion Science*, 16(1), 55–94.

DONG, X.-G., LEI, Q.-F., FANG, W.-J., & YU, Q.-S. . Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 427(1-2), 149–153.2005

FIROOZIFAR, S. H., FOROUTAN, S., & FOROUTAN, S. The effect of asphaltene on thermal properties of bitumen. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(10), 2044–2048.2011

GRAY, M. R.; TYKWINSKI, R. R.; STRYKER, J. M.; TAN, X. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy and Fuels* 2011, 25 (7), 3125–3134.

GROSS., J. H. *Electrospray Ionization, en Mass Spectrometry*; Springer, Ed.; 2004.

GU, G., ZHANG, L., WU, X. A., XU, Z., & MASLIYAH, J. . Isolation and characterization of interfacial materials in bitumen emulsions. *Energy and Fuels*, 20(2), 673–681. 2006

HAJIVAND, P., & VAZIRI, A. Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 107–118.2015

HAUSER, A., BAHZAD, D., STANISLAUS, A., & BEHBAHANI, M. Thermogravimetric analysis studies on the thermal stability of asphaltenes: Pyrolysis behavior of heavy oil asphaltenes. *Energy and Fuels*, 22(1), 449–454.2008

HAUSER, A., BAHZAD, D., STANISLAUS, A., & BEHBAHANI, M. Thermogravimetric analysis studies on the thermal stability of asphaltenes: Pyrolysis behavior of heavy oil asphaltenes. *Energy and Fuels*, 22(1), 449–454.2008

HEAPS, D. T., MADASU, P. K., MAGERS, D. H., & BUCHANAN, J. P. Investigation of the Precipitation Behavior of Asphaltenes in the Presence of Naphthenic Acids Using Light Scattering and Molecular Modeling Techniques. 2012
HELEN, M; KILPATRICK, K. Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap : Acid Ratio 2004, 25, 253–261.

HELEN, M; KILPATRICK, K. Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap: Acid Ratio 2004, 25, 253–261.

HORTAL, A. R., HURTADO, P., MARTÍNEZ-HAYA, B., & MULLINS, O. C. Molecular-weight distributions of coal and petroleum asphaltenes from laser desorption/ionization experiments. *Energy and Fuels*, 21(5), 2863–2868. 2007

HSU, C. S., LOBODIN, V. V., RODGERS, R. P., MCKENNA, A. M., & MARSHALL, A. G.. Compositional boundaries for fossil hydrocarbons. *Energy and Fuels*, 25(5), 2174–2178. 2011

HUGHEY, C. A., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G., QIAN, K., & ROBBINS, W. K. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, 33, 743–759. 2002

HUGHEY, C. A.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; QIAN, K.; ROBBINS, W. K. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org. Geochem.* 2002, 33, 743–759.

INFLUENCE OF THE CRUDE OIL RESIN / asphaltene ratio on the stability of oil / water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 152, 95–102.

JACKSON, G., MARSHALL, A. G., HENDRICKSON, C. L., & JACKSON, G. S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. *Mass Spectrometry Reviews*, 17(JANUARY 1998), 1–35. 1998

JANSSEN, P. H., NOIK, C., & DALMAZZONE, C. Emulsion Formation in a Model Choke-valve. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1–12.2001

KALRA, A., VENKATRAMAN, A., RANEY, K. H., & DINDORUK, B. (Prediction and Experimental Measurements of Water-in-Oil Emulsion Viscosities During Alkaline/Surfactant Injections. *Oil and Gas Facilities*, 1(3), 34–43.2012

KANG, W., GUO, L., FAN, H., MENG, L., & LI, Y. Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 177–181. 2012

Kang, W., Guo, L., Fan, H., Meng, L., & Li, Y. (2012). Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 177–181.

KLEIN, G. C., KIM, S., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G., & YEN, A. Mass spectral analysis of asphaltenes. II. Detailed compositional comparison of asphaltenes deposit to its crude oil counterpart for two geographically different crude oils by ESI FT-ICR MS. *Energy and Fuels*, 20(5), 1973–1979. 2006

KOKAL, S.; ARAMCO, S. SPE 77497 Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. 2002.

LANGEVIN, D., POTEAU, S., HÉNAUT, I., & ARGILLIER, J. F. Crude Oil Emulsion Properties and Their Application to Heavy Oil Transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 511–521.2004

LIU, P., SHI, Q., CHUNG, K. H., ZHANG, Y., PAN, N., ZHAO, S., & XU, C. Molecular Characterization of Sulfur Compounds in Venezuela Crude Oil and Its SARA Fractions by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, 20(8), 5089–5096.2010

M. SARBAR, K. M. AL-JAZIRI,. Laboratory investigation of factors affecting the formation and stability of tight oil-in-water emulsions in produced fluids. *OAPEC Conference on New Technology 1*, 261–268.1995

MARSHALL, A. G., & HENDRICKSON, C. L.. Fourier transform ion cyclotron resonance detection: Principles and experimental configurations. *International Journal of Mass Spectrometry*, 215(1-3), 59–75. 2002

MARSHALL, A. G., & HENDRICKSON, C. L. High-Resolution Mass Spectrometers. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1(1), 579–599. 2008

Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2004). *Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis*. *Accounts of Chemical Research*, 37(1), 53–59.

MULLINS, O. C. The modified yen model. *Energy and Fuels*, 24(4), 2179–2207.2010

PEREIRA, T. M. C., VANINI, G., TOSE, L. V., CARDOSO, F. M. R., FLEMING, F. P., ROSA, P. T. V, ROMO, W. FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel*, 131(April), 49–58. 2014

POTEAU, S., ARGILLIER, J. F., LANGEVIN, D., PINCET, F., & PEREZ, E. Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil-water interface. *Energy and Fuels*, 19(4), 1337–1341. 2005

PURCELL, J. M., RODGERS, R. P., HENDRICKSON, C. L., & MARSHALL, A. G. Speciation of Nitrogen Containing Aromatics by Atmospheric Pressure Photoionization or Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(7), 1265–1273. 2007

R. CIMINO, S. CORRERA, A.D. BIANCO, T.P. LOCKHART, IN: O.C. Mullins (Ed.), *Asphaltenes: Fundamentals and Applications*, Plenum, New York, 1995, p. 97.

RODGERS, R. P., & MARSHALL, A. G. *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)*. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, (Cmc), 63–93. 2007

RODGERS, R. P., & MARSHALL, A. G. *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)*. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, (Cmc), 63–93. 2007

ROGEL, E., OVALLES, C., & MOIR, M. Asphaltene chemical characterization as a function of solubility: Effects on stability and aggregation. *Energy and Fuels*, 26(5), 2655–2662. (24) 2012

SCHAUB, T. M., HENDRICKSON, C. L., QIAN, K., QUINN, J. P., & MARSHALL, A. G. High-resolution field desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron

resonance mass analysis of nonpolar molecules. *Analytical Chemistry*, 75(9), 2172–2176. 2003

SCHORLING, P.-C., KESSEL, D. G., & RAHIMIAN, I. Influence of the crude oil resin / asphaltene ratio on the stability of oil / water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 152, 95–102. 1999

STANFORD, L. A., RODGERS, R. R., MARSHALL, A. G., CZARNECKI, J., WU, X. A., & TAYLOR, S. Detailed elemental compositions of emulsion interfacial material versus parent oil for nine geographically distinct light, medium, and heavy crude oils, detected by negative- and positive-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonan. *Energy and Fuels*, 21(2), 973–981.2007

T, J. M. C., CARRIER, H., & BOUYSSIERE, B. Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionization - Time of Flight Mass Spectrometry (LDI - TOF MS): Role of A1 and A2 Asphaltene So, 842–848.2009

T.W. BOUTTON, S. YAMASAKI. *Mass spectrometry of soils*. Marcel Dekker, New York 1996, 517.

WU, X. A. Selective creaming: A novel technique to isolate interfacial organics-and mineral solids from water-in-oil emulsions. *Energy and Fuels*, 22(4), 2346–2352. (22) Zhao, H. Y., Cao, Y., Sit, S. P., Lineberry, Q., & Pan, W. P. (2012). Thermal characteristics of bitumen pyrolysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107(2), 541–547. 2008

WU, Z., RODGERS, R. P., & MARSHALL, A. G. Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on

Ultrahigh-Resolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance. *Analytical Chemistry*, 76(9), 2511–2516. 2004

YARRANTON, H.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 228 (1), 52–63.

YEN, T. F., WU, W. H., CHILINGAR, G. V., & GEORGE, V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy. *Energy Sources (Vol. 7)*. 1984

Yoon, S. J., Choi, Y. C., Lee, S. H., & Lee, J. G. (2007). Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(3), 512–517.

ZHANG, D., CREEK, J., JAMALUDDIN, A. J., MARSHALL, A. G., RODGERS, R. P., & MULLINS, O. C. Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oilfield Review*, 22–43. 2007