

# ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Estudio de la electrodeposición de soluciones de los asfaltenos y crudo extra-pesado dopados  
con materiales magnéticos en presencia de campos magnéticos

Manuel Fernando Roa Ardila Químico, MSc en polímeros.

Trabajo de Grado para Optar al Título de Doctor en Ingeniería de Materiales

Director

Carlos Rodrigo Correa Cely

Ph.D. en Polymer Science and Engineering

Codirector:

Daniel Ricardo Molina Velasco

Ph.D. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Doctorado en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga2023

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Tabla de Contenido**

Introducción .....	13
1. Objetivos.....	25
1.1 Objetivo general .....	25
1.2. Objetivos específicos.....	25
2. Planteamiento del Problema .....	26
3. Hipótesis .....	26
4. Pregunta de investigación.....	27
5. Justificación.....	27
6. Metodología.....	28
6.1. Caracterización de crudos, asfaltenos y nanopartículas .....	28
6.2. Caracterización de crudos.....	29
6.3. Caracterizacion de los asfaltenos.....	29
6.4. Caracterizacion de nanoparticulas magnéticas .....	29
6.5. Diseño y construcción de celda magneto-electrolítica y electrodeposición con crudo Yarigui .....	30
6.6. Electrodeposición con asfaltenos de crudo Chichimene .....	36
6.7. Electrodeposición con crudo Chichimene .....	36

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

6.8. Condiciones del proceso de electrodeposición .....	37
6.9. Caracterización fluidos y depósitos .....	38
7. Análisis de resultados .....	40
7.1. Caracterización de crudos, asfaltenos y nanopartículas .....	40
7.1.1. Caracterización de crudos .....	40
7.1.2. Caracterización de los asfaltenos .....	47
7.1.3. Caracterización de nanomateriales magnéticos .....	57
7.2. Diseño y construcción de celda magneto-electrolítica y electrodeposición con crudo Yarigui .....	63
7.3. Electrodeposición con asfaltenos de crudo Chichimene .....	70
7.4. Electrodeposición con crudo Chichimene .....	82
8. Conclusiones.....	169
9. Recomendaciones y posibles trabajos posteriores.....	170
Referencias Bibliográficas .....	171
Apéndices.....	187

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

## Lista de tablas

<b>Tabla 1:</b> Condiciones para los procesos de electrodeposición realizados. ....	37
<b>Tabla 2:</b> Composición SARA de crudos Yariguí y Chichimene. ....	40
<b>Tabla 3:</b> Gravedad API y densidad de crudos Yariguí y Chichimene. ....	41
<b>Tabla 4:</b> Solubilidad de los asfaltenos. ....	47
<b>Tabla 5:</b> Caracterización Elemental de los asfaltenos de crudo Chichimene. ....	55
<b>Tabla 6:</b> Caracterización Elemental de las partículas magnéticas. ....	61
<b>Tabla 7:</b> Cantidad electrodepositada en ánodo y cátodo en los procesos de electrodeposición con crudo Yarigui (incluir cantidad de crudo inicial).....	63
<b>Tabla 8:</b> Asfaltenos depositados en ánodo y cátodo en los procesos de electrodeposición.....	72
<b>Tabla 9:</b> Cantidad de los asfaltenos depositados en el ánodo y cátodo por electrodeposición de crudo extra-pesado. Los casos de ELD corresponden a los presentados en la Tabla 1 .....	83
<b>Tabla 10:</b> Porcentaje (% w/w) de nitrógeno (N), carbono (C), hidrógeno (H) y azufre (S) de los asfaltenos y partículas compuestas de magnetita- carbono (PM). ....	85
<b>Tabla 11:</b> EDS de los asfaltenos obtenidos por precipitación con heptano. ....	103
<b>Tabla 12:</b> EDS de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 1. ....	104
<b>Tabla 13:</b> EDS de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 1. ....	105
<b>Tabla 14:</b> EDS de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2. ....	106
<b>Tabla 15:</b> EDS de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 2. ....	107
<b>Tabla 16:</b> EDS de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 3. ....	108
<b>Tabla 17:</b> EDS de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 3. ....	110
<b>Tabla 18:</b> EDS de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 4. ....	111
<b>Tabla 19:</b> EDS de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 4. ....	113

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

<b>Tabla 20:</b> Clases moleculares presentes específicamente en anodo (A1) y catodo (C1) para proceso de electrodeposición a 1kV/m. (Crudo Chichimene) .....	127
<b>Tabla 21:</b> Clases moleculares presentes específicamente en anodo (A2) y catodo (C2) para proceso de electrodeposición a 1 kV/m y 4 mT.(Crudo Chichimene).....	128
<b>Tabla 22:</b> Clases moleculares que presentan complejos de vanadio en los procesos de electrodeposicion y asfaltenos obtenidos por precipitacion en heptano, a partir del crudo Chichimene).....	130
<b>Tabla 23:</b> Clases moleculares presentes específicamente en anodo (A3) y catodo (C3) para proceso de electrodeposición a 1 kV/m y mezcla crudo- 1% w/w partículas magnéticas. (Crudo Chichimene).....	131
<b>Tabla 24:</b> Clases moleculares presentes específicamente en anodo (A3) y catodo (C3) para proceso de electrodeposición a 1 kV/m, 4 mT y mezcla crudo- 1% w/w partículas magnéticas. (Crudo Chichimene).....	133
<b>Tabla 25:</b> Porcentaje de asfaltenos en fluidos tras procesos de electrodeposición. (Crudo Chichimene).....	164

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

## Lista de figuras

<b>Figura 1:</b> Celda tipo H de Pyrex .....	32
<b>Figura 2:</b> Esquema de montaje para electrodeposición de los asfaltenos en presencia de un campo magnético generado por un transformador (A); Transformador utilizado en los experimentos (B).....	33
<b>Figura 3:</b> Esquema de montaje para electrodeposición de los asfaltenos en presencia de un campo magnético generado por un transformador.....	33
<b>Figura 4:</b> Diagrama de montaje para la electrodeposición de los asfaltenos en presencia de un campo magnético generado por un estator (A); Estator utilizado en los experimentos (B). .....	34
<b>Figura 5:</b> Sensores de intensidad de campo magnético (A); Distribución de los sensores de campo magnético (B).....	35
<b>Figura 6:</b> Viscosidad vs. Shear Rate, crudo Chichimene a 30 °C, 50 °C y 70 °C.....	42
<b>Figura 7:</b> Viscosidad vs. Shear Rate, crudo Chichimene a 30 °C y campos magnéticos de 0,17T, 0,35T y 0,65T.....	43
<b>Figura 8:</b> Viscosidad vs. Shear Rate, crudo Chichimene a 50 °C y campos magnéticos de 0.17T, 0.35T y 0.65T.....	44
<b>Figura 9:</b> Viscosidad vs. Shear Rate, crudo Chichimene a 70 °C y campos magnéticos de 0.17T, 0.35T y 0.65T.....	45
<b>Figura 10:</b> Espectro IR de crudo Yariguí.....	46
<b>Figura 11:</b> Espectro IR de crudo Chichimene. ....	47
<b>Figura 12:</b> Espectro UV-Vis de los asfaltenos Yariguí. ....	49
<b>Figura 13:</b> Espectro UV-Vis de los asfaltenos Chichimene. ....	50
<b>Figura 14:</b> Espectro de fluorescencia de los asfaltenos Yariguí.....	51

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

<b>Figura 15:</b> Espectro de fluorescencia de los asfaltenos Chichimene.....	52
<b>Figura 16:</b> Espectro IR de los asfaltenos Chichimene.....	53
<b>Figura 17:</b> Espectro IR de los asfaltenos Yariguí.....	54
<b>Figura 18:</b> Micrografía (SEM) de los asfaltenos Chichimene.....	55
<b>Figura 19:</b> Análisis termogravimétrico (TGA) de los asfaltenos de crudo Chichimene. ....	57
<b>Figura 20:</b> Difractograma de nanopartículas magnéticas (azul) y patrón de difracción de magnetita reportado en base de datos PDF 4+ (rojo).....	58
<b>Figura 21:</b> Espectro IR de nanopartículas magnéticas.....	59
<b>Figura 22:</b> Micrografías de microscopia electrónica de barrido (SEM) de partículas magnéticas de magnetita.....	60
<b>Figura 23:</b> Espectroscopia de energía dispersada (EDS) de partículas magnéticas de magnetita.....	60
<b>Figura 24:</b> Distribución de tamaño de partículas magnéticas obtenida mediante SEM y el Software IMAGE-J.....	61
<b>Figura 25:</b> Análisis termogravimétrico (TGA) de partículas magnéticas.....	62
<b>Figura 26:</b> Espectros de infrarrojos de los asfaltenos depositados en los ánodos.....	67
<b>Figura 27:</b> Espectros de infrarrojos de los asfaltenos depositados en los cátodos.....	67
<b>Figura 28:</b> Espectros UV-Vis de los asfaltenos depositados en los ánodos.....	69
<b>Figura 29:</b> Espectros UV-Vis de los asfaltenos depositados en los cátodos.....	69
<b>Figura 30:</b> Espectros de IR de los asfaltenos depositados en ánodos utilizando tolueno como medio de electrodeposición.....	76
<b>Figura 31:</b> Espectros de IR de los asfaltenos depositados en cátodos utilizando tolueno como medio de electrodeposición.....	76

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

<b>Figura 32:</b> Espectros de IR de los asfaltenos depositados en ánodos utilizando cloroformo como medio de electrodeposición.....	78
<b>Figura 33:</b> Espectros de IR de los asfaltenos depositados en cátodos utilizando cloroformo como medio de electrodeposición.....	78
<b>Figura 34:</b> Espectros UV de los asfaltenos depositados en ánodos utilizando tolueno como medio de electrodeposición.....	79
<b>Figura 35:</b> Espectros UV de los asfaltenos depositados en cátodos utilizando tolueno como medio de electrodeposición.....	80
<b>Figura 36:</b> Espectros UV de los asfaltenos depositados en ánodos utilizando cloroformo como medio de electrodeposición.....	81
<b>Figura 37:</b> Espectros UV de los asfaltenos depositados en cátodos utilizando cloroformo como medio de electrodeposición.....	82
<b>Figura 38:</b> Espectroscopía infrarroja (IR) de los asfaltenos obtenidos con heptano y electrodeposición. Los casos de ELD corresponden a los presentados en la Tabla 9. ....	86
<b>Figura 39:</b> Espectroscopía infrarroja ultravioleta-visible (UV-Vis) de los asfaltenos obtenidos con heptano y electrodeposición. Los casos de ELD corresponden a los presentados en la Tabla 9.....	87
<b>Figura 40:</b> Comportamiento térmico por TGA de los asfaltenos obtenidos por electrodeposición ELD 1.....	88
<b>Figura 41:</b> Comportamiento térmico por TGA de los asfaltenos obtenidos por electrodeposición ELD 2.....	89
<b>Figura 42:</b> Comportamiento térmico por TGA de los asfaltenos obtenidos por electrodeposición ELD 3.....	90

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

<b>Figura 43:</b> Comportamiento térmico por TGA de los asfaltenos obtenidos por electrodeposición ELD 4.....	91
<b>Figura 44:</b> Espectro RMN-H de los asfaltenos obtenidos mediante precipitación con heptano a partir del crudo Chichimene.....	93
<b>Figura 45:</b> Espectro RMN-C13 de los asfaltenos obtenidos mediante precipitación con heptano a partir del crudo Chichimene.....	93
<b>Figura 46:</b> Espectro RMN-H de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 1.....	94
<b>Figura 47:</b> Espectro RMN-C13 de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 1.....	95
<b>Figura 48:</b> Espectro RMN-H de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 1.....	96
<b>Figura 49:</b> Espectro RMN-C13 de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 1.....	97
<b>Figura 50:</b> Espectro RMN-H de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2.....	98
<b>Figura 51:</b> Espectro RMN-C13 de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2.....	100
<b>Figura 52:</b> Espectro RMN-H de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 2.....	100
<b>Figura 53:</b> Espectro RMN-C13 de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2.....	101
<b>Figura 54:</b> Micrografía SEM de los asfaltenos obtenidos por precipitación con heptano.....	103
<b>Figura 55:</b> Micrografía SEM (de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 1.....	104
<b>Figura 56:</b> Micrografía SEM de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 1.....	105
<b>Figura 57:</b> Micrografía SEM (A) y EDS (B) de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2.....	106
<b>Figura 58:</b> Micrografía SEM de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 2.....	107
<b>Figura 59:</b> Micrografías SEM de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 3.....	108
<b>Figura 60:</b> Distribución de tamaños de partículas magnéticas en ánodo ELD 3. Obtenida por SEM en el Software Image-J.....	109

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

<b>Figura 61:</b> Micrografías SEM de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 3.....	109
<b>Figura 62:</b> Distribución de tamaños de partículas magnéticas en cátodo ELD 3. Obtenida por SEM en el Software Image-J .....	110
<b>Figura 63:</b> Micrografías SEM de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 4. ....	111
<b>Figura 64:</b> Distribución de tamaños de partículas magnéticas en ánodo ELD 4 Obtenida por SEM en el Software Image-J .....	112
<b>Figura 65:</b> Micrografías SEM de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 4.....	113
<b>Figura 66:</b> Distribución de tamaños de partículas magnéticas en cátodo ELD 4 Obtenida por SEM en el Software Image-J .....	114
<b>Figura 67:</b> Difractograma asfaltenos precipitados heptano (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo). ....	116
<b>Figura 68:</b> Difractograma asfaltenos depositados en ánodo en ELD 1 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo). ....	116
<b>Figura 69:</b> Difractograma asfaltenos depositados en cátodo en ELD 1 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo). ....	118
<b>Figura 70:</b> Difractograma asfaltenos depositados en ánodo en ELD 2 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo). ....	119
<b>Figura 71:</b> Difractograma asfaltenos depositados en cátodo en ELD 2 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo). ....	119
<b>Figura 72:</b> Difractograma asfaltenos depositados en ánodo en ELD 3 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo). ....	121
<b>Figura 73:</b> Difractograma asfaltenos depositados en cátodo en ELD 3 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo). ....	122

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

<b>Figura 74:</b> Difractograma asfaltenos depositados en ánodo en ELD 4 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).....	123
<b>Figura 75:</b> Difractograma asfaltenos depositados en cátodo en ELD 4 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).....	124
<b>Figura 76:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) Vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular HC-R, HC-C .....	136
<b>Figura 77:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O1-R, N1O1-C.....	137
<b>Figura 78:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O1S1-R, N1O1S1-C.....	138
<b>Figura 79:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O1S2-C.....	139
<b>Figura 80:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O2-C.....	140
<b>Figura 81:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O2S1-C.....	141
<b>Figura 82:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1-R y N1-C.....	142
<b>Figura 83:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1S1-R y N1S1-C. ....	143
<b>Figura 84:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1S2-C. ....	144

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

<b>Figura 85:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N2.....	145
<b>Figura 86:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N2O1-C.....	146
<b>Figura 87:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N4O1V1 y N4O1V1. ....	147
<b>Figura 88:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O1-R y O1-C.....	148
<b>Figura 89:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O1S1-R y O1S1-C. ....	149
<b>Figura 90:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O1S2-R y O1S2-C. ....	150
<b>Figura 91:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O1S3-C. ....	151
<b>Figura 92:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2-C.....	152
<b>Figura 93:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2-S1-C. ....	153
<b>Figura 94:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2S2-R y O2S2-C. ....	154
<b>Figura 95:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2S3-C. ....	155

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

<b>Figura 96:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular S1-R y S1-C. ....	156
<b>Figura 97:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular S2-R y S2-C. ....	157
<b>Figura 98:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular S3-R y S3-C. ....	158
<b>Figura 99:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O2S2-C.....	159
<b>Figura 100:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N2O1S1-C.....	160
<b>Figura 101:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N2S1-C. ....	161
<b>Figura 102:</b> Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2S3-R y O2S3-C, O3S3 Y O4. ....	162
<b>Figura 103:</b> Reología para crudo original y crudo con partículas magnéticas (PM) al 1% (w / w), antes y después de los procesos de electrodeposición (ELD) a 30 °C.....	165
<b>Figura 104:</b> Reología para crudo original y crudo con partículas magnéticas (PM) al 1% (w / w), antes y después de los procesos de electrodeposición (ELD) a 50 °C.....	165
<b>Figura 105:</b> Reología para crudo original y crudo con partículas magnéticas (PM) al 1% (w / w), antes y después de los procesos de electrodeposición (ELD) a 70 °C.....	166

**Lista de Apéndices**

Apéndice A: Condiciones de operación y depósitos habituales en procesos de electrodeposición de asfaltenos. ....	187
Apéndice B: Esquema general de una celda magneto-electrolítica.....	188
Apéndice C: Propuestas de una celda magneto-electrolítica, para un proceso de electrodeposición en presencia de nanomateriales magnéticos.....	189
Apéndice D: Experimentos mencionados en el capítulo 6.....	189
Apéndice E: Experimentos mencionados en el capítulo 6 .....	191
Apéndice F: Clases moleculares.....	193
Apéndice G: Esquemas de mecanismos de electrodeposición .....	198
Apéndice H: Tabla de publicaciones y repositorios asociados.....	201
Apéndice I: Tabla de eventos científicos asociados .....	204

**Dedicatoria**

Dedicado especialmente a mis padres

Transito Ardila Ortiz y Edgar Roa Grimaldos

A mi Hermano Diego Andrés Roa Ardila

A mi esposa Edith Katherine Jerez Heredia

Y mi Hijos Victoria Roa Jerez y Martin Roa Jerez

### Agradecimientos

Con esta tesis se cumple el sueño de ese joven estudiante de química, que con más inocencia e ilusiones que otra cosa llegó un día a la UIS, *Gracias alma mater*, donde se encontró con otro soñador, quien pasó a ser compañero de aventuras y voz de la conciencia *gracias Carlos Mario Sanabria*. Pero que habría sido de este soñador sin ese otaku que siempre apoya los proyectos locos y de inicio descabellados *gracias, Jorge Leonardo Linares*. Con menos paciencia y más azote, con más intuición femenina y menos tacto, una de las pocas personas que me reprende, *Gracias Giselle Carolina Baron*.

Un sueño necesita construirse con consejos, con orientación y la vida me ha dado los mejores maestros, soñadores que con un marcador una tiza, o un Erlenmeyer o un lápiz, lograron dejar en mí más que solo química, dejaron herramientas para construir el sueño, *gracias, maestros, gracias, profesor Jose Carlos, gracias, Profe Alirio Palma, gracias profe Cesar Sierra, Gracias profesor Alfonso Rodriguez, Gracias profesora Angela Montaña, Gracias profe Claudia Gonzales Gracias profesor Rodrigo Correa, Gracias Profesor Daniel Molina* son responsables de esto.

El sueño te lleva por caminos que no conoces, que no te imaginas a y a mí me llevo a la segunda ciudad más hermosa del mundo y unas excelentes personas y amigos que, convirtieron el frío, el calor o incluso la nieve en hermosos recuerdos, *gràcies Barcelona, gràcies francisco Acosta, gràcies Alex Linardi, gràcies Laura Tauste*.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Todo soñador recibe ayuda divina, recibe sin buscarlo, sin pensarlo, sin buscar a nadie, simplemente la vez, sin aviso, no es un rubí, es un ángel, uno que se apareció y cambio mi vida, pero la hizo hermosa, la vi *gracias KT Jerez*, porque me sabes comprender y contigo a mi lado jamás me perderé, menos aun cuando su mamá y hermana me adoptaron como un hijo y hermano más, *gracias, Doña Betty, gracias Johita*.

Todos los sueños necesitan motivación, combustible, y mis sueños lo alimentan siempre el mayor de mis sueños hecho realidad, mis pulmones, mis piernas Vic y Tin, *gracias, Victoria, gracias, Martin*.

*A mis tías Ninfa, Martha y Otilia, por su siempre silencioso pero gigantesco y significativo apoyo.*

Compañero de aventuras, compañero de tertulias, compañero de lecturas, compañero del anime, compañero de sueños y de una que otra irresponsabilidad, hermanito *Diego Andrés Roa Ardila*, gracias por que tengo como científico de cabecera, al mejor químico del mundo.

A mis padres *Transito Ardila Ortiz y Edgar Roa Grimaldos*, que siempre me han apoyado en la consecución de mis sueños y en lograr mis objetivos, lo que este soñador es y lo que ha logrado, es gracias a ellos, gracias por sus constantes llamadas, por sus oraciones y su en ocasiones silenciosa preocupación, *Gracias Mamita, Gracias Papito*.

*Gracias Dios* por enviarme tanta gente buena en mi ayuda, por cuidarme y darme tantas alegrías y felicidad.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Resumen**

**Título:** Estudio de la electrodeposición de soluciones de los asfaltenos y crudo extrapesado dopados con materiales magnéticos en presencia de campos magnéticos\*

**Autor:** Manuel Fernando Roa Ardila\*\*

**Palabras Calve:** asfaltenos, campos magnéticos, electrodeposición, crudos pesados

**Resumen:** El petróleo pesado y extrapesado se caracteriza, por sus altas viscosidades, dicha característica los hace muy costosos en de aprovechar, debido a que generan inconvenientes tanto en su extracción, transporte y refinación, la familia molecular causante de estos problemas, son los asfaltenos, dichas moléculas son las más pesadas del petróleo, El actual tratamiento de los asfaltenos en este tipo de fluidos, corresponde a la separación mediante solventes alifáticos, una alternativa poco utilizada es la de la electrodeposición, en el siguiente trabajo de investigación, se analizan procesos de electrodeposición de asfaltenos de manera convencional y en presencia de campos magnéticos y partículas magnéticas con el objetivo de conocer el efecto de estos dos nuevos componentes en los procesos de electrodeposición. Se realizó la caracterización de los crudos y sus respectivos asfaltenos, así como las partículas magnéticas, posteriormente se procedió al diseño y construcción de la celda magneto electrolítica, donde se realizaron los experimentos de electrodeposición, dicha celda se puso a punto realizando procesos de electrodeposición con un crudo más liviano. Los consecutivos análisis se realizaron con los asfaltenos del crudo Chichimene, un crudo extrapesado colombiano, finalmente se realizaron los procesos de electrodeposición directamente en el petróleo, se realizaron 4 procesos uno solo en presencia de campo eléctrico, posteriormente se combinó este con un campo magnético, otro proceso fue en presencia del campo eléctrico pero con la adición de las partículas magnéticas, y finalmente un experimento donde se utilizaron los dos campo y las partículas magnéticas. De acuerdo con los resultados obtenidos, las electrodeposiciones en presencias de campos magnéticos mejoran la cantidad de asfaltenos retirado del crudo, y cuando es combinado con partículas magnéticas la cantidad de asfaltano retirado se incrementa aún más. Por tal razón es un considera alternativa prometedora para el desasfaltado de crudos pesados y extrapesados.

---

\*Tesis Doctoral

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Carlos Rodrigo Cely Correa, PhD Polymer Science and Engineering. Codirector: Daniel Ricardo Molina Velasco, PhD Química.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Abstrac**

**Title:** Study of the electrodeposition of solutions of asphaltenes and extra-heavy crude doped with magnetic materials in the presence of magnetic fields \*

**Author:** Manuel Fernando Roa Ardila\*\*

**Keywords:** asphaltenes, magnetic fields, electrodeposition, heavy crude

**Abstract:** Heavy and extra-heavy oil is characterized by its high viscosities, this characteristic makes them very expensive to take advantage of, because they generate inconveniences in their extraction, transportation and refining, the molecular family causing these problems are asphaltenes, said molecules are the heaviest in petroleum, The current treatment of asphaltenes in this type of fluids corresponds to the separation by aliphatic solvents, an alternative little used is that of electrodeposition, in the following research work, electrodeposition processes are analyzed of asphaltenes in a conventional way and in the presence of magnetic fields and magnetic particles with the aim of knowing the effect of these two new components in the electrodeposition processes. The characterization of the crudes and their respective asphaltenes was carried out, as well as the magnetic particles, later the design and construction of the magneto-electrolytic cell was carried out, where the electrodeposition experiments were carried out, said cell was fine-tuned by carrying out electrodeposition processes with a lighter crude. The consecutive analyzes were carried out with the asphaltenes of the Chichimene crude, a Colombian extra-heavy crude, finally the electrodeposition processes were carried out directly in the oil, 4 processes were carried out, one only in the presence of an electric field, later this was combined with a magnetic field, another process was in the presence of the electric field but with the addition of magnetic particles, and finally an experiment where both fields and magnetic particles were used. According to the results obtained, electrodepositions in the presence of magnetic fields improve the amount of asphaltenes removed from the crude, and when it is combined with magnetic particles the amount of asphaltene removed increases even more. For this reason, it is considered a promising alternative for the deasphalting of heavy and extra-heavy crudes.

---

\*Doctoral thesis.

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Carlos Rodrigo Cely Correa, PhD Polymer Science and Engineering. Codirector: Daniel Ricardo Molina Velasco, PhD Química.

## Introducción

El petróleo pesado se caracteriza por presentar viscosidades que varían desde 10.000 hasta 100.000 centipoises, a 25 grados centígrados (Franco et al., 2016; Felix et al., 2006). Razón por la cual su extracción, transporte y refinamiento se hace muy complicado y costoso (Farooq et al., 2021). Actualmente el 30% (Franco et al., 2016) de las reservas mundiales de petróleo corresponden a crudo liviano y el 70% a no convencional, el 25% son crudos pesados y el 45% crudos extra-pesados.

A pesar de que son fluidos problemáticos, los hidrocarburos no convencionales, son los recursos energéticos no renovables de mayor disponibilidad ante la continua reducción de las reservas de petróleo convencional, y la ausencia de otro tipo de fuente de energía confiable (Franco et al., 2016; Felix et al., 2006).

El petróleo pesado, está compuesto por cuatro familias de moléculas: Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, siendo estas dos últimas las de mayor influencia en las propiedades reológicas del crudo, por su alto peso molecular, en especial los asfaltenos, que están compuestos principalmente por moléculas poliaromáticas (entre 10 y 20 anillos) (Farooq et al., 2021; Curtis et al., 2003; Manar et al., 2012; Fonseca et al., 2013; Borges et al., 2014; Sheu et al., 2002; Afanasjeva et al., 2002). Dicha estructura química favorece su solubilidad en solventes aromáticos mientras que hace insolubles en solventes de tipo alifático, de acuerdo con esta característica la fracción asfaltenica de un crudo es aquella que es insoluble en heptano y soluble en tolueno. Un crudo convencional contiene

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

alrededor de un 8% de asfaltenos; en el caso de los crudos pesados, esta composición se incrementa entre el 10 al 30% (Farooq et al., 2021; Curtis et al., 2003).

Los asfaltenos contienen en su estructura el 20% de los metales presentes en el petróleo, correspondientes a Níquel, Vanadio y Hierro; estos metales afectan el funcionamiento de los catalizadores, durante los procesos de refinación (Sheu et al., 2002). La técnica empleada para evitar el deterioro de estos materiales es la precipitación de los asfaltenos aplicando alcanos lineales principalmente mezclas de propano y butano, Aunque este proceso es muy utilizado, presenta problemas como: altos consumos de alcanos, riesgos a la salud de operadores, contaminación del medio ambiente. Además, este método no es selectivo ya que puede afectar también otro tipo de compuestos presentes. A nivel de laboratorio, la extracción de este tipo moléculas se lleva a cabo empleando a norma ASTM D-6560-00, que condiciona el heptano como solvente indicado para la dicha extracción.

La gran mayoría de técnicas aplicadas en el manejo actual del crudo pesado y el tratamiento de asfaltenos sólo mitigan los problemas, más no ofrecen soluciones eficientes y amigables con el medio ambiente para el aprovechamiento de este tipo de petróleo. Si se realizara una separación adecuada de la fracción asfáltica del crudo el transporte en oleoductos y refinación serían eventualmente más sencillos y económicos, ya que los asfaltenos son susceptibles de polarizarse y adquirir carga en presencia de un campo eléctricos, esto plantea la técnica de electrodeposición como estrategia de separación y reducción de viscosidad de los crudos pesados (Farooq et al., 2021).

Hay muy pocas investigaciones reportadas relacionadas con la electrodeposición y comportamiento electrocinético de los asfaltenos, Una de las primeras fue realizada en 1975 por *Lichaa y sus colaboradores*, quienes electrodepositaron asfaltenos de carga

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

positiva a partir de diluciones del crudo “Boscan”, que contiene 17,2% de asfaltenos, utilizando un voltaje de 500 voltios, y una temperatura de 30°C. de acuerdo con sus resultados este tipo de asfaltenos presentan interacciones a partir de los 120 voltios (Licha et al., 1975). La investigación de *Lichaa 1975* revela la capacidad que tienen los asfaltenos de interactuar con un campo eléctrico y la posibilidad de electrodepositarlos. Por otro lado, no tiene en cuenta la incidencia del comportamiento electrocinético de los asfaltenos en el proceso, o la importancia del método de dilución de crudo en la naturaleza de la carga del asfalteno.

*Kokal y colaboradores 1995*, investigaron las propiedades electrocinéticas de los asfaltenos mediante experimentos de electroforesis, utilizando asfaltenos precipitados con heptano de crudos canadienses “Suffield”, los cuales contienen cerca de un 13% de asfaltenos. Los ensayos fueron realizados con nitrometano y salmueras sintéticas. En el caso del solvente orgánico, los asfaltenos presentaron carga positiva, atribuida a la interacción de estos con los protones del nitrometano. Los procesos electroforéticos con salmueras sintéticas se vieron influenciados por el pH y fuerza iónica del medio. Los asfaltenos presentaron carga negativa a valores neutros de pH, y positiva a medida que la solución era más alcalina, observándose que a mayor carga iónica se disminuye la movilidad electroforética, analizaron los efectos de modificar el pH y la composición del medio electroforético en el comportamiento electrocinético de los asfaltenos, pero no tuvieron en cuenta la estructura química de la fracción asfalténica estudiada, lo que afecta las variables de pH y salinidad en cada caso. Igualmente, no realizaron procesos electroforéticos directamente en crudos, sino en soluciones acuosas y en solventes

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

orgánicos, evidenciando la necesidad de desestabilizar los agregados para poder polarizar los asfaltenos.

*Taylor 1998*. Tiene en cuenta la teoría coloidal para explicar la naturaleza de la carga de los asfaltenos realizando pruebas en crudos residuales y crudos pesados y utilizando alcanos lineales como solventes. Llegó a la conclusión que los asfaltenos pueden presentar cargas positivas, negativas o ser moléculas neutras dependiendo del solvente utilizado o metodología para desestabilizar los agregados. En el caso de los solventes alifáticos la naturaleza de la carga varía dependiendo de la relación crudo-solvente, así como de la longitud de la cadena del alcano empleado. A medida que el solvente empleado tiene menor número de carbonos, la fracción asfáltica posee mayor carga positiva. A partir de estas observaciones, se plantea un modelo de agregado, conformado por un núcleo asfáltico positivo, rodeado por una nube de carga negativa de las resinas que estabilizan el agregado (Taylor et al., 1998). *Taylor 1998* en su investigación, analizó la influencia de la serie de alcanos en la depositación de asfaltenos, observando que los alcanos de menor tamaño tienen mayor influencia sobre el proceso de precipitación, debido al efecto de la solubilidad de las resinas en los alcanos lineales.

*Parra-Barraza y colaboradores 2003*, precipitaron asfaltenos utilizando heptano en diferentes proporciones. Observaron que la pureza de los asfaltenos aumentaba a medida que se incrementaba la cantidad de solvente. La principal impureza encontrada en los asfaltenos obtenidos por esta técnica fueron resinas. Analizaron el comportamiento electrocinético de la fracción asfáltica, mediante la determinación del potencial zeta de sus emulsiones acuosas, preparadas con surfactantes aniónicos y catiónicos. Observaron que este potencial se ve afectado por la presencia de resinas en la muestra, modificando

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

inclusive los puntos isoeléctricos. El uso de los surfactantes también afecta el comportamiento electrocinético de los asfaltenos; los aniónicos llevan el potencial a valores negativos mientras los catiónicos hacia valores positivos. Los cambios en el comportamiento electrocinético, con el cambio de pH y presencia de agentes iónicos en los asfaltenos, son generados por los cambios en los grupos funcionales ácidos y básicos, en la estructura de los asfaltenos, tales como carbonilos y piridínicos, que modifican la carga superficial (Parra-Barraza et al., 2003).

Las investigaciones realizadas por *Parra-Barraza 2003*, al igual que las de *Kokal 1998*, analizan el comportamiento electrocinético en función del pH, y cambios en el ambiente químico del asfalteno, desde el punto de vista del potencial Z. Lamentablemente no realizaron ningún experimento, para relacionar sus resultados con el proceso de electrodeposición.

*Rejon y Colaboradores 2004*, analizaron las propiedades electro-reológicas y dieléctricas de emulsiones asfaltenicas en aceite siliconado, observando que la emulsión presentaba un comportamiento newtoniano en ausencia de campos eléctricos, pero cuando se aplicaba un campo las emulsiones adquieren propiedades reológicas muy similares a los plásticos de Bingham. El fluido presentaba una región pseudoplástica a bajos esfuerzos de corte, pero cuando se llega un determinado esfuerzo la viscosidad se estabiliza y adquiere de nuevo un comportamiento newtoniano. La explicación plausible para este comportamiento es la formación de estructuras fibrosas de asfaltenos, dichas fibras son generadas por el campo eléctrico incrementando la viscosidad del fluido, pero al aumentar el esfuerzo de corte, dichas estructuras se destruyen generando descenso de la viscosidad. El crudo pesado posee propiedades reológicas similares a las propiedades electro-reológicas

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

mostradas por las emulsiones analizadas por *Rejon y sus colaboradores 2004*. Pero ellos no realizaron análisis directamente en crudos sino en sus emulsiones, y por tal razón no es posible saber si las propiedades reológicas del crudo como un todo se verán afectadas por el campo eléctrico.

Más recientemente, *Khvostichenko y colaboradores en 2009, Khvostichenko y colaboradores 2010*, realizaron procesos de electrodeposición con crudo pesado, mezclas de crudo pesado con heptano en diferentes proporciones y los asfaltenos en emulsiones de tolueno y heptano. En todos los casos obtuvieron depósitos con cargas positivas y negativas, observaron que a medida que se utiliza más heptano en las mezclas con crudo, se obtiene más depósitos catódicos, un resultado muy similar al que plantea *Taylor 1998* en sus investigaciones. *Khvostichenko*. también observaron que los asfaltenos son susceptibles de cambiar su carga dependiendo del ambiente químico al que es sometido después de ser electrodepositado, un efecto probablemente causado por los grupos funcionales presentes en la estructura de los asfaltenos (*Khvostichenko et al., 2009; Khvostichenko et al., 2010*).

*Khvostichenko y colaboradores 2009 y Khvostichenko y colaboradores 2010*. reporta investigaciones analizando los procesos de electrodeposición agregando al petróleo aditivos como: Tolueno, resinas extraídas de petróleo y p-nonilfenol, observando que los aditivos no solo modifican la carga de los asfaltenos, si no que adicional a esto, algunos incrementan la conductividad del medio.

*Endokimov 2010* y colaboradores analizaron la conductividad de los asfaltenos, observando que estos se comportan como semiconductores orgánicos, mejorando su conductividad a medida que la temperatura aumenta, Los resultados obtenidos por *Endokimov 2010*, podrían ser potencialmente empleados para el mejoramiento de los

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

procesos de electrodeposición, aunque no se correlacionó la influencia de la estructura química con las temperaturas analizadas. Sin embargo, cuando los asfaltenos requieren un alto gasto energético para mejorar su electrodeposición, la metodología eventualmente deja de ser atractiva por sus altos costos operativos.

*Cedric y colaboradores 2012* analizaron la conductividad de emulsiones asfálticas en mezclas tolueno/heptano, de manera similar a los trabajos efectuados por *Khvostichenko 2010*, determinando en ambos casos que la conductividad disminuye a medida que la cantidad de Heptano aumenta en la mezcla. Otro aspecto también analizado por *Cedric 2012*, fue la influencia del tamaño de los agregados de asfaltenos observando que a medida que aumenta su tamaño, la suspensión disminuye su conductividad por la baja transferencia de carga al interior de la dispersión.

*Ravi y colaboradores* en 2014, analizaron la carga de los asfaltenos a condiciones ambientales, con el objetivo de encontrar la carga nativa de los asfaltenos sin la influencia del ambiente químico en el que se encuentre. Para esto, emplearon las técnicas de microscopía de fuerza electrostática y microscopía de fuerza atómica. Los asfaltenos utilizados fueron obtenidos mediante precipitación con heptano y solubilizados en tolueno, posteriormente fueron depositados por evaporación discos de sílice. El análisis de los asfaltenos mediante esta técnica determinó que poseen una densidad de carga de 43.7 nC/cm<sup>2</sup>. Las investigaciones realizadas por *Ravi*, no resuelven la problemática sobre la carga de los asfaltenos en el crudo, porque cuando se realiza la extracción con heptano y posterior solubilización en tolueno, ésta se modifica, según los resultados presentados por *Taylor 1998*.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

*Hashmi y colaboradores 2015*, realizaron procesos de electrodeposición de asfáltenos a partir de crudos y sus diluciones en heptano. Observaron al igual que autores anteriormente mencionados, que a medida que se aumenta la cantidad de heptano en la dilución, y el voltaje aplicado, la cantidad de los asfaltenos depositados aumenta. En sus experimentos solo obtuvo depositaciones de tipo anódico, a diferencia de investigaciones como la de *Khvostichenko y colaboradores 2009* y *Khvostichenko y colaboradores 2010.*, donde se obtuvieron asfaltenos con carga positiva y negativa. *Hashmi 2015* realizó también experimentos de electrodeposición dinámicas, observando los mismos efectos del solvente y voltaje, pero para estos casos se observa mayor cantidad de asfaltenos depositados y una pequeña depositación catódica.

*Hosseimi y colaboradores 2016*, analizaron el efecto del solvente, el voltaje y la estructura química en el comportamiento electrocinético de los asfaltenos. Observaron que a medida que incrementa el voltaje y cantidad de solvente, aumenta los asfaltenos depositados, como se menciona en trabajos anteriores. Lo más importante de su investigación es el análisis de la implicación del contenido de heteroátomos como: nitrógeno, azufre y oxígeno en la cantidad de asfaltenos depositados, observando que a medida que esta concentración es mayor, la depositación asfáltica se incrementa. Esto es evidencia de que la estructura química de los asfaltenos es muy importante en su comportamiento electrocinético, y que cada familia asfáltica tendrá un comportamiento diferente según su composición, relacionada con el origen del crudo y el yacimiento.

*Asaadian y colaboradores 2017* realizó experimentos de electrodeposición, con crudos iraníes, con 18% de asfaltenos en su composición, utilizó el crudo como mezclas crudo-hexano, para el caso del petróleo, obtuvo depósitos de igual cantidad en ambos electrodos,

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

en pequeñas cantidades, a medida que la mezcla contenía más hexano, el porcentaje de electrodeposición se incrementaba, en especial en el electrodo negativo, este comportamiento causado por el solvente es consistente con lo reportado por otros autores mencionados previamente.

*Xia y colaboradores 2019; Xia y colaboradores 2020* evaluaron la influencia de la composición molecular de los asfaltenos en los procesos de electrodeposición, mediante procesos determinaciones de conductividad y solubilidad en mezclas de heptano-tolueno, utilizando dos tipos de asfaltenos con diferentes concentraciones de heteroátomos, determinando al igual que *Hosseimi 2016* que a mayor concentración de heteroátomos en la estructura de los asfaltenos se favorecerá el proceso de electrodeposición. En 2020 el mismo grupo de investigadores, llevo a cabo experimentos de electrodeposición con asfaltenos resinas en tolueno y heptano y sus mezclas, determinando que las carga del asfalteno en esas condiciones puede ser modificada por la acción del campo eléctrico, como de las resinas presentes, cuando el asfalteno se encuentra solo en la mezcla a bajos campos exhibe carga positiva, pero a mayor campo eléctrico se modifica la carga siendo ahora negativa, de igual manera en presencia de resinas.

*Ahooei y colaboradores 2020*, realizaron experimentos similares al grupo en *Xia 2019; Xia 2020* ,en la mezcla de solventes heptano-tolueno, observando que la electrodeposición de los asfaltenos en esta mezcla es principalmente en el electrodo negativo, como el grupo investigador mencionado previamente determinó, adicionalmente corroboraron lo obtenido por autores previos, que al incrementar tiempos y voltajes, se favorece la cantidad electrodepositada, así como la importancia de la presencia de heteroátomos en la estructura del asfalteno, para tener mayor cantidad de depósito.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

En la mayoría de las investigaciones relacionadas directamente con la electrodeposición de asfaltenos, utilizan solventes de tipo polar o apolar como heptano o tolueno para desestabilizar los agregados en el crudo, y depositan los asfaltenos mediante la utilización de un campo eléctrico, que varía según la naturaleza de los asfaltenos y la proporción de solvente utilizado (Farooq et al., 2010; Afanasjeva et al., 2010; Ahooei et al., 2010).

De acuerdo con los trabajos previamente mencionados, las principales variables que influyen los procesos de electrodeposición de asfaltenos son: voltaje aplicado, tiempo, solventes empleados y estructura química del asfalteno. Estos parámetros se ajustan con el objetivo de realizar una perturbación en la matriz de petróleo para desestabilizarla y aislar por efecto de cargas a la fracción asfaltenica.

Se debe introducir un componente externo que desestabilice el petróleo, una alternativa es la implementación de campos magnéticos. *Loskutova y colaboradores 2004; Loskutova y colaboradores 2008; Loskutova y colaboradores 2010*. Han aplicado campos magnéticos, a diferentes tipos de crudos tanto parafínicos como con alto contenido de asfaltenos y resinas, sus investigaciones reflejan un descenso en la viscosidad de los fluidos, así como un cambio composicional en el crudo dándose la formación de complejos de vanadio en los crudos de alto contenido de fracciones pesadas. Por otra parte, *Lesin y colaboradores 2010; Lesin y colaboradores 2011* en sus investigaciones encuentran que el crudo posee en su estructura nanopartículas magnéticas, aunque estas se encuentran en una pequeña proporción.

La electrodeposición en presencia de un campo magnético al igual que la versión convencional, se fundamenta en la polarización de especies cargadas en presencia del campo eléctrico, y su migración según su carga al respectivo electrodo positivo o negativo,

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

pero adicionalmente, el medio se ve afectado por un campo magnético, generado por un magneto (Hinds et al., 2001; Gomez et al., 2005; Tschulik et al., 2012; Matsushima et al., 2004; Yu et al., 2015).

Las electrodeposiciones magnéticas son utilizadas en la elaboración de aleaciones con metales magnéticos, aunque estos procesos han presentado buenos resultados con metales no magnéticos como el caso del cobre, zinc y magnesio, mejorando la velocidad de depositado y morfología del depósito. El mecanismo de acción en este tipo de procesos no está aún esclarecido (Hinds et al., 2001; Gomez et al., 2005; Tschulik et al., 2012; Matsushima et al., 2004; Yu et al., 2015).

Los procesos de electrodeposición magnética no se han evaluado para asfaltenos, La utilización de esta metodología podría generar una eventual desestabilización de la matriz de crudo, mejorando así su deposición y cantidad de depósito en los electrodos.

Los materiales magnéticos dependiendo de su tamaño, pueden tener diferentes propiedades. Aquellos con un tamaño alrededor de las 100nm -150 nm poseen propiedades muy diferentes al compararse con sustancias de igual composición, pero de tamaños superiores. Esta cualidad ha permitido que estos materiales tengan una gran variedad de aplicaciones diferentes campos de la investigación, como la química, la física, la ingeniería y la medicina (Akbarzadeh et al., 2012; Lu et al., 2007; Gubin et al., 2009; Alcantara et al., 2016; Yue et al., 2012; Singamaneni et al., 2011; Gao et al., 2009).

Este comportamiento de los nanomateriales magnéticos se conoce como superparamagnetismo, el cual se presenta cuando partículas con dominios magnéticos únicos, alcanzan diámetros críticos, donde la coercitividad llega a cero, donde las

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

fluctuaciones son lo suficientemente fuertes para desmagnetizar espontáneamente un sistema previamente saturado. Por lo tanto, estos materiales magnéticos solo son magnéticos en presencia de campos externos, pero vuelven a estados no-magnéticos cuando el campo es retirado. Este comportamiento favorece su aplicación, debido a que permiten su activación y desactivación magnética.

Los materiales magnéticos están compuestos principalmente de hierro, cobalto y níquel. La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es el mineral de mayor aplicación (Akbarzadeh et al., 2012; Lu et al., 2007; Gubin et al., 2009; Alcantara et al., 2016; Yue et al., 2012; Singamaneni et al., 2011; Gao et al., 2009).

En la siguiente investigación se realizó la evaluación de diferentes procesos de electrodeposición para asfaltenos, inicialmente con crudos pesados y solventes y posteriormente con crudos extra pesados, con el objetivo de conocer el comportamiento electrocinético y posibles mecanismos de electrodeposición de asfaltenos, adicionalmente se implementaron electrodeposiciones de asfaltenos en presencia de campos magnéticos y materiales magnéticos, para conocer su efectividad respecto al método convencional y sus posibles mecanismos de electrodeposición.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo general**

Desarrollar una estrategia experimental óptima, que permita analizar de manera sistemática, las principales variables involucradas en el comportamiento electrocinético en un proceso de electrodeposición de los asfaltenos presentes en crudos extra-pesados y en soluciones sintéticas; mezclados con partículas magnéticas en presencia de un campo magnético externo.

### **1.2. Objetivos específicos**

Caracterizar fisicoquímica y espectroscópicamente el crudo extra-pesado, los diferentes tipos de los asfaltenos presentes en éste y los materiales magnéticos.

Diseñar y construir la celda magneto-electrolítica donde se llevarán a cabo los procesos de electrodeposición.

Caracterizar los productos obtenidos en la electrodeposición de los asfaltenos, tanto en crudo extra-pesado como en sus soluciones sintéticas.

Analizar el mecanismo de acción de los materiales magnéticos en el proceso de electrodeposición.

Determinar las mejores condiciones para la electrodeposición de los asfaltenos, basado en el análisis del comportamiento electrocinético observado.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

### 2. Planteamiento del Problema

Los crudos extra-pesados y pesados poseen una alta viscosidad, generada principalmente, por la alta concentración de resinas y sobre todo de asfaltenos, razón que hace más costosa su extracción, transporte y refinación.

Los asfaltenos contienen en su estructura el 20% de los metales presentes en el petróleo, correspondientes a Níquel, Vanadio y Hierro; estos metales afectan el funcionamiento de los catalizadores, durante los procesos de refinación *Sheu y colaboradores 2002*. La técnica empleada para evitar el deterioro de estos materiales es la precipitación de los asfaltenos aplicando alcanos lineales principalmente mezclas de propano y butano, Aunque este proceso es muy utilizado, presenta problemas como: altos consumos de alcanos, riesgos a la salud de operadores, contaminación del medio ambiente. Además, este método no es selectivo ya que puede afectar también otro tipo de compuestos presentes. A nivel de laboratorio, la extracción de este tipo moléculas se lleva a cabo empleando a norma ASTM D-6560-00, que condiciona el heptano como solvente indicado para la dicha extracción.

La gran mayoría de técnicas aplicadas en el manejo actual del crudo pesado y el tratamiento de asfaltenos sólo mitigan los problemas, más no ofrecen soluciones eficientes y amigables con el medio ambiente para el aprovechamiento de este tipo de petróleo

### 3. Hipótesis

Es posible que la presencia de materiales y campos magnéticos, durante la electrodeposición de los asfaltenos, modifique las condiciones del proceso, incrementando la cantidad de los asfaltenos electrodepositados.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

### 4. Pregunta de investigación

¿Es viable técnicamente la electrodeposición en forma selectiva de los asfaltenos presentes en crudos extra-pesados colombianos o en sus soluciones sintéticas, dopados con materiales magnéticos y en presencia de un campo magnético externo de frecuencia constante o variable?

### 5. Justificación

El petróleo aporta gran parte de la energía utilizada por el ser humano, y es la base para el desarrollo de otro tipo de fuentes de energía. Debido a la alta demanda de hidrocarburo para suplir las necesidades energéticas, las reservas de petróleo liviano o de baja viscosidad, se han visto drásticamente reducidas, conllevando a la necesidad de la utilización de los crudos extra-pesados; fluidos que, por sus características reológicas, incrementan notablemente los costos de transporte y producción.

La electrodeposición de los asfaltenos es una alternativa eficiente para la disminución de la viscosidad en crudos extra-pesados, pero con la limitante de los altos requerimientos de tiempos y voltaje. En esta propuesta de investigación *se formulará una estrategia experimental y teórica*, que permita el mejoramiento de los procesos de electrodeposición de los asfaltenos, mediante el análisis de su comportamiento electrocinético y la presencia de materiales y campos magnéticos externos, para poder plantear alternativas tecnológicamente viables, que permitan el máximo aprovechamiento de uno de los recursos energéticos más importantes del país, como son los *crudos extra-pesados*.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

### **6. Metodología**

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en la investigación se desarrollaron 4 etapas metodológicas

#### **6.1. Caracterización de crudos, asfaltenos y nanopartículas**

Como etapa inicial de la investigación, se llevó a cabo la caracterización de los principales componentes involucrados en el proceso de electrodeposición, que son: Los crudos Chichimene y Yarigui, los asfaltenos presentes en estos y las nanopartículas magnéticas.

Los procesos de electrodeposición iniciales se realizaron en un crudo pesado (Yarigui), a partir de este se prepararon soluciones de los asfaltenos, las cuales también se emplearon en los procesos de electrodeposición; posteriormente se llevaron a cabo las electrodeposiciones del crudo extra-pesado Chichimene.

Los asfaltenos se consideran la fracción del petróleo que es soluble en tolueno e insoluble en heptano; aprovechando dicha solubilidad, se obtuvieron las fracciones asfálticas, de los hidrocarburos previamente mencionados, las cuales posteriormente fueron caracterizadas.

Las nanopartículas magnéticas empleadas son comerciales su implementación habitual es como tóner de impresoras láser y fueron caracterizadas con el objetivo de conocer su composición y morfología. Se seleccionaron estos materiales, porque son económicas comparadas con otras nanopartículas asequibles y se conocía que poseen propiedades magnéticas debido a su aplicación convencional.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

### **6.2. Caracterización de crudos**

Siguiendo la metodología descrita por la norma ASTM D-4124-97 [43], se determinó la composición SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) de los hidrocarburos; la densidad y gravedad API se determinaron tomando como guía la norma ASTM 1298-12b-17, las pruebas reológicas se realizaron en un reómetro Anton Paar MCR 302, a esfuerzos de corte de  $0.1 \text{ s}^{-1}$  a  $100 \text{ s}^{-1}$  y temperaturas de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e intensidades de campo magnético de  $0.17 \text{ T}$ ,  $0.35 \text{ T}$  y  $0.65 \text{ T}$ , también se obtuvieron los espectros infrarrojo (IR), con el equipo Bruker Tensor 27 de celda ATR.

### **6.3. Caracterización de los asfaltenos**

Se obtuvieron los asfaltenos de los crudos Yarigui y Chichimenes siguiendo la norma ASTM D-6560-00 y se obtuvieron sus espectros infrarrojo (IR) en un equipo Bruker Tensor 27 de celda ATR, los espectros ultravioleta-visible (UV-Vis) empleando el equipo Shimadzu UV-240 IPC y los de fluorescencia utilizando el espectrofluorímetro PTI-QM40. Adicionalmente se realizó el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) en el microscopio Quanta FEG 650, se determinó la composición elemental, en el equipo VARIO CUBE y se realizó un análisis termogravimétrico en el equipo Netzsch 449 F1 en un rango de temperatura de  $32 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### **6.4. Caracterización de nanopartículas magnéticas**

Las nanopartículas magnéticas utilizadas son partículas de magnetita y carbono, de tamaños y formas heterogéneas, este material se emplea habitualmente como tóner en impresoras láser.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

A las nanopartículas se les realizó un análisis por espectroscopia IR, empleando el equipo Bruker Tensor 27 de celda ATR, se obtuvieron difractogramas de rayos X (DRX), utilizando el equipo Bruker D8 Advance con geometría DaVinci, Los patrones de difracción obtenidos se visualizaron mediante la base de datos PDF4+ del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) en el microscopio Quanta FEG 650 y su composición elemental en el equipo VARIO CUBE. Se realizó el análisis termogravimétrico en el equipo Netzsch 449 F1 desde 32 °C a 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

### **6.5. Diseño y construcción de celda magneto-electrolítica y electrodeposición con crudo Yarigui**

En la segunda etapa de la investigación, se diseñó y construyó la celda magneto-electrolítica, mientras se evaluaban las mejores condiciones para la electrodeposición de asfaltenos. Para ello se empleó el crudo Yarigui, por tratarse de un fluido más sencillo desde el punto de vista reológico, para posteriormente escalar dichas condiciones al crudo extra-pesado.

Revisando la literatura y los posibles montajes para la celda magneto-electrolítica, partiendo de montajes para electrodeposición de asfaltenos (Apéndice A: Condiciones de operación y depósitos habituales en procesos de electrodeposición de asfaltenos. Apéndice B: Esquema general de una celda magneto-electrolítica. y Apéndice C: Propuestas de una celda magneto-electrolítica, para un proceso de electrodeposición en presencia de nanomateriales magnéticos.) y revisando los procesos de electrodeposiciones en presencia de campos magnéticos se plantearon posibles alternativas para el diseño de la celda a emplear en esta investigación. Finalmente teniendo en cuenta que la celda fuera muy

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

funcional y reutilizable, se tomó como partida una celda tipo H de vidrio tipo Pyrex, para el trabajo a altas temperaturas. La celda está compuesta de dos secciones enlazadas por un puente, con un sello esmerilado, este sistema permitió la implementación de los campos magnéticos alrededor del puente. El campo magnético se generó con un transformador y un estator; la capacidad de dividir la celda permitió el usar siempre la misma con ambos sistemas. Se emplearon electrodos de acero inoxidable 304 por tratarse de un material de fácil acceso (respecto a otras posibles alternativas) y muy utilizado en la industria petrolera. Para esta primera etapa con crudos pesados se suministró a la celda un voltaje de 30 voltios DC, en etapas posteriores, se emplearon solventes y voltajes mayores.

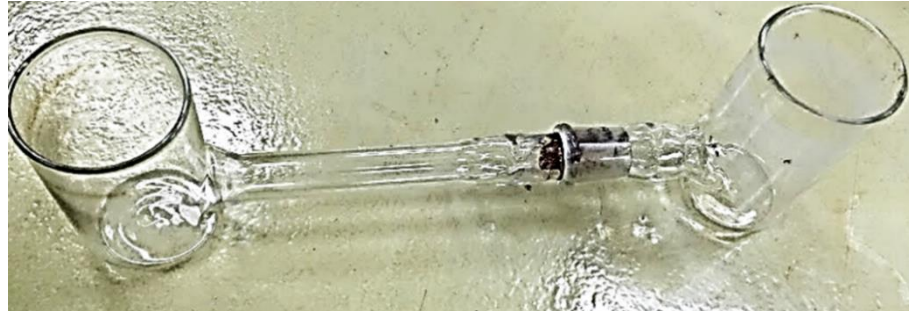
Teniendo en cuenta la caracterización desarrollada en la etapa 6.1, los datos recopilados para el crudo Yarigui y sus respectivos asfaltenos, son la base para la construcción de la celda.

Se empleó como diseño inicial para el montaje de las electrodeposiciones una celda tipo H en Pyrex, con capacidad para 300 ml y con un puente de 0.30 m de longitud (Figura 1).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 1:**

*Celda tipo H de Pyrex*



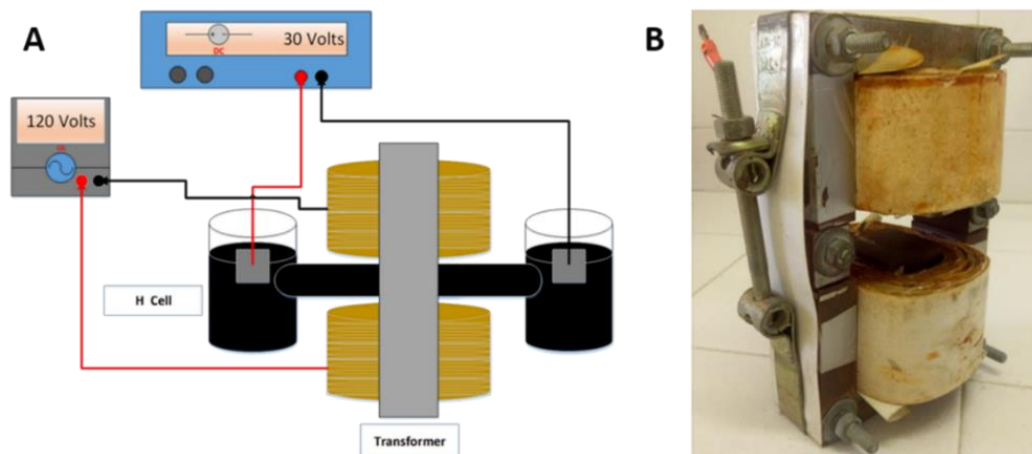
La electrodeposición se realizó aplicando un voltaje continuo de 30 voltios, generando un campo eléctrico de 100 V/m. ( $E = \text{voltaje} / \text{longitud}$ ) sobre electrodos de acero inoxidable 304 de 2,5cm x 2,5cm; dichos electrodos, previo a todos los procesos de electrodeposición, se lijaron con grano 400 y se limpiaron con una solución de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. Finalmente, se lavaron con dodecil sulfato de sodio para garantizar la ausencia de materia orgánica e impurezas en su superficie.

Se evaluaron dos configuraciones de campos magnéticos, primero se utilizó un transformador alimentado con 120 voltios en corriente alterna (Figura 2 y Figura 3) siendo el campo generado por el transformador de una amplitud de 100 mT.

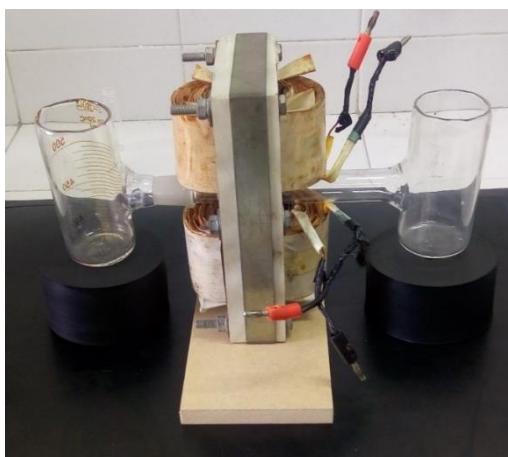
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 2:**

*Esquema de montaje para electrodeposición de los asfaltenos en presencia de un campo magnético generado por un transformador (A); Transformador utilizado en los experimentos (B).*

**Figura 3:**

*Esquema de montaje para electrodeposición de los asfaltenos en presencia de un campo magnético generado por un transformador.*

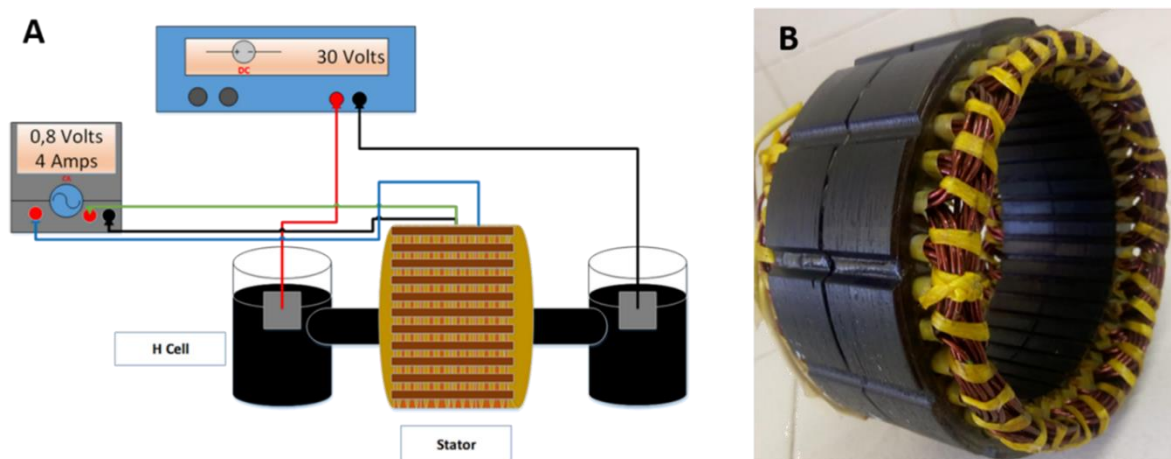


## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

El segundo utilizó un campo magnético que fue generado por un estator trifásico alimentado con 4 A en corriente alterna (Figura 4). El estator generaba un campo de 4 mT, los valores de campo fueron medidos con un equipo, basado en el efecto Hall desarrollado en el grupo CEMOS de la Universidad Industrial de Santander (Figura 5), que consiste en un radiómetro DRV505 sensor de efecto Hall lineal (Texas Instruments). Este dispositivo es un sensor de efecto Hall lineal que responde proporcionalmente a la densidad de flujo magnético. Su salida cambia linealmente con la densidad de flujo magnético aplicada. El sensor proporciona cuatro opciones de sensibilidad que permiten una variación máxima en el voltaje de salida basado en el rango de detección requerido.

### Figura 4:

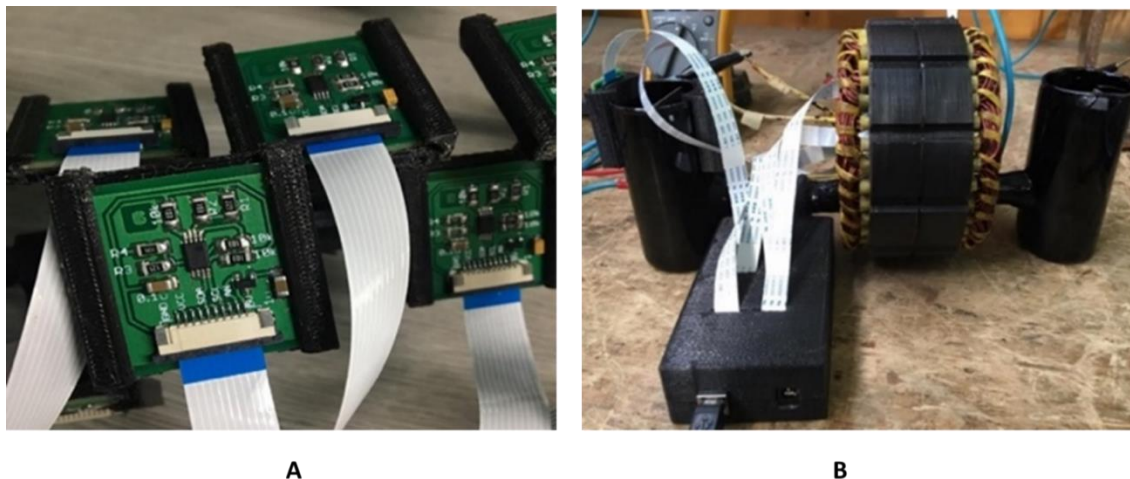
*Diagrama de montaje para la electrodeposición de los asfaltenos en presencia de un campo magnético generado por un estator (A); Estator utilizado en los experimentos (B).*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 5:**

*Sensores de intensidad de campo magnético (A); Distribución de los sensores de campo magnético (B).*



Todos los procesos de electrodeposición duraron 90 minutos e inicialmente se llevaron a cabo en el crudo Yariguí, adicionalmente se generaron mezclas con 1% de nanopartículas magnéticas. Se realizaron también procesos de adsorción, como blanco, estos se llevaron a cabo siempre en ausencia tanto de campo eléctrico como magnético.

Los asfaltenos depositados en cada una de las configuraciones evaluadas se obtuvieron aprovechando su solubilidad, este procedimiento consistió en lavar los electrodos con tolueno, con el objetivo de disolver los depósitos asfálticos, seguido de una filtración, para separar todo lo insoluble; el siguiente paso incluyó la evaporación del tolueno, la adición de heptano y la filtración para obtener la fracción insoluble en heptano. De acuerdo con la solubilidad de los asfaltenos, este filtrado final corresponde a la fracción asfáltica, la cual se purifica con más heptano y se seca para su posterior caracterización con las

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

mismas técnicas analíticas y equipos que los asfaltenos iniciales del crudo de Yariguí, descritos en la etapa 6.1.

### **6.6.Electrodeposición con asfaltenos de crudo Chichimene**

Para esta etapa de la investigación se emplearon los asfaltenos obtenidos a partir del crudo Chichimene (punto 5.1) y se prepararon soluciones al 4% w/w de asfaltenos, en tolueno (18000 mg de asfaltenos) y cloroformo (10410 mg de asfaltenos), dicha concentración se tomó con el objetivo de realizar una comparación con los experimentos de la etapa anterior. Esto con el objetivo de conocer más acerca de los procesos electrodeposición y tratar de correlacionar los resultados obtenidos con crudo pesado a los asfaltenos del crudo extrapesado. Los procesos de electrodeposición se llevaron a cabo de la misma manera y equipos que en la etapa previa y la caracterización de los depósitos mediante las mismas técnicas (descritas en 6.1). Se llevaron a cabo también los experimentos de electrodeposición adicionando nanopartículas de magnetita al 1 % w/w, el correspondiente diseño de experimentos se muestra en Apéndice D: Experimentos mencionados en el capítulo 6

### **6.7.Electrodeposición con crudo Chichimene**

La etapa previa permite conocer el comportamiento de los asfaltenos en las electrodeposiciones de fluidos menos viscosos, en soluciones de tolueno y cloroformo. Ahora en esta etapa de la investigación, se toma toda la curva de aprendizaje lograda en los procesos anteriores y se realizan las electrodeposiciones en crudo Chichimene. Los asfaltenos depositados fueron analizados y caracterizados con el objetivo de conocer más sobre el mecanismo que tuvo lugar en cada electrodeposición.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**6.8. Condiciones del proceso de electrodeposición**

Los asfaltenos del crudo extra-pesado colombiano fueron electrodepositados a través de una celda tipo H de 300 mL y con un puente de 0,30 m de longitud, de igual manera como se ha descrito en secciones anteriores. Se llevaron a cabo 4 procesos a diferentes condiciones, que se presentan en la Tabla 1. (Apéndice D: Experimentos mencionados en el capítulo 6)

**Tabla 1:**

*Condiciones para los procesos de electrodeposición realizados.*

Condiciones	Procesos Electrodeposición (ELD)			
	1	2	3	4
Campo eléctrico (V/m)	1000	1000	1000	1000
Tiempo (min)	90	90	90	90
Campo magnético (mT)	-	4	-	4
Fluido	Petróleo	Petróleo	Petróleo + 1% (w/w) PM	Petróleo + 1% (w/w) PM

**Petróleo:** Petróleo extra-pesado original

**PM:** Nanopartículas de magnetita

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

### 6.9. Caracterización fluidos y depósitos

Se caracterizaron los asfaltenos mediante, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de UV-Vis, composición elemental, termogravimetría, microscopia electrónica de barrido (SEM) y Difracción de rayos X, de acuerdo con la metodología descrita en el punto 6.1 adicionalmente se tomaron espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones ( $^1\text{H}$ ) y carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ), para los depósitos, Los espectros de los asfaltenos de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance III desde 400,16 MHz a 100,63 MHz, respectivamente. Para las muestras de  $^1\text{H}$ -RMN, se prepararon soluciones al 4% en peso en cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$ (99,8% D), y las mediciones se realizaron con pulsos de  $30^\circ$  (secuencia de pulsos Bruker zg30), un ancho de barrido de 49000 Hz, 32 K puntos de datos y un tiempo entre pulsos de 10 s. Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como referencia y se promediaron 16 barridas para cada espectro. Las muestras de  $^{13}\text{C}$  NMR fueron soluciones al 10% en peso en  $\text{CDCl}_3$  (99,8% D) utilizando  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  como reactivo de relajación paramagnético a una concentración de 0,05 M. Las mediciones se realizaron con pulsos de  $30^\circ$  (secuencia de pulsos Bruker zgig30), un ancho de barrido de 22400 Hz, 32K puntos de datos y un tiempo de retardo entre barridos de 20 s. La secuencia de pulsos zgig30 suprime el efecto Overhauser y el acoplamiento C a H con una secuencia de desacoplamiento de compuerta inversa y desacoplamiento de pulso compuesto (CPD). Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como referencia y se promediaron 2000 barridas para cada espectro. En ambos casos, los valores de fase y base de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los espectros resultantes se ajustaron y corrigieron manualmente utilizando una expansión muy grande del eje de frecuencia.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Se realizó un análisis mediante Espectrometría de Masas de Resonancia Ciclotrónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR/MS) como se menciona a continuación, Se diluyeron los asfaltenos en tolueno hasta una concentración final de 100  $\mu\text{g/mL}$  para el análisis mediante (fotoionización a presión ambiente) APPI acoplado con un espectrómetro de masas 21 T FT-ICR. APPI es el método de ionización preferido para analizar muestras de asfaltenos gracias a que permite detectar especies no polares y polares.

Las muestras se inyectaron directamente a 50  $\mu\text{L/min}$  en una fuente Ion Max APPI (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA) a una temperatura de vaporizador de 320  $^{\circ}\text{C}$ . Se usó  $\text{N}_2$  como gas envolvente (15  $\text{mL/min}$ ) y gas auxiliar (10  $\text{mL/min}$ ) durante la ionización. La fase gaseosa neutra se fotoionizó con fotones de 10,2 eV de una lámpara ultravioleta de Kriptón (Syagen Technology Inc., Tustin, CA, EE. UU.). Los iones positivos se transfirieron al espectrómetro de masas a través de un capilar metálico calentado ( $\sim 350^{\circ}\text{C}$ ) y se analizaron con un FT-ICR MS de 21 tesla. Mediante los software Predator y PetroOrg© se realizó: La recopilación de datos, transformación de Fourier, fase, calibración espectral de masas, asignación de fórmulas moleculares y visualización de datos. Esta técnica se realizó en el Laboratorio Nacional de Altos Campo Magnéticos, que cuenta con el apoyo del Acuerdo de Cooperación de la Fundación Nacional de Ciencias No. DMR-1644779 y el Estado de Florida (U.S.A.).

Finalizados los procesos de electrodeposición, se determinó el comportamiento reológico, en el reómetro Anton Paar MCR 302, a esfuerzos de corte de  $0.1\text{ s}^{-1}$  a  $100\text{ s}^{-1}$  y temperaturas de 30  $^{\circ}\text{C}$ , 50  $^{\circ}\text{C}$  y 70  $^{\circ}\text{C}$ .

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

## 7. Análisis de resultados

## 7.1. Caracterización de crudos, asfaltenos y nanopartículas

## 7.1.1. Caracterización de crudos

En la Tabla 2 se reporta el análisis SARA, de los crudos Yariguí y Chichimene.

**Tabla 2:**

*Composición SARA de crudos Yariguí y Chichimene.*

<b>Familia de compuestos</b>	<b>Crudo Yariguí</b>	<b>Crudo Chichimene</b>
Saturados	34,3 % w/w	16,6 % w/w
Aromáticos	36,7 % w/w	29,3 % w/w
Resinas	24,6 % w/w	37,3 % w/w
Asfaltenos	4,1 % w/w	16,8 % w/w

De la Tabla 2 se concluye que el crudo Yariguí posee una composición con un alto contenido de moléculas de tipo saturado y aromático, con concentraciones de 34,3 % y 36,7 % respectivamente, tanto las resinas como los asfaltenos son las moléculas de menor concentración, encontrándose de estas últimas solo 4,13% respecto a la composición del crudo. Por otra parte, el crudo Chichimene posee una concentración de compuestos saturados de 16,6% y de aromáticos del 29,3%, siendo cantidades inferiores a las que posee el crudo Yariguí caso contrario sucede con las familias de compuestos pesados, siendo 37,3% para las resinas y los asfaltenos 16,8%. A su vez se debe tener en cuenta que, por tratarse de moléculas de alto peso molecular, tanto las resinas como los asfaltenos, se encuentran directamente relacionadas con la movilidad del petróleo, por tal razón, se puede

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

considerar que el crudo Chichimene es un fluido de menor movilidad respecto al crudo Yariguí. (Demirbas et al., 2016; Chanda et al., 1998; Taraneh et al., 2016; Luo et al., 2005; Luo et al., 2007; Taborda et al., 2017; Quan et al., 2019; Shang et al., 2018; Taheri-Shakib et al., 2017; Oñate-Gutiérrez et al., 2020). En la Tabla 3 se reportan los datos de densidad y °API.

**Tabla 3:**

*Gravedad API y densidad de crudos Yariguí y Chichimene.*

<b>Parámetro</b>	<b>Crudo Yariguí</b>	<b>Crudo Chichimene</b>
Gravedad API (25°C)	21° API	8,5° API
Densidad (60°C)	0,928 g/cm <sup>3</sup>	0,985 g/cm <sup>3</sup>

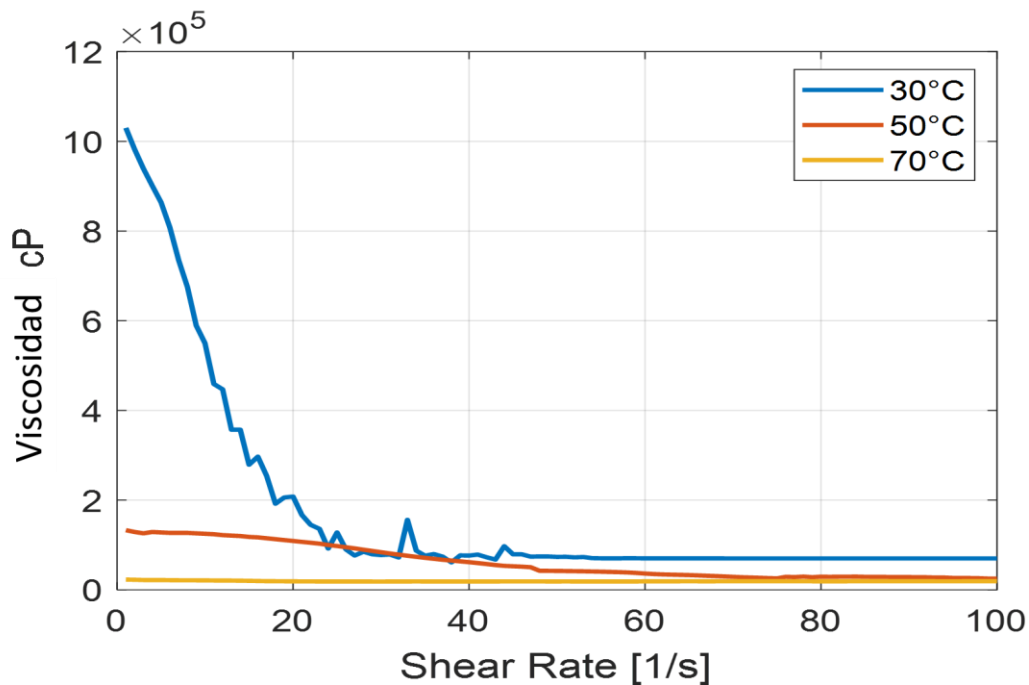
De acuerdo con su composición SARA (Tabla 2) y su gravedad API (Tabla 3) se puede considerar al crudo Yariguí como un fluido de tipo pesado, mientras al crudo Chichimene como un fluido extra-pesado. (Demirbas et al., 2016; Chanda et al., 1998; Taraneh et al., 2016; Luo et al., 2005; Luo et al., 2007; Taborda et al., 2017; Quan et al., 2019; Shang et al., 2018; Taheri-Shakib et al., 2017; Oñate-Gutiérrez et al., 2020).

Por tratarse de un crudo extra-pesado, y por lo tanto estar más relacionado con los asfaltenos y la investigación, se realizó el análisis reológico solo al crudo Chichimene los resultados obtenidos se observan en la Figura 6.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 6:**

*Viscosidad vs. Shear Rate, crudo Chichimene a 30 °C, 50 °C y 70 °C.*



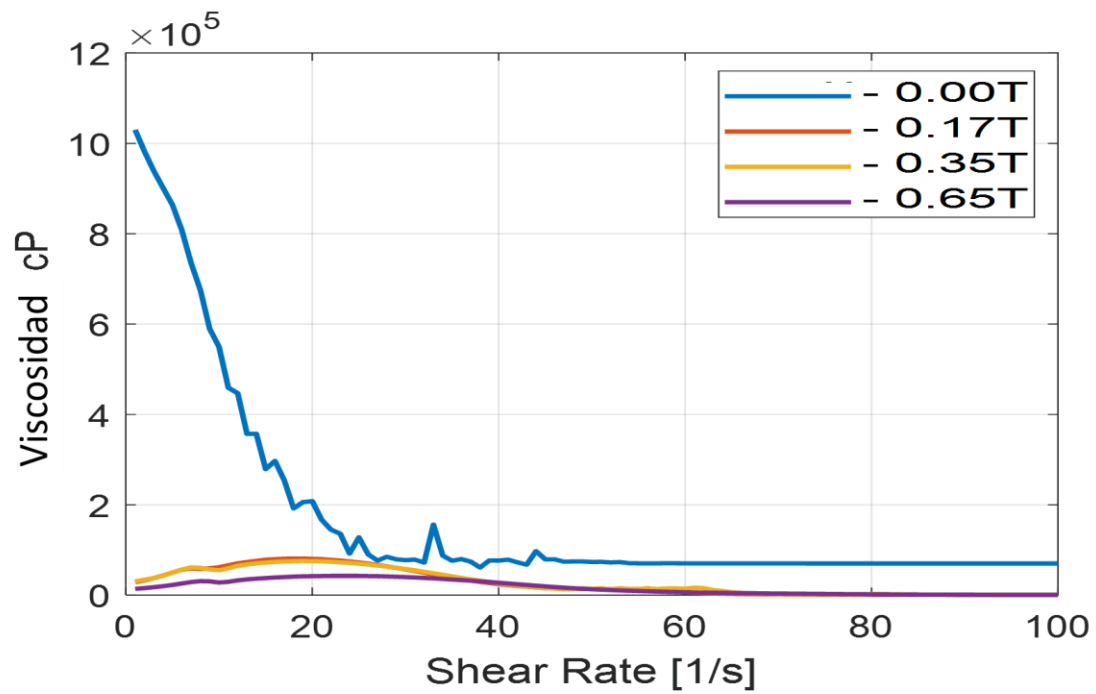
Como se observa en la Figura 6, el crudo Chichimene es un fluido con alta viscosidad, un comportamiento típico de los hidrocarburos con alto contenido de los asfaltenos. En las tres temperaturas evaluadas se observó un comportamiento pseudoplástico hasta aproximadamente  $40 \text{ seg}^{-1}$ , posteriormente se observó un comportamiento muy similar al newtoniano.

Las Figura 7, Figura 8 y Figura 9 muestran el comportamiento reológico del crudo a diferentes temperaturas en presencia de campos magnéticos.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 7:**

Viscosidad vs. Shear Rate, crudo Chichimene a 30 °C y campos magnéticos de 0,17T, 0,35T y 0,65T.

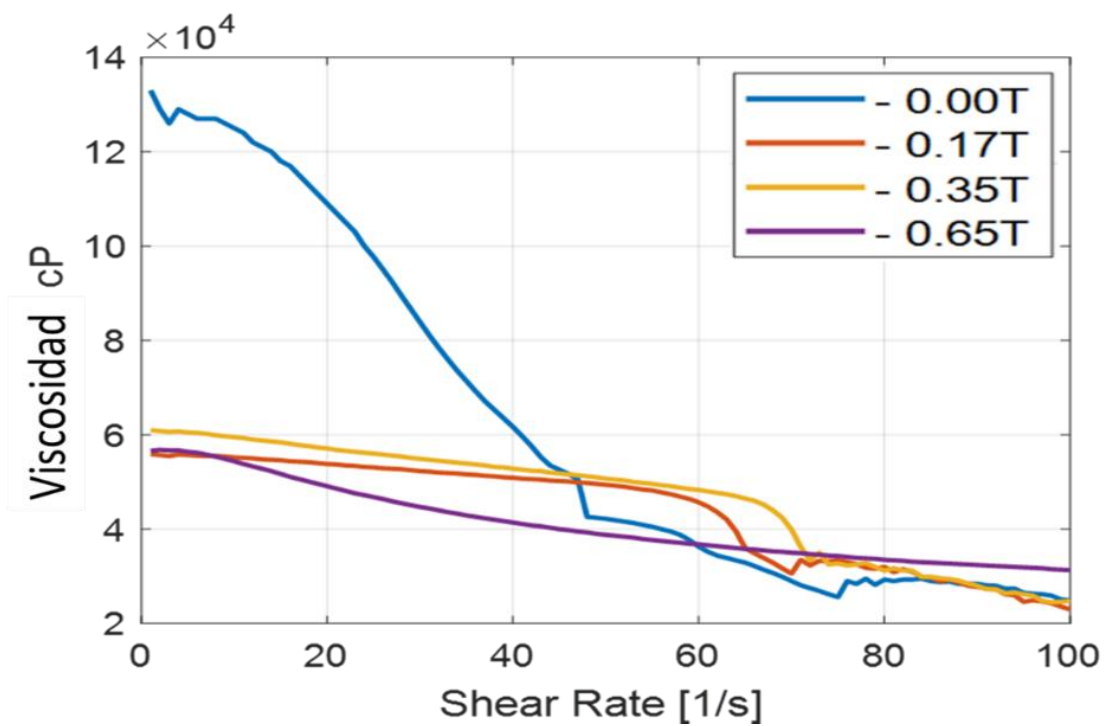


## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 8:**

*Viscosidad vs. Shear Rate, crudo Chichimene a 50 °C y campos magnéticos de 0.17T,*

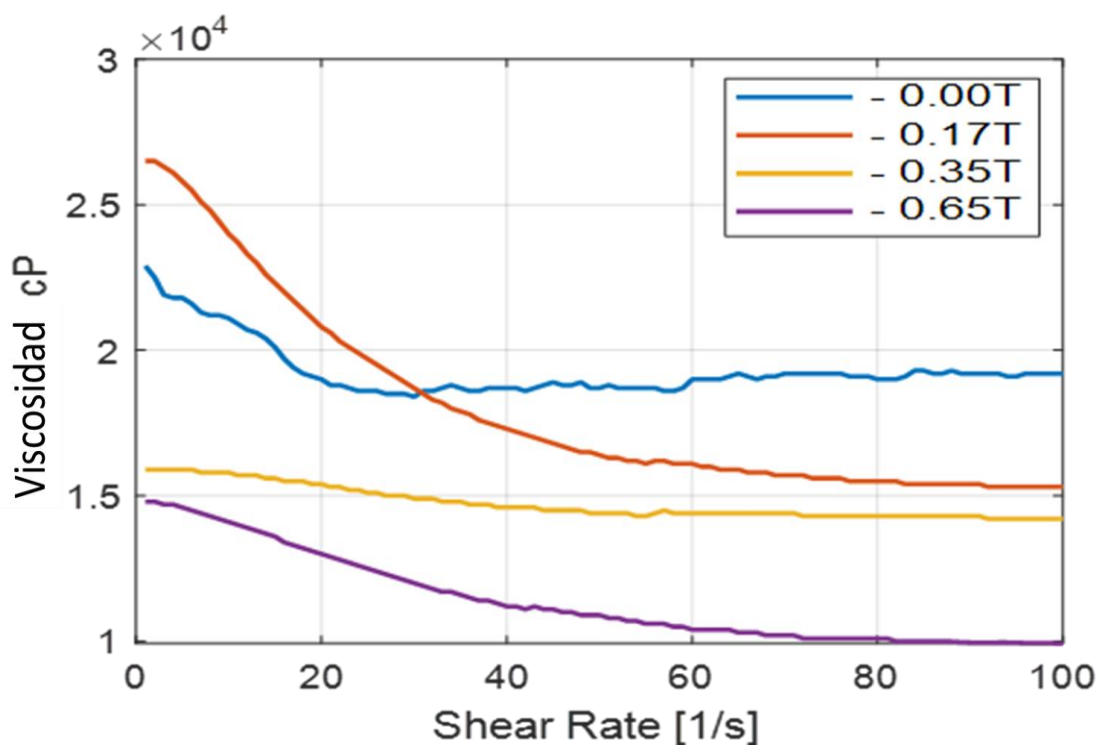
*0.35T y 0.65T.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 9:**

*Viscosidad vs. Shear Rate, crudo Chichimene a 70 °C y campos magnéticos de 0.17T, 0.35T y 0.65T.*



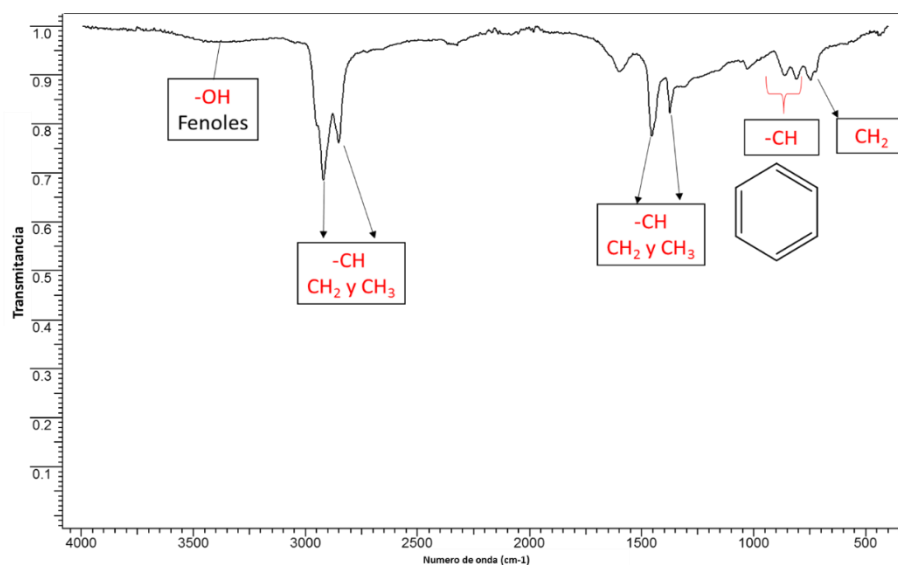
En las Figura 7, Figura 8 y Figura 9 se observa que a medida que el campo magnético se incrementa, la viscosidad del fluido disminuye. Este comportamiento coincide con el obtenido por Loskutova y colaboradores que describen que los crudos disminuyen su viscosidad ante la presencia del campo magnético, debido a que el petróleo posee propiedades paramagnéticas debido a la presencia de radicales libres estables y compuesto de coordinación de vanadio, por lo tanto la interacción con campos magnéticos externos, conduce a la reorganización de la estructura molecular de los compuestos dispersos en el crudo y por consiguiente en algunas propiedades como lo es la viscosidad (Loskutova et al., 2003; Loskutova et al., 2005; Loskutova et al., 2008).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Los espectros de IR para los crudos Chichimene y Yariguí (Figura 10 y Figura 11), corresponden con los que se referencian en la bibliografía para crudos típicos. *Wilt et al.*, 1998 y se pueden observar en ambos señales como: tensión de grupo OH entre los  $3700\text{ cm}^{-1}$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a compuestos fenólicos que están presentes en el petróleo, la tensión del grupo CH alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las cadenas de hidrocarburo, la tensión del grupo C=O entre  $1640\text{ cm}^{-1}$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ , características de grupos carbonilo en resinas y asfaltenos, las bandas relacionadas a la deformación de C-H entre  $1376\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ , así como las señales propias a los anillos aromático entre los  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ , que hacen parte de las estructuras derivadas del benceno, en las familias moleculares como aromáticos, asfaltenos y resinas (*Wilt et al.*, 1998 ; *Wu et al.*, 2015; *Leyva et al.*, 2013).

**Figura 10:**

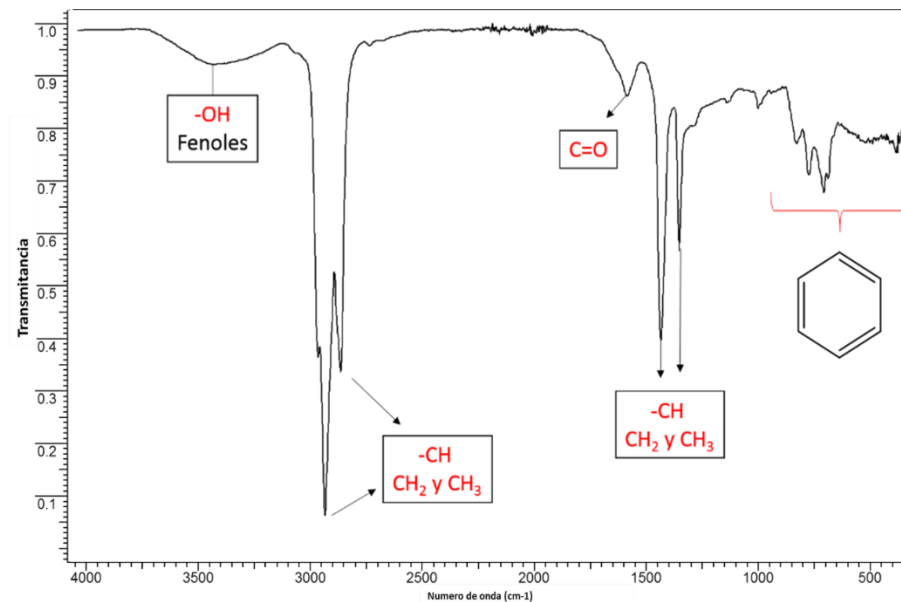
*Espectro IR de crudo Yariguí.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 11:**

*Espectro IR de crudo Chichimene.*



### 7.1.2. Caracterización de los asfaltenos

Posterior a la caracterización de los crudos, se obtuvieron las fracciones asfálticas de ambos hidrocarburos, mediante precipitación en heptano. Se sometieron a pruebas de solubilidad en diferentes solventes orgánicos y los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 4:.

**Tabla 4:**

*Solubilidad de los asfaltenos.*

Solvente	Asfaltenos	Asfaltenos
	Yariguí	Chichimene
Tolueno	Soluble	Soluble

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Heptano	Insoluble	Insoluble
Cloroformo	Soluble	Soluble
Acetato de Etilo	Insoluble	Insoluble
Acetona	Insoluble	Insoluble
Etanol	Insoluble	Insoluble

---

De acuerdo con los resultados obtenidos para las pruebas de solubilidad, se puede corroborar que se trata de la fracción asfáltica, al ser soluble en tolueno e insoluble en heptano, su solubilidad en compuestos como cloroformo, confirman que se trata de los asfaltenos debido a que su alta polaridad los hace solubles (Wu et al., 2015; Leyva et al., 2013.)

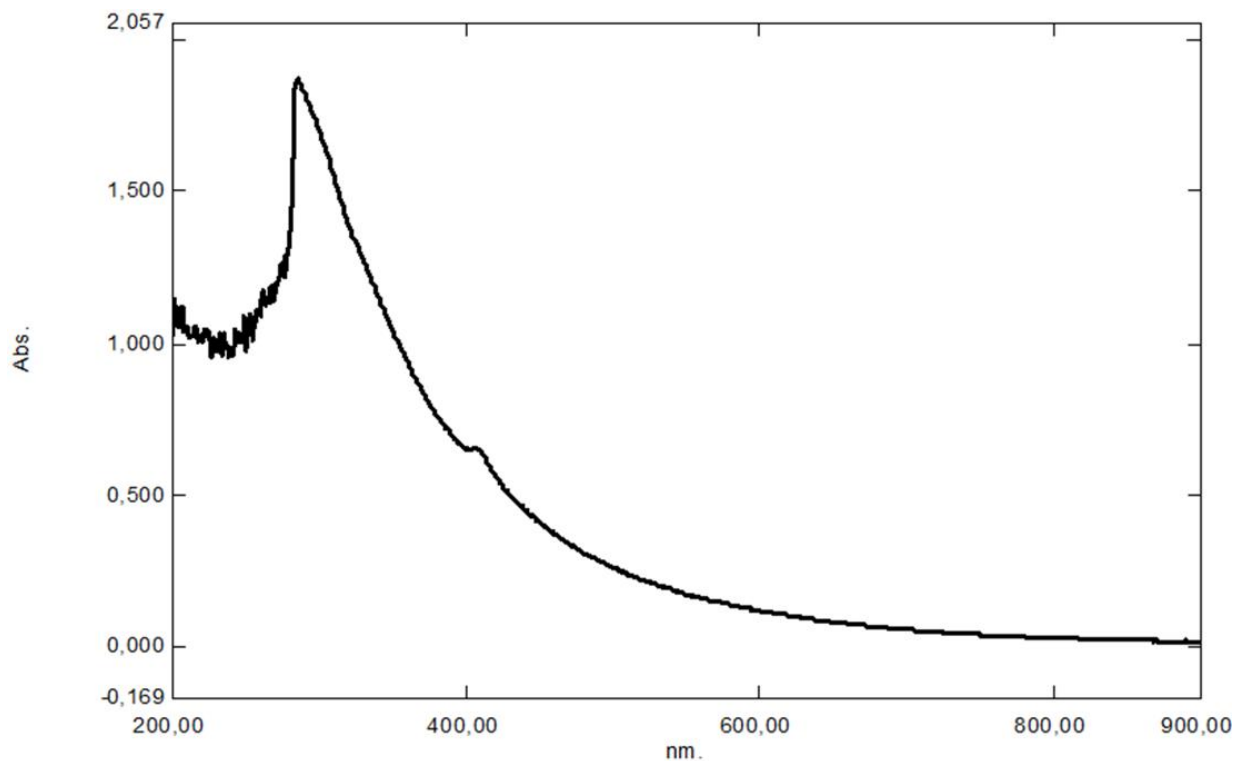
Para ambas familias asfálticas, tanto las del crudo Yariguí como del Chichimene, se realizó una caracterización espectroscópica mediante UV-Vis, IR y fluorescencia. Las Figura 12 y Figura 13 muestran los espectros de UV-Vis de los crudos Yariguí y Chichimene, evidenciándose la presencia de una banda amplia entre los 400 y 500 nm asociada a núcleos poliaromáticos policondensados y sus electrones  $\pi$  (Texeira et al., 2010; Wang et al., 2013). En las Figura 14 y Figura 15 se observan los espectros de fluorescencia de ambas fracciones, con esta técnica instrumental también se logra observar la presencia de los anillos aromáticos y los electrones  $\pi$  presentes en sus insaturaciones, concordando con lo esperado para las fracciones asfálticas (Goncalves et al., 2004; Rodriguez et al., 2012). Las Figura 16 y Figura 17 corresponden a espectros infrarrojos de los asfaltenos obtenidos de los crudos Yariguí y Chichimene, los cuales coinciden con la literatura para espectros infrarrojo de fracciones asfálticas, en ellos se detallan las señales para  $\text{CH}_3$  entre

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

2800cm<sup>-1</sup> y 3000cm<sup>-1</sup>, también se observan señales para CH<sub>2</sub> en dos regiones: entre 1400cm<sup>-1</sup> y 1600cm<sup>-1</sup>, y entre 500cm<sup>-1</sup> y 900cm<sup>-1</sup>, señales correspondientes a los grupos aromáticos.

**Figura 12:**

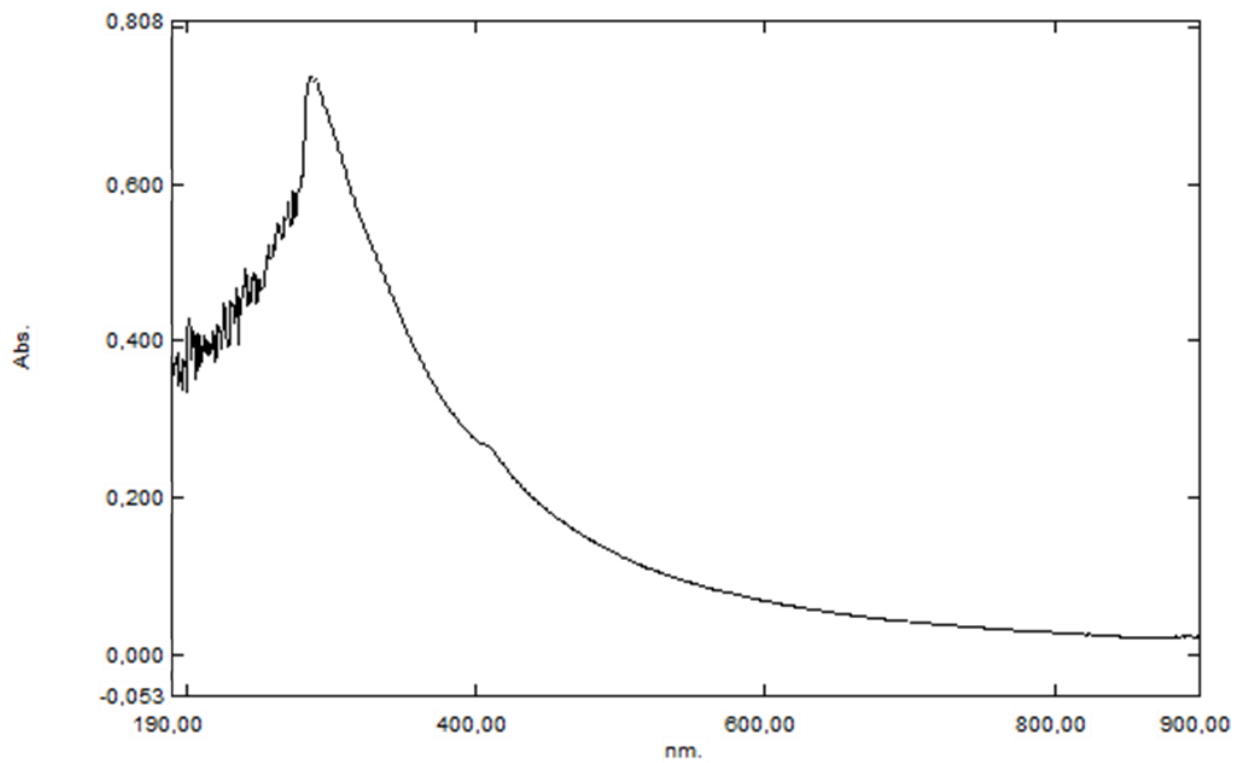
*Espectro UV-Vis de los asfaltenos Yarigúí.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 13:**

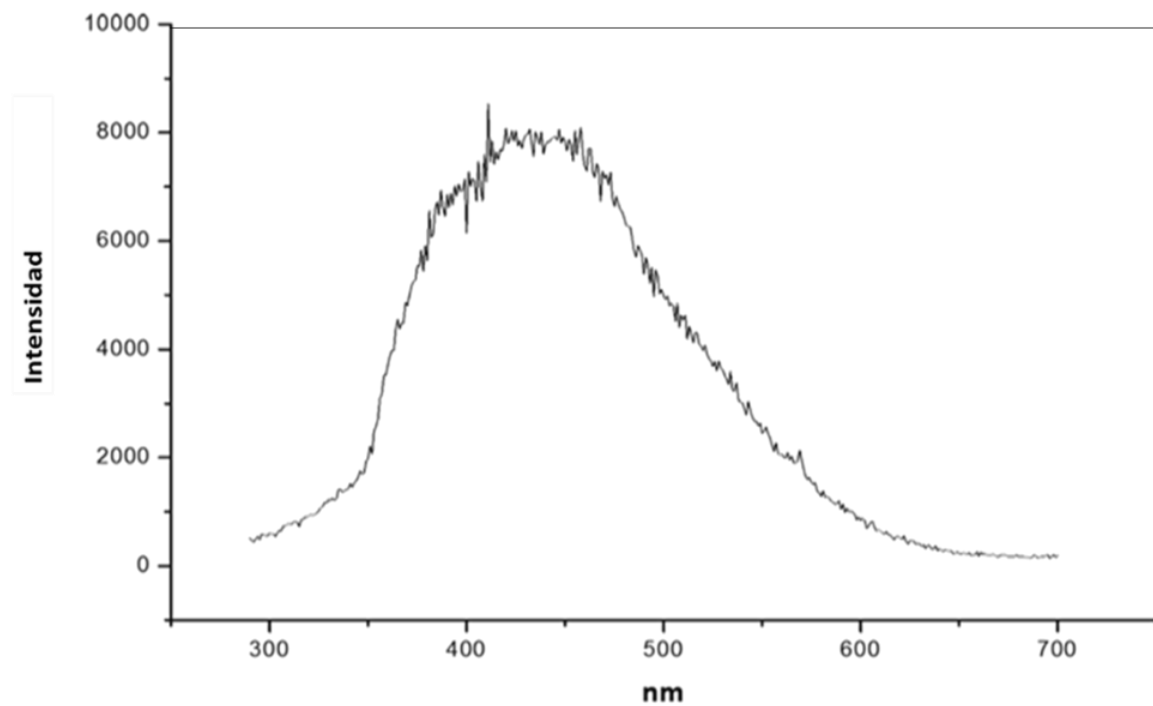
*Espectro UV-Vis de los asfaltenos Chichimene.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 14:**

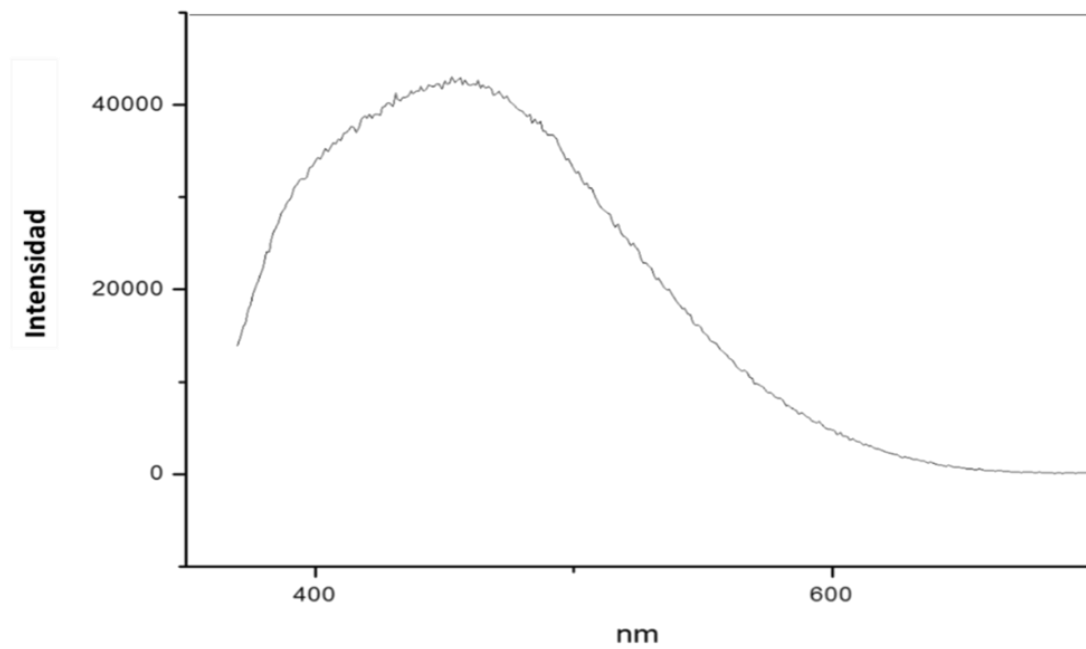
*Espectro de fluorescencia de los asfaltenos Yariguí.*



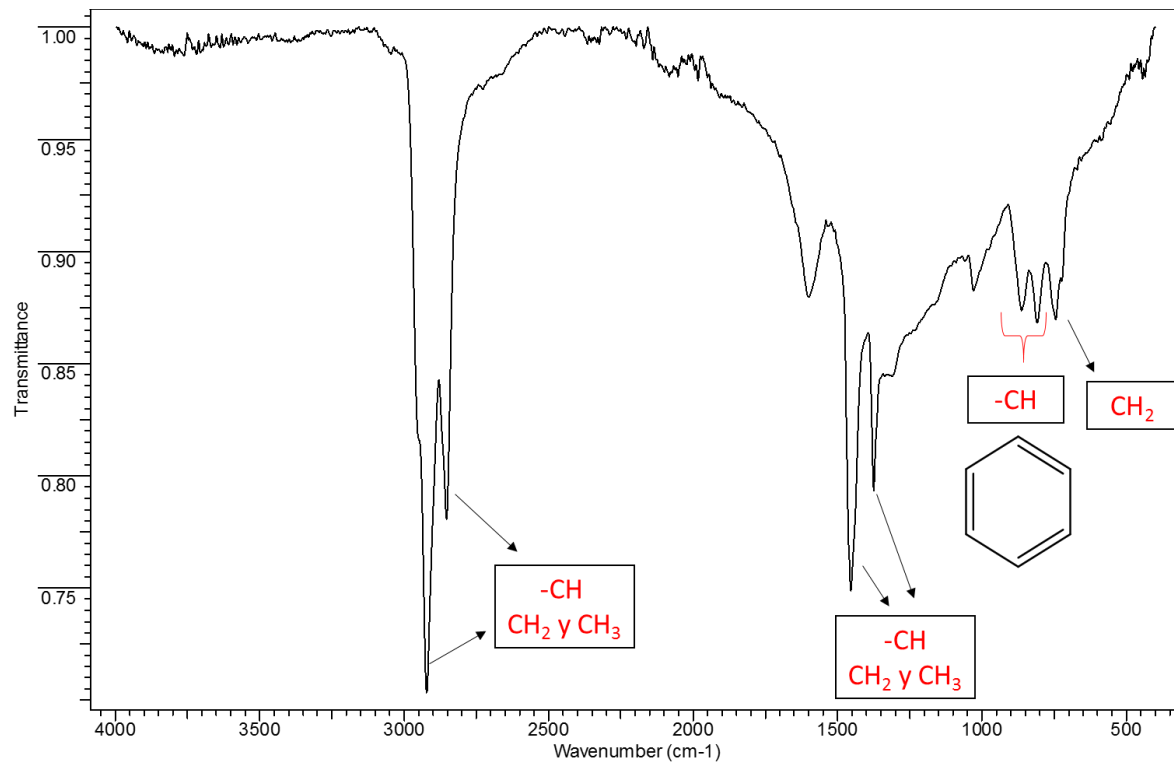
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 15:**

*Espectro de fluorescencia de los asfaltenos Chichimene.*



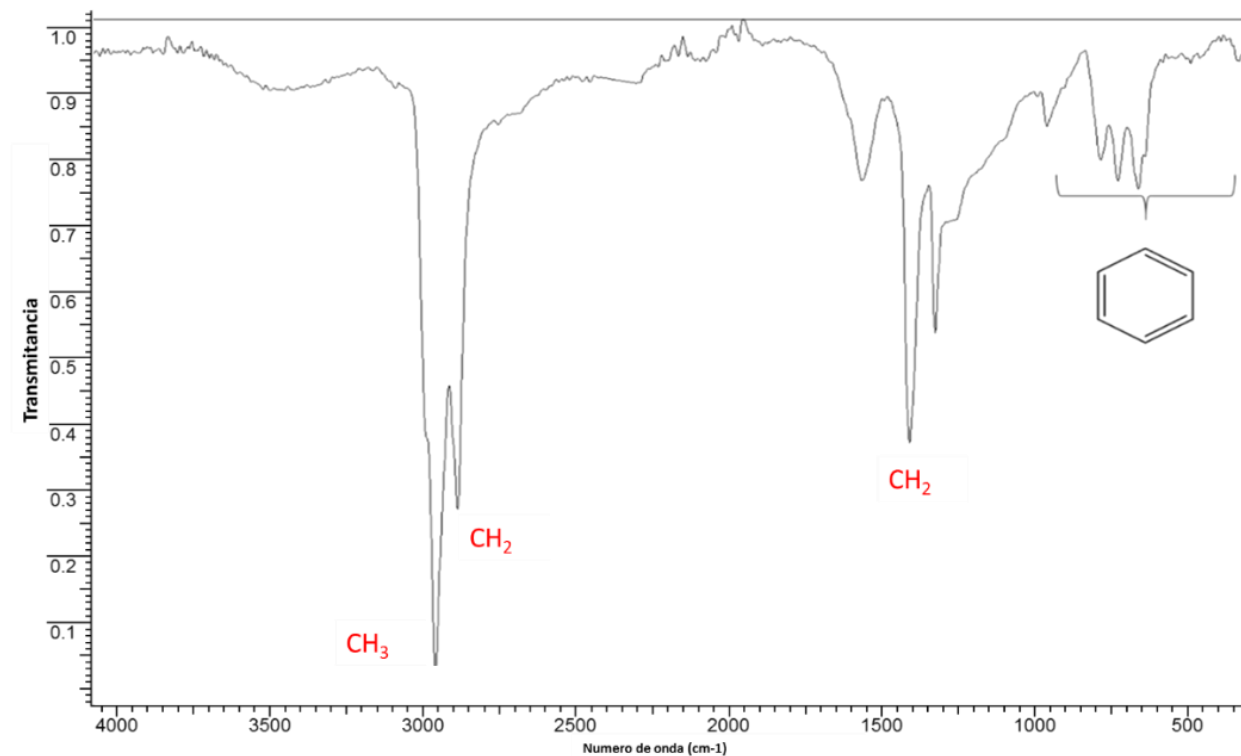
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 16:***Espectro IR de los asfaltenos Chichimene.*

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 17:**

*Espectro IR de los asfaltenos Yariguí.*

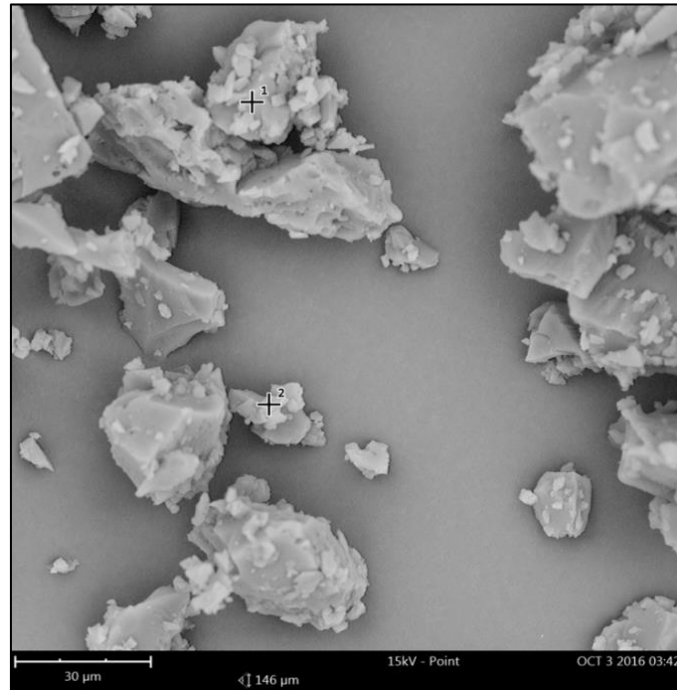


Se realizó una caracterización más exhaustiva de los asfaltenos de Chichimene, llevándose a cabo una caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la Figura 18 muestra las micrografías obtenidas.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 18:**

*Micrografía (SEM) de los asfaltenos Chichimene.*



La micrografía de los asfaltenos de Chichimene muestran que los agregados asfálticos poseen un tamaño superior a los 30 micrómetros.

Al asfalto Chichimene se le realizó una caracterización elemental empleando el equipo Elemental CUBE, que utiliza pirólisis acoplado a cromatografía, para determinar la cantidad de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre, la composición de CHNS para los asfaltenos de Chichimene se muestra en la Tabla 5.

**Tabla 5:**

*Caracterización Elemental de los asfaltenos de crudo Chichimene.*

Elemento	Concentración
----------	---------------

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

	(%, masa)
N	1,12
C	84,95
H	8,16
S	5,36

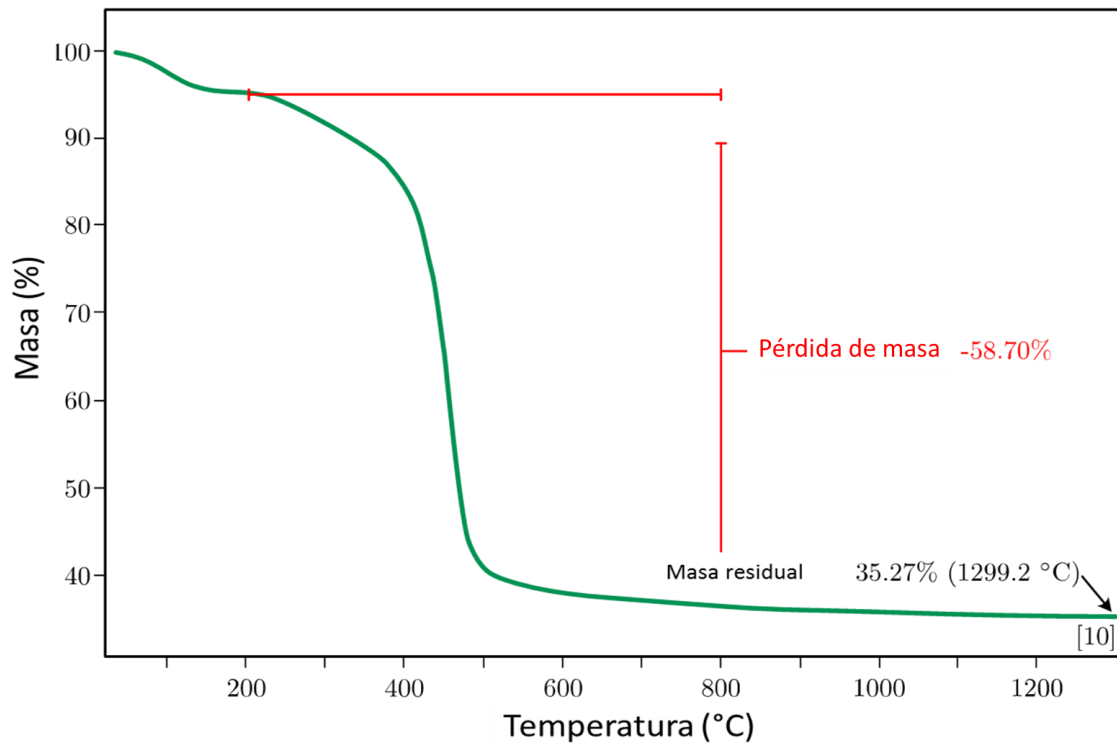
Los heteroátomos que conforman la estructura de las moléculas de los asfaltenos son parte importante en la generación de la carga eléctrica de estos (Hosseini et al., 2016) para el caso de los asfaltenos de Chichimene con un 7% de heteroátomos entre nitrógeno y azufre, estos probablemente se encuentren en forma de grupos amino y piridínicos en el caso del nitrógeno y para el caso del azufre, probablemente esté se presente como tioles y sulfatos. Por tratarse de una concentración muy baja de este tipo de átomos se puede esperar que el crudo posea gran cantidad de los asfaltenos neutros y que su proceso de electrodeposición requiera altos valores de campos eléctricos (Hosseini et al., 2016), adicional a esto el porcentaje de error de la determinación de nitrógeno para esta técnica es del 3%, lo que quiere decir que el resultado obtenido para este elemento está por debajo del error y es poco confiable.

La Figura 19 muestra los resultados termogravimétricos obtenidos a partir de los asfaltenos Chichimene. Se observa una pérdida de masa de 58,70% entre 200 °C y 800 °C, atribuyendo tal pérdida a la degradación de los grupos orgánicos que componen la fracción y a ciertas cadenas más pequeñas correspondientes a máltenos ocluidos (Dong et al., 2005; Chacón-Patiño et al., 2016). Además, se obtiene una masa residual del 35,27%, perteneciente al carbón residual y algunos metales (Hosseini et al., 2016).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 19:**

*Análisis termogravimétrico (TGA) de los asfaltenos de crudo Chichimene.*



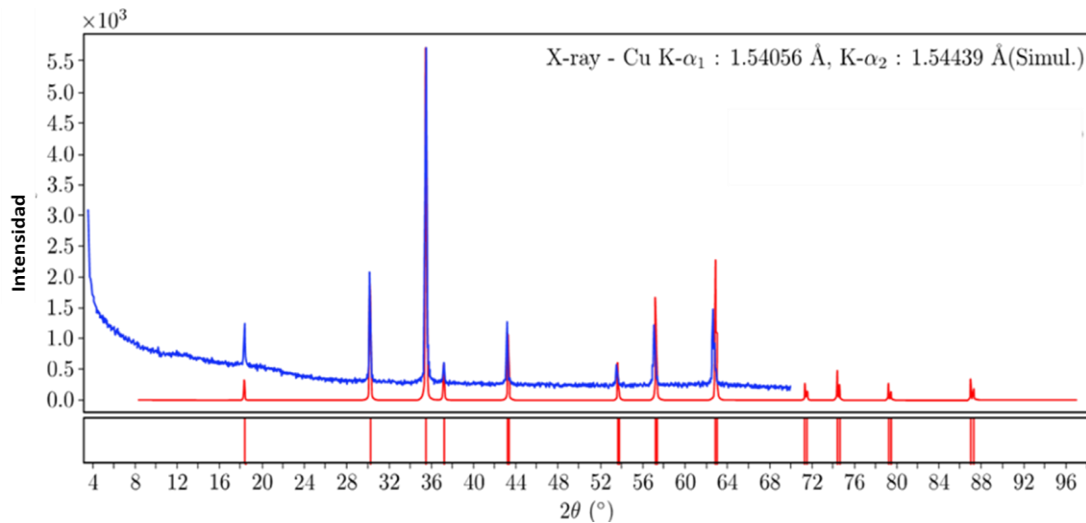
### 7.1.3. Caracterización de nanomateriales magnéticos

Se realizó una caracterización espectroscópica y estructural de las nanopartículas magnéticas, se obtuvo el perfil de difracción de rayos X. En la Figura 20 se muestra el difractograma obtenido de las nanopartículas (azul), así como el patrón correspondiente a la magnetita (rojo) obtenido en la base de datos de cristalografía PDF 4+, en la tarjeta 00-065-0731 (International Centre for Diffraction Data ICDD. Powder Diffraction File 2018).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 20:**

*Difractograma de nanopartículas magnéticas (azul) y patrón de difracción de magnetita reportado en base de datos PDF 4+ (rojo).*



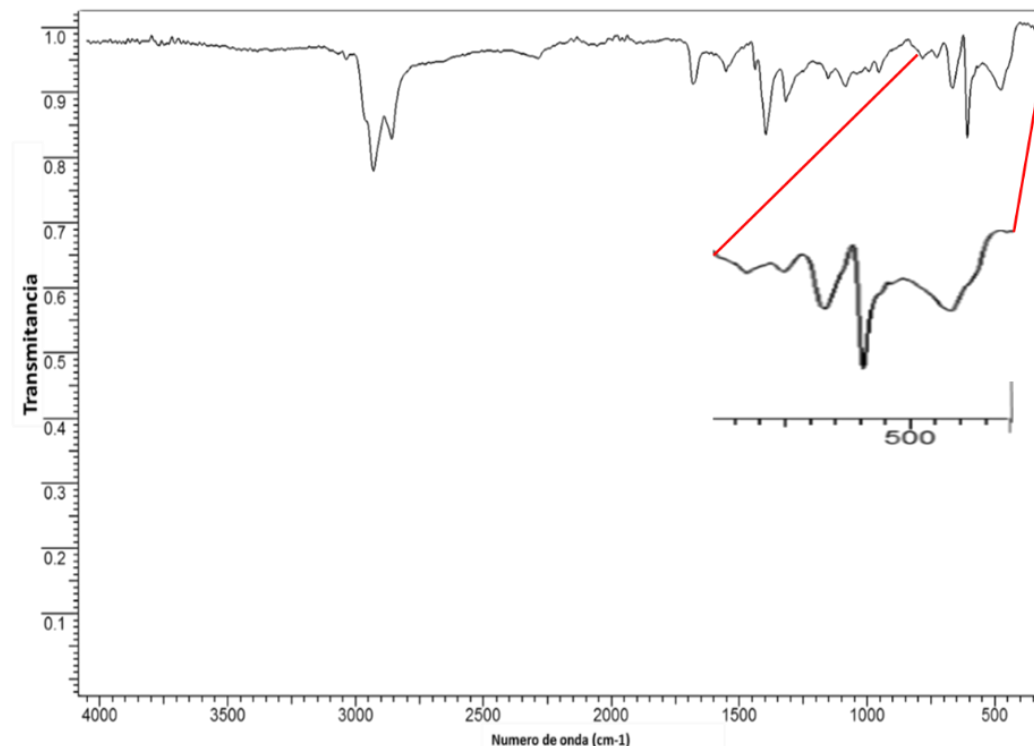
De acuerdo con lo observado en los difractogramas de la Figura 20 se puede afirmar que, las nanopartículas magnéticas corresponden principalmente a magnetita debido a sus múltiples coincidencias de señales.

La Figura 21 muestra el espectro infrarrojo de las nanopartículas magnéticas, donde se pueden observar señales características para magnetita alrededor  $580\text{ cm}^{-1}$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento del enlace Fe-O (Ghorbani et al., 2017).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 21:**

*Espectro IR de nanopartículas magnéticas.*



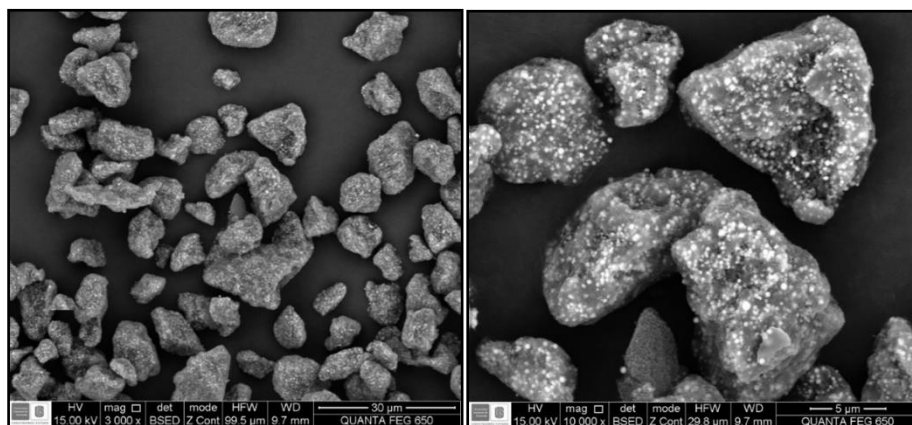
La Figura 22 muestra el análisis morfológico de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se logran apreciar las nanopartículas de magnetita dispersas sobre una matriz de carbono. La Figura 23 exhibe el análisis de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) del material encontrándose una concentración de carbono del 52,9% (w / w) correspondiente a la matriz y una concentración de hierro del 22,6% (w / w) asociada con la magnetita. La Figura 24 muestra la distribución de tamaños de las partículas magnéticas obtenida mediante el software IMAGE-J en la que se detalla que las son bastante heterogéneas y van desde nanopartículas hasta micropartículas por tal razón de ahora en adelante se identificarán como partículas magnéticas (PM) por no tratarse solo de nanomateriales. La Tabla 6 detalla la composición

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

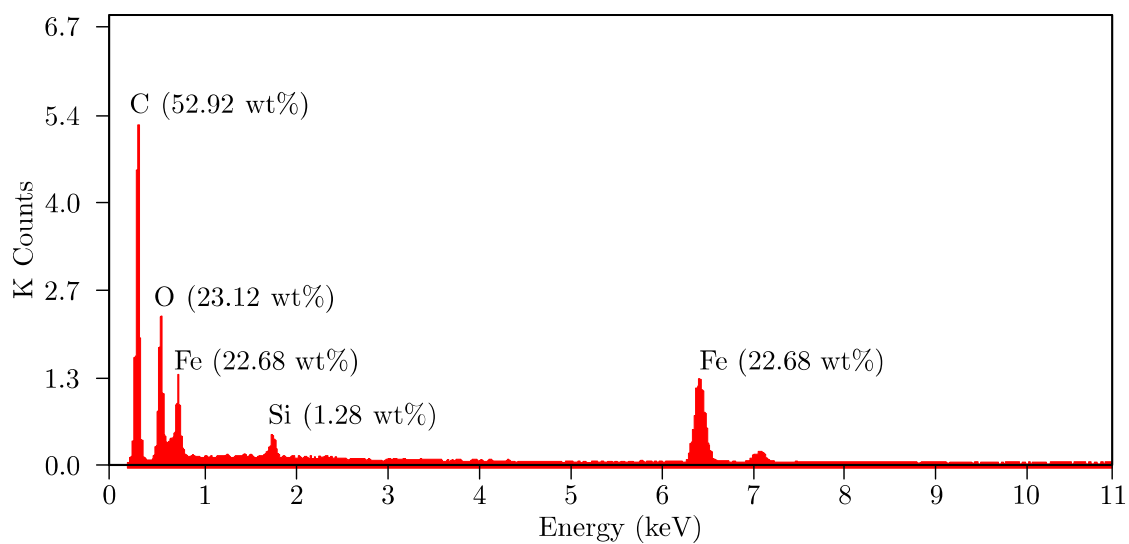
del material en términos de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno, en esta composición faltan otros elementos que también están presentes en la muestra como el hierro.

**Figura 22:**

*Micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de partículas magnéticas de magnetita.*

**Figura 23:**

*Espectroscopia de energía dispersada (EDS) de partículas magnéticas de magnetita.*

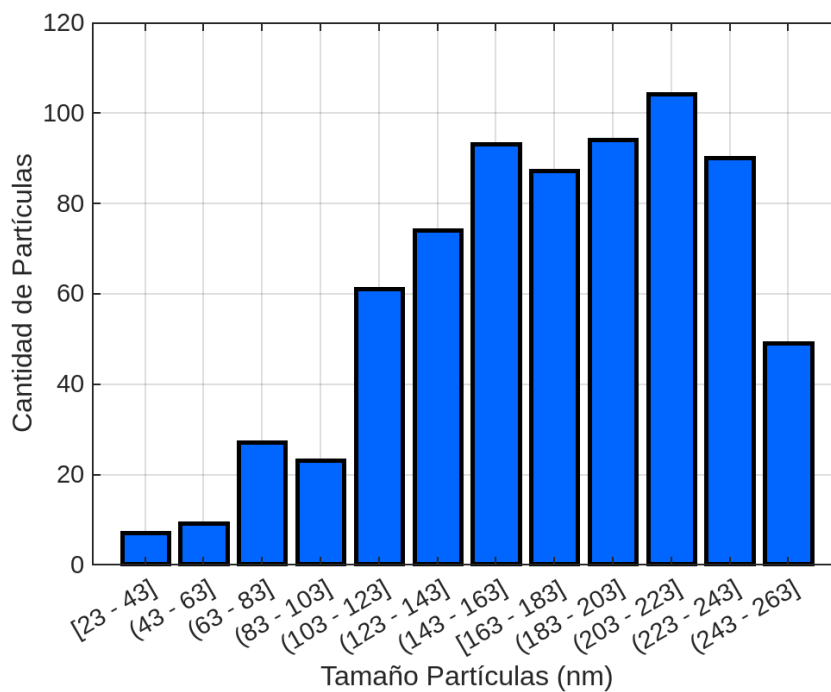


## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 24:**

*Distribución de tamaño de partículas magnéticas obtenida mediante SEM y el Software*

*IMAGE-J.*

**Tabla 6:**

*Caracterización Elemental de las partículas magnéticas.*

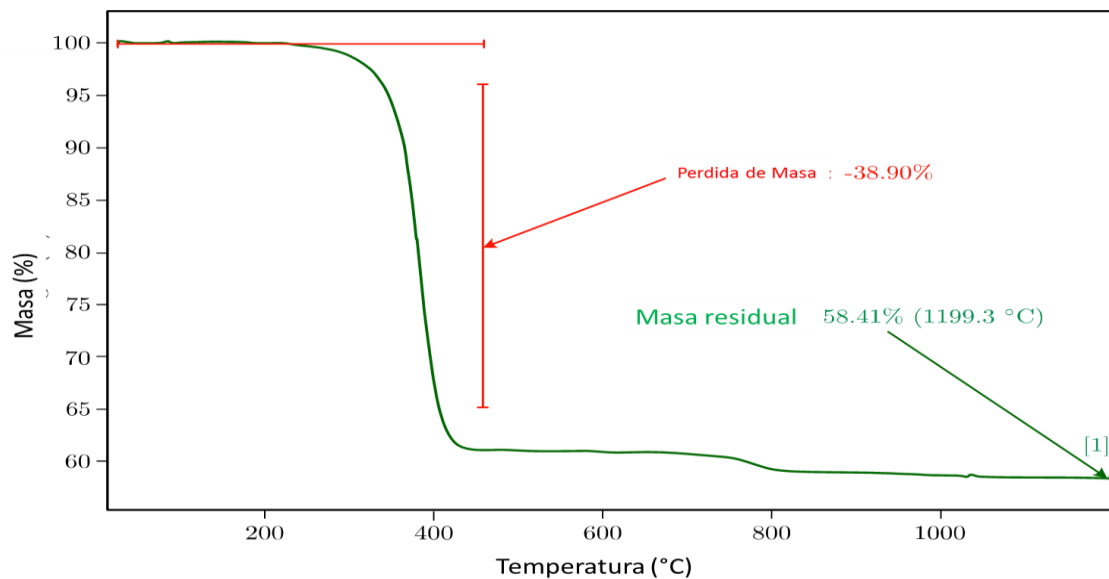
Elemento	Concentración (%)
N	0,04
C	46,41
H	4,49
S	0,17

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

La Figura 25 muestra el análisis termogravimétrico de las partículas. Existe una región estable entre 250 °C y 400 °C aproximadamente, donde se pierde un 38,9% de masa. Esto corresponde a la materia orgánica de la matriz, posteriormente hay algunas pequeñas pérdidas de peso. Al final, la masa residual (58,41%) está compuesta principalmente por hierro y carbono, como se evidencia en los análisis de composición elemental por EDS.

### Figura 25:

*Análisis termogravimétrico (TGA) de partículas magnéticas.*



El desarrollo experimental en esta etapa de la investigación produjo resultados que permitieron caracterizar los crudos, sus fracciones asfaltenicas y las partículas empleadas en los procesos de electrodeposición posteriores. Dichos resultados arrojaron información con potencial aplicación industrial y tecnológica, tales como:

El efecto que tiene el campo magnético sobre las características reológicas de los crudos, (Figura 6, Figura 7, Figura 8 y Figura 9), destaca una notable disminución en la viscosidad

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

del fluido, lo que plantea la posibilidad de desarrollar alternativas de transporte especialmente para crudos pesados y extra-pesados, aplicando campos magnéticos.

### 7.2. Diseño y construcción de celda magneto-electrolítica y electrodeposición con crudo Yarigui

La Tabla 7 muestra los resultados obtenidos, para los procesos de electrodeposición con las diferentes configuraciones empleadas, los blancos de crudo Yariguí y su mezcla con 1% w/w partículas magnéticas (PM), generan depósitos de 7 mg y 8 mg en ánodo y cátodo respectivamente (equivalentes al 0.13% del asfalteno total del crudo), dicha cantidad obedece interacciones entre el acero y los asfaltenos.

#### Tabla 7:

*Cantidad electrodepositada en ánodo y cátodo en los procesos de electrodeposición con crudo Yarigui (incluir cantidad de crudo inicial).*

Configuración	Deposito Ánodo (mg)	Deposito cátodo (mg)
Blanco Petróleo Yarigui	7 (0.06 % w/w)	8 (0.07 % w/w)
Blanco petróleo Yarigui + 1% w/w PM	7 (0.06 % w/w)	8 (0.07 % w/w)
Electrodeposición (100 V/m)	10 (0.08 % w/w)	13 (0.11 % w/w)
Electrodeposición (100 V/m) + 1% w/w PM	26 (0.23 % w/w)	21 (0.19 % w/w)
Electrodeposición (100 V/m) + 100 mT (Transformador)	26 (0.23 % w/w)	21 (0.19 % w/w)
Electrodeposición (100 V/m) + 100 mT	30 (0.27 % w/w)	24 (0.21 % w/w)

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

(Transformador) + 1% w/w PM

Electrodeposición (100 V/m) + 100 mT

(Estator) 63 (0.5 % w/w) 54 (0.42 % w/w)

Electrodeposición (100 V/m) + 100 mT 114 (0.85 %

(Estator) + 1% w/w PM w/w) 73 (0.54 % w/w)

La presencia del campo eléctrico de 100 V/m, generó depósitos de 10 mg en ánodo y 13 mg en cátodo (equivalentes al 0.20% del asfalteno total del crudo), esto coincide con los reportado por diferentes autores, respecto a la sensibilidad de los asfaltenos al campo eléctrico, permitiendo su electrodeposición (Ghorbani et al., 2017; Wright et al., 1963.; Fotland et al., 1999.; Leontaritis et al., 1996.; Azari et al., 2018.; González et al., 2018.; Behar et al., 1998.; Kok et al., 2011; Szymula et al., 2000). La aplicación de un campo magnético aumentó aún más el rendimiento del proceso, al utilizar el campo magnético estático del transformador, se incrementaron los depósitos en aproximadamente un 50%, produciendo 26 mg y 21 mg (el ánodo y el cátodo, respectivamente, equivalentes al 0.42% del asfalteno total del crudo). Aun así, los resultados más prometedores llegaron con la aplicación del campo dinámico desde el estator, cuando los depósitos aumentaron a 63 mg y 54 mg (el ánodo y el cátodo, respectivamente equivalentes al 1% del asfalteno total del crudo). Esto representa un aumento de aproximadamente seis veces en comparación con los valores observados solo con el campo eléctrico.

Al agregar 1% w/w de partículas magnéticas al crudo, la cantidad de los asfaltenos depositados en diferentes condiciones aumentó, se observaron incrementos (el ánodo y el cátodo, respectivamente equivalentes al 0.48% del asfalteno total del crudo) para la electrodeposición básica (solo campo eléctrico), para la electrodeposición empleando el

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

campo magnético estático (transformador) se observó incrementos de 15,38% y 14,28%, (equivalentes al 0.48% del asfalto total del crudo )la configuración con el campo magnético dinámico (estator) reportó incrementos de 80,95% y 35,18%(el ánodo y el cátodo, respectivamente equivalentes al 1.7% del asfalto total del crudo).

La presencia de campos magnéticos mejoró los procesos de electrodeposición. Para depositar asfaltenos, es necesario generar una perturbación en el equilibrio de la matriz del hidrocarburo, que permita depositar los asfaltenos libres. Cuando se aplica un campo eléctrico, éste afecta la estructura del aceite, permitiendo que los agregados asfaltenicos con cargas positivas y negativas se depositen sobre los electrodos. El transformador genera un campo magnético alrededor de sus bobinas y, además, un campo eléctrico perpendicular a él. De esta forma tres campos irán alterando el equilibrio del aceite, dos eléctricos y uno magnético.

Previamente *Loskutova y colaboradores 2003; Loskutova y colaboradores 2005; Loskutova y colaboradores 2008*, reportaron la disminución de viscosidad en presencia de campos magnéticos, hecho que también se ha evidenciado en las pruebas reológicas realizadas previamente, esta disminución de viscosidad, mejora la movilidad de las cargas en el fluido, Adicional a esto, *Lesin y colaboradores 2010; Lesin y colaboradores 2011* en sus investigaciones reportan que el crudo posee en su estructura una pequeña cantidad de nanopartículas magnéticas, esto podría explicar la alteración del equilibrio estructural de los hidrocarburos en presencia de este tipo de campos.

A diferencia del campo estático generado por el transformador, el estator produce un campo magnético dinámico. Por tanto, el campo magnético no conservará sus componentes fijos. Al contrario, los mantendrá en movimiento durante todo el proceso. Este movimiento

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

mejora los procesos de electrodeposición de los asfaltenos en los electrodos. La presencia de los tres campos desestabilizará el equilibrio del petróleo, liberando asfaltenos y orientándolos a los electrodos. La carga del asfaltenos depende de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los agregados que proviene de heteroátomos, que involucran ácidos carboxílicos y aminas, entre otros. Así podemos tener especies con carga positiva, negativa o neutra (Hosseini et al., 2016).

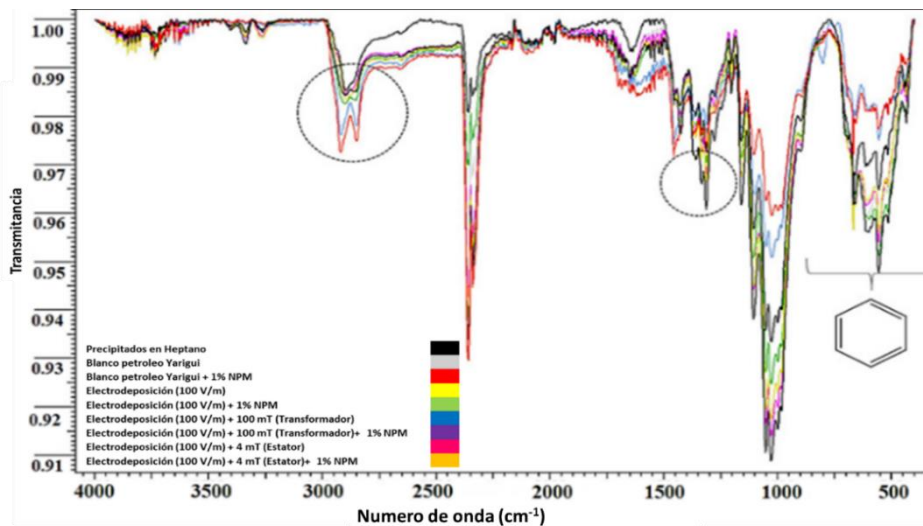
De acuerdo con el tratamiento que se realizó a los depósitos de los electrodos, se puede concluir que son solubles en tolueno e insolubles en heptano, una de las principales características de los asfaltenos.

Las Figura 26 y Figura 27 muestran los espectros infrarrojos para depósitos anódicos y catódicos. Aunque su transmitancia es baja, se pueden observar señales de los grupos característicos de la fracción asfáltica. Los  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  se sitúan entre  $2800\text{cm}^{-1}$  y  $3000\text{cm}^{-1}$ , así como entre  $1400\text{cm}^{-1}$  y  $1600\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, se observan señales correspondientes a  $\text{CH}_2$  entre  $500\text{cm}^{-1}$  y  $900\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a grupos aromáticos. No se observaron señales características de magnetita en los espectros obtenidos, pero pueden estar solapadas por las otras señales.

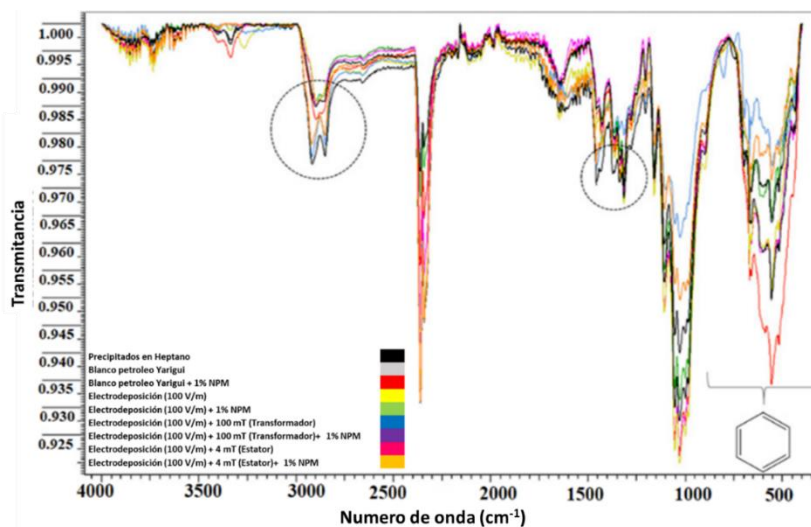
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 26:**

*Espectros de infrarrojos de los asfaltenos depositados en los ánodos.*

**Figura 27:**

*Espectros de infrarrojos de los asfaltenos depositados en los cátodos.*



Las Figura 28 y Figura 29 muestran los espectros UV-Vis correspondientes a los depósitos de los procesos de electrodeposición, que coinciden con el obtenido para el

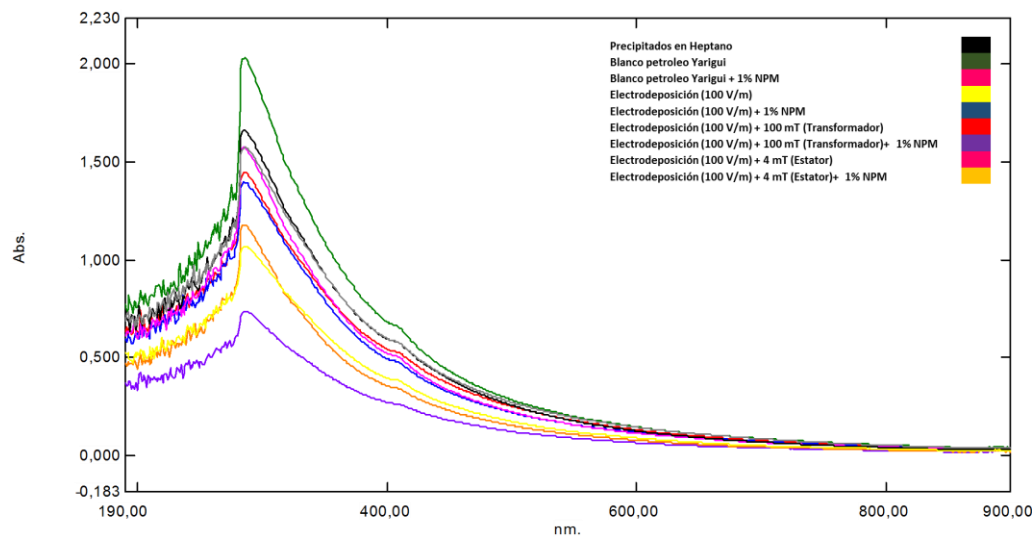
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

asfaltenos libre extraído del crudo. Al igual que con el espectro de IR, la intensidad varía entre los espectros porque no se realizaron a la misma concentración. Además, las señales correspondientes a la magnetita no se observan, pero, es probable que las señales orgánicas las solapen (Ghorbani et al., 2017).

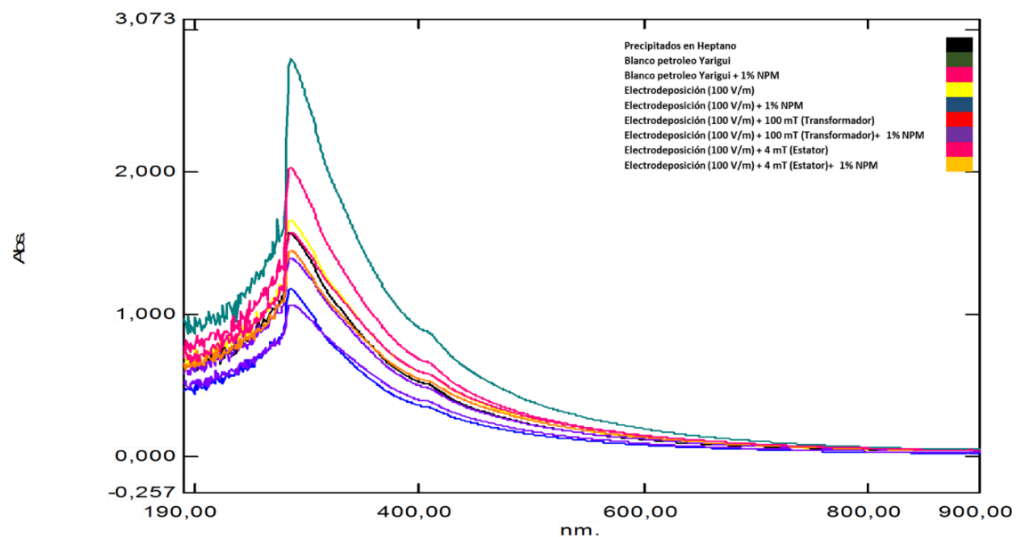
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 28:**

*Espectros UV-Vis de los asfaltenos depositados en los ánodos.*

**Figura 29:**

*Espectros UV-Vis de los asfaltenos depositados en los cátodos.*



Se pudo comprobar que los asfaltenos son sensibles al campo eléctrico y pueden ser separados del crudo mediante electrodeposición, adicionalmente se observó que el campo

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

magnético mejora dicha separación, y que al agregar las partículas magnéticas se incrementa la cantidad de depósito asfáltico.

### **7.3. Electrodeposición con asfaltenos de crudo Chichimene**

Se utilizaron dos disolventes para la electrodeposición: tolueno y cloroformo. Ambos son solventes orgánicos de baja conductividad, el cloroformo presenta una mayor conductividad eléctrica que el tolueno, al poseer una constante dieléctrica mayor, es una molécula con mayor polaridad que se manifiesta por tener un mayor momento dipolar, esto explica, como se muestra en la tabla 8, porque la cantidad de depósito es mayor para las soluciones con cloroformo que con tolueno, ese ligero incremento en la conductividad y polaridad permiten que los agregados cargados se muevan más fácilmente en el medio y se depositen en los electrodos.

La Tabla 8 proporciona los depósitos de asfaltenos logrados para el caso del tolueno y considerando escenarios sin adición de magnetita; el caso de menor deposición es cuando no se utilizan campos, donde solo se depositaron cuatro miligramos en el ánodo y en el cátodo (correspondiente a 0.07% de los asfaltenos de la mezcla), al agregar el campo eléctrico, esos valores aumentaron a seis y cinco miligramos, (correspondiente a 0.1% de los asfaltenos de la mezcla) respectivamente, cuando se utilizó el campo magnético estático, no se observó ningún cambio; sin embargo, cuando el campo magnético se vuelve dinámico, se logra un aumento sustancial, produciendo depósitos de 15,0 y 19,0 mg (ánodo y cátodo, respectivamente, esta cantidad corresponde 0.32% de los asfaltenos en la mezcla), incluso *Lesin y colaboradores* reportaron en 2010 y 2011 que el petróleo puede tener nanomateriales magnéticos, en este caso, solo tenemos la fracción asfáltica en tolueno. Por tanto, se puede descartar el magnetismo como la causa del aumento, aun así, conviene

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

recordar que el campo magnético dinámico induce un campo eléctrico, que también interactúa con los asfaltenos. Debido a esto, más moléculas de los asfaltenos se ven afectadas, aumentando su movilidad y permitiendo el contacto con los electrodos, al igual que en los trabajos de *Taylor* 1998 y *Khvostichenko* 2010 y 2011.

La combinación de partículas con el campo magnético dinámico condujo a una mejora notable, llegando a depositarse 104 mg en el ánodo y 26 mg en el cátodo (correspondiente a 1.25% de los asfaltenos de la mezcla).

Al no usar ningún campo con las soluciones con cloroformo, solo se depositaron cuatro miligramos en el ánodo y tres miligramos en el cátodo (correspondiente a 0.04 % de los asfaltenos de la mezcla). Incluso a pesar de que la conductividad del disolvente es más alta, la adsorción es similar a la del tolueno. Sin embargo, el efecto de los campos es más evidente; el uso del campo eléctrico condujo a un depósito de 17 mg tanto en ánodo como en cátodo (correspondiente a 0.2% de los asfaltenos de la mezcla), este efecto sigue los resultados reportados por *Fotland* 1999, quienes mencionan que la polaridad del solvente proporciona una mayor conductividad a la solución asfáltica y por lo tanto, mejora la deposición. Además, hubo un efecto después de agregar el campo magnético estático, aumentando ligeramente los valores de deposición. Aun así, el resultado más destacado fue para el campo magnético dinámico, ya que se depositaron 52 mg y 50 mg en el ánodo y el cátodo, respectivamente (correspondiente a 0.56% de los asfaltenos de la mezcla).

Una vez más, se agregaron partículas de magnetita y se repitieron las pruebas de manera similar al caso del tolueno, la mayoría de los escenarios se mantuvieron estables o ligeramente mejorados. Sin embargo, el último escenario (campo magnético dinámico) duplicó los depósitos, produciendo 173 mg en el ánodo y 129 mg en el cátodo

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

(correspondiente a 1.7% de los asfaltenos de la mezcla). Esto también se debe al efecto cinético derivado de la interacción entre partículas y campo magnético dinámico, sin embargo, el efecto es más notable aquí debido al aumento de conductividad de la solución.

**Tabla 8:**

*Asfaltenos depositados en ánodo y cátodo en los procesos de electrodeposición.*

<b>Electrodeposición</b>	<b>Asfalto depositado en ánodo (mg)</b>	<b>Asfalto depositado en cátodo (mg)</b>
Blanco Tolueno 4% asfalto	4 (0.04 % w/w)	4 (0.04 % w/w)
Tolueno 4% asfalto – Campo eléctrico	6 (0.05 % w/w)	5 (0.04 % w/w)
Tolueno 4% asfalto – Campo magnético Transformador	6 (0.05 % w/w)	5 (0.04 % w/w)
Tolueno 4% asfalto - Campo magnético Estator	15 (0.14 % w/w)	19 (0.17 % w/w)
Blanco Tolueno 4% asfalto + 1% PM	2 (0.02 % w/w)	2 (0.02 % w/w)
Tolueno 4% asfalto - Campo eléctrico + 1% PM	6 (0.05 % w/w)	4 (0.04 % w/w)

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Tolueno 4% asfalteno - Campo magnético	6 (0.05 %	4 (0.04 %
Transformador + 1% PM	w/w)	w/w)
Tolueno 4% asfalteno - Campo magnético	104 (1 %	26 (0.25 %
Estator + 1% PM	w/w)	w/w)
Blanco Cloroformo 4% asfalteno	4 (0.02 %	3 (0.01 %
	w/w)	w/w)
Cloroformo 4% asfalteno - Campo eléctrico	17 (0.1 %	17 (0.1 %
	w/w)	w/w)
Cloroformo 4% asfalteno - Campo magnético Transformador	22 (0.12 %	20 (0.11 %
	w/w)	w/w)
Cloroformo 4% asfalteno - Campo magnético Estator	52(0.28 %	50 (0.27 %
	w/w)	w/w)
Blanco cloroformo 4% asfalteno + 1% PM	6(0.03 %	4(0.02 %
	w/w)	w/w)
Cloroformo 4% asfalteno - Campo eléctrico + 1% PM	18 (0.09 %	16 (0.08 %
	w/w)	w/w)
Cloroformo 4% asfalteno - Campo magnético Transformador + 1% PM	28 (0.15 %	19 (0.10 %
	w/w)	w/w)
Cloroformo 4% asfalteno - Campo magnético Estator + 1% PM	<u>173</u> (0.97	<u>129</u> (0.73 %
	% w/w)	w/w)

---

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

En la mayoría de los procesos de electrodeposición, las cantidades depositadas en el ánodo y el cátodo son similares, sin embargo, este comportamiento cambia cuando se incluyen campos magnéticos dinámicos y partículas. una razón de esta tendencia puede ser que se ven afectadas más partículas de los asfaltenos debido al campo magnético dinámico.

Las Figura 30 y Figura 31 muestran los espectros infrarrojos para los depósitos cuando se usa tolueno y las Figura 32 y Figura 33, muestran los logrados cuando se usa cloroformo. En todos los casos se pueden observar señales correspondientes a  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , y entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que también pertenecen al  $\text{CH}_2$ . También se observan señales aromáticas, que se encuentran en la región entre  $500\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ .

En los espectros IR también se puede observar una mayor transmitancia de las señales de la zona aromática, esto debido a que la fracción asfáltica, posee un núcleo poliaromático de varios anillos, mientras que la parte alifática es de cadenas cortas y muy escasas dentro de estas estructuras, de acuerdo con lo observado en la composición elemental, de los asfaltenos obtenidos directamente del crudo, el contenido de azufre es alrededor del 1%, lo que podría dar a la presencia de algunos grupos tiofenos, que tendrían su banda característica entre los  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace C-S, pero al ser tan pocos los posibles grupos tiofenos presentes, esta señal se solapa con las señales características de la región aromática, de igual forma sucede con las señales características para grupos piridínicos y ácidos carboxílicos.

Como se realizó para los asfaltenos extraídos previamente, se generaron los espectros UV-Vis para todos los escenarios de electrodeposición, las Figura 34 y Figura 35 pertenece a los depósitos para tolueno, mientras que las Figura 36 y Figura 37 corresponden a los

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

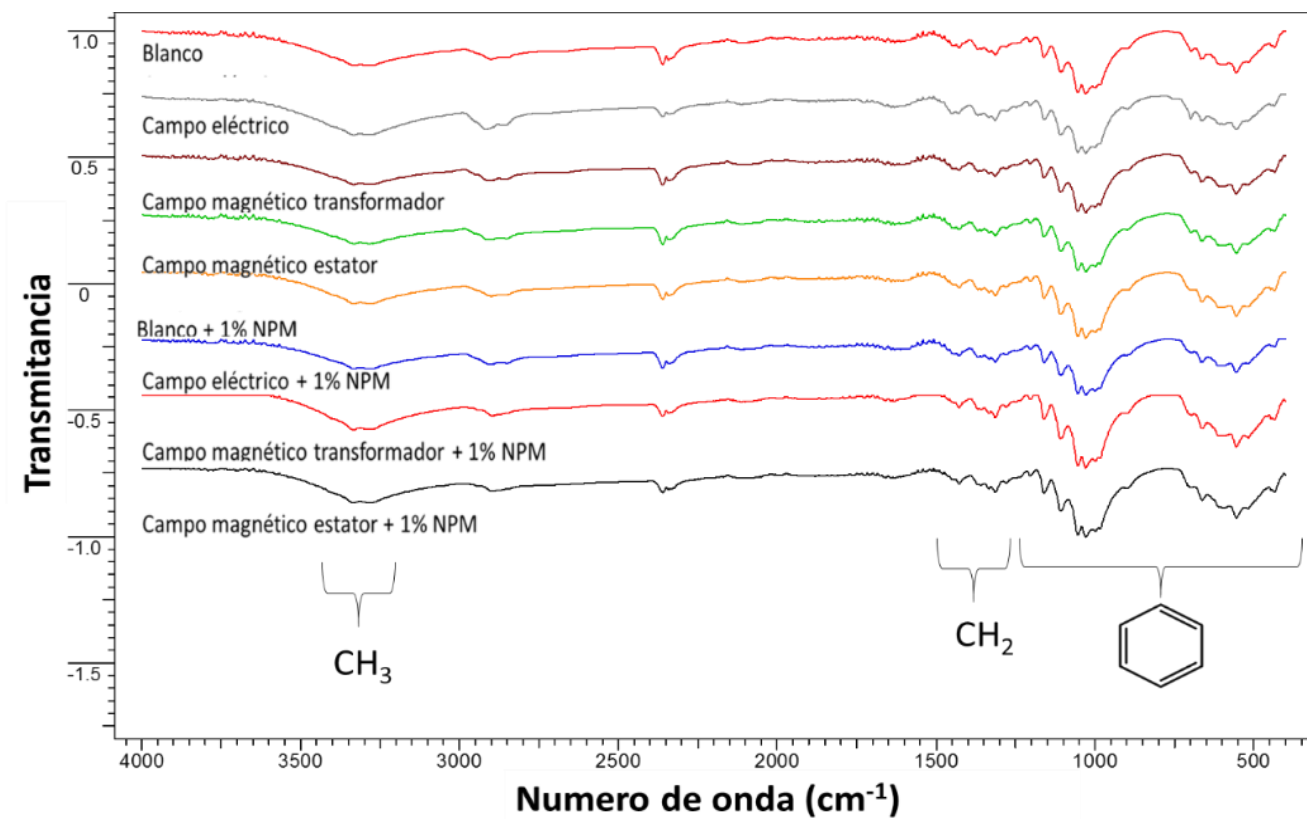
depósitos generados para el cloroformo. Las diferencias observadas entre los espectros, corresponde con la cantidad de muestra que se utilizó, durante la determinación de los espectros, por otra parte las fracciones asfálticas como se mencionó previamente, poseen un núcleo poliaromático, donde estos anillos bencénicos, gracias a su hiperconjugación de los dobles enlaces presentes en su estructura, responden a la radiación de UV-Vis, y por ellos se observan dos bandas características de este tipo de compuesto, una alrededor de los 300 nm y otra en 400 nm, las secciones alifáticas dentro de las moléculas, no se pueden detallar por esta técnica.

La carga de los asfaltenos se debe principalmente a los heteroátomos presentes en el asfalto, que para este caso presentan concentraciones entre el 1% y 5 %, debido a esto no se puede diferenciar mediante estas técnicas espectroscópicas composiciones entre los depósitos anódicos y catódicos, al igual que no se logran detallar interacciones de la fracción asfáltica con la magnetita, esto probablemente porque su concentración sea muy baja y por lo tanto también se solapan las señales con la región aromática del espectro, y es imposible detallar las señales entre  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al enlace Fe-O de la magnetita, por tanto se requerirán otras técnicas de caracterización para aclarar dicha interacción y reconocer diferencias composicionales entre los depósitos anódicos y catódicos y poder plantear un posible mecanismo.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

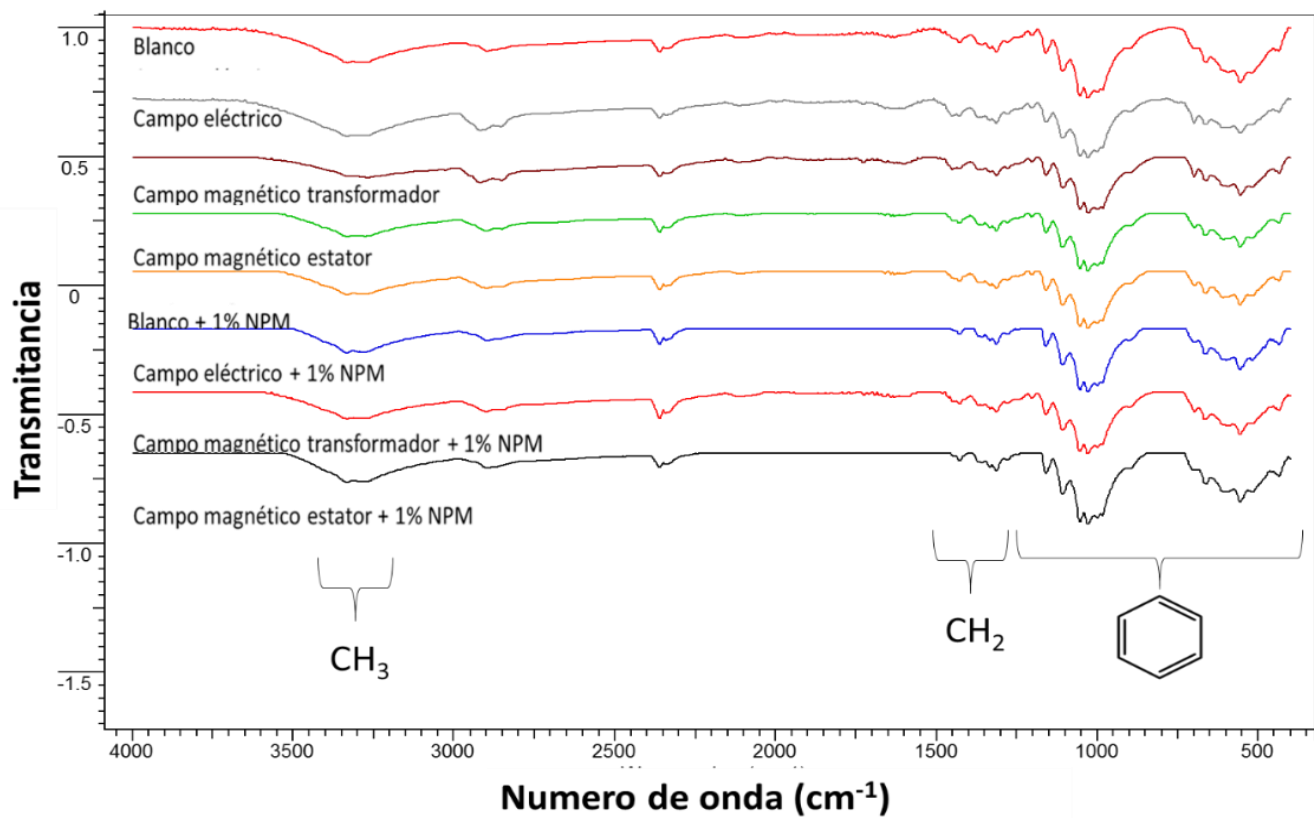
**Figura 30:**

*Espectros de IR de los asfaltenos depositados en ánodos utilizando tolueno como medio de electrodeposición.*

**Figura 31:**

*Espectros de IR de los asfaltenos depositados en cátodos utilizando tolueno como medio de electrodeposición.*

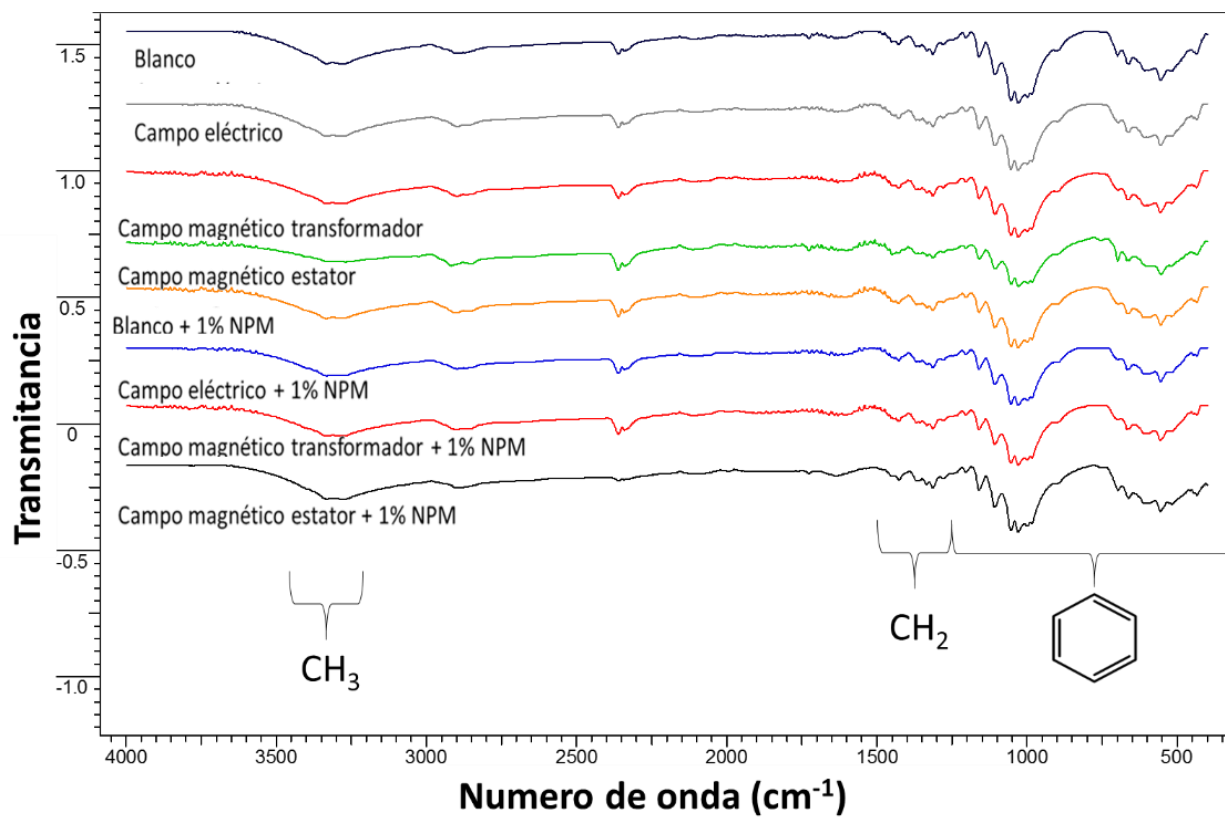
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

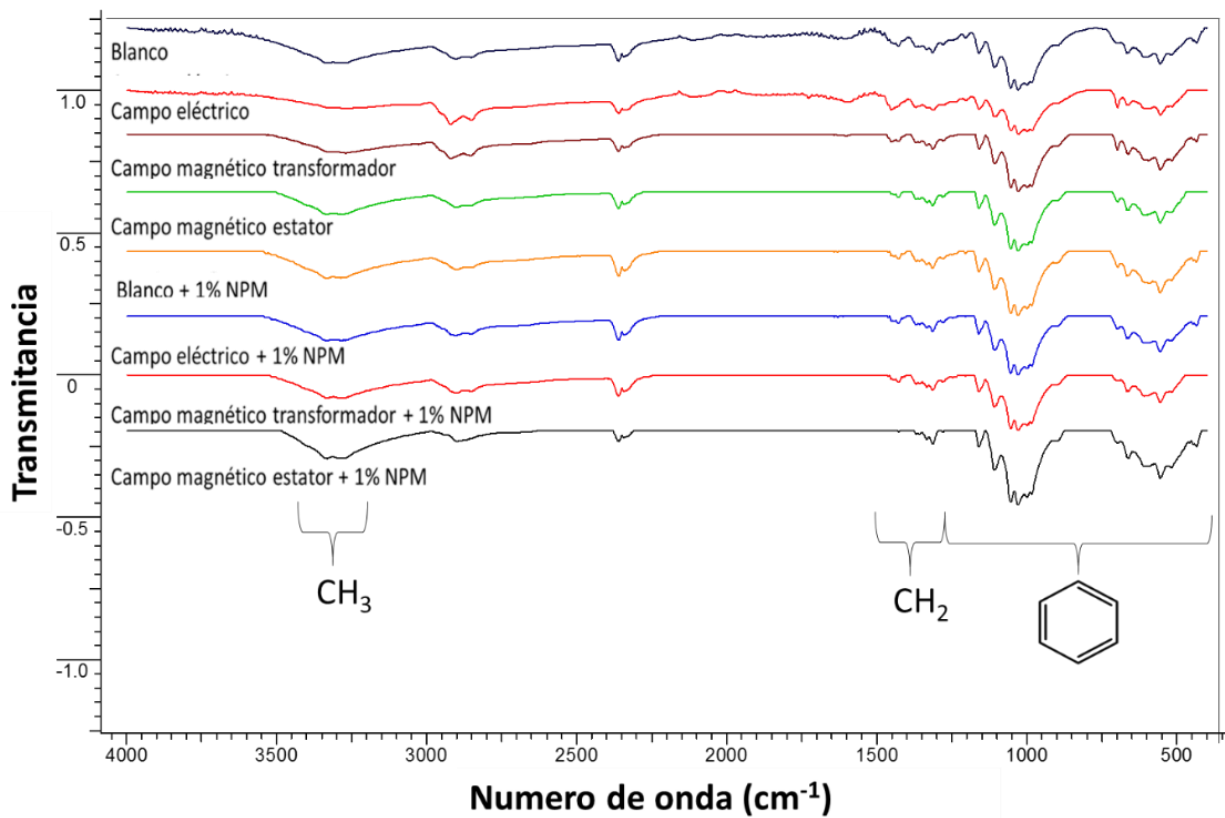
**Figura 32:**

*Espectros de IR de los asfaltenos depositados en ánodos utilizando cloroformo como medio de electrodeposición.*

**Figura 33:**

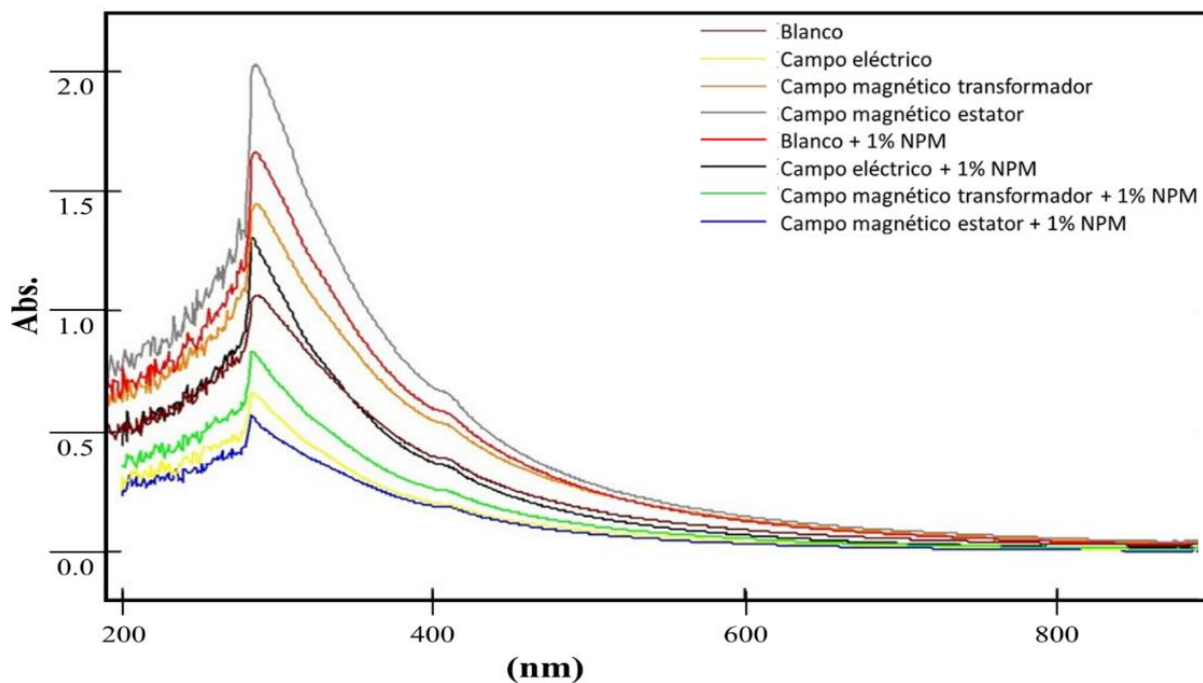
*Espectros de IR de los asfaltenos depositados en cátodos utilizando cloroformo como medio de electrodeposición.*

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

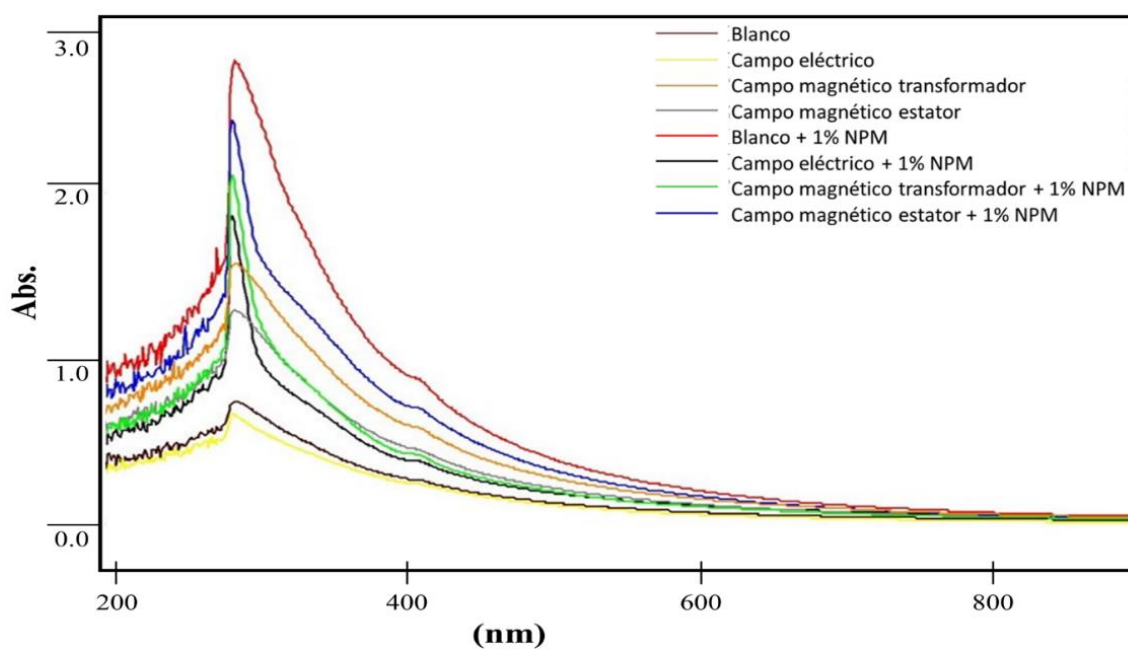
**Figura 34:**

*Espectros UV de los asfaltenos depositados en ánodos utilizando tolueno como medio de electrodeposición.*

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 35:**

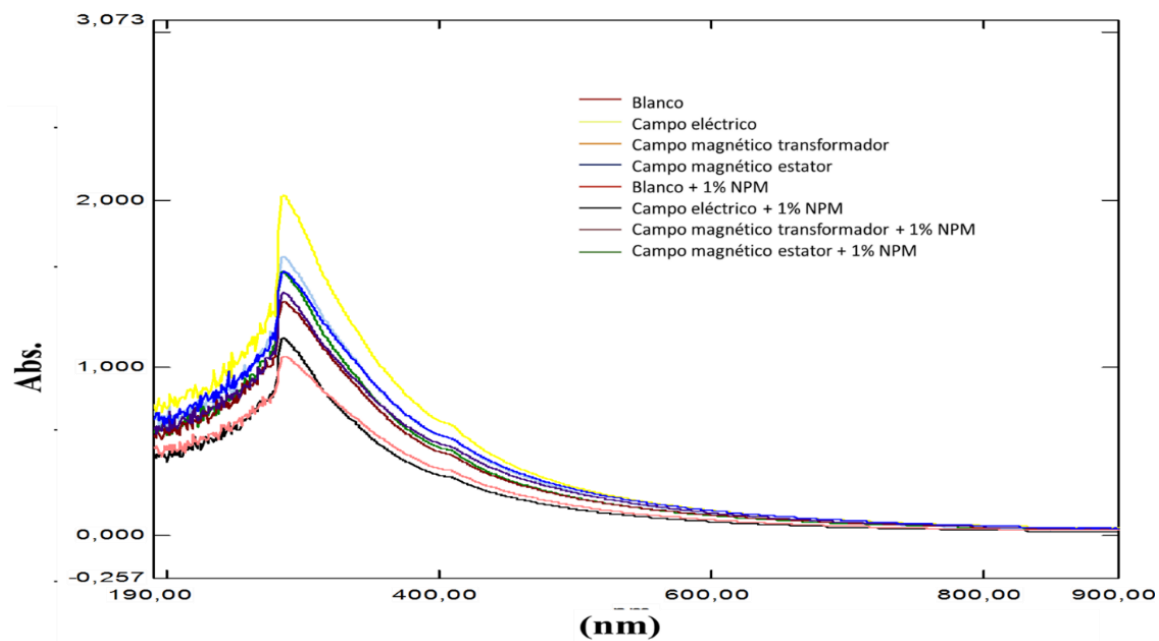
*Espectros UV de los asfaltenos depositados en cátodos utilizando tolueno como medio de electrodeposición.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 36:**

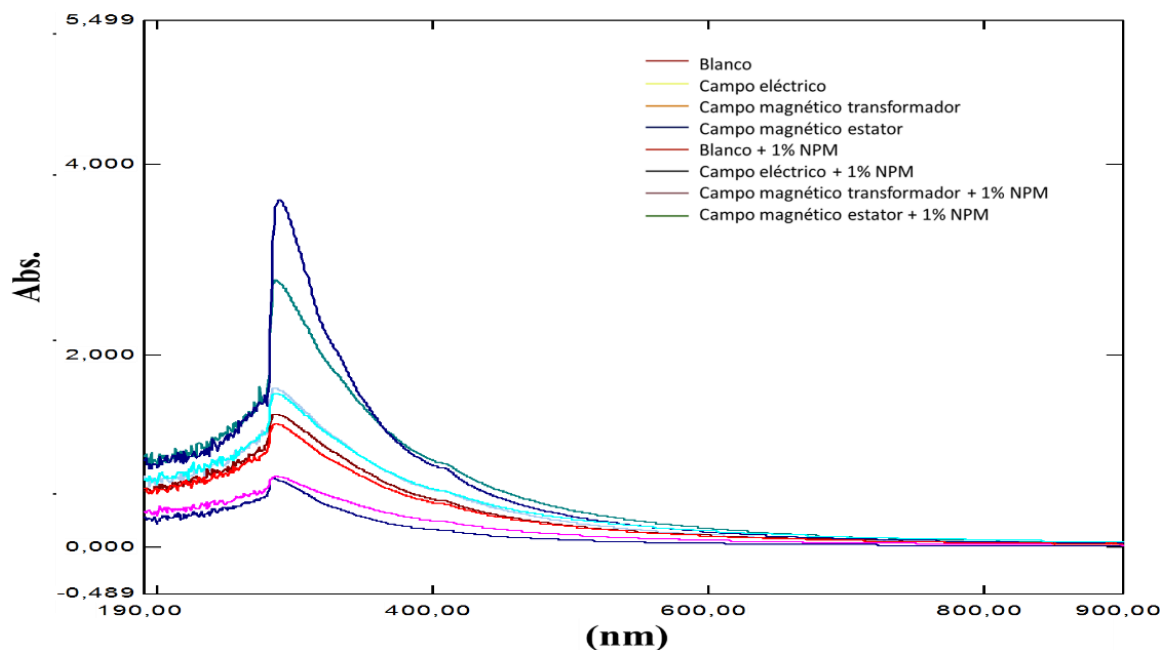
*Espectros UV de los asfaltenos depositados en ánodos utilizando cloroformo como medio de electrodeposición.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 37:**

*Espectros UV de los asfaltenos depositados en cátodos utilizando cloroformo como medio de electrodeposición.*



Al revisar la caracterización espectroscópica de los asfaltenos electrodepositados (tanto en tolueno como en cloroformo), se puede garantizar que pertenecen a moléculas asfálticas. Al compararlos con los resultados de los asfaltenos extraídos del crudo, no se encontraron diferencias significativas, esto sugiere que no existen interacciones o reacciones que generen un derivado asfáltico.

#### **7.4. Electrodeposición con crudo Chichimene**

En la Tabla 9 se encuentran las especificaciones en las cuales se realizaron las electrodeposiciones del crudo y de la mezclas 1%(w/w) (partículas/crudo), a su vez se observa también la cantidad de los asfaltenos depositados en ánodo y cátodo para cada proceso, evidenciando también la adsorción de procesos blanco (petróleo original y mezcla

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

1%(w/w) partículas/crudo); estos blancos fueron realizados bajo las mismas condiciones de tiempo de los otros experimentos pero en ausencia de campos externos. Se presentan también los porcentajes de remoción para cada proceso, teniendo en cuenta que el porcentaje de asfalteno presente en el crudo es del 16.8 % w/w de acuerdo con el análisis SARA y su densidad de 0.985 g/ml, para los 300 ml de crudo se cuentan con 49.64 gramos de asfalteno.

**Tabla 9:**

*Cantidad de los asfaltenos depositados en el ánodo y cátodo por electrodeposición de crudo extra-pesado. Los casos de ELD corresponden a los presentados en la Tabla 1*

Electrodeposición	Asfalteno depositado en ánodo (g)	Asfalteno depositado en cátodo (g)	Asfalteno total depositado (g)	<u>% de remoción</u>
Blanco Petróleo	1,3 (2.6 % w/w)	1,8 (3.6 % w/w)	3,1	<u>6,2</u>
Blanco Petróleo + 1% (w/w) PM	1,2 (2.4 % w/w)	1,7 (3.4 % w/w)	2,9	<u>5,8</u>
1000 V/m (ELD1)	13,8 (27.7 % w/w)	8,5 (17.1 % w/w)	22,3	<u>44,9</u>
1000 V/m - 4mT (ELD2)	14,3 (28.8 % w/w)	10,8 (21.7 % w/w)	25,1	<u>50,6</u>
1000 V/m + 1% (w/w) PM (ELD3)	14,2 (32.7 % w/w)	9,3(14.5 % w/w)	23,5	<u>47,3</u>
1000 V/m -	15,5 (31.2 % w/w)	12,3 (24.7 % w/w)	27,8	<u>56,0</u>

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

4mT + 1% (w/w)                      w/w)                      w/w)

PM (ELD4)

---

En el caso del crudo Chichemene se observó que la presencia del campo eléctrico de 1 kV / m genera depósitos de carga positiva y negativa, donde la cantidad de depósito anódico es más significativa. Ahora, cuando el campo magnético de 4 mT se incluye en el proceso de electrodeposición, ambos tipos de depósitos se incrementan. Para el caso en el que no se aplica un campo magnético externo, usar una mezcla con 1% (w /w) de partículas, no conduce a una variación significativa respecto al crudo original, por lo tanto, si no hay un campo magnético, no hay un efecto significativo de tales especies magnéticas durante el proceso de electrodeposición.

Por otra parte, cuando se aplican tanto los campos eléctricos como magnéticos a la mezcla crudo-partículas, se obtienen las cantidades más significativas de depósitos de los asfaltenos en ambos electrodos, de acuerdo con los resultados obtenidos en los procesos de electrodeposición, la condición que más cantidad de los asfaltenos retira del crudo, es en presencia de los dos campos tanto eléctrico como magnético, además de la adición de partículas magnéticas al crudo, aunque las cantidades de los asfaltenos depositados son muy cercanas entre cada una de las electrodeposiciones analizadas.

La composición elemental de los depósitos de todos electrodos se muestra en la Tabla 10:, donde se puede observar que las cantidades son muy cercanas, y el nitrógeno presenta una concentración, por debajo de su porcentaje de error que corresponde al 3%. Teniendo en cuenta que son los heteroátomos quienes aportan la carga a los asfaltenos, esta similitud en sus concentraciones no permite esclarecer una idea acertada acerca del mecanismo de

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

los procesos de electrodeposición, por tal razón se deberá utilizar técnicas más especializadas, las cuales se describen más adelante.

**Tabla 10:**

*Porcentaje (% w/w) de nitrógeno (N), carbono (C), hidrógeno (H) y azufre (S) de los asfaltenos y partículas compuestas de magnetita- carbono (PM).*

<b>Deposito / Partículas</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>S</b>
	<b>(% w/w)</b>	<b>(% w/w)</b>	<b>(% w/w)</b>	<b>(% w/w)</b>
Partícula de magnetita	0,04	46,41	4,49	0,17
Asfalteno precipitado en Heptano	1,14	84,89	9,38	4,26
Ánodo ELD 1 (A1)	1,39	84,13	9,04	4,36
Cátodo ELD 1 (C1)	1,36	81,41	8,69	4,26
Ánodo ELD 2 (A2)	1,47	84,91	7,72	4,25
Cátodo ELD 2 (C2)	1,44	82,00	8,58	4,52
Ánodo ELD 3 (A3)	1,07	79,05	8,73	3,82
Cátodo ELD 3 (C3)	1,30	79,94	8,55	3,87
Ánodo ELD 4 (A4)	1,09	81,22	8,81	3,90
Cátodo ELD 4 (C4)	1,07	82,44	8,96	3,93

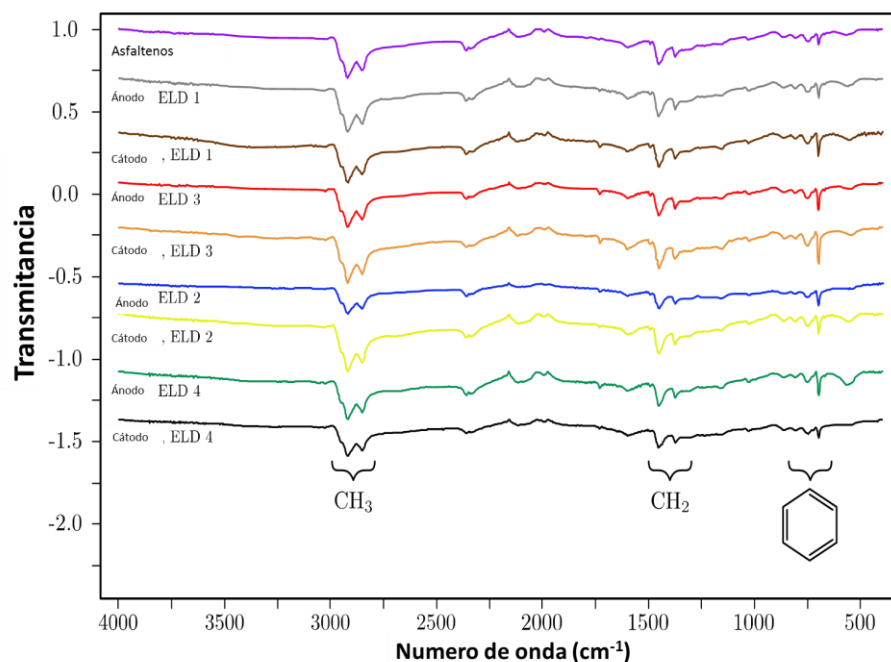
Al igual que en etapas anteriores se realizó la caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo y la espectroscopia de ultravioleta, de los depósitos obtenidos en todos los procesos de electrodeposición, la Figura 38 muestra los espectros IR, en ellos se logra

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

observar nuevamente las señales características de los grupos alifáticos y aromáticos presentes en las familias asfálticas (Wu et al., 2015; Leyva et al., 2013).

**Figura 38:**

*Espectroscopía infrarroja (IR) de los asfaltenos obtenidos con heptano y electrodeposición. Los casos de ELD corresponden a los presentados en la Tabla 9.*



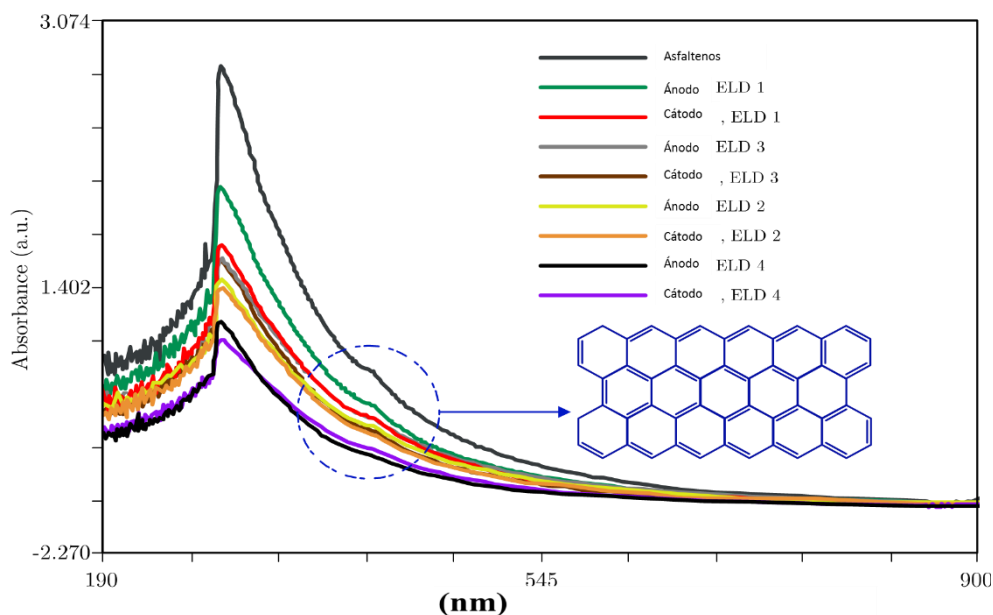
La Figura 39 representa el espectro de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para asfaltenos extra-pesados. Se reconocen las señales características de las moléculas poliaromáticas (entre 400 nm y 500 nm) porque son moléculas cromóforas donde ocurren interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Además, se observa que los máximos y mínimos de los espectros aparecen en las mismas longitudes de onda, lo que indica que todos los asfaltenos tienen estructura molecular similar como también se evidenció en los espectros de FTIR (Wu et al., 2015; Leyva et al., 2013), todos los depósitos asfálticos presentaron alta solubilidad tanto en tolueno como en cloroformo. Como se evidenció en las etapas anteriores las

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

técnicas espectroscópicas básicas como lo son el FTIR y el UV-Vis, no aportan información suficiente para diferenciar los depósitos anódicos y catódicos. Debido a que al presentar los mismos heteroátomos en ambos depósitos los espectros van a ser similares, por tal razón se debe recurrir a otras técnicas para poder obtener información acertada para plantear un mecanismo para cada electrodeposición.

**Figura 39:**

*Espectroscopía infrarroja ultravioleta-visible (UV-Vis) de los asfaltenos obtenidos con heptano y electrodeposición. Los casos de ELD corresponden a los presentados en la Tabla 9:*



Los termogramas de los asfaltenos anódicos y catódicos (Figura 40, Figura 41, Figura 42 y Figura 43) para cada proceso de electrodeposición son similares al obtenido en la primera etapa para el asfalteno precipitado con heptano (ver Figura 19), donde también se observa que la pérdida más representativa comienza desde los 150 °C y 200 °C, lo que implica también oclusión de máltenos en los depósitos asfaltenicos (Chacon-Patiño et al., 2016).

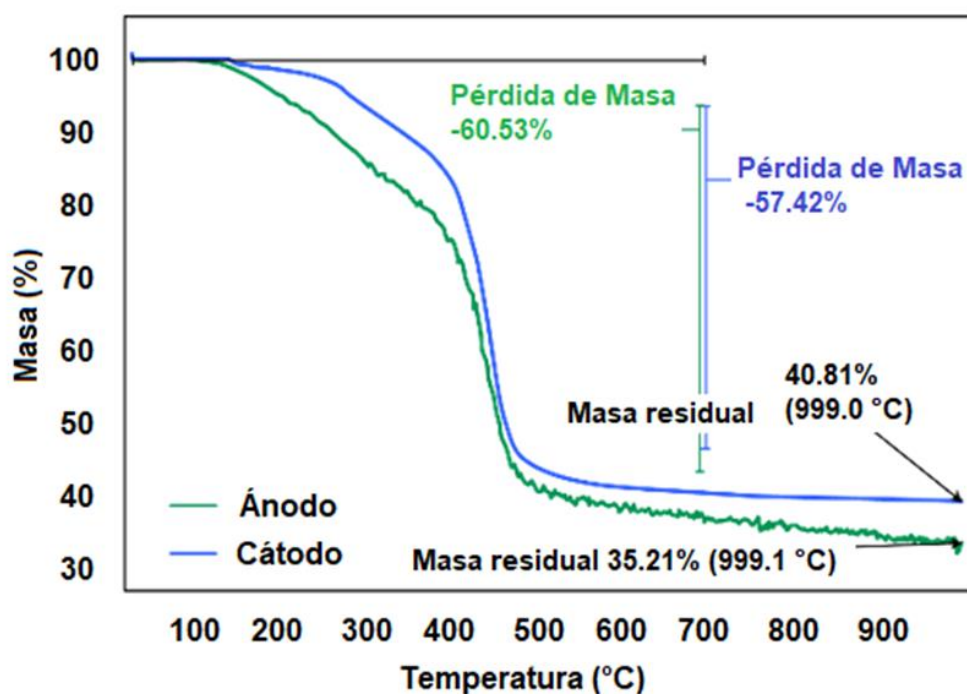
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Entre los termogramas anódicos y catódicos en cada proceso de electrodeposición, se ven ligeras diferencias en las masas residuales, las cuales de acuerdo con la composición que reporta la bibliografía pueden tratarse de metales como Níquel y Vanadio (Sheu et al., 2002). Pero esta técnica tampoco permitió detectar diferencias composiciones entre los depósitos de los electrodos.

**Figura 40:**

*Comportamiento térmico por TGA de los asfaltenos obtenidos por electrodeposición*

*ELD 1.*

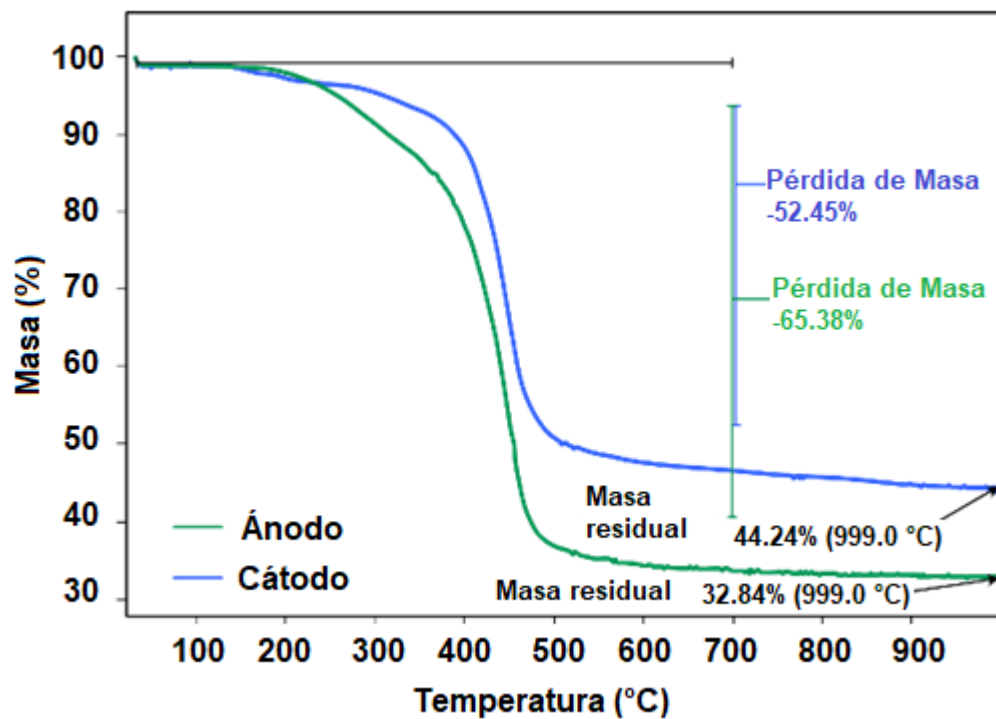


## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 41:**

*Comportamiento térmico por TGA de los asfaltenos obtenidos por electrodeposición*

*ELD 2.*

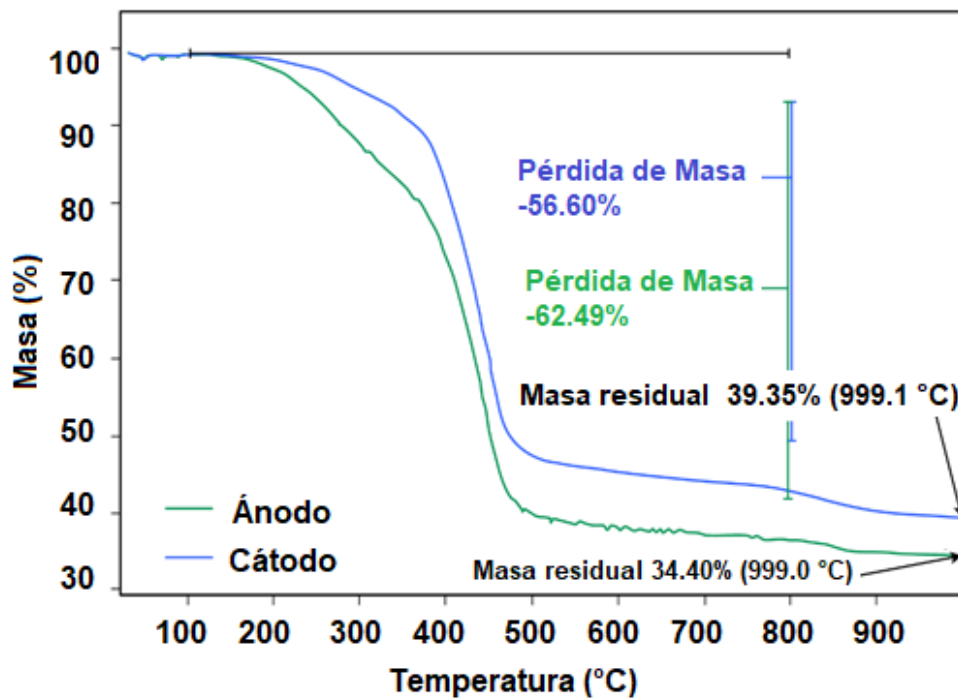


## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 42:**

*Comportamiento térmico por TGA de los asfaltenos obtenidos por electrodeposición*

*ELD 3.*

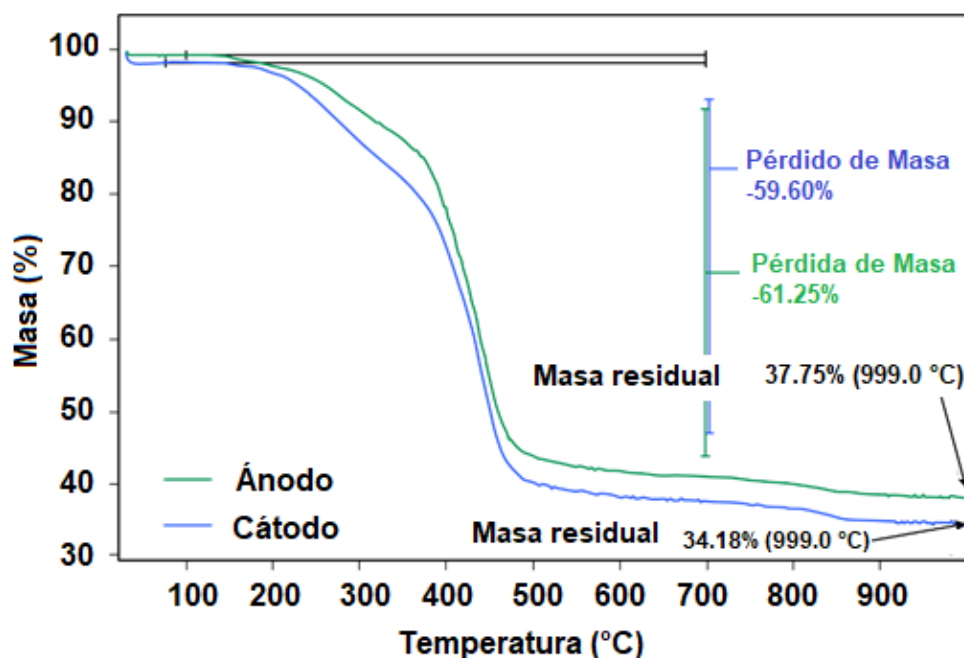


## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 43:**

*Comportamiento térmico por TGA de los asfaltenos obtenidos por electrodeposición*

*ELD 4.*



Posteriormente se tomaron los espectros de RMN de protones ( Figura 44, Figura 46, Figura 48, Figura 50 y Figura 52) y carbono 13 (Figura 45, Figura 47, Figura 49, Figura 51 y Figura 53) para los asfaltenos obtenidos mediante la precipitación con heptano, así como los obtenidos para cada uno de los procesos de electrodeposición, de manera sorprendente, se observó que solo se lograron obtener los espectros de los depósitos de las primeras 2 electrodeposiciones, en las que no se emplearon las partículas, los procesos 3 y 4, presentaban material magnético, que impedía la toma del espectro, los espectros obtenidos son muy similares y corresponden con lo esperado para espectros de los asfaltenos, se logran observar los protones alifáticos entre 0.5 ppm y 4 ppm y los aromáticos entre 6.5 ppm y 8 ppm, mientras que los carbonos alifáticos se logran observar entre 0.5 ppm a 50

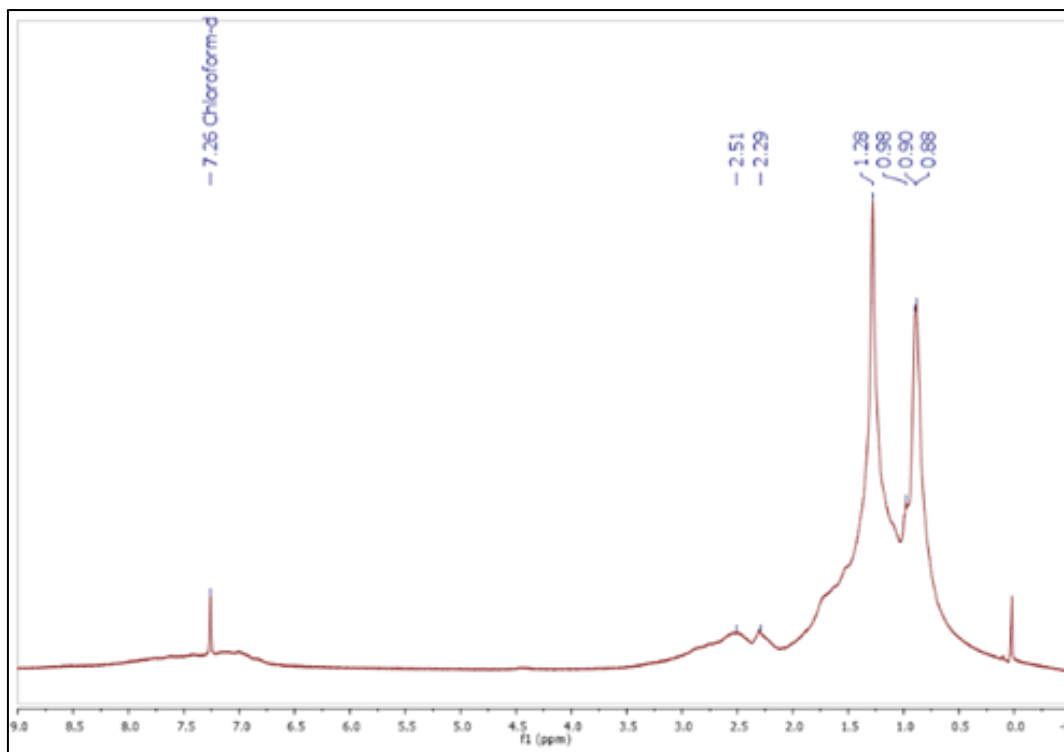
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

ppm, los protones aromáticos se detectan entre 110 ppm y 150 ppm (Davarpanah et al., 2013; Betancourt et al., 2013; Fergoug et al., 2014; Poveda et al., 2012).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

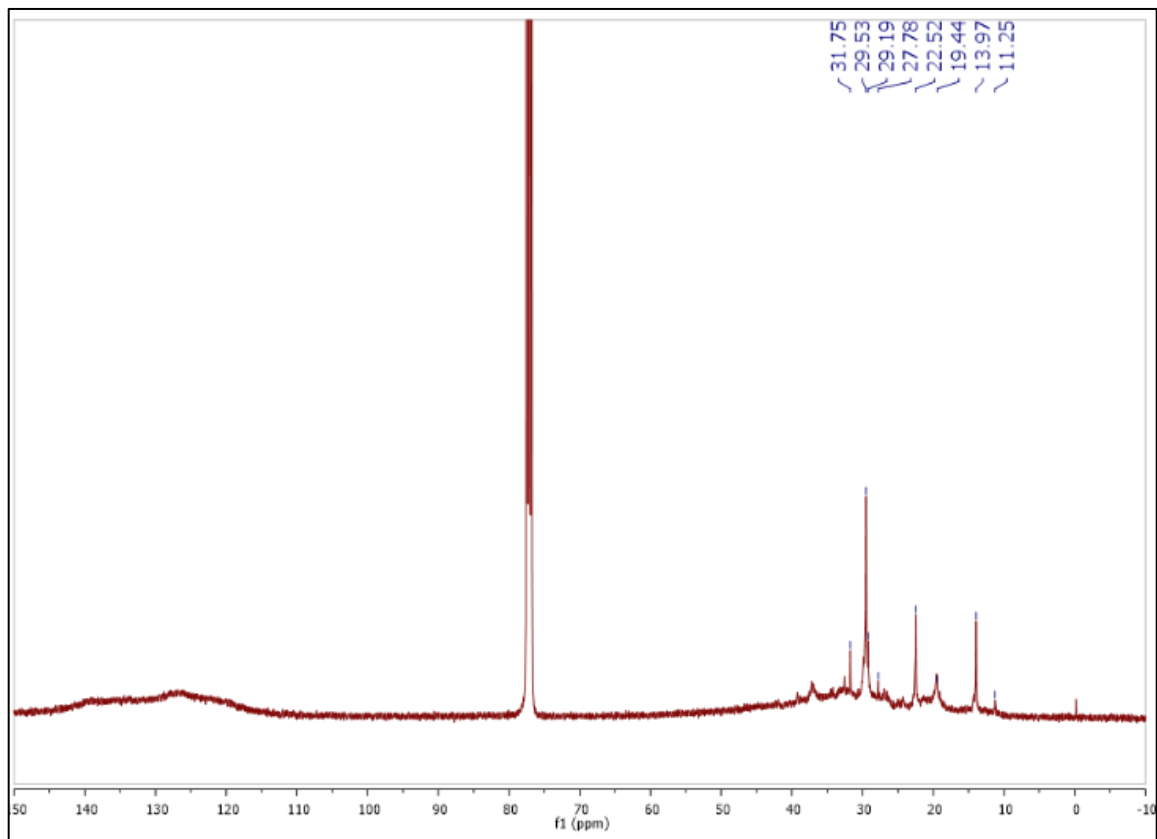
**Figura 44:**

*Espectro RMN-H de los asfaltenos obtenidos mediante precipitación con heptano a partir del crudo Chichimene.*

**Figura 45:**

*Espectro RMN-C13 de los asfaltenos obtenidos mediante precipitación con heptano a partir del crudo Chichimene.*

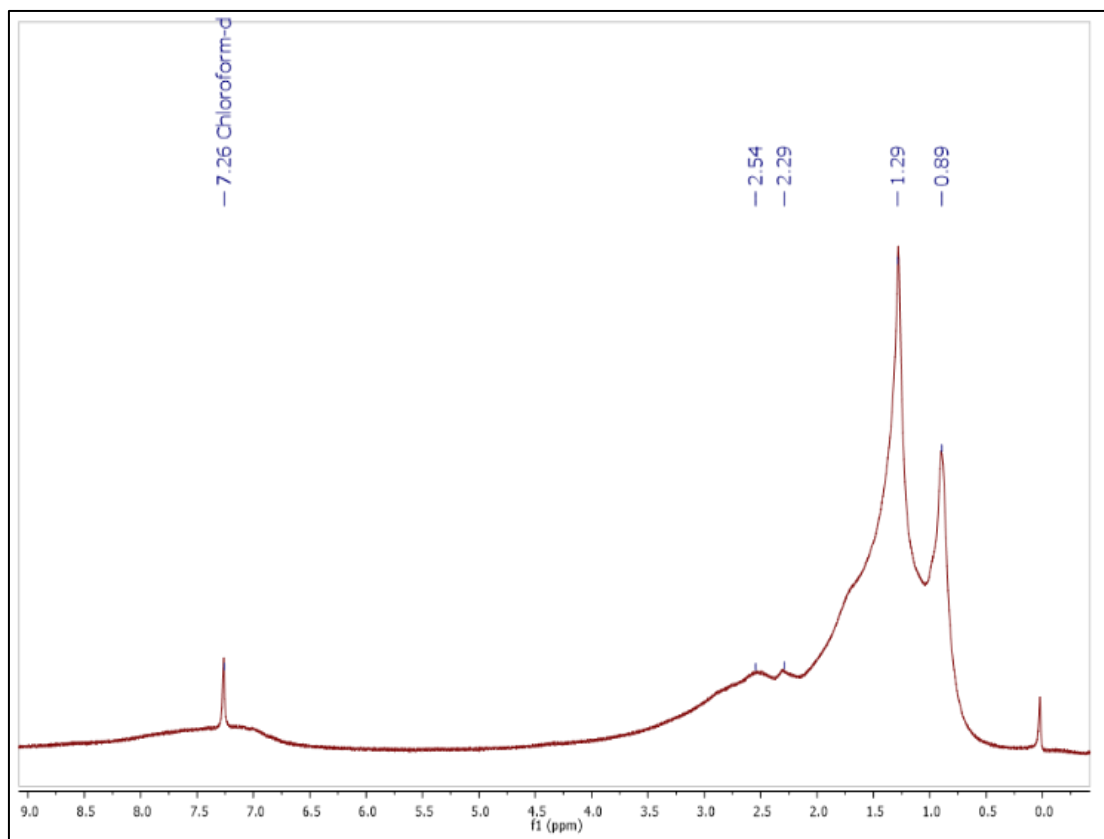
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



**Figura 46:**

*Espectro RMN-H de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 1.*

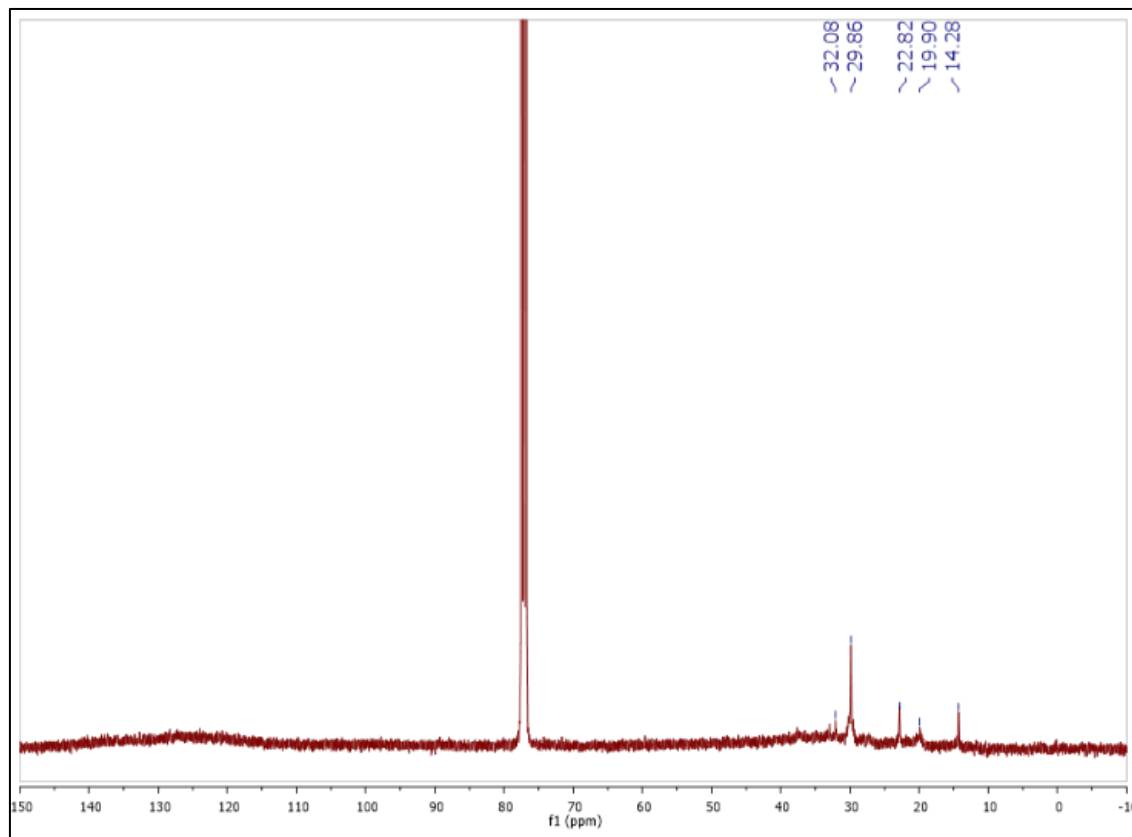
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



**Figura 47:**

*Espectro RMN-C13 de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 1.*

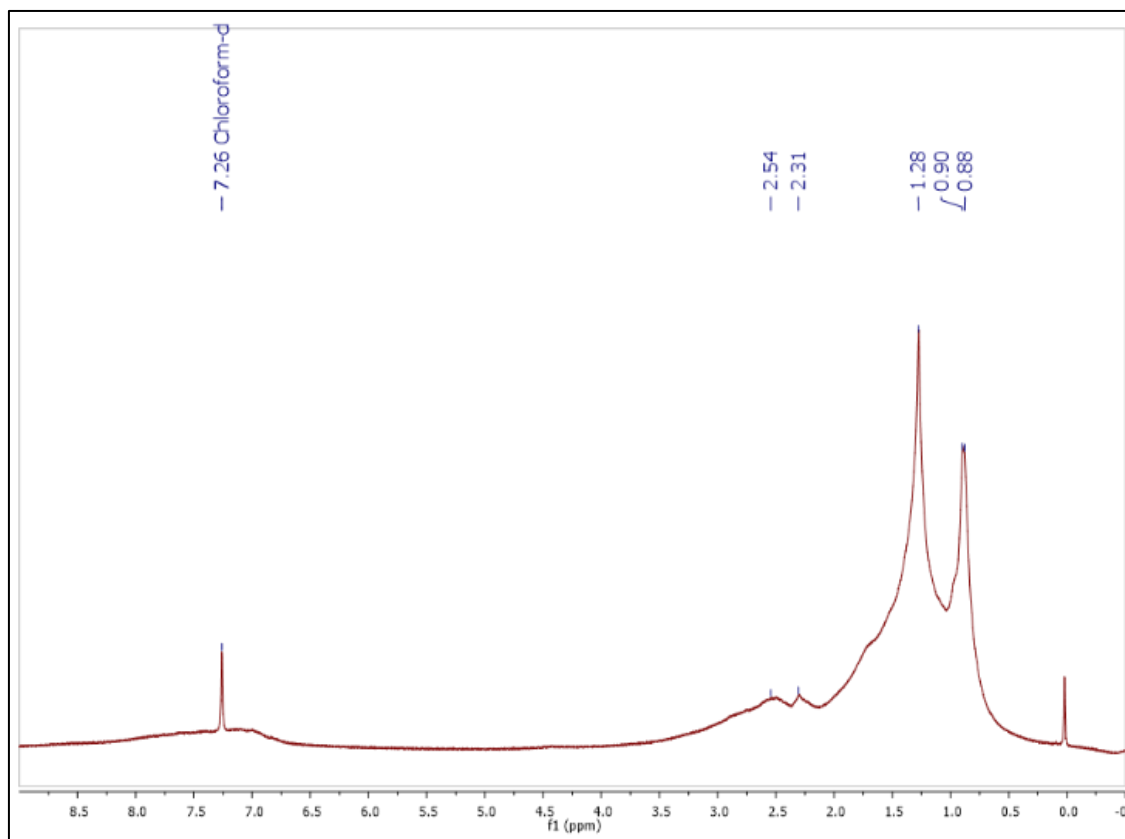
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



**Figura 48:**

*Espectro RMN-H de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 1.*

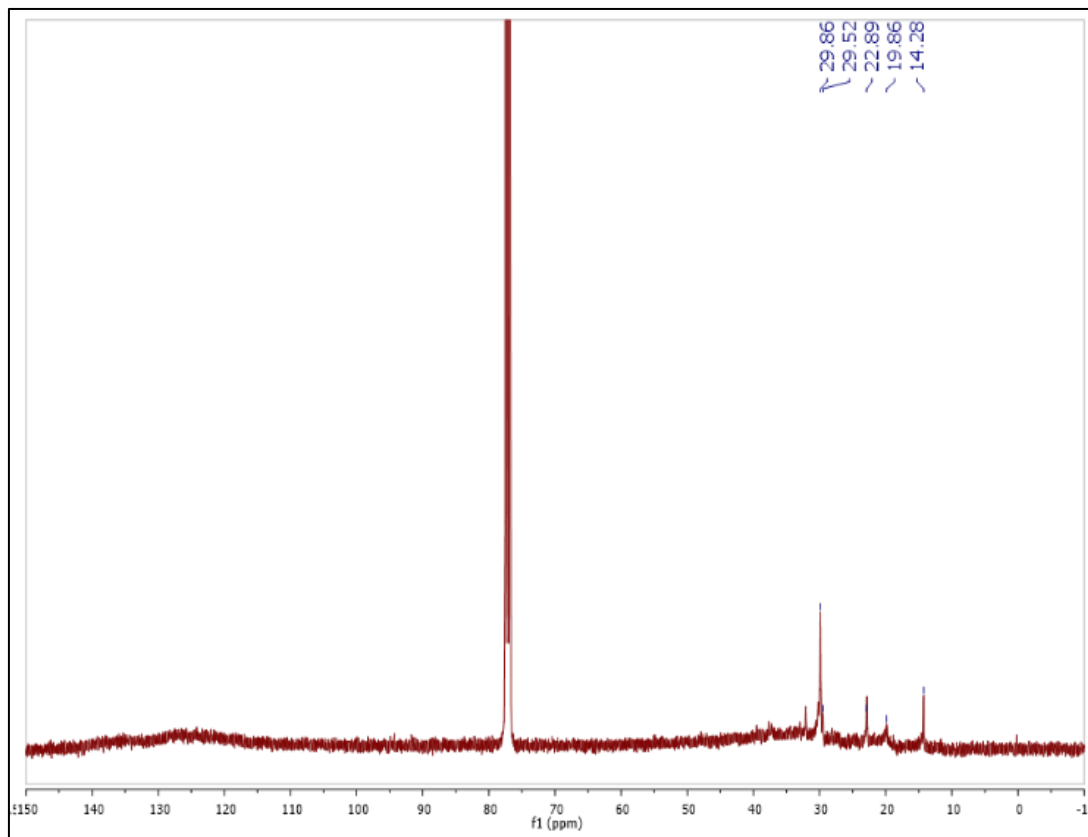
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



**Figura 49:**

*Espectro RMN-C13 de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 1.*

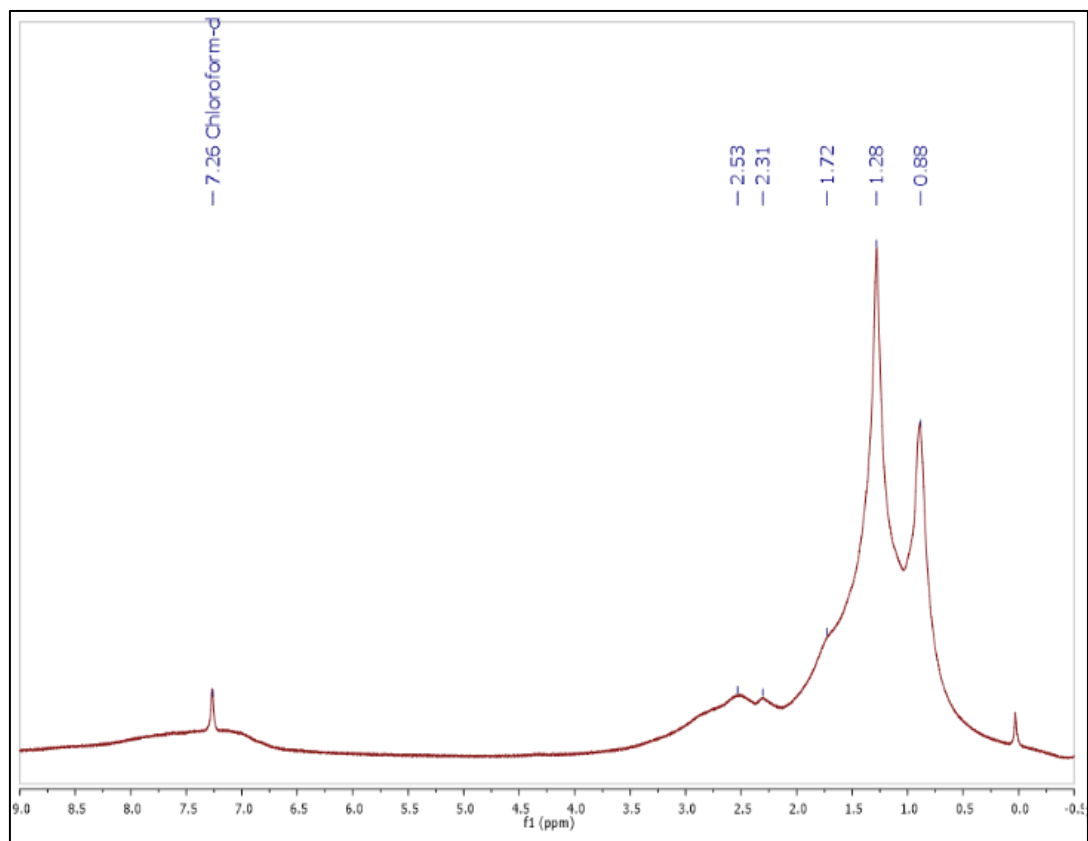
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



**Figura 50:**

*Espectro RMN-H de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2.*

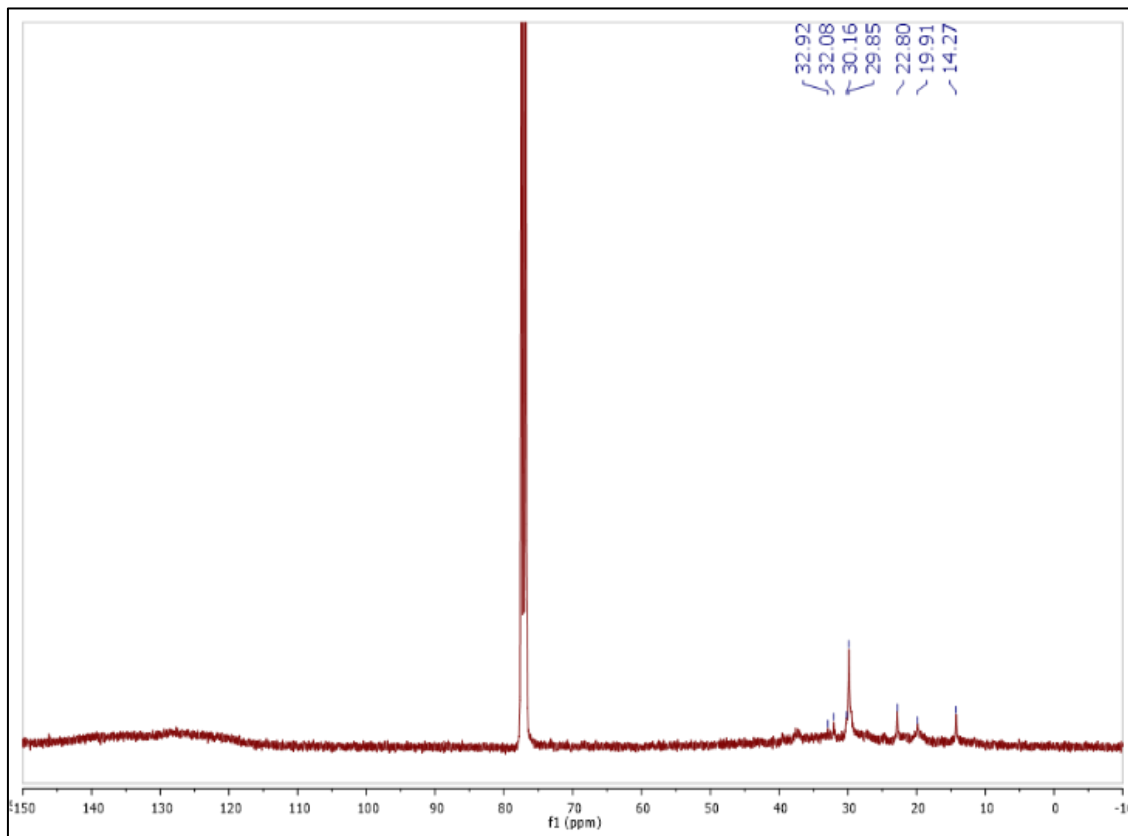
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

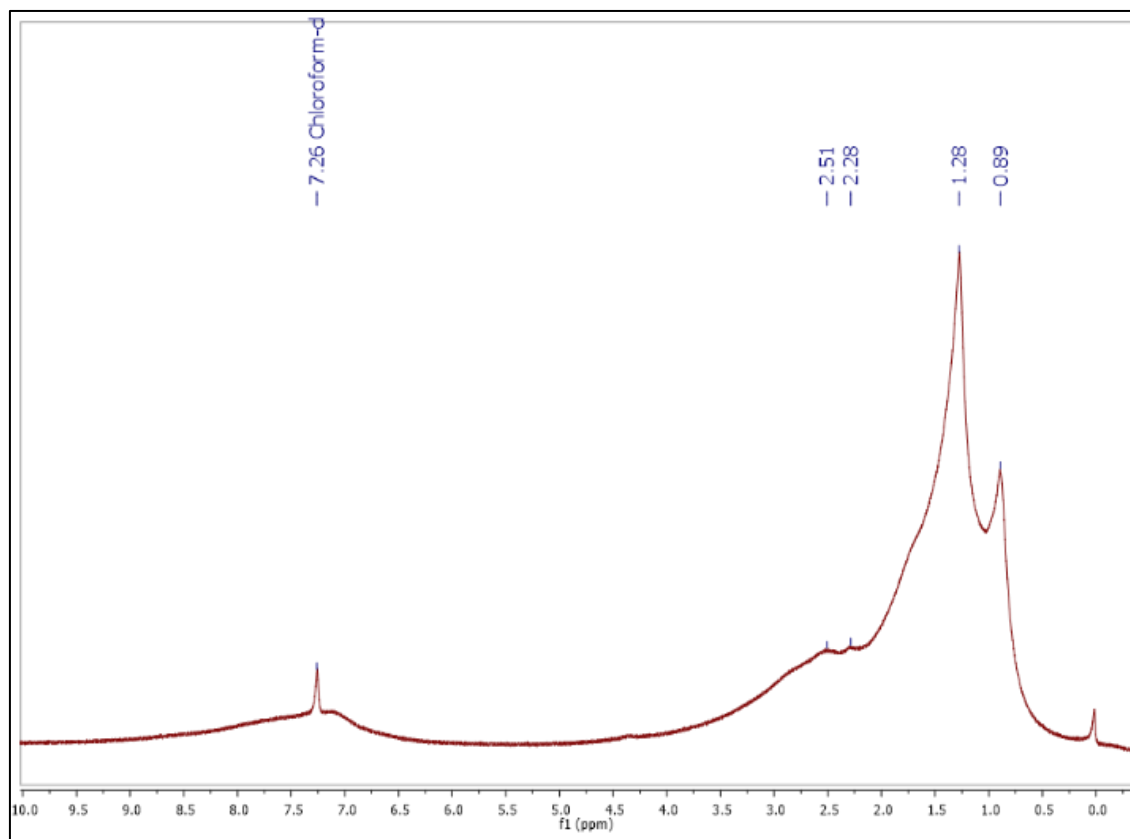
**Figura 51:**

*Espectro RMN-C13 de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2.*

**Figura 52:**

*Espectro RMN-H de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 2.*

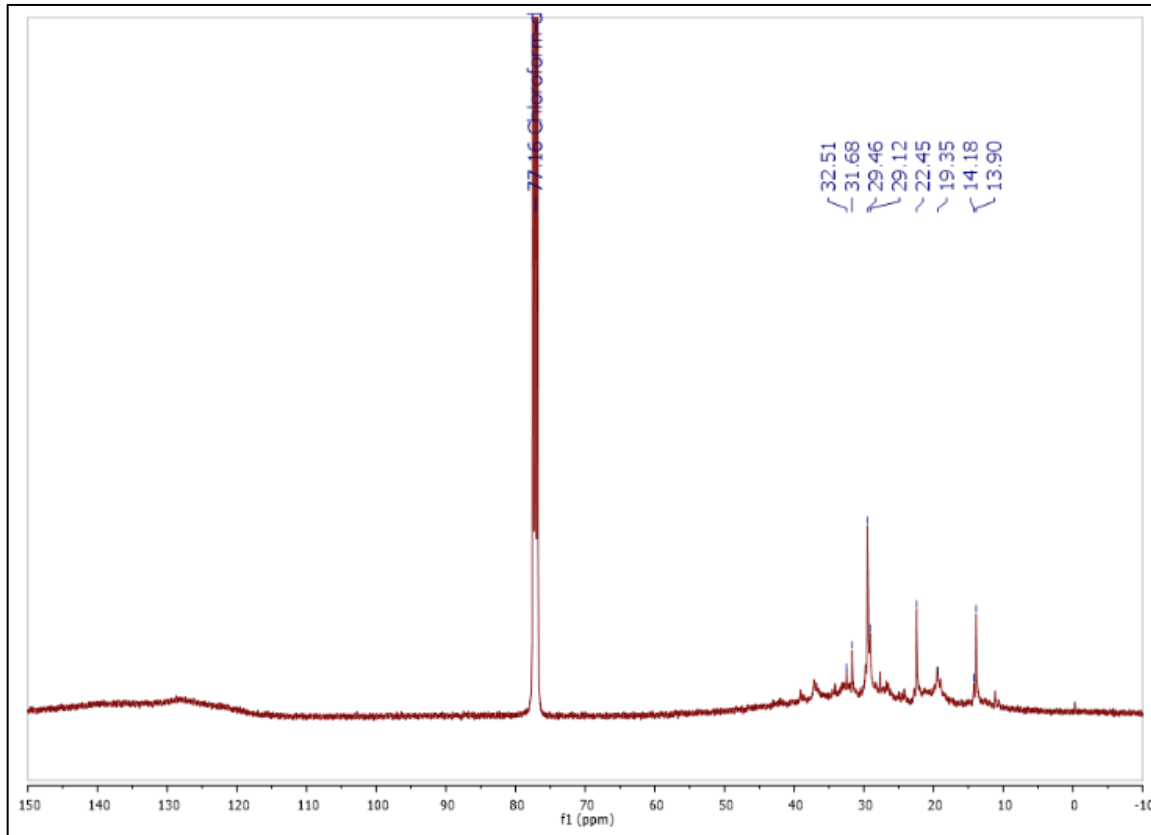
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



**Figura 53:**

*Espectro RMN-C13 de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2.*

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

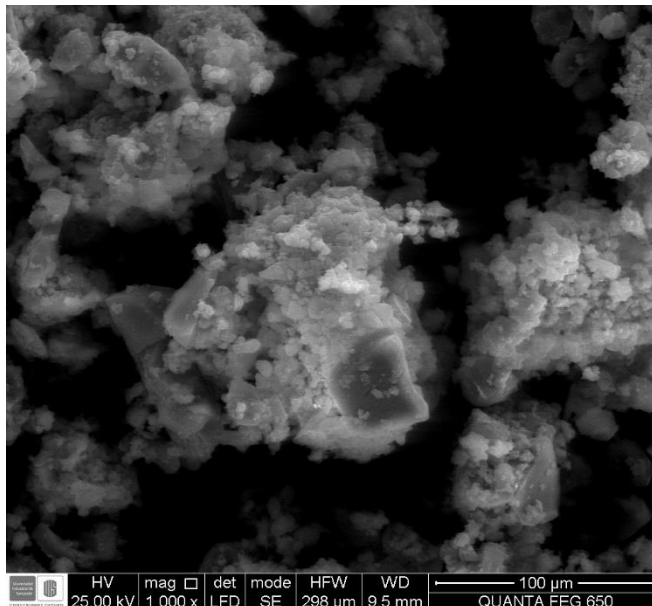


Debido a que los asfaltenos obtenidos en los procesos, donde se empleó partículas, no se lograron caracterizar por RMN, se decidió analizarlos por SEM-EDS (Figura 54, Figura 55, Figura 56, Figura 57, Figura 58, Figura 59, Figura 60, Figura 61, Figura 62, Figura 63, Figura 64, Figura 65, Figura 66, Tabla 11:, Tabla 12:, Tabla 13:, Tabla 14:, Tabla 15:, Tabla 16:, Tabla 17:, Tabla 18: y Tabla 19:) y difracción de rayos X (Figura 67, Figura 68, Figura 69, Figura 70, Figura 71, Figura 72, Figura 73, Figura 74 y Figura 75), comparándolos con los obtenidos mediante precipitación con heptano.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 54:**

*Micrografía SEM de los asfaltenos obtenidos por precipitación con heptano.*

**Tabla 11:**

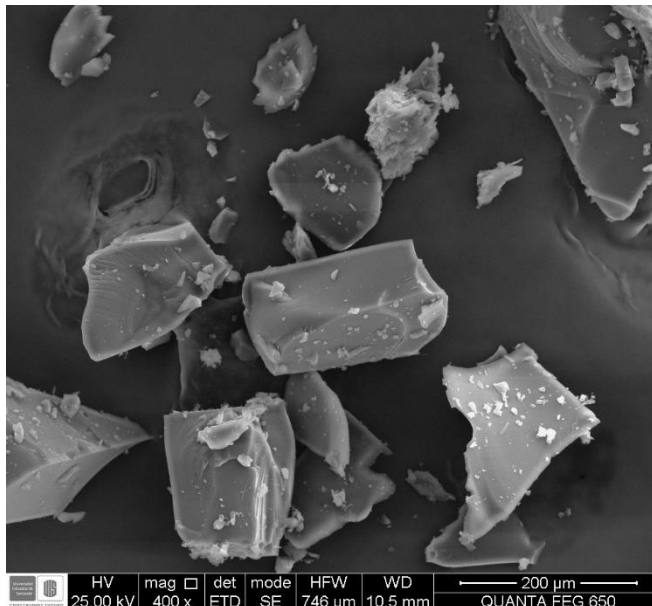
*EDS de los asfaltenos obtenidos por precipitación con heptano.*

Elemento	(% w/w)
C	83,60
O	5,72
Au	4,20
S	6,48

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 55:**

*Micrografía SEM (de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 1.*

**Tabla 12:**

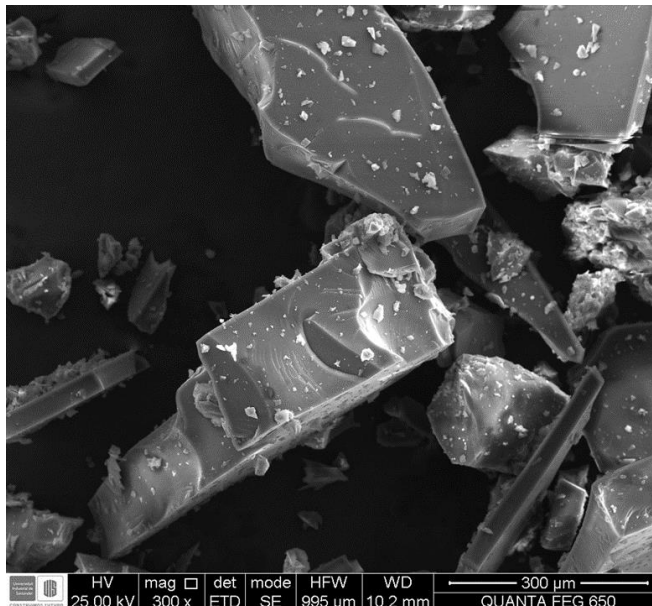
*EDS de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 1.*

Elemento	(% w/w)
C	83,60
O	2,05
Au	5,58
S	8,66
Si	0,1

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 56:**

*Micrografía SEM de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 1.*

**Tabla 13:**

*EDS de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 1.*

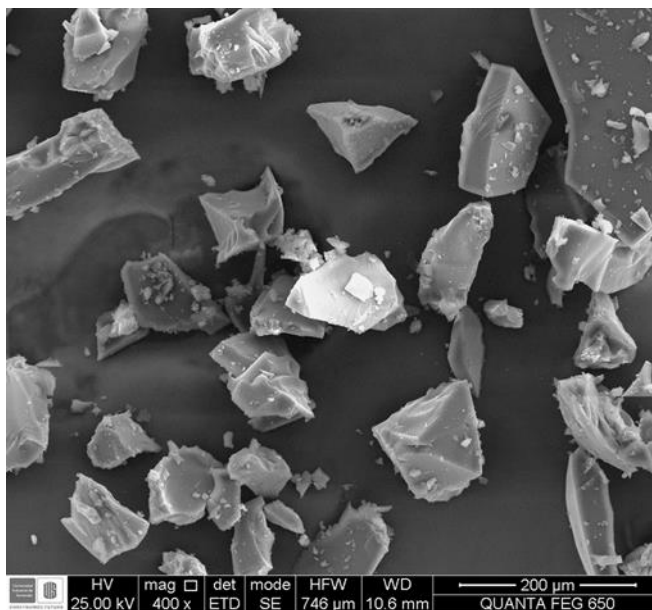
Elemento	(% w/w)
C	89,18
Na	0,44
Au	2,51
S	7,87

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 57:**

*Micrografía SEM (A) y EDS (B) de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD*

2.

**Tabla 14:**

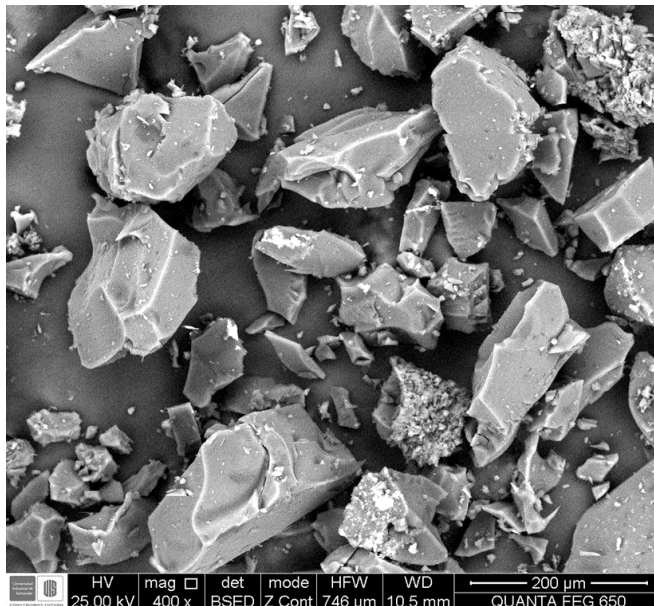
*EDS de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 2.*

Elemento	(% w/w)
C	87,78
O	5,64
S	4,77
Au	2,31

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 58:**

*Micrografía SEM de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 2.*

**Tabla 15:**

*EDS de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 2.*

Elemento	(% w/w)
C	88,51
O	3,15
Na	0,15
S	6,22
Fe	0,17
Au	1,81

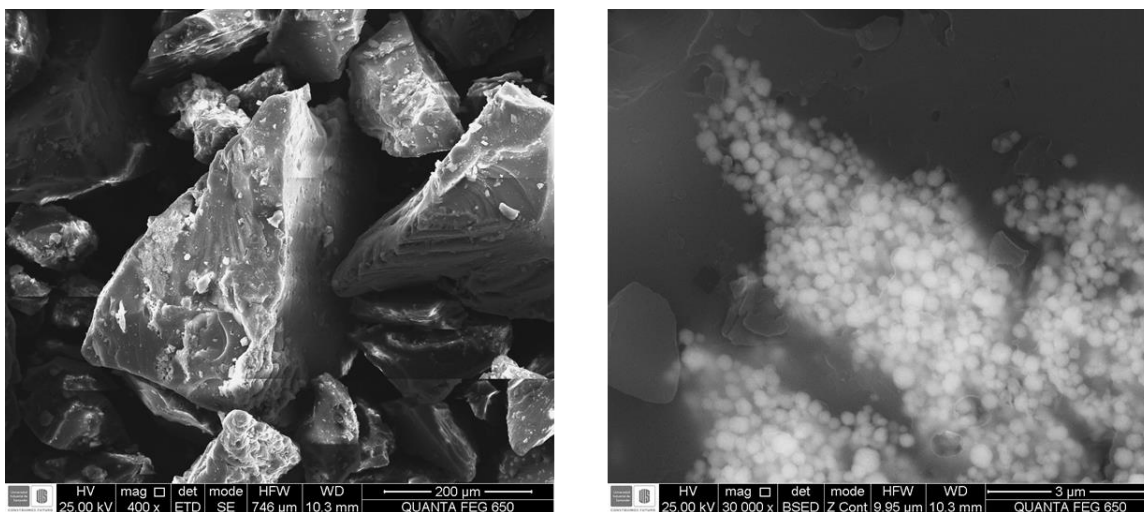
Las micrografías de los asfaltenos obtenidos en procesos en ausencia de partículas magnéticas (Figura 54, Figura 55, Figura 56, Figura 57, Figura 58 y Figura 59), son muy similares tanto en composición como en morfología, con los obtenidos mediante

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

precipitación con heptano, una composición con contenido de carbono y presencia de azufre, como se observó también en el análisis elemental de la Tabla 10:, lo esperado, para sustancias orgánicas como lo es una fracción asfáltica.

**Figura 59:**

*Micrografías SEM de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 3.*

**Tabla 16:**

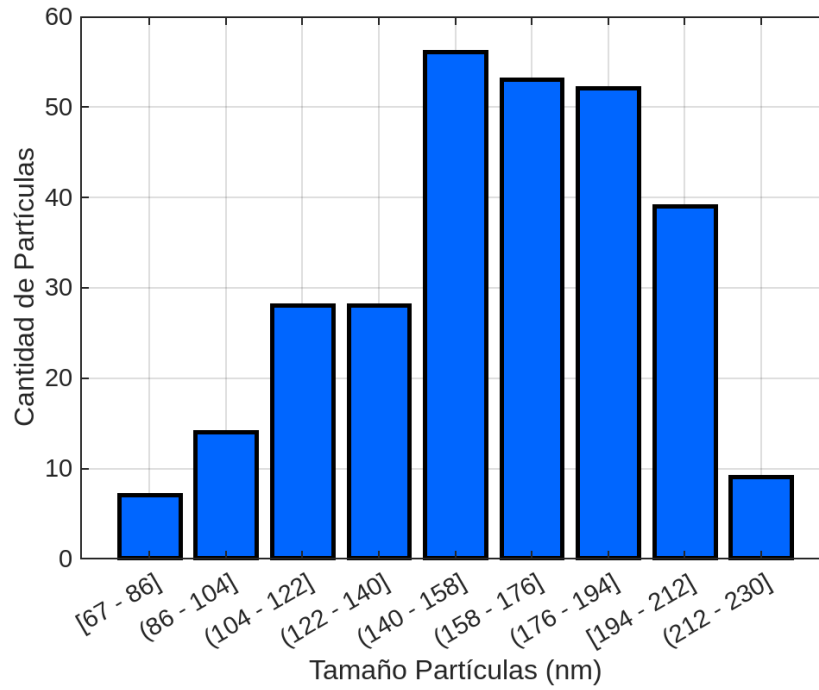
*EDS de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 3.*

Elemento	(% w/w)
C	36,37
O	18,23
Si	0,54
Au	2,26
S	1,45
Fe	41,15

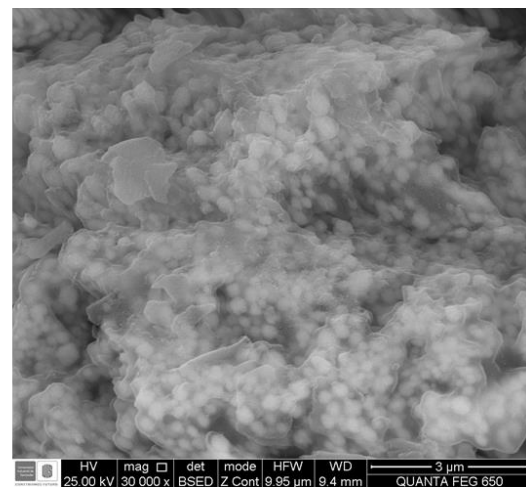
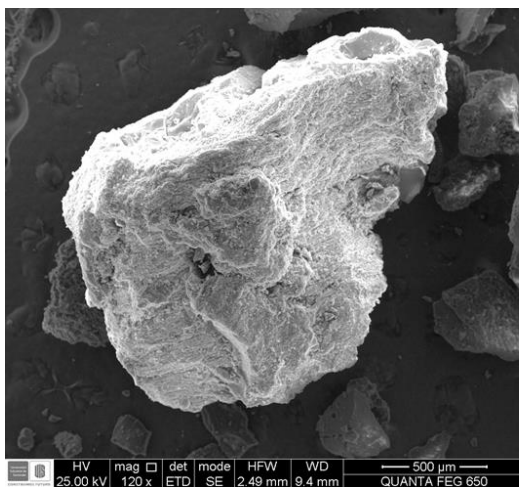
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 60:**

*Distribución de tamaños de partículas magnéticas en ánodo ELD 3. Obtenida por SEM en el Software Image-J*

**Figura 61:**

*Micrografías SEM de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 3.*



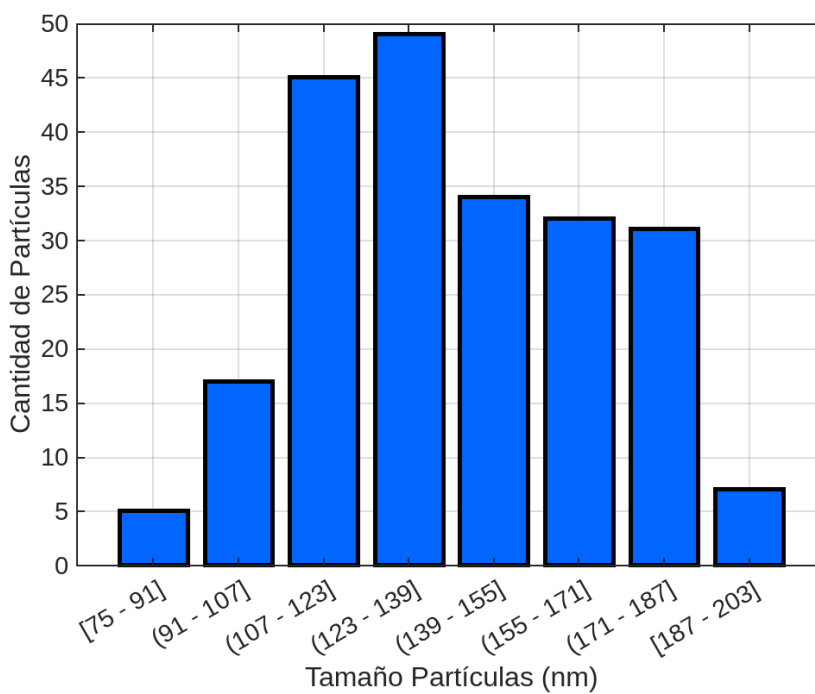
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Tabla 17:***EDS de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 3.*

Elemento	(% w/w)
C	38,77
N	0,82
O	7,02
Si	0,62
S	2,61
Fe	46,60
Au	3,56

**Figura 62:**

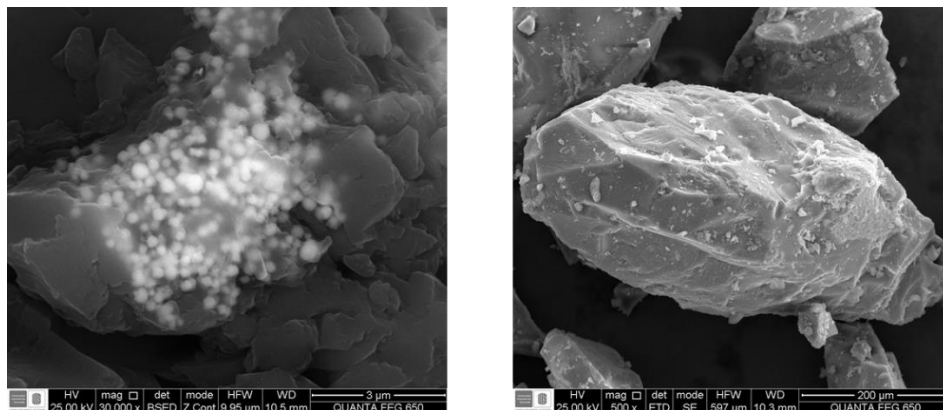
*Distribución de tamaños de partículas magnéticas en cátodo ELD 3. Obtenida por SEM en el Software Image-J*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 63:**

*Micrografías SEM de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 4.*

**Tabla 18:**

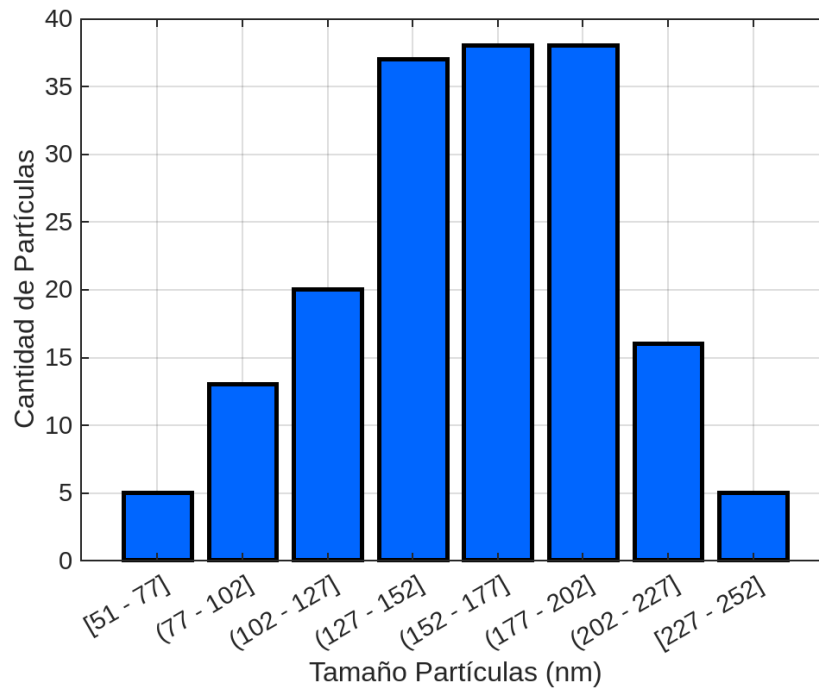
*EDS de los asfaltenos depositados en ánodo mediante ELD 4.*

Elemento	(% w/w)
C	6,82
S	0,85
Fe	86,23
Au	6,10

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 64:**

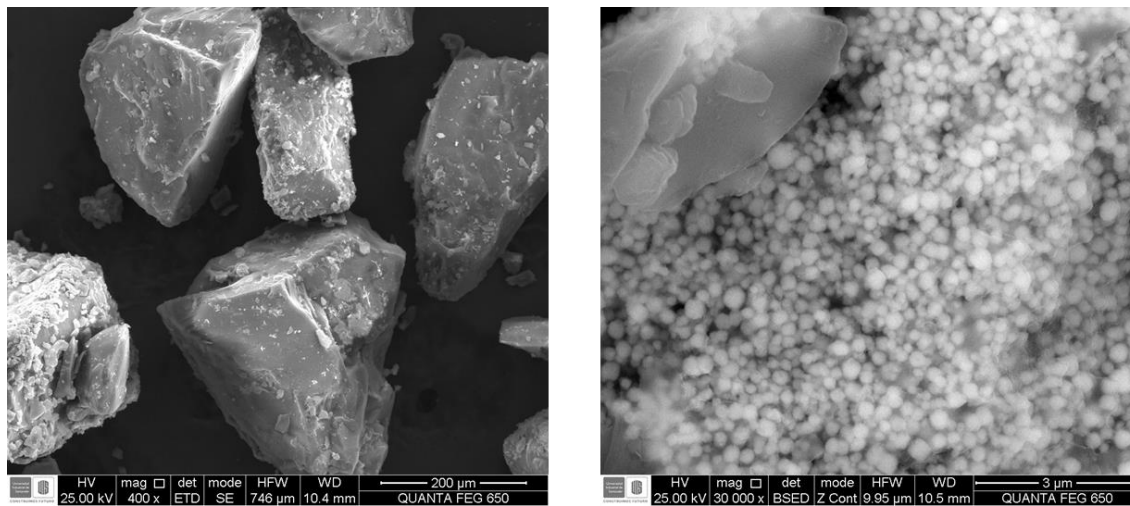
*Distribución de tamaños de partículas magnéticas en ánodo ELD 4 Obtenida por SEM en el Software Image-J*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 65:**

*Micrografías SEM de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 4.*

**Tabla 19:**

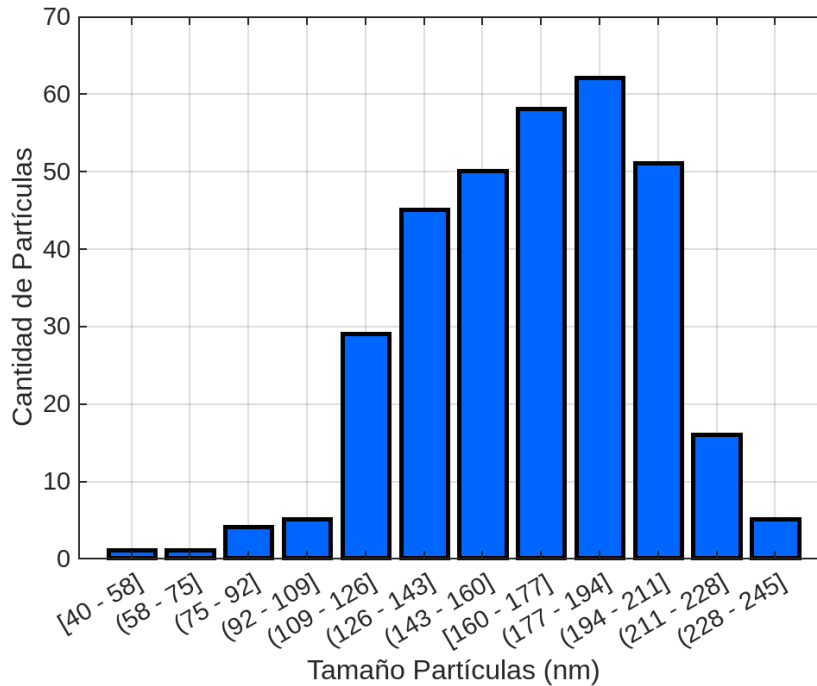
*EDS de los asfaltenos depositados en cátodo mediante ELD 4.*

Elemento	(% w/w)
C	16,20
O	16,33
Si	1,84
Au	2,24
S	1,47
Fe	61,92

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 66:**

*Distribución de tamaños de partículas magnéticas en cátodo ELD 4 Obtenida por SEM en el Software Image-J*



Por otra parte, las micrografías obtenidas de los asfaltenos depositados, en procesos donde se emplearon las partículas magnéticas, se pueden observar concentraciones de hierro significativas en su composición, así como también se alcanzan a observar las partículas presentes en los asfaltenos cuando se realizan magnificaciones a las micrografías, con sus respectivas distribuciones de tamaño de partícula (Figura 60, Figura 62, Figura 64 y Figura 66) , donde se puede ver que las partículas presentan la misma heterogeneidad de tamaños, que las partículas previas a los procesos de electrodeposición analizadas en las Figura 22, Figura 23 y Figura 24. La naturaleza de estas partículas se comprobó mediante el análisis de los difractogramas de cada uno de los asfaltenos obtenidos (Figura 67, Figura 68, Figura 69, Figura 70, Figura 71, Figura 72, Figura 73, Figura 74 y Figura 75).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

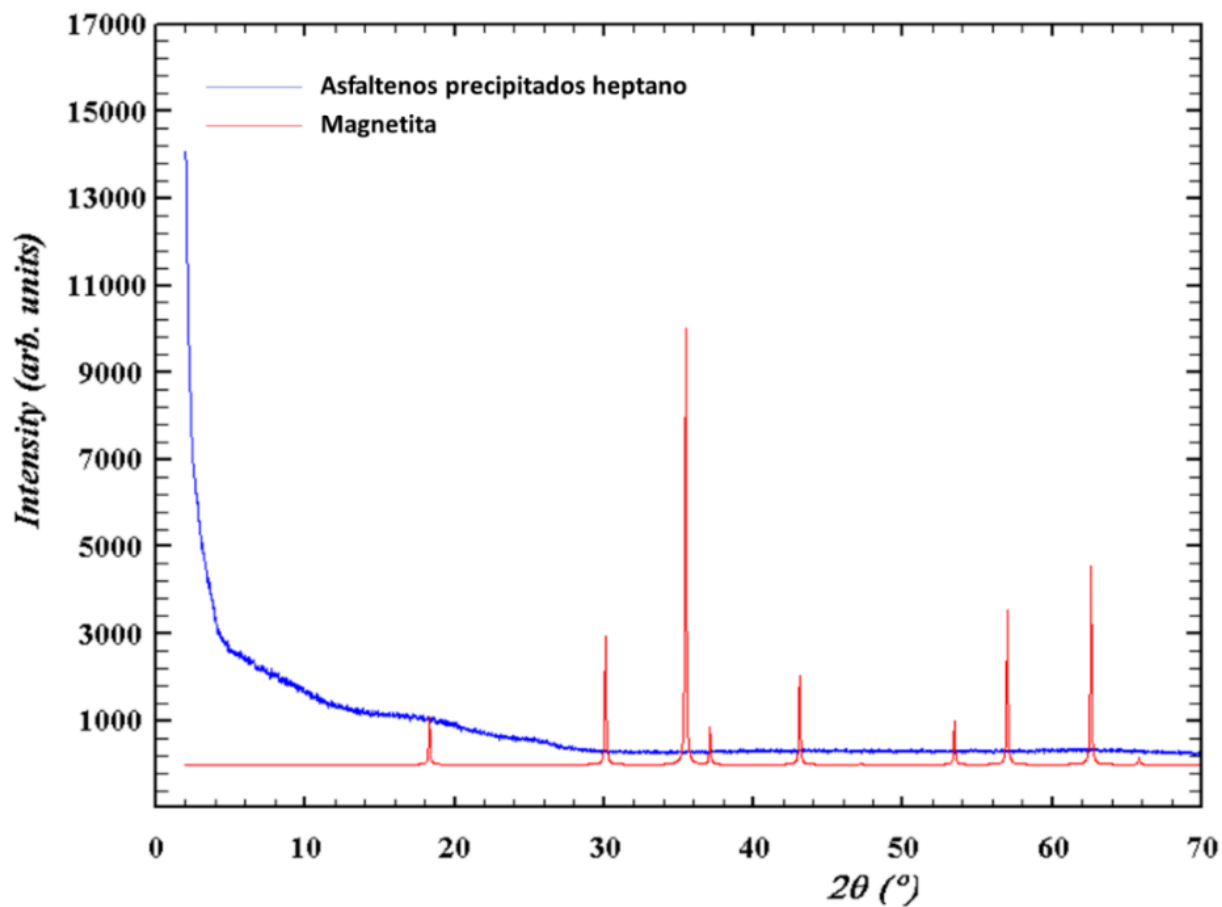
Donde se observó que los depósitos de las electrodeposiciones en ausencia de partículas (Figura 67, Figura 68, Figura 69 y Figura 70), así como los asfaltenos obtenidos por precipitación en heptano (Figura 72), son totalmente amorfos, por otra parte, los productos de las electrodeposiciones en las que se emplearon partículas además de su estructura amorfa, poseen una fase cristalina, correspondiente a la magnetita, de acuerdo con la base de datos PDF-4 (2018) ,lo que indica que durante el proceso de electrodeposición, se presenta una adsorción del asfaleno en las partículas como es señalado por otros autores en procesos diferentes a electrodeposiciones, donde intervienen tanto asfaltenos como partículas de magnetita (Nassar et al., 2011 ; Nassar et al., 2012 ; Shayan et al., 2015 ; Abdullah et al., 2016 ; Pryazhnikov et al., 2019 ; Al-Jabary et al., 2007 ; Kasemzadeh et al., 2015 ; Contreras–Mateus et al., 2022). Esta interacción se da entre el átomo de hierro y los grupos carbonilo presentes en los asfaltenos Trujillo 2013.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 67:**

*Difractograma asfaltenos precipitados heptano (Azul), magnetita base de datos PDF-4*

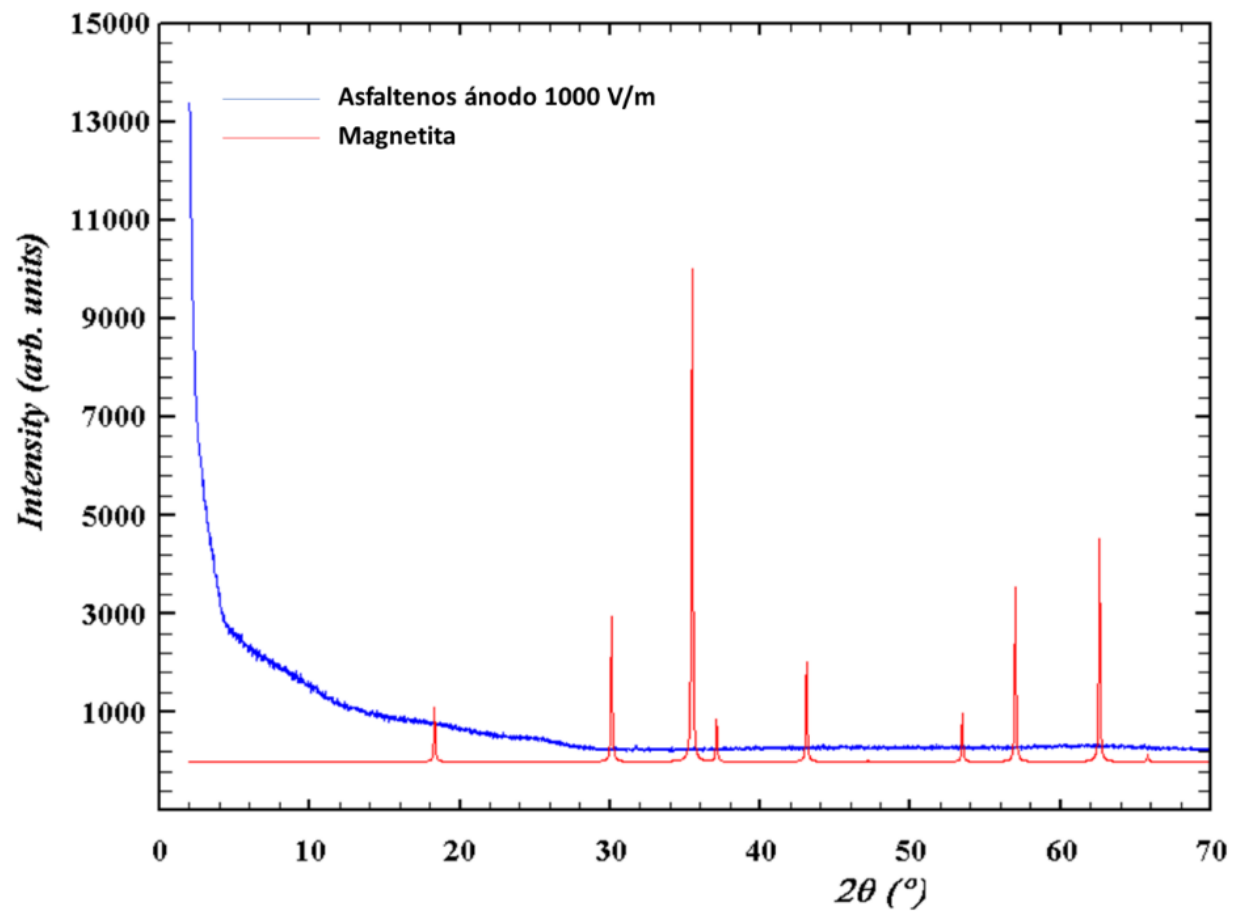
*(Rojo).*

**Figura 68:**

*Difractograma asfaltenos depositados en ánodo en ELD 1 (Azul), magnetita base de*

*datos PDF-4 (Rojo).*

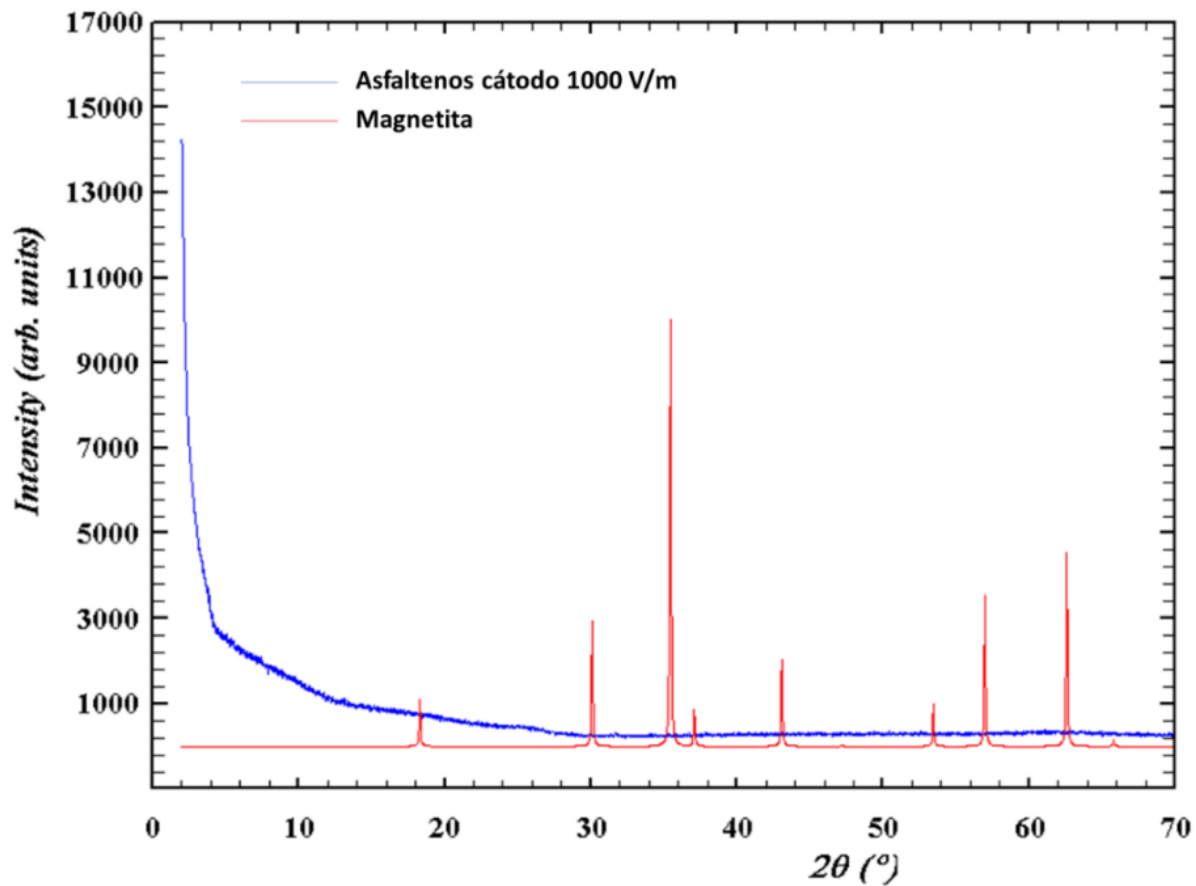
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 69:**

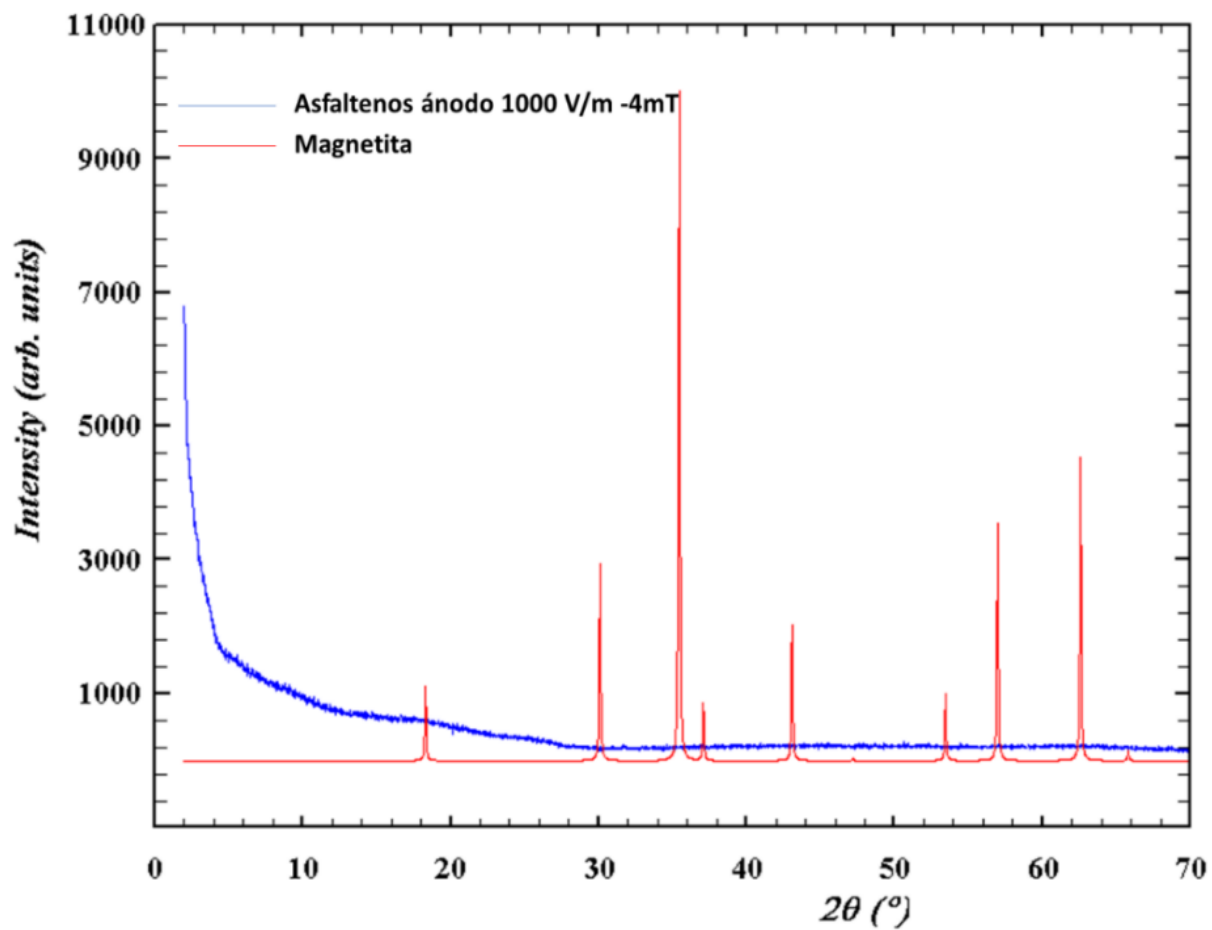
*Difractograma asfaltenos depositados en cátodo en ELD 1 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

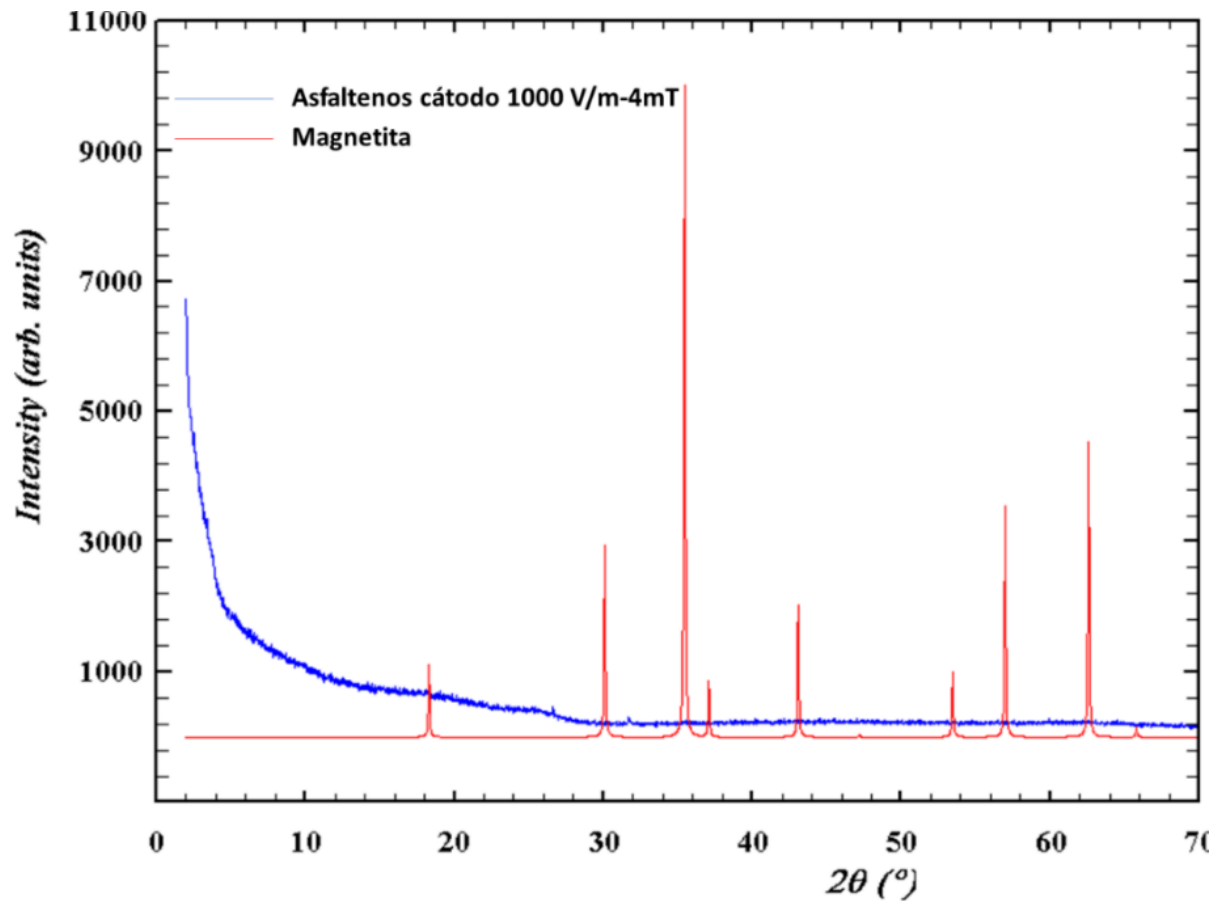
**Figura 70:**

*Difractograma asfaltenos depositados en ánodo en ELD 2 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).*

**Figura 71:**

*Difractograma asfaltenos depositados en cátodo en ELD 2 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).*

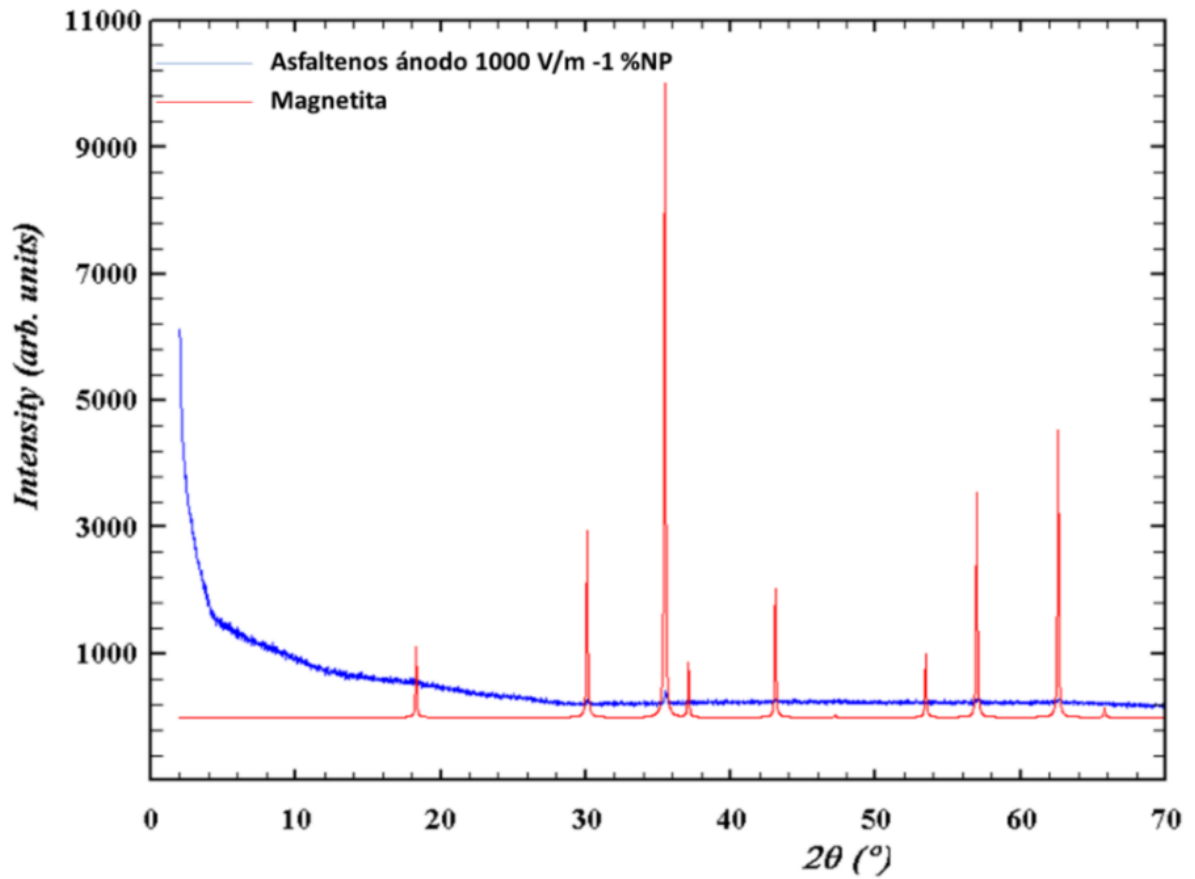
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 72:**

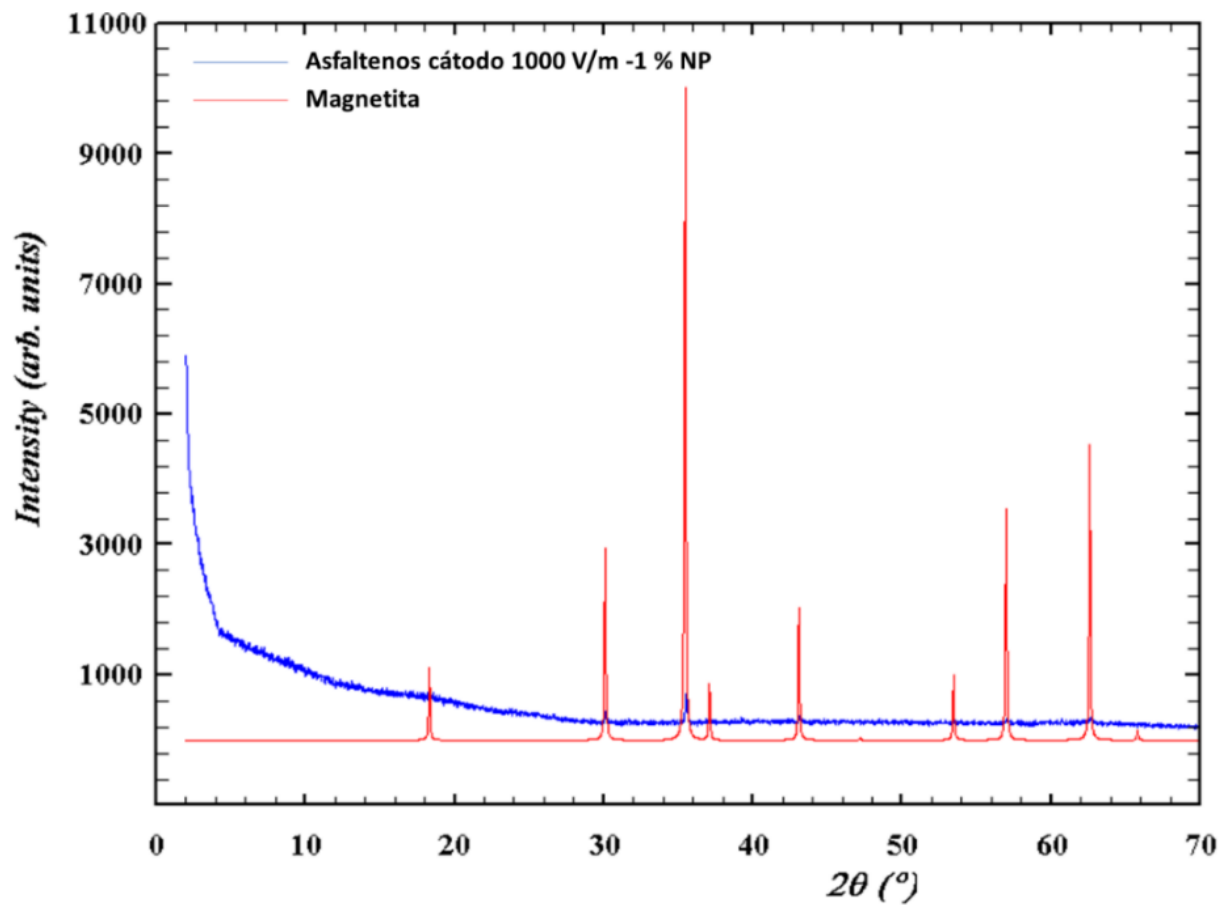
*Difractograma asfaltenos depositados en ánodo en ELD 3 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 73:**

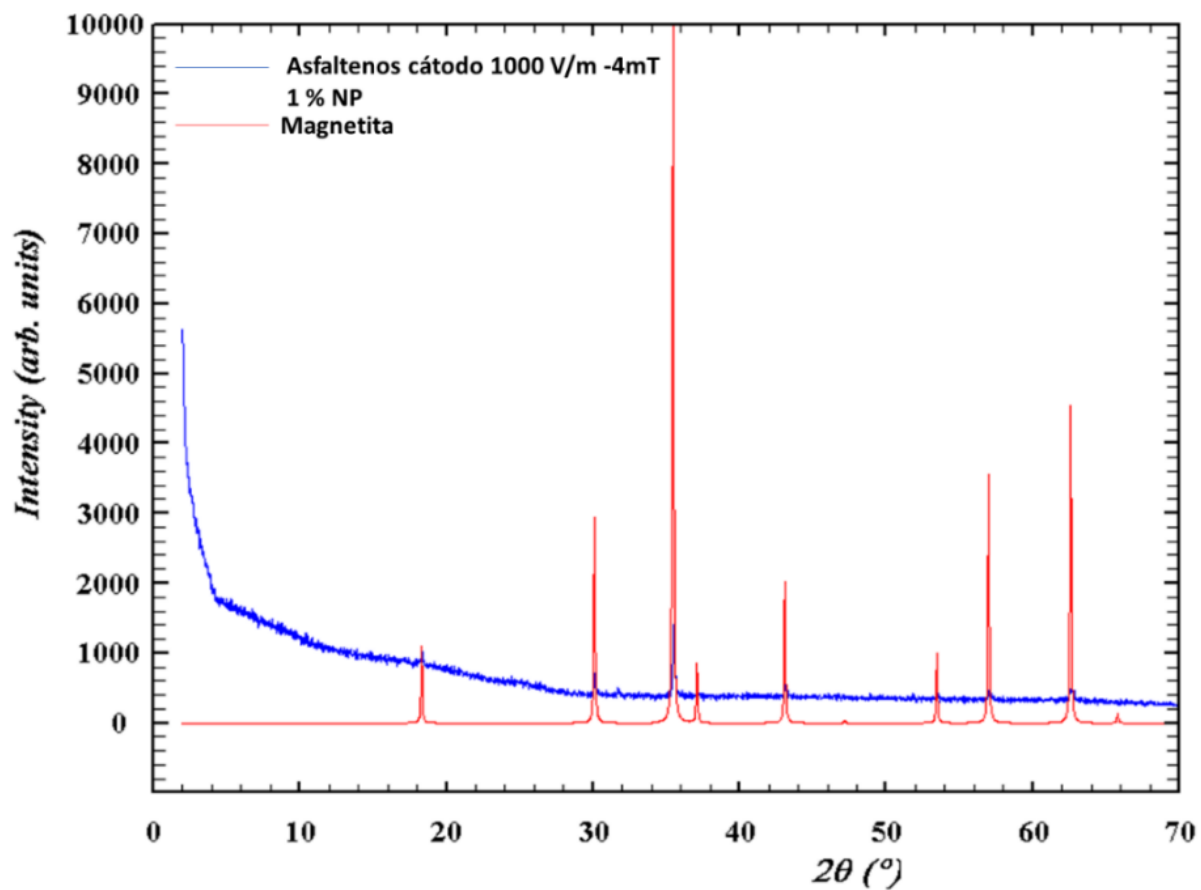
*Difractograma asfaltenos depositados en cátodo en ELD 3 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 74:**

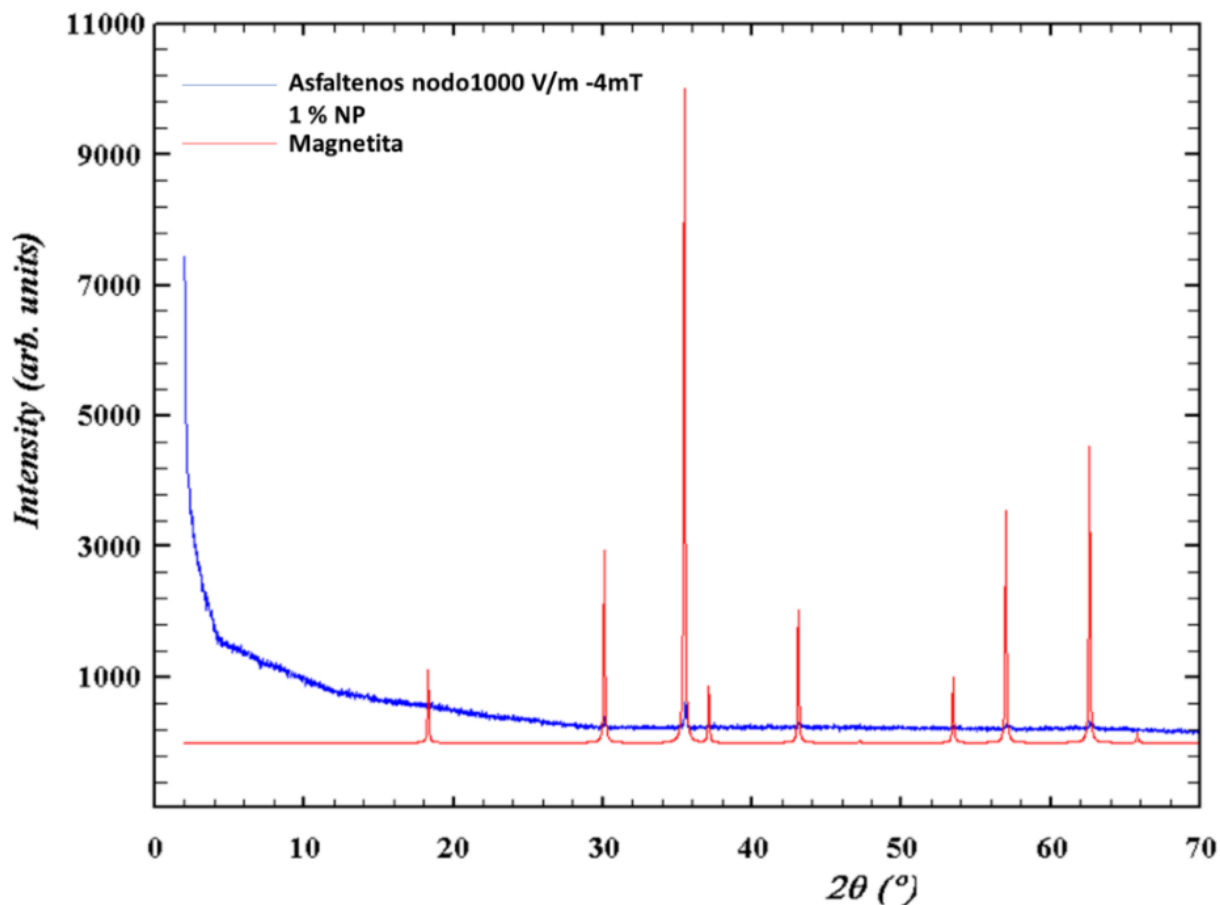
*Difractograma asfaltenos depositados en ánodo en ELD 4 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 75:**

*Difractograma asfaltenos depositados en cátodo en ELD 4 (Azul), magnetita base de datos PDF-4 (Rojo).*



Debido a que con las técnicas anteriormente descritas no se logró elucidar un posible mecanismo para los procesos de electrodeposición llevados a cabo, en cooperación con el laboratorio de Laboratorio Nacional de Alto Campo Magnético asociado a la Universidad de la Florida (E.E.U.U), se realizó un análisis mediante espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR/MS), tanto a los asfaltenos obtenidos por precipitación con heptano, como a los obtenidos en cada uno de los electrodos, gracias a esta técnica se lograron determinar las clases moleculares presentes

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

en las diferentes muestras asfaltenicas analizadas (Apéndice F: Clases moleculares). La mayoría de las clases moleculares están presentes en todas las fracciones asfaltenicas obtenidas, esto explica la dificultad para diferenciarlas mediante técnicas como las espectroscopias de IR y UV-Vis, así como las composiciones elementales y su similitud en los comportamientos termogravimétricos. Esta técnica se ha venido utilizando para el análisis de hidrocarburos en especial de asfaltenos (Chacón-Patiño et al., 2016; McKenna 2009; Alarcon 2016; Chacón-Patiño et al., 2017; Smith et al., 2018; Neumann et al., 2020; Murray et al., 2022).

Realizando una comparación entre las clases moleculares obtenidas por precipitación con heptano con las obtenidas por los diferentes procesos de electrodeposición, se observan clases moleculares ausentes en los obtenidos por precipitado, pero presentes en los diferentes procesos donde se involucraron campos eléctricos y magnéticos, dichas clases moleculares se caracterizan por la presencia de heteroátomos como N, S y O, esto se explica debido a que son estos átomos los que aportan la carga al asfalteno Trujillo et al., 2013, y debido a la presencia de campos externos son obtenidos por los procesos de electrodeposición, mas no en el proceso de precipitación, donde solo se afectan los asfaltenos por solubilidad.

Se observan también clases moleculares con ausencia de heteroátomos, en los depósitos procedentes de electrodeposiciones, esto es provocado por la oclusión de máltenos que se evidencio en los termogramas, así como por los procesos de agregación entre los asfaltenos, permitiendo la formación de agregados de moléculas con neutras y cargadas Chacón-Patiño et al., 2016.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Comparando las clases moleculares presentes en los depósitos para ánodo y cátodo del primer proceso de electrodeposición donde solo se tiene la acción del campo eléctrico de 1000 V/m, se observa que, aunque hay muchas clases moleculares en común, hay algunas que se encuentran específicamente en los depósitos anódicos y otros en los catódicos.

De acuerdo con el trabajo de Goual y colaboradores 2006, en los procesos de electrodeposición de asfaltenos, las moléculas que presentan grupos funcionales que se comportan como bases de Lewis, es decir, que poseen en su estructura pares de electrones, y se depositaran en el cátodo; mientras aquellos grupos que se comportan como ácidos de Lewis, que poseen protones y pueden aceptar un par de electrones, estos se depositaran en el ánodo, esto también se puede ver desde el punto de vista de grupos funcionales nucleófilos (afines a cargas positivas) o electrófilos (afines a cargas negativas) (Chacón-Patiño et al., 2006).

Teniendo en cuenta esto se puede plantear un posible mecanismo para este proceso de electrodeposición, donde el campo eléctrico perturba el equilibrio del petróleo generando, el rompimiento de la interacción asfaltenos-resinas, posterior a esto los asfaltenos generan agregados no solo entre ellos, sino también con los máltenos como se pudo detallar en los termogramas, los agregados formados pueden ser neutros o poseer cargas dependiendo de los grupos funcionales presentes en la superficie, posterior a la formación del agregado este se depositará en su respectivo electrodo, o permanecerá en el crudo si no posee carga. Revisando la Tabla 20: se puede detallar que las clases moleculares específicas de cada electrodo poseen heteroátomos, es decir grupos funcionales que se pueden comportar como ácidos y bases de Lewis, por lo tanto, pueden orientar el agregado hacia alguno de los

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

electrodos dependiendo de la carga global del agregado del asfalteno (Apéndice G: Esquemas de mecanismos de electrodeposición).

**Tabla 20:**

*Clases moleculares presentes específicamente en anodo (A1) y catodo (C1) para proceso de electrodeposición a 1kV/m. (Crudo Chichimene)*

Clases	
A1	C1
O1 S3 -R	O2 13C1
N1 O2 S2	O1 S2 13C2
N1 O1 S2 13C1	O1 S3 13C1

La Tabla 21: muestra las clases moleculares específicas para cada electrodo, en el proceso de electrodeposición donde además del campo eléctrico se aplicó también campo magnético. De acuerdo con los trabajos de Lutskova y colaboradores 2003, la aplicación de campos magnéticos reduce la viscosidad del crudo y adicionalmente favorece la formación de complejos de vanadio.

La Tabla 22 muestra la abundancia relativa de clases moleculares con vanadio, en los depósitos en cada uno de los procesos de electrodeposición, en esta se puede observar que respecto al asfalteno obtenido con heptano, la presencia del campo eléctrico incrementa la presencia de moléculas con vanadio, y la implantación del campo magnético incrementa esa cantidad aún más, lo que corrobora lo determinado por Lutskova 2003. Teniendo en cuenta esto se puede plantear un posible mecanismo para este experimento, el campo

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

eléctrico y magnético alteran el equilibrio del crudo, conllevando a la pérdida de la interacción de asfaltenos con resinas, generando la formación de aglomerados y de complejos con vanadio, en este proceso se presenta posiblemente también la oclusión de moléculas de menor peso molecular en los aglomerados, dichos aglomerados pueden ser neutros o comportarse como ácidos o bases de Lewis, dependiendo de los grupos funcionales presentes en la superficie, la presencia del campo magnético disminuye la viscosidad favoreciendo la movilidad de las especies cargadas y por lo tanto la electrodeposición. Al igual que en el proceso de electrodeposición anterior las clases moleculares específicas de cada electrodo pueden comportarse como ácidos o bases de Lewis (Apéndice G: Esquemas de mecanismos de electrodeposición).

**Tabla 21:**

*Clases moleculares presentes específicamente en anodo (A2) y catodo (C2) para proceso de electrodeposición a 1 kV/m y 4 mT.(Crudo Chichimene)*

Clases	
A2	C2
O2 -R	N2
N1 O2 -R	O4
O2 S1 -R	S3
13C2 -R	N1 S2
N1 13C2 -R	N2 O1
O1 13C1 -R	N2 S1
S1 13C2 -R	O2 S3

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

S2 13C1 -R	O2 S3 -R
S2 13C2 -R	O3 S3
S3 13C1 -R	N1 O1 S2
O1 S1 13C1 -R	N1 O2 S1
O1 S2 13C1 -R	N1 O2 S2
N1 O1 S1 13C1 -R	N2 O1 S1
	N4 O1 51V1
	N1 13C1
	N1 13C2
	O4 13C1
	S1 13C2
	S2 13C1
	S3 13C1
	N1 O1 13C2
	N1 S1 13C1
	N1 S1 13C2
	N1 S2 13C1
	O1 S1 13C2
	O1 S3 13C1
	O2 S1 13C1
	N1 O1 S1 13C1
	N1 O1 S1 13C2
	N1 O1 S2 13C1

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

N4 O1 13C1 51V1

**Tabla 22:**

*Clases moleculares que presentan complejos de vanadio en los procesos de electrodeposicion y asfaltenos obtenidos por precipitacion en heptano, a partir del crudo Chichimene)*

Asfaltenos	% AR Complejos Vanadio	
Asfaltenos precipitados (Heptano)	0,496392935	
A1/C1 (1000 V/m)	1,803689259	1,088820193
A2/C2 (1000 V/m- 4 mT)	0,704971883	3,282912882
A3/C3 (1000 V/m + 1 % w/w partículas)	0,880190946	1,692582632
A4/C4 (1000 V/m, 4 mT, 1 % w/w partículas)	0,768135152	1,276607894

En la Tabla 23 se reportan las clases moleculares específicas para cada electrodo, para el proceso de electrodeposición que adicional a el campo eléctrico conto con la presencia de 1% w/w de partículas magnéticas, teniendo en cuenta los resultados de las técnicas de RMN, SEM y DRX, se pudo observar que hay una interacción entre las moléculas de asfalteno y la magnetita, se que se da entre el hierro y el grupo carboxilo de los asfaltenos, este proceso genera productos Asfalteno-magnetita (Nassar et al., 2011; Nassar et al., 2012; Shayan et al., 2015; Abdullah et al., 2016; Pryazhnikov et al., 2019; Al-Jabary et al., 2007; Kasemzadeh et al., 2015; Contreras–Mateus et al., 2022).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Teniendo en cuenta lo anterior se puede plantear un posible mecanismo para este tipo de electrodeposición, el campo eléctrico genera que los asfaltenos se separen de la matriz de petróleo, los asfaltenos realizan un proceso de agregación que involucra también máltenos, en simultaneo se dan interacciones entre moléculas de asfalteno y la partículas de magnetita, lo que conllevara a tener agregados asfaltenicos con partículas de magnetita y con las características neutras o de ácidos o bases de Lewis dependiendo de los grupos funcionales presentes en la superficie, dicho comportamiento los orientara hacia ánodo o cátodo. Los grupos presentes en los electrodos de ánodo y cátodo poseen heteroátomos que pueden estar presentes tanto en ácidos o bases de Lewis (Apéndice G: Esquemas de mecanismos de electrodeposición).

**Tabla 23:**

*Clases moleculares presentes específicamente en anodo (A3) y catodo (C3) para proceso de electrodeposición a 1 kV/m y mezcla crudo- 1% w/w particulas magneticas. (Crudo Chichimene)*

Clases	
A3	C3
N4 O1 51V1 -R	N2
N1 S1 13C1 -R	S3
	N1 S2
	N2 O1
	N2 S1
	O1 S3

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

O1 S3 -R

O2 S2 -R

O2 S3

N1 O1 S2

N1 O1 S2 -R

N1 O2 S1

N4 O1 51V1

N4 O1 51V1 -R

13C2

N1 13C2

O1 S1 13C2

O2 S1 13C1

O2 S2 13C1

N1 O1 S1 13C1

---

La Tabla 24 muestra las clases presentes específicamente en los electrodos para el proceso de electrodeposición donde además del campo eléctrico se aplicó un campo magnético y se adicionaron 1 %w/w de partículas de magnetita. De acuerdo a los experimentos anteriores se puede planear un posible mecanismo para este tipo de electrodeposición, la presencia de los campos eléctrico y magnético, conllevan a una perturbación del equilibrio del petróleo, esto rompe las interacciones de asfaltenos con resinas, generando la formación de agregados asfaltenicos con oclusión de máltenos durante este proceso también se llevan a cabo dos reacciones con metales, que entran en competencia que son el vanadio y el hierro de las partículas de magnetita (Loskutova et al.,

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

2003; Loskutova et al., 2005; Loskutova et al., 2008; Nassar et al., 2011; Nassar et al., 2012; Shayan et al., 2015; Abdullah et al., 2016; Pryazhnikov et al., 2019; Al-Jabary et al., 2007; Kasemzadeh et al., 2015; Contreras–Mateus et al., 2022), ambos metales reaccionan con los grupos carboxilos, de allí la competencia que se da entre ambos, por una parte se comprobó la presencia de los aglomerados con partículas de magnetita mediante las técnicas de RMN, SEM y DRX, y revisando la Tabla 22 se comprueba que existe la formación de los complejos de vanadio, los cuales incluye disminuyen respecto al experimento solo con campo magnético, lo que demuestra la competencia con el hierro de la magnetita. Los aglomerados formados pueden ser neutros o poseer grupos funcionales que los orientaran a ánodo o cátodo dependiendo de si son ácidos o bases de Lewis (Apéndice G: Esquemas de mecanismos de electrodeposición)

Para el caso del experimento final, solo se encontraron clases moleculares específicas en el cátodo, estos presentan heteroátomos que pueden comportarse como bases de Lewis.

**Tabla 24:**

*Clases moleculares presentes específicamente en anodo (A3) y catodo (C3) para proceso de electrodeposición a 1 kV/m, 4 mT y mezcla crudo- 1% w/w partículas magneticas. (Crudo Chichimene)*

Clases	
A4	C4
	N2
	S3
	N1 S2

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

N2 O1

N2 S1 -R

O1 S3

O1 S3 -R

O2 S3

N1 O1 S2

N1 O1 S2 -R

N1 O2 S1

N4 O1 51V1

13C2

N1 13C2

S1 13C2

S2 13C1

N1 S1 13C1

O1 S1 13C2

O1 S2 13C1

O2 S1 13C1

O2 S2 13C1

N1 O1 S1 13C1

---

Dentro de los resultados obtenidos mediante Espectrometría de Masas de Resonancia Ciclotrónica de Iones con Transformada de Fourier (FT-ICR/MS) se obtuvieron los diagramas que correlacionan la aromaticidad en el eje Y mediante el DBE que relaciona la cantidad de anillos aromáticos y dobles enlaces presentes en la molécula, con el número

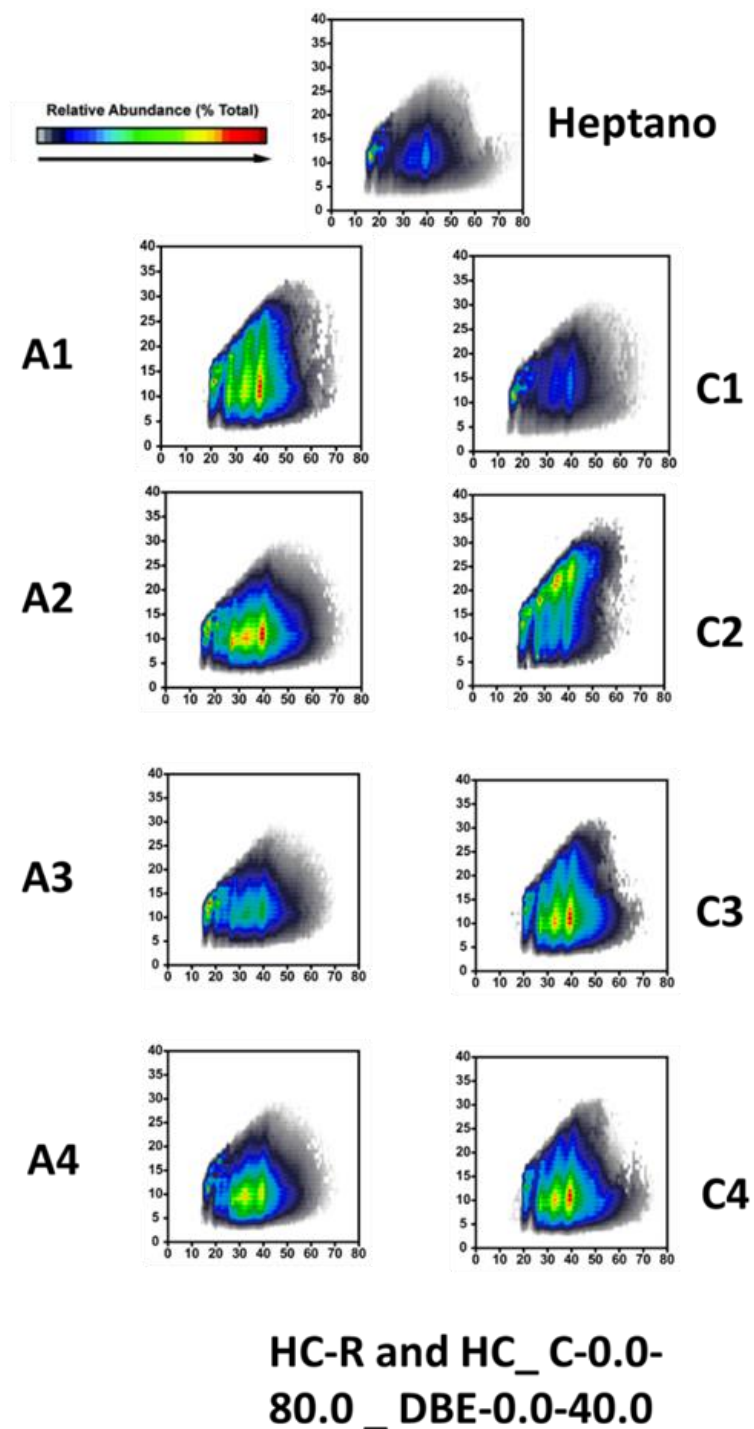
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

de carbonos eje X, y la abundancia relativa de la clase molecular con una guía de colores (Figura 76, Figura 77, Figura 78, Figura 79, Figura 80, Figura 81, Figura 82, Figura 83, Figura 84, Figura 85, Figura 86, Figura 87, Figura 88, Figura 89, Figura 90, Figura 91, Figura 92, Figura 93, Figura 94, Figura 95, Figura 96, Figura 97, Figura 98, Figura 99, Figura 100, Figura 101 y Figura 102).

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 76:**

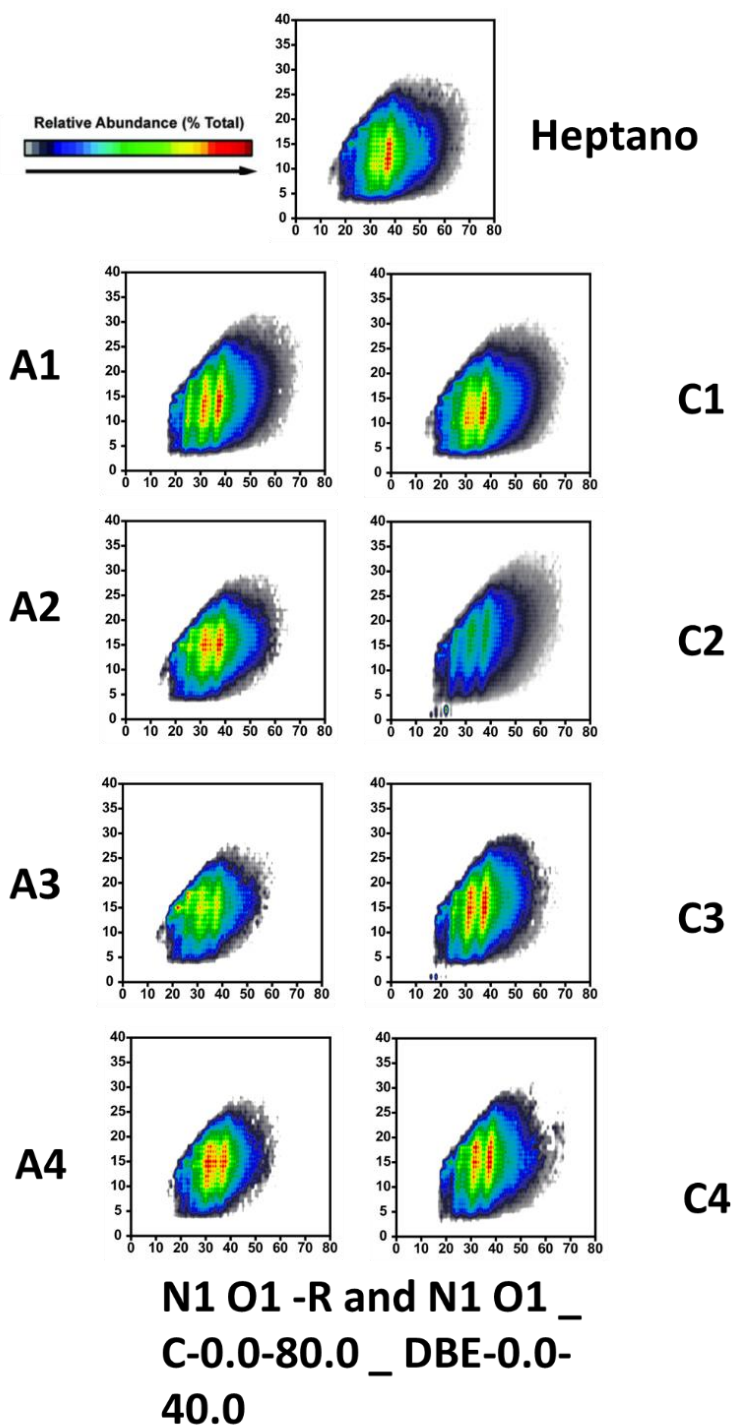
*Diagramas aromaticidad (DBE) Vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular HC-R, HC-C*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 77:**

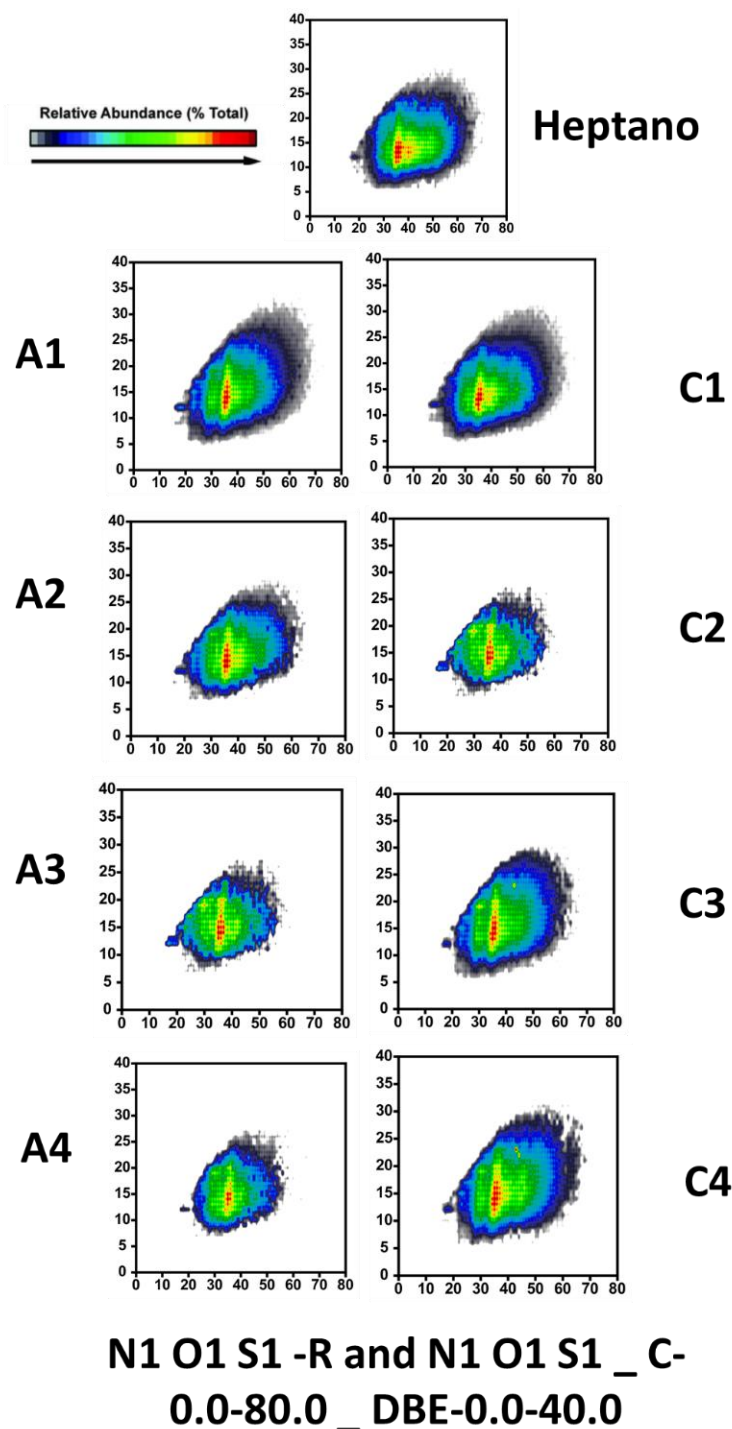
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O1-R, N1O1-C*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 78:**

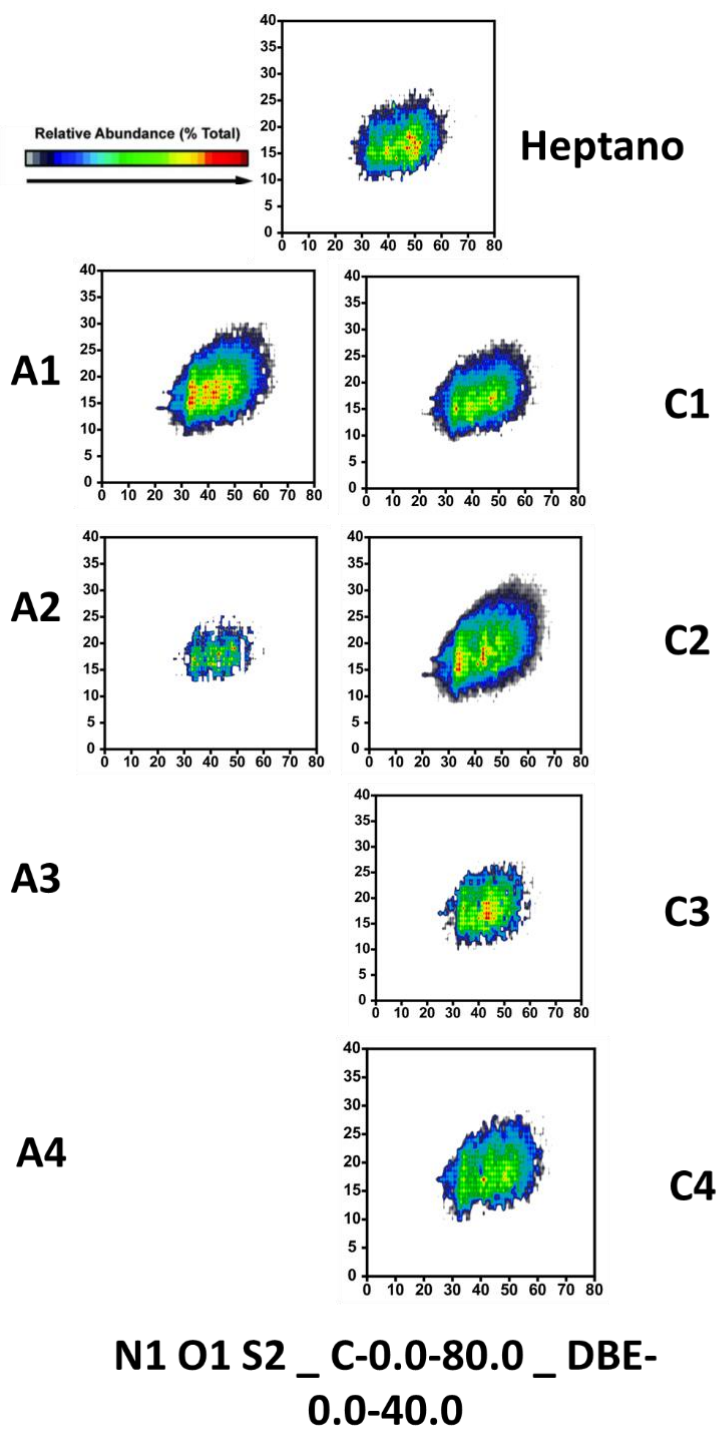
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O1S1-R, N1O1S1-C*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 79:**

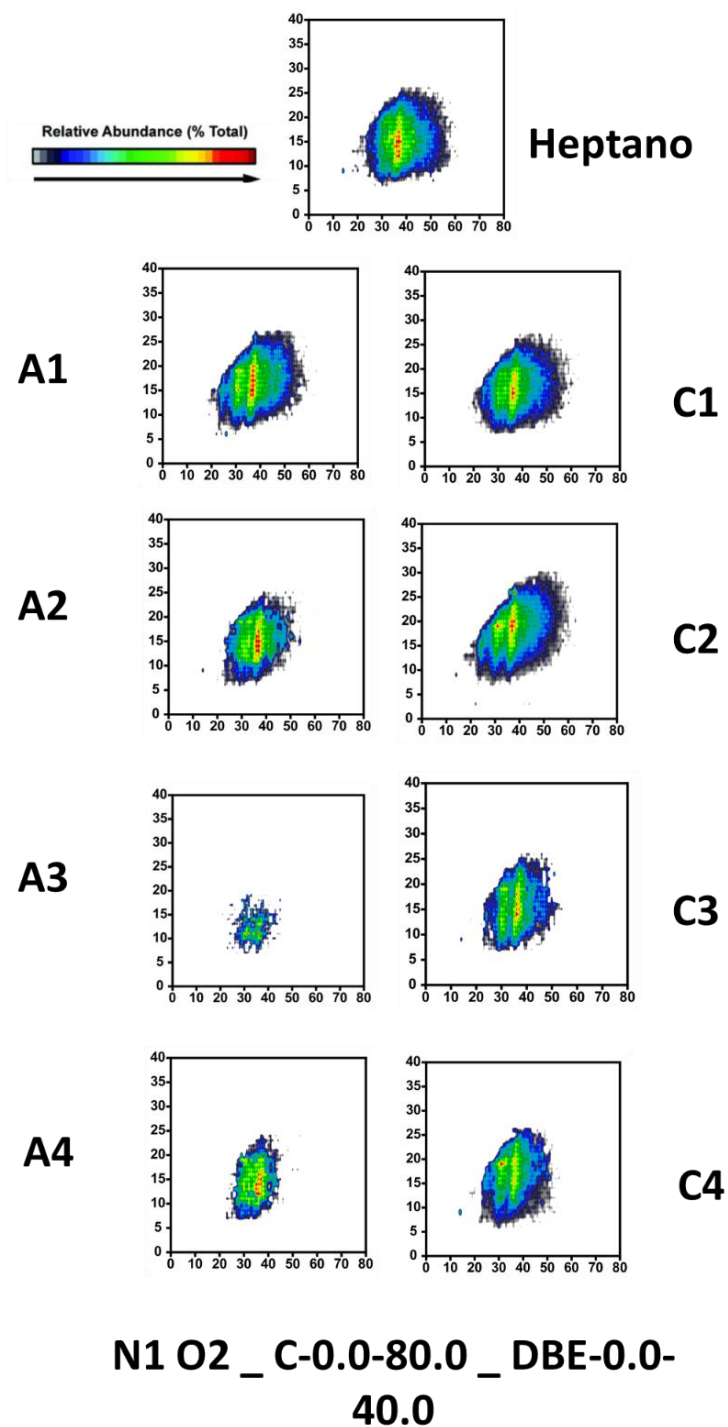
Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O1S2-C.



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 80:**

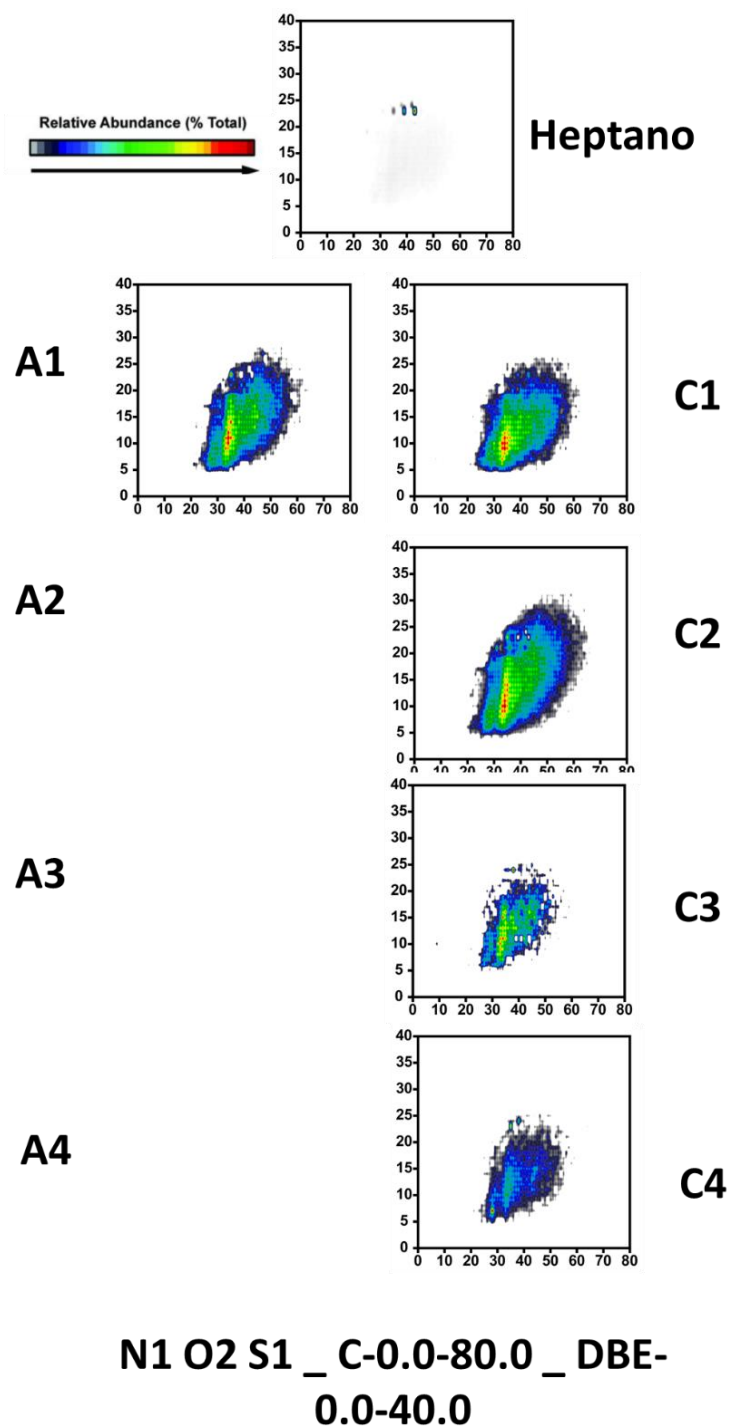
Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O2-C.



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 81:**

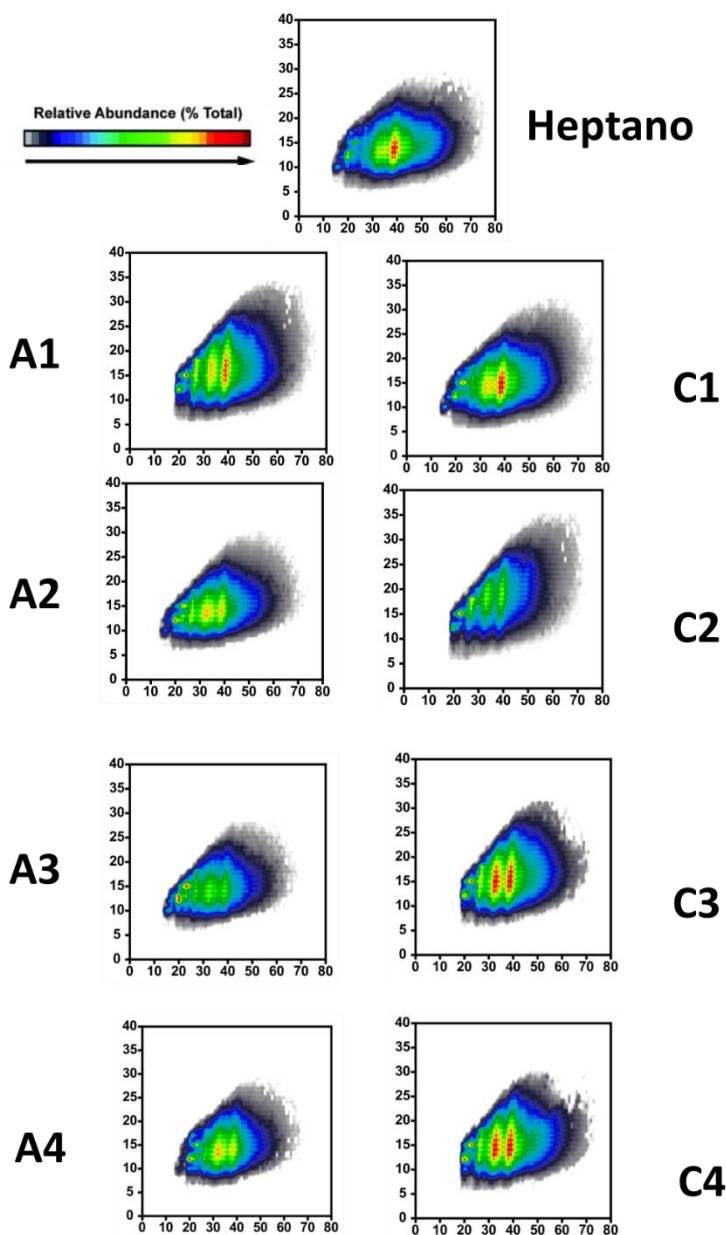
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O2S1-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 82:**

*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1-R y N1-C.*

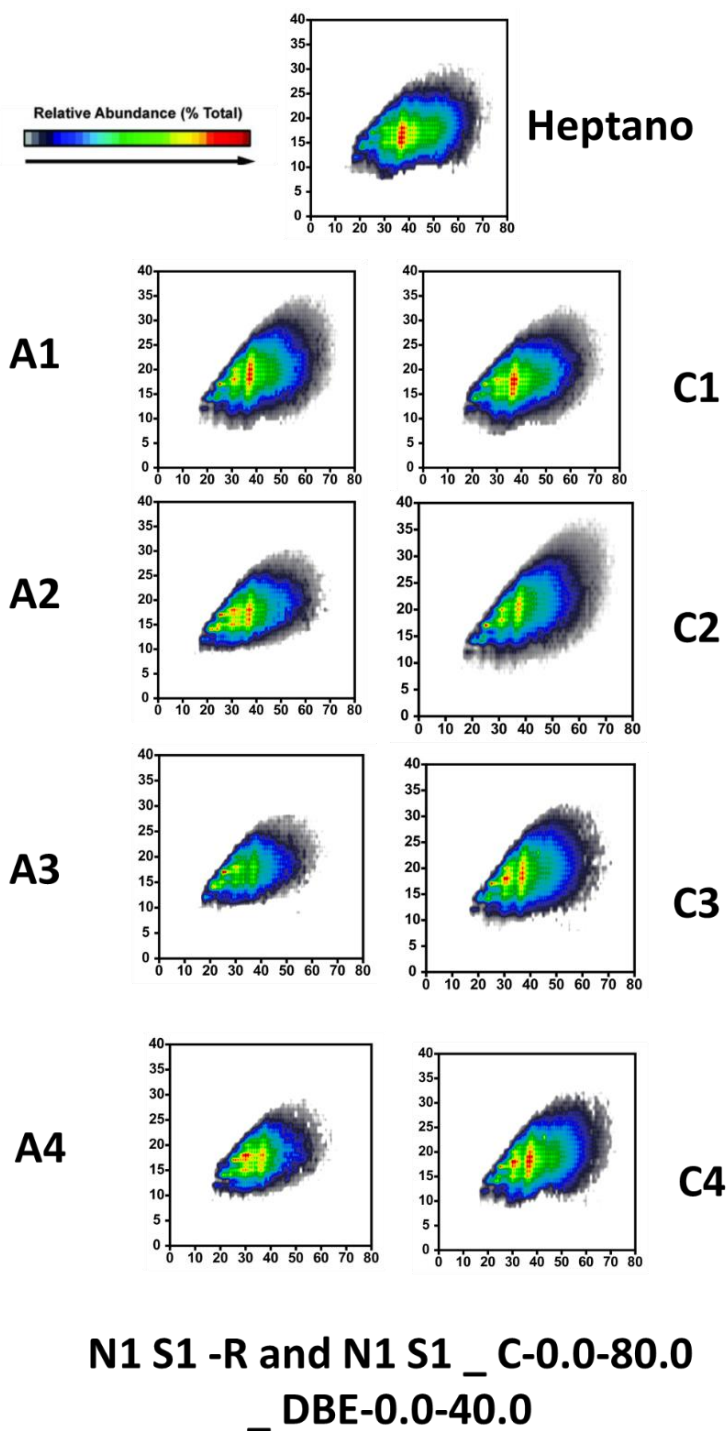


**N1 -R and N1 \_ C-0.0-80.0 \_  
DBE-0.0-40.0**

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 83:**

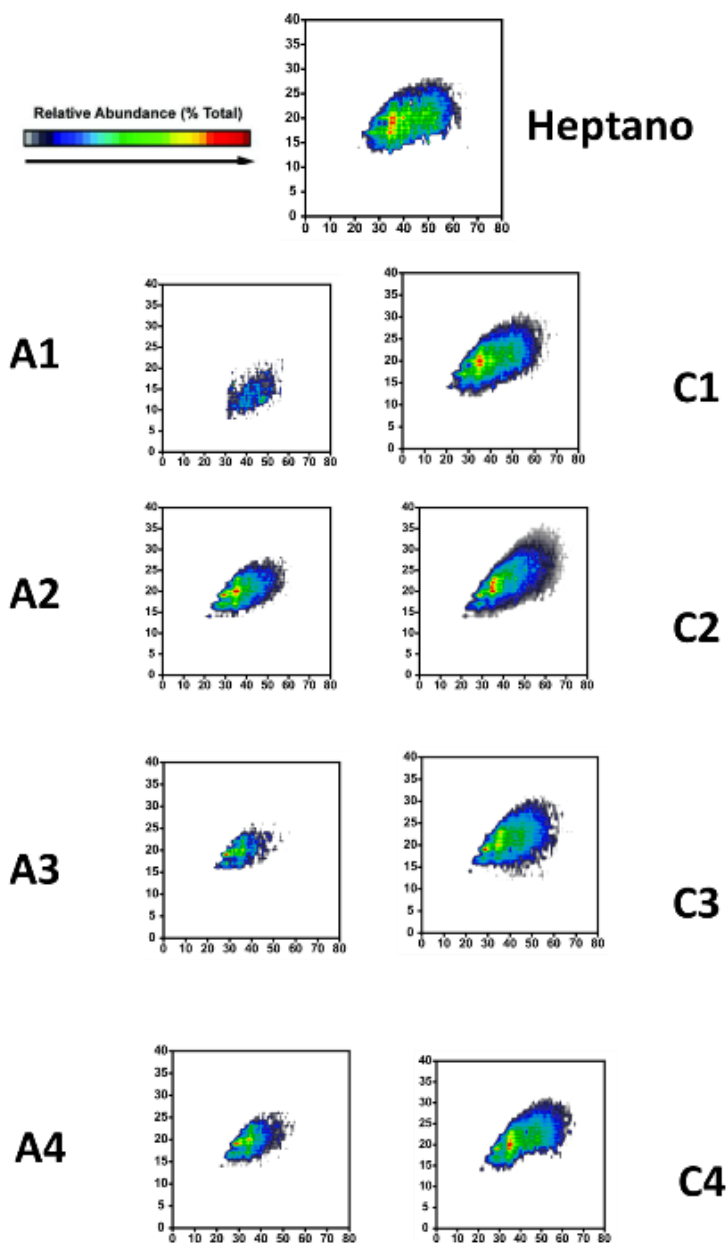
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular NIS1-R y NIS1-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 84:**

*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular NIS2-C.*

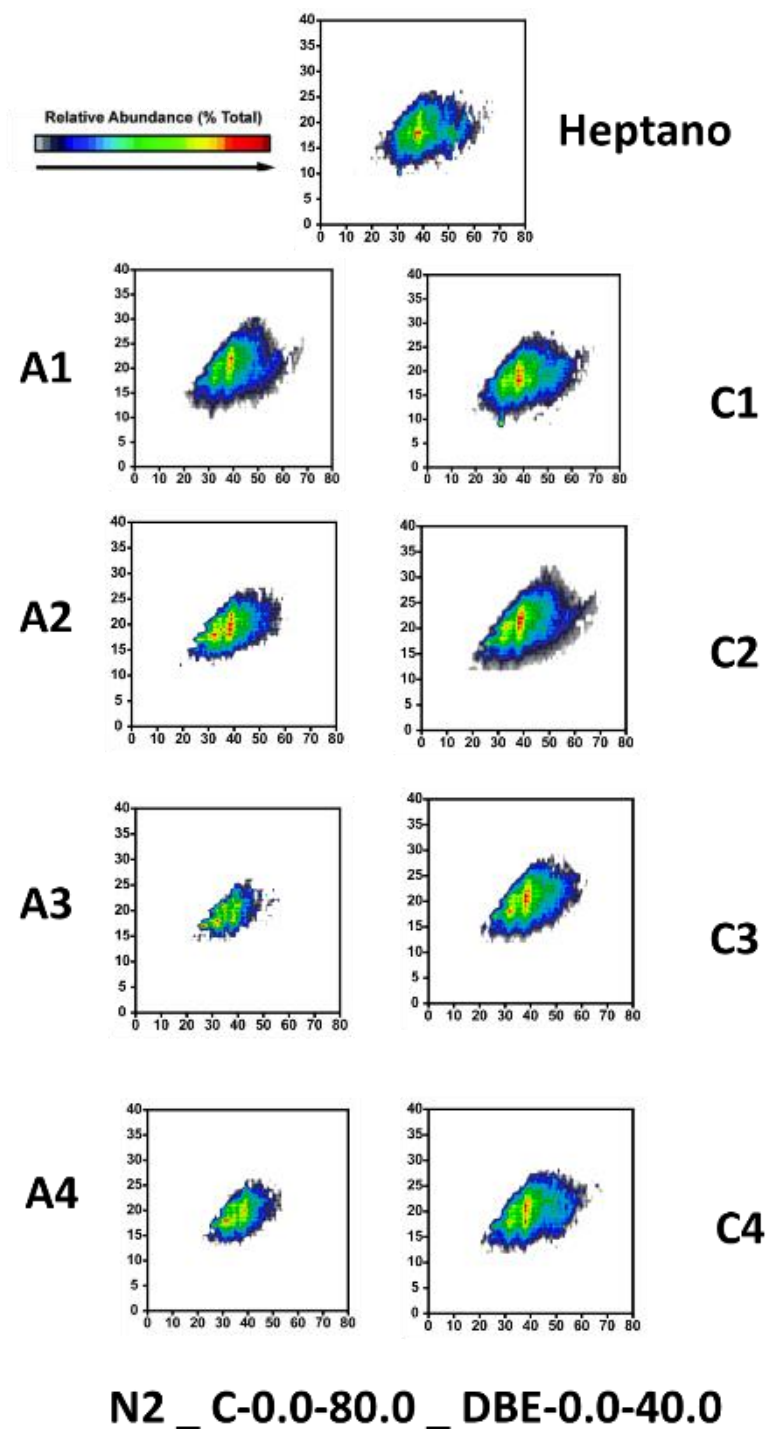


**N1 S2 \_ C-0.0-80.0 \_ DBE-0.0-40.0**

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 85:**

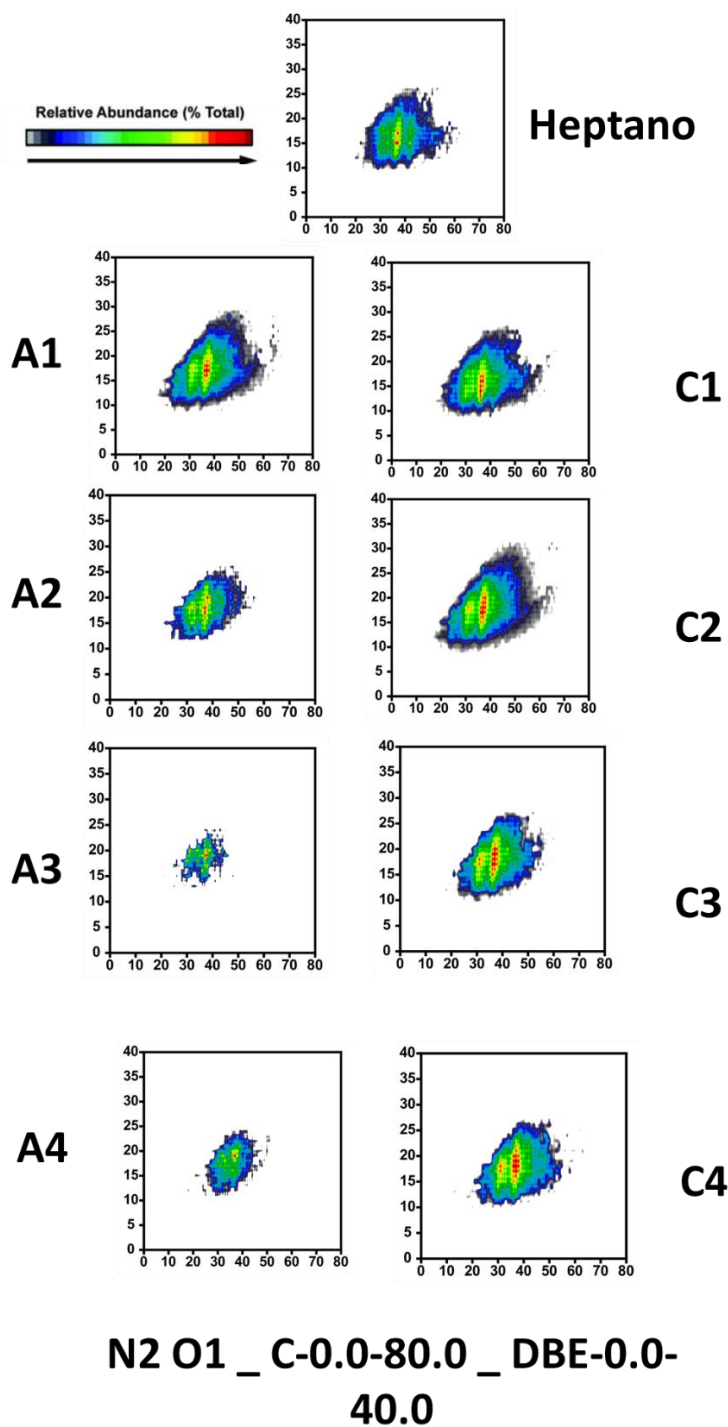
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N2.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 86:**

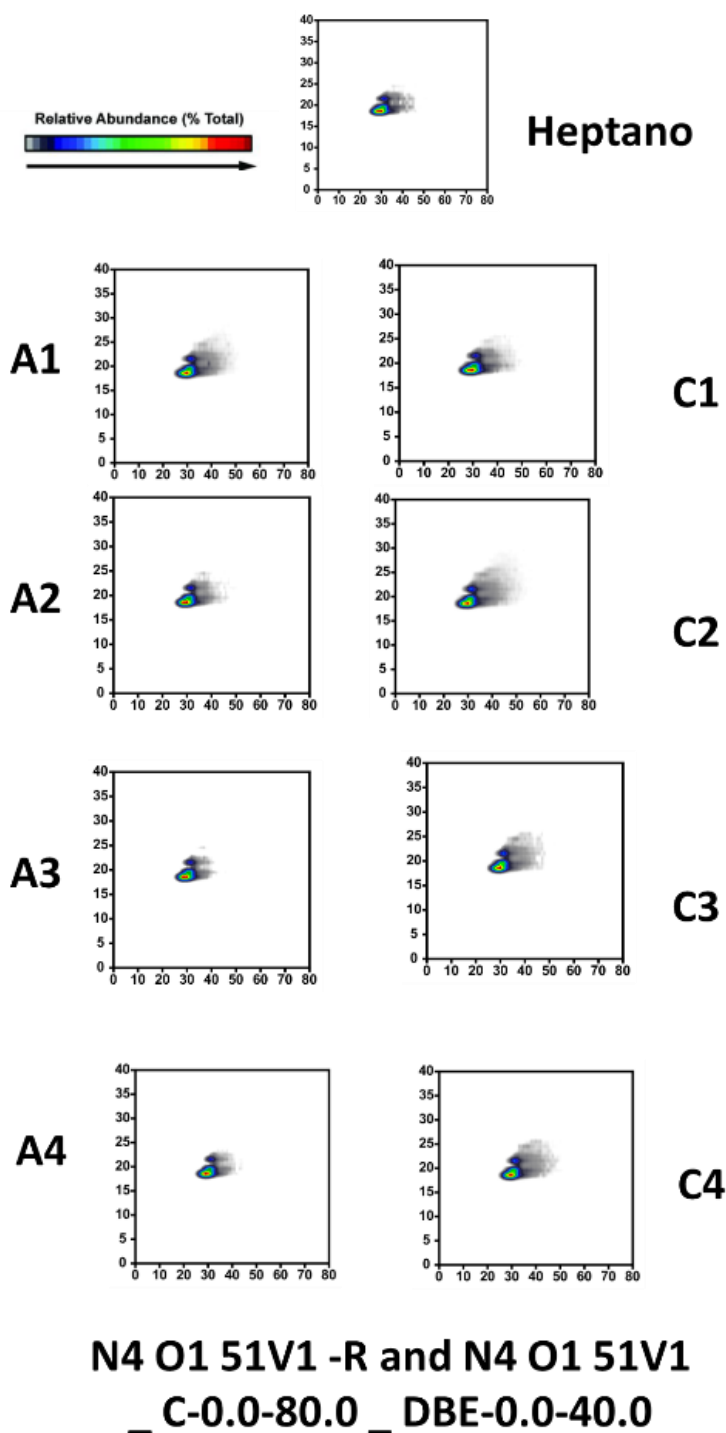
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N2O1-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 87:**

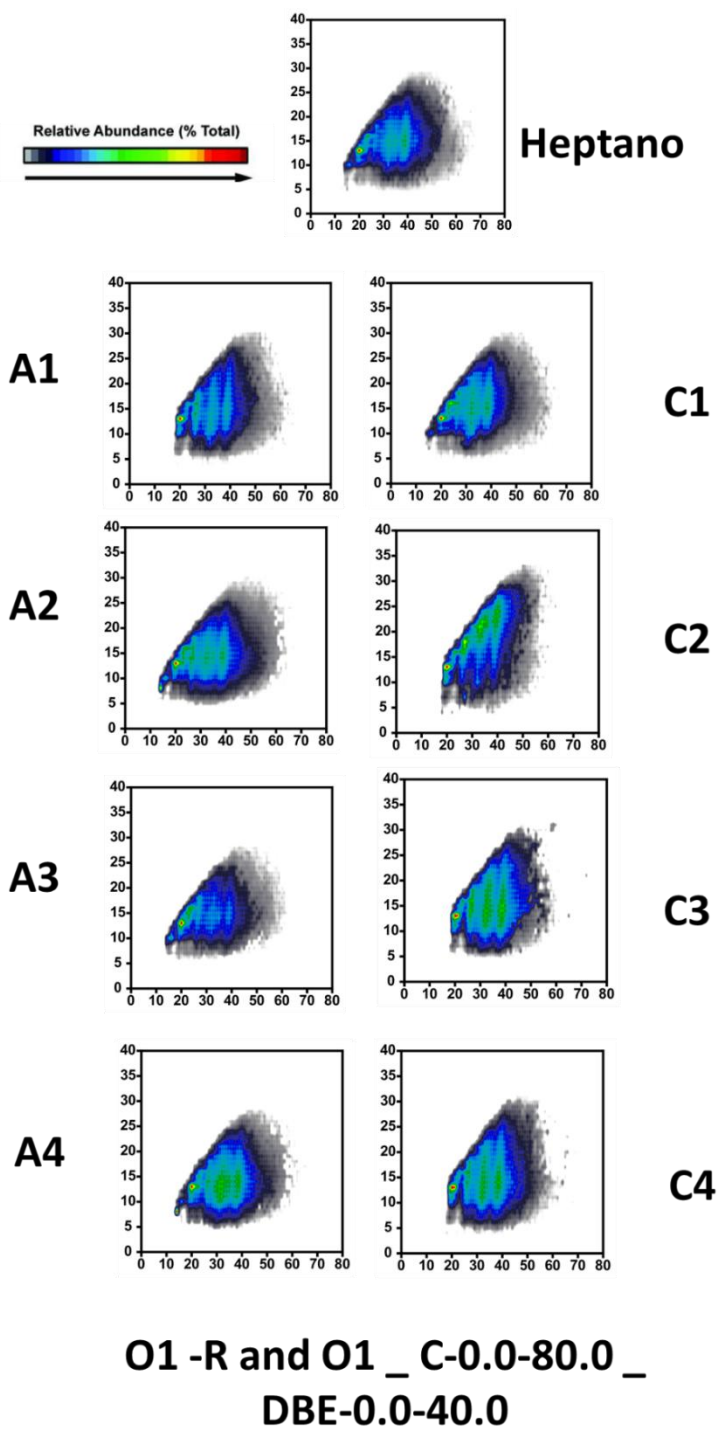
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N4O1V1 y N4O1V1.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 88:**

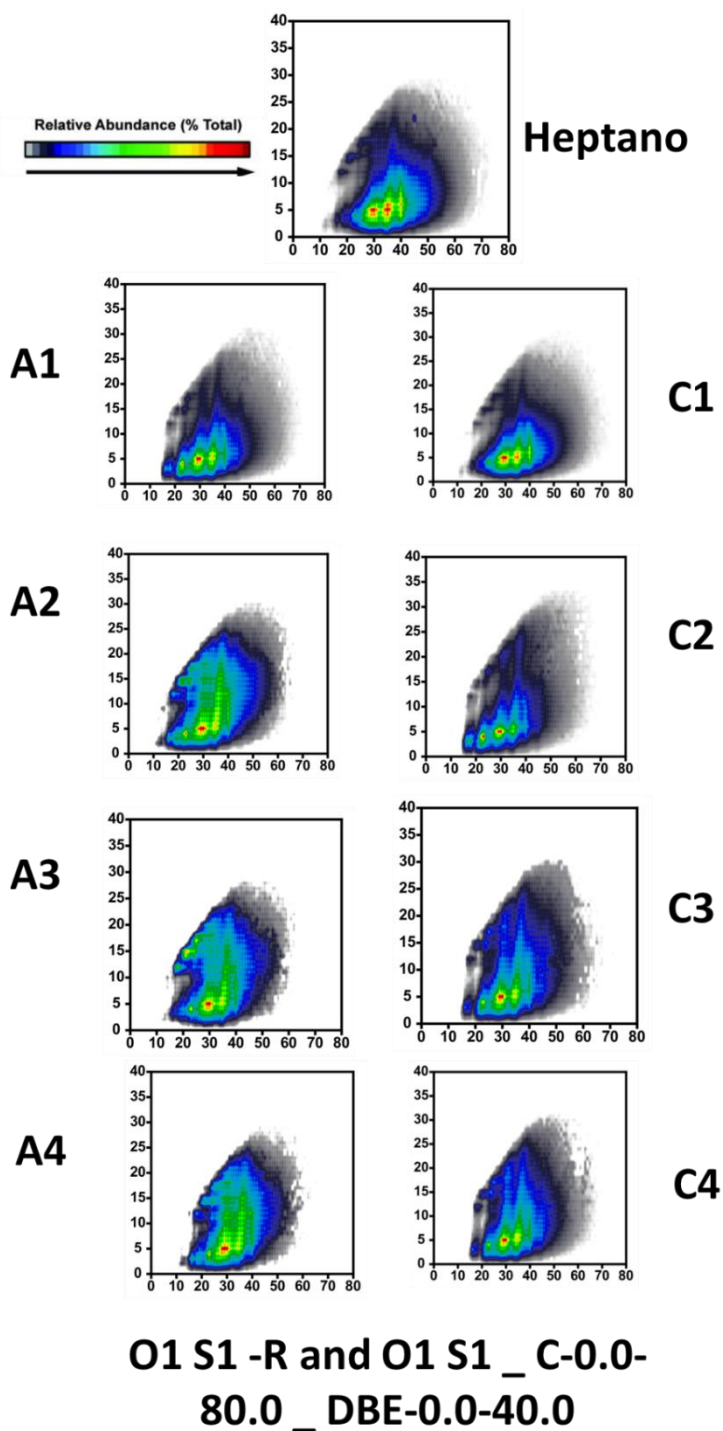
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O1-R y O1-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 89:**

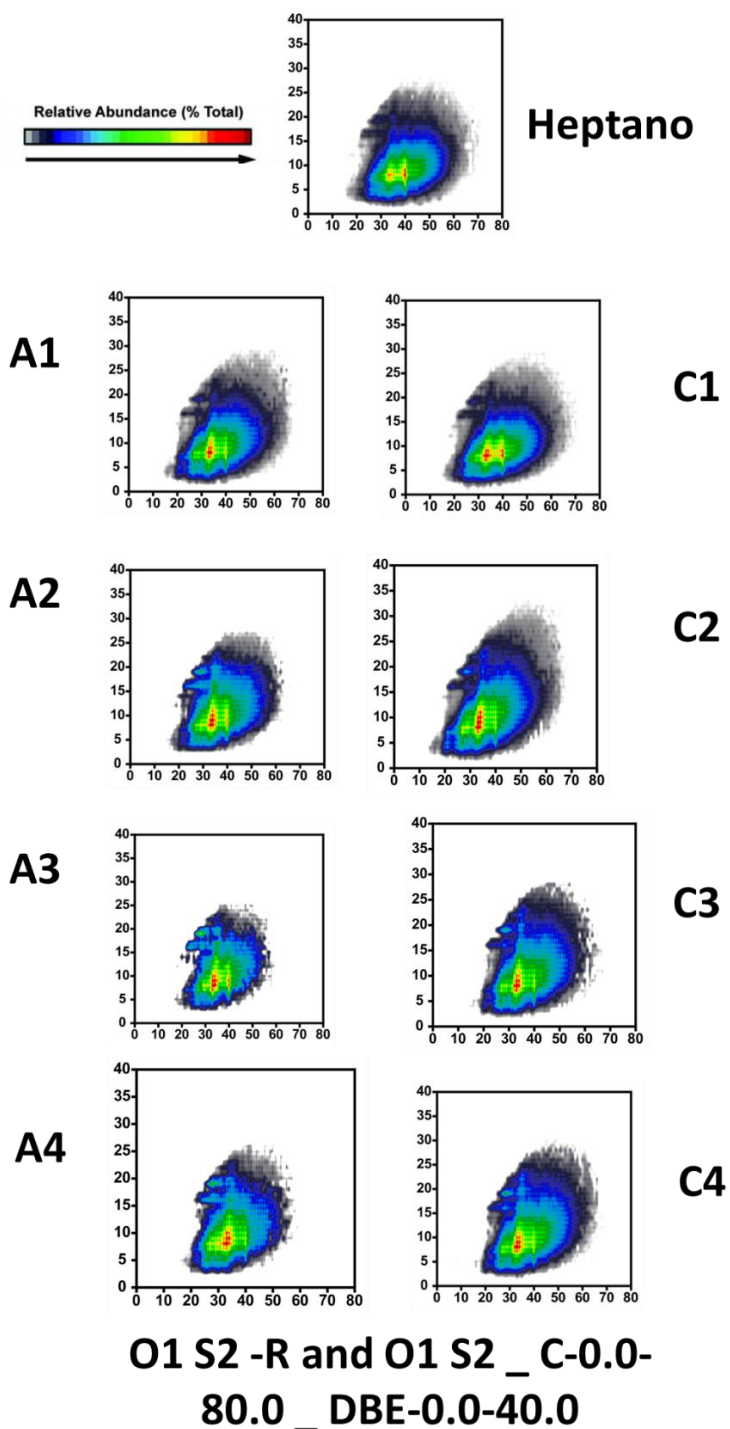
Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O1S1-R y O1S1-C.



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 90:**

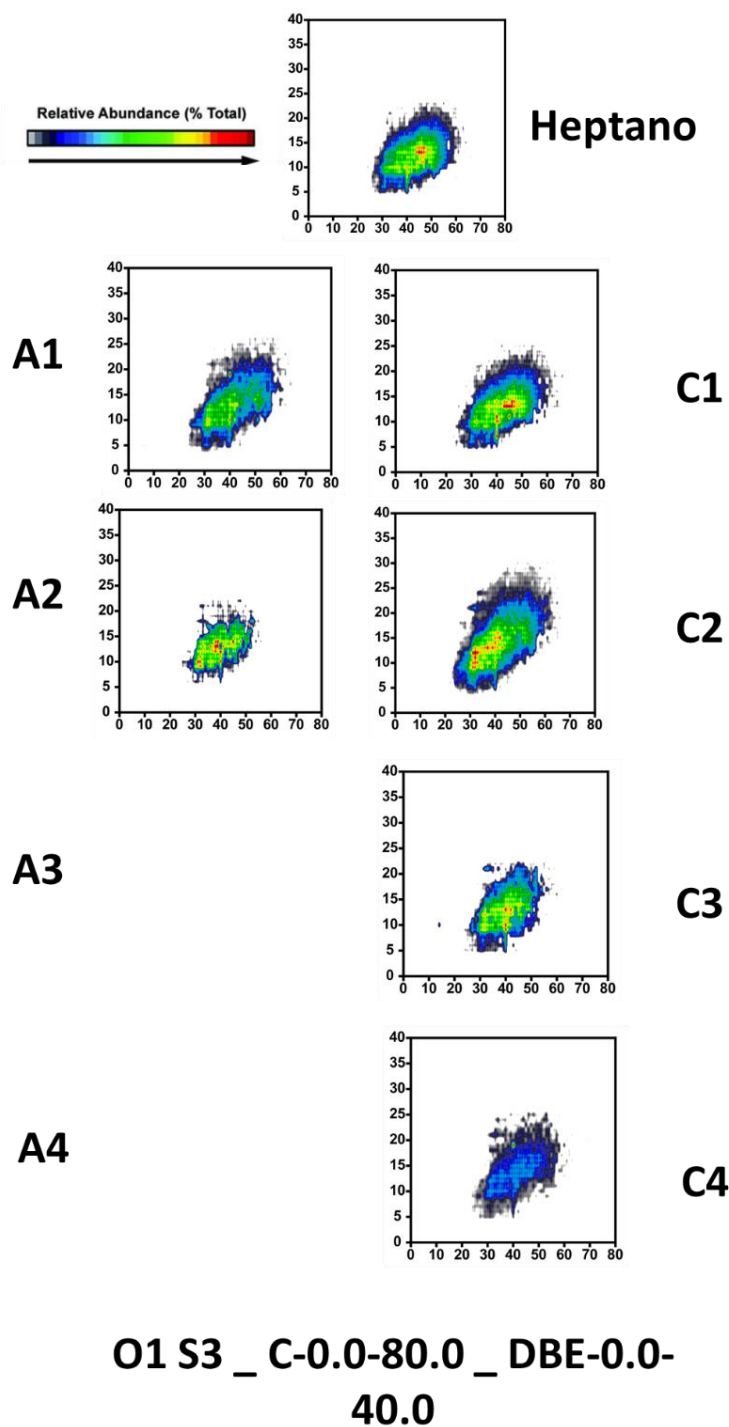
Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O1S2-R y O1S2-C.



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 91:**

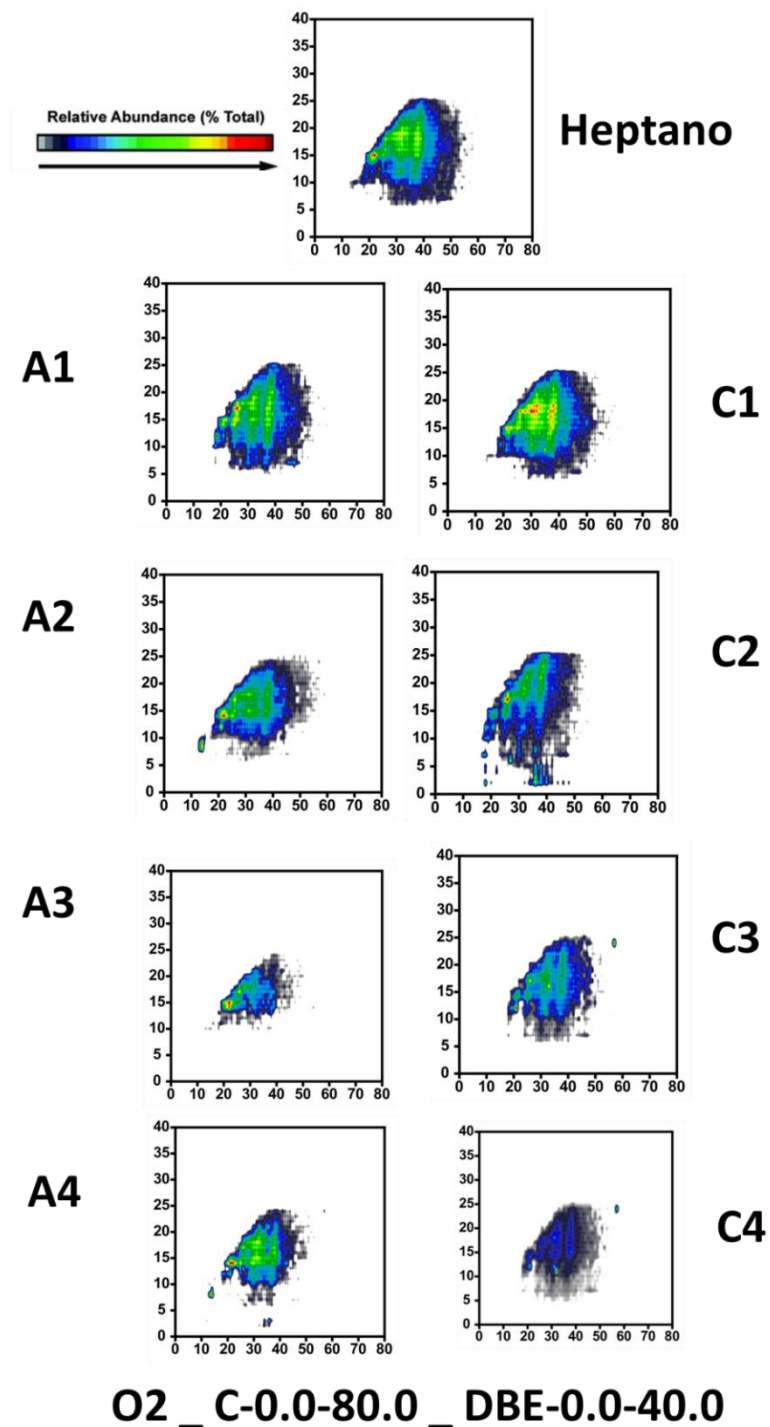
Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O1S3-C.



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 92:**

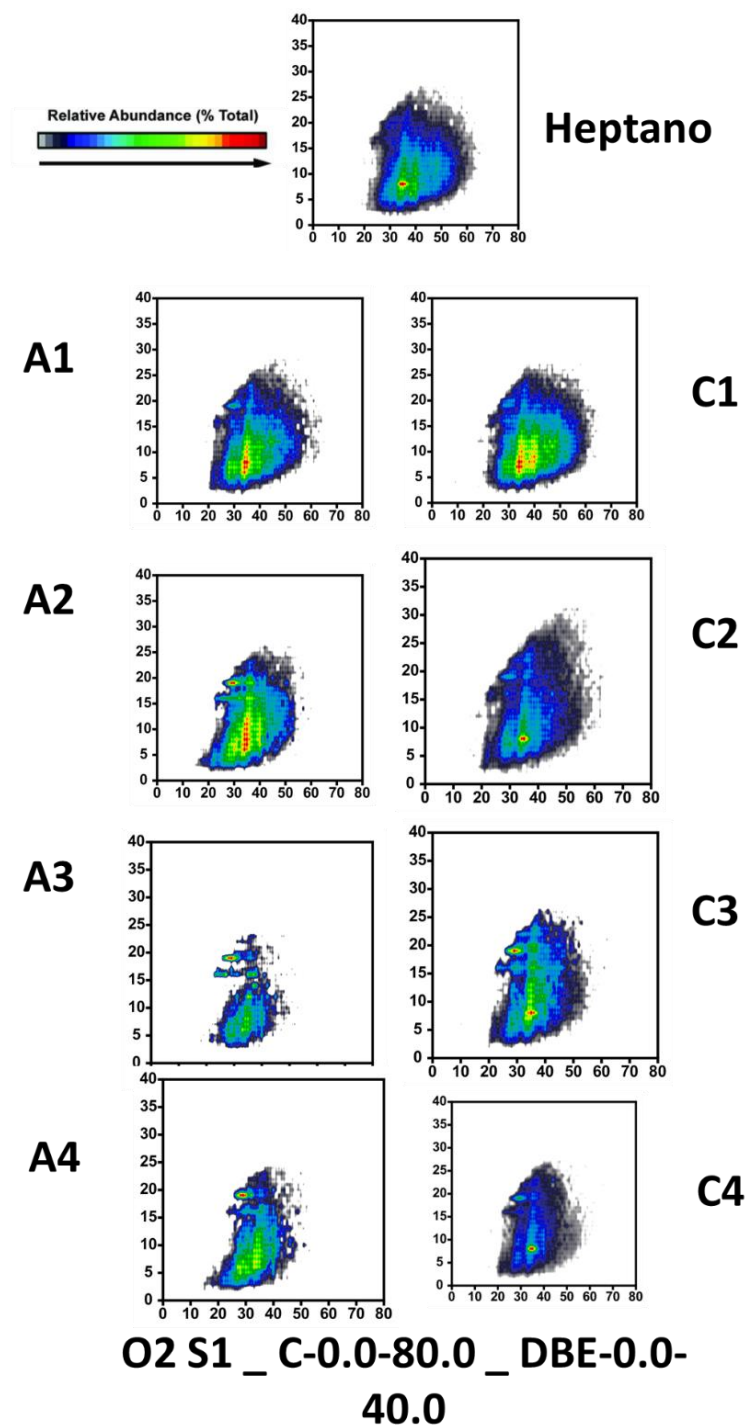
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 93:**

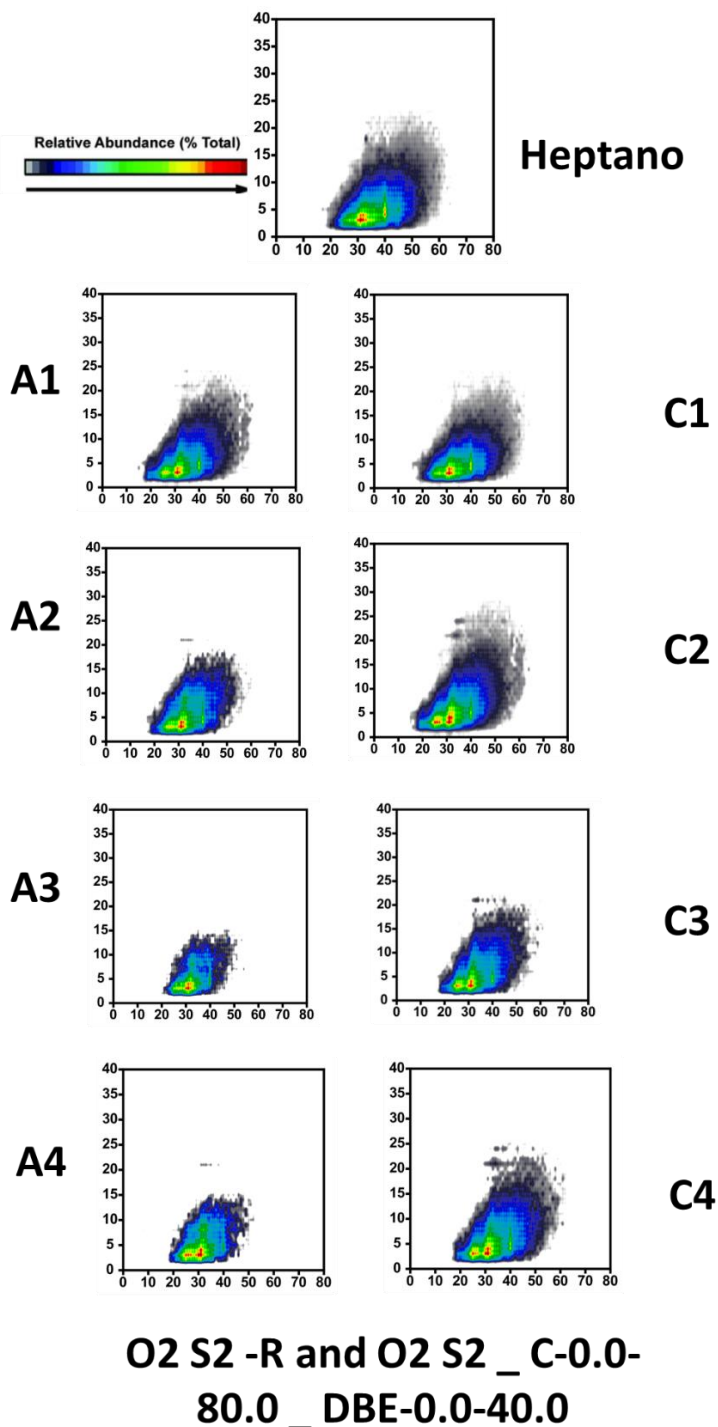
Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2-S1-C.



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 94:**

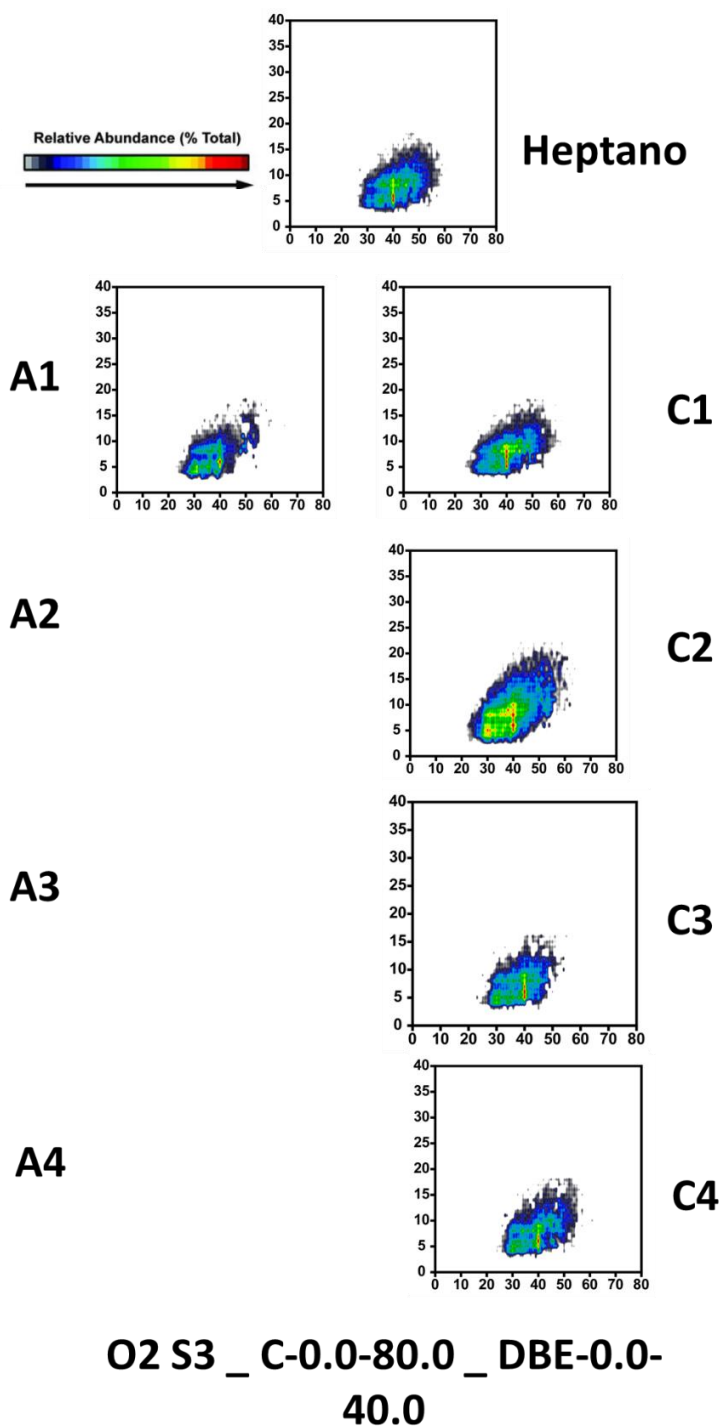
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2S2-R y O2S2-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 95:**

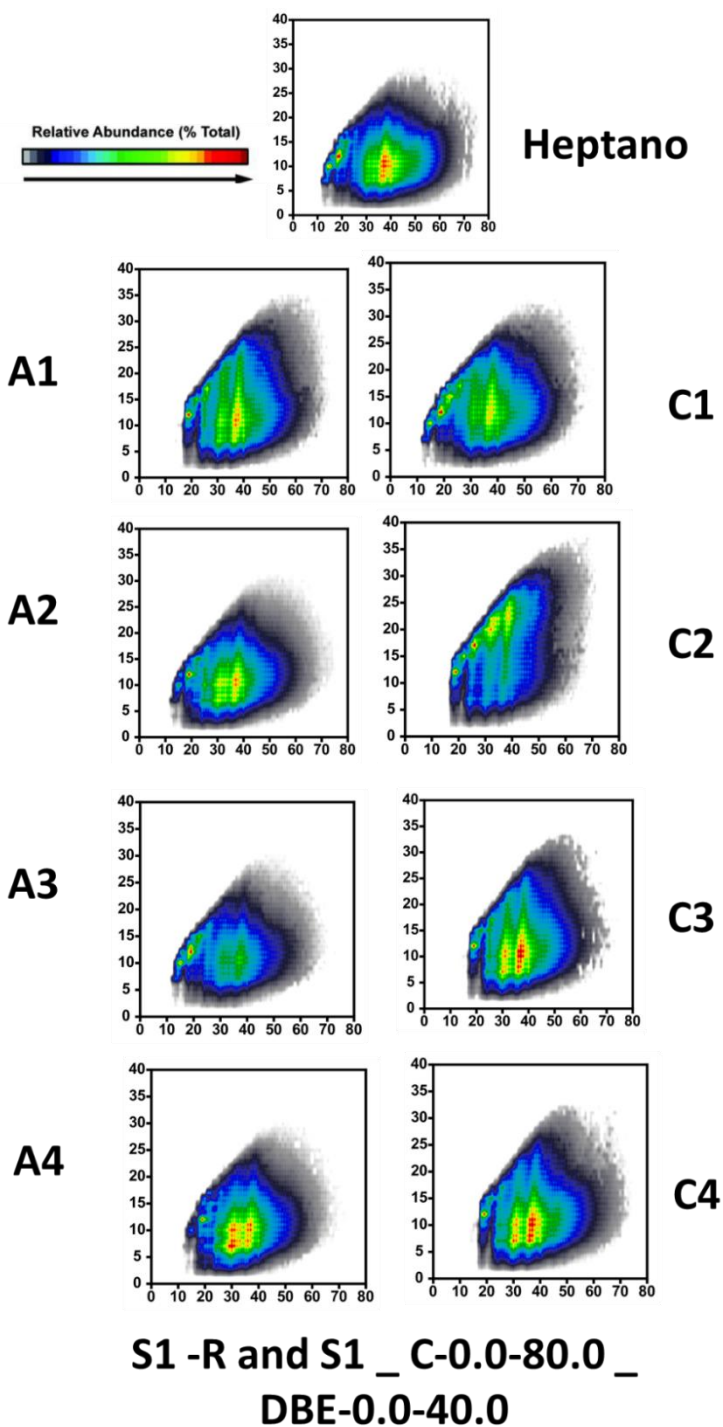
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2S3-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 96:**

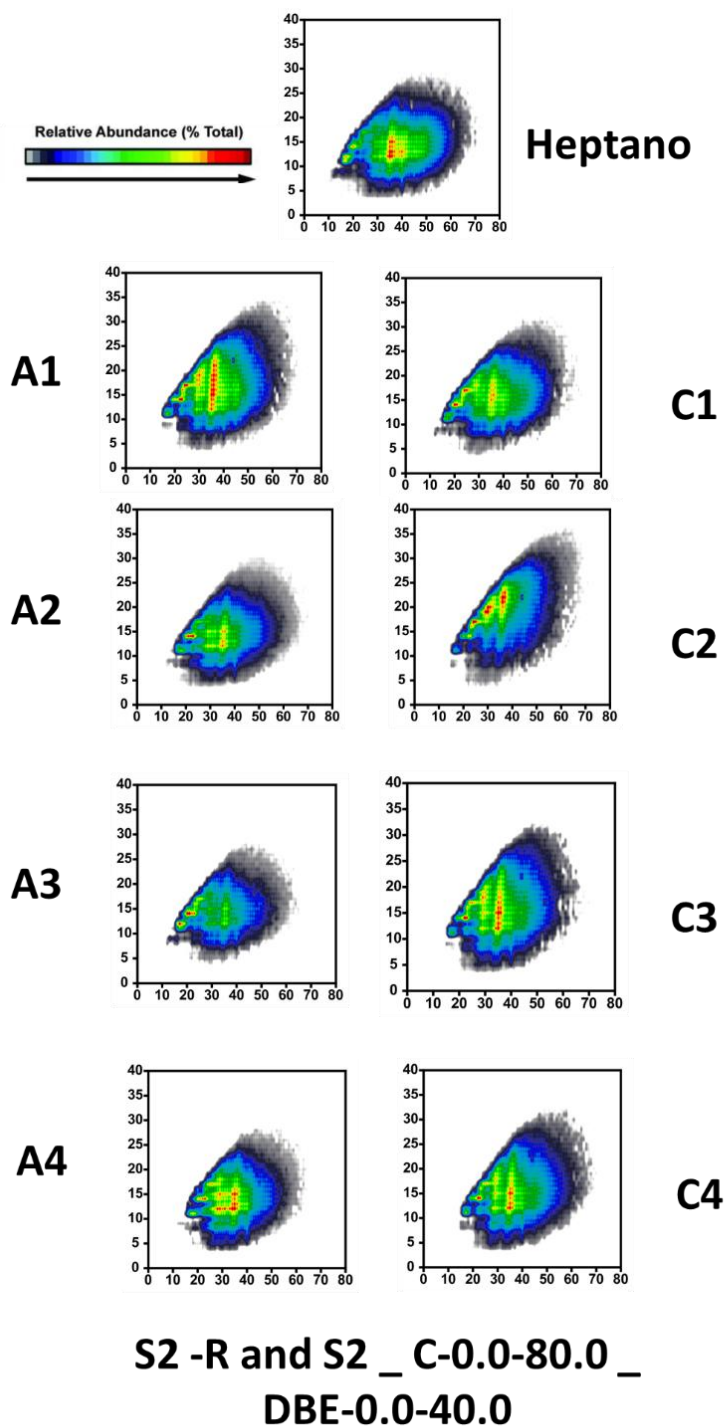
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular S1-R y S1-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 97:**

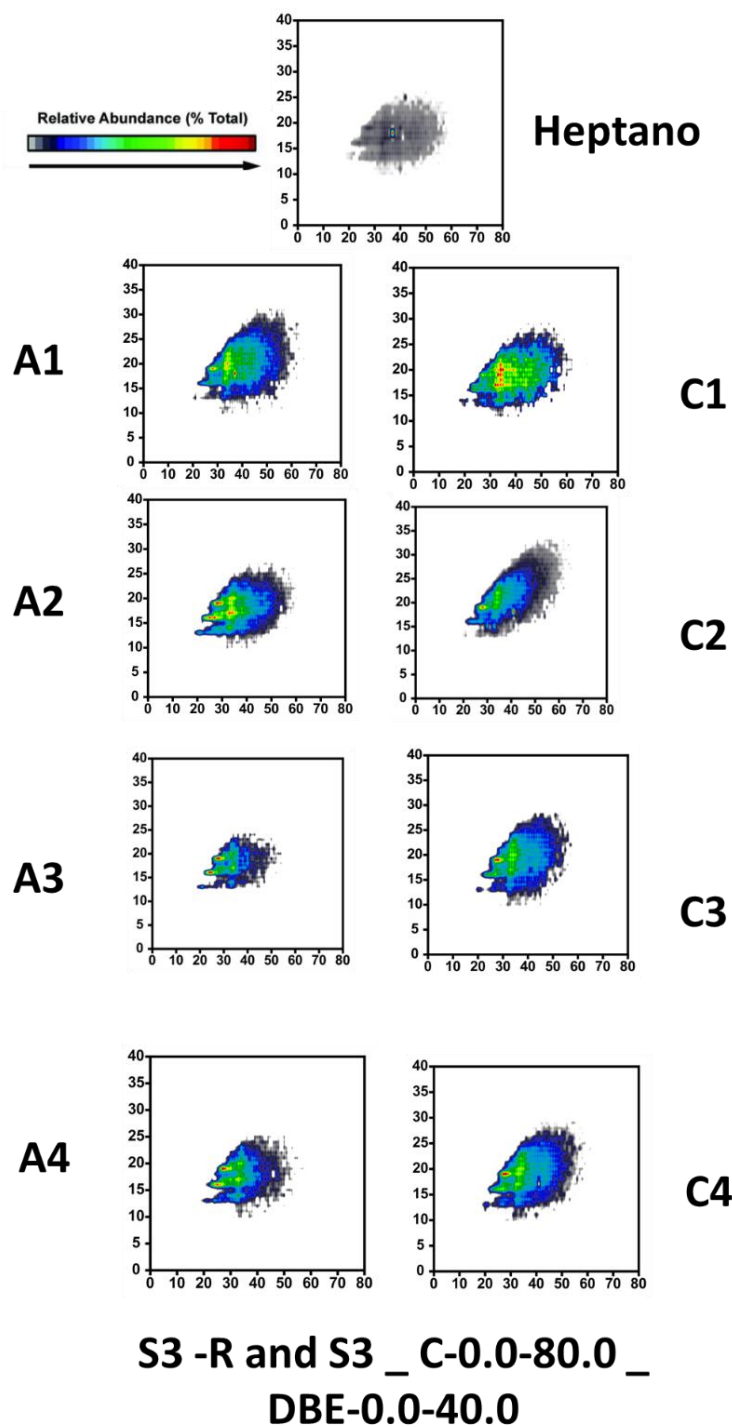
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular S2-R y S2-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 98:**

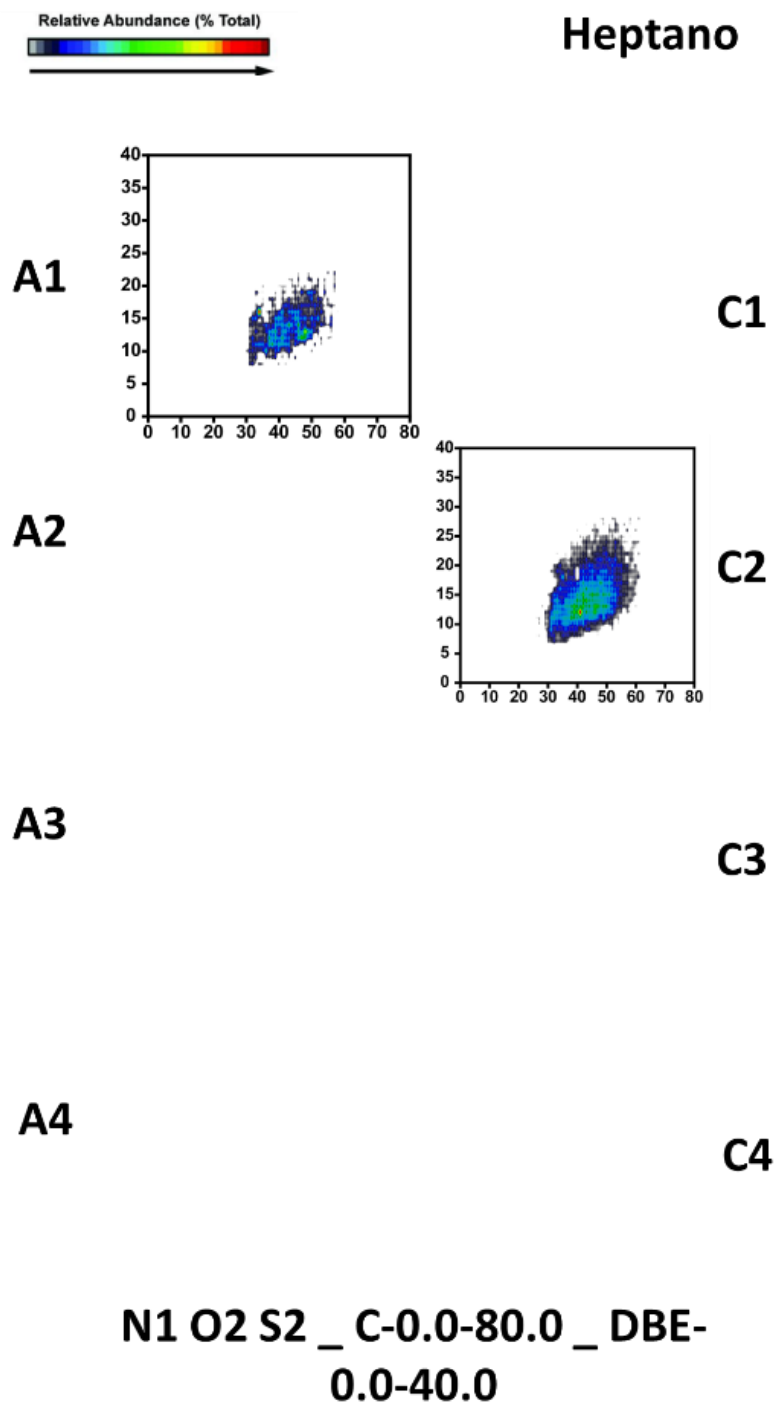
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular S3-R y S3-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 99:**

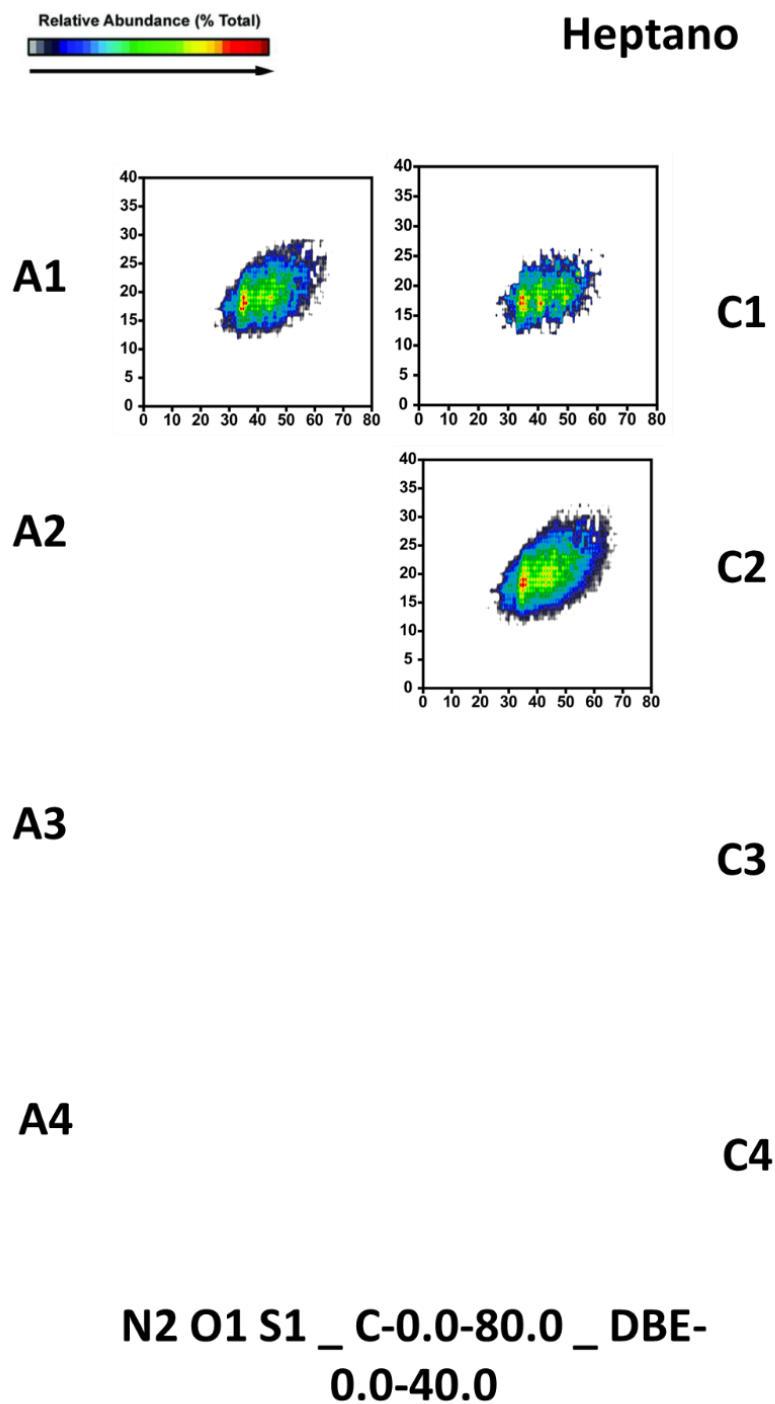
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N1O2S2-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 100:**

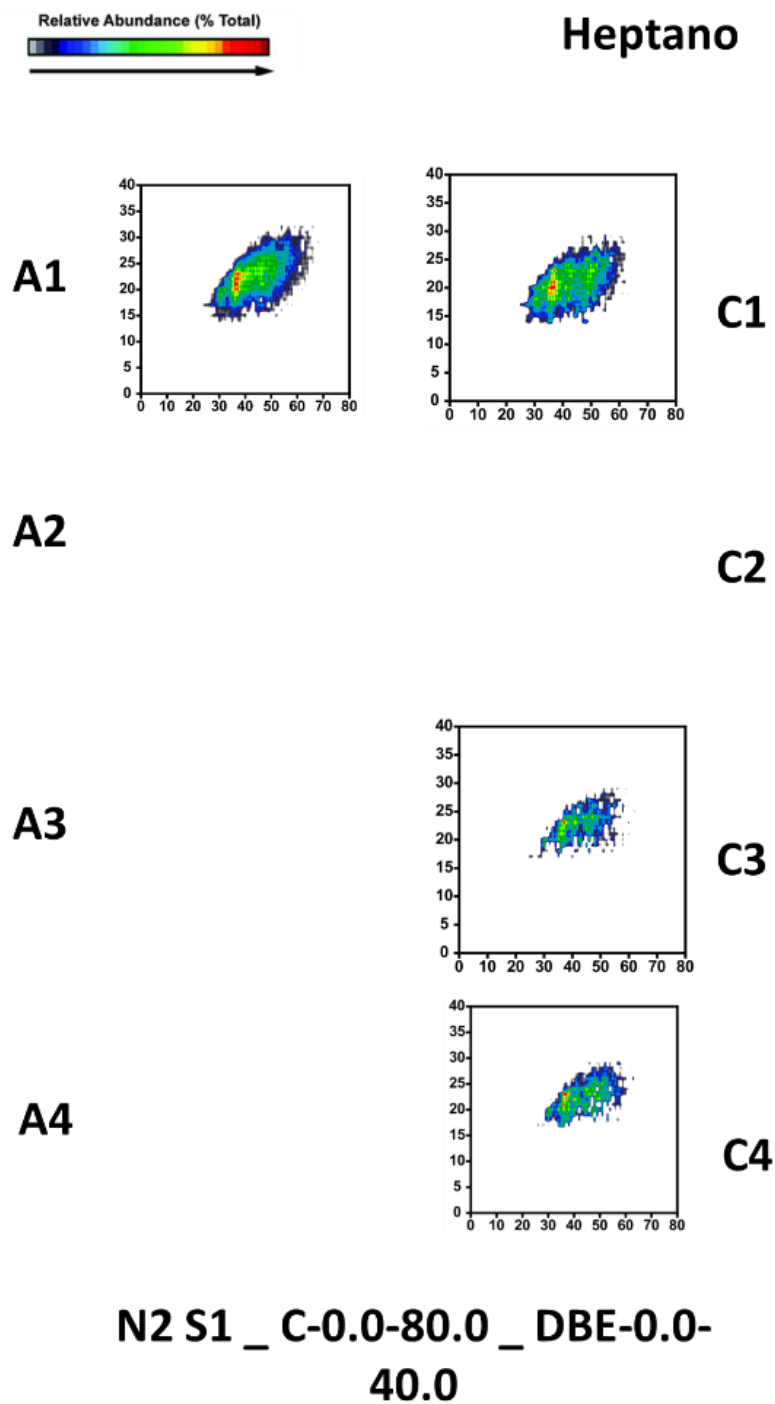
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N2O1S1-C.*



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 101:**

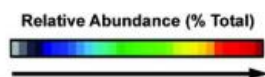
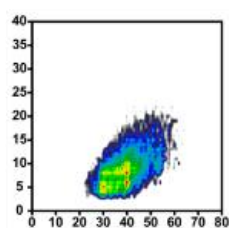
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular N2S1-C.*



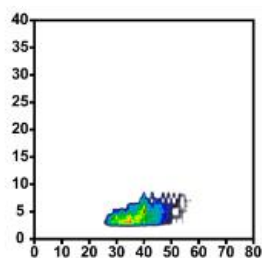
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 102:**

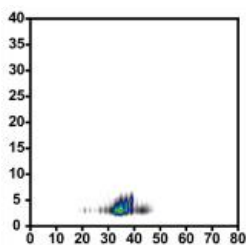
*Diagramas aromaticidad (DBE) vs número de carbonos y abundancia relativa de la clase molecular O2S3-R y O2S3-C, O3S3 Y O4.*

**C2**

**O2 S3 -R and O2 S3 \_ C-0.0-  
80.0 \_ DBE-0.0-40.0**



**O3 S3 \_ C-0.0-80.0 \_ DBE-0.0-  
40.0**



**O4 \_ C-0.0-80.0 \_ DBE-0.0-40.0**

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

En dichos diagramas se puede observar que, como se mencionó anteriormente, no solo se presentan asfaltenos en los procesos de electrodeposición y precipitación con heptano, sino adicional se da la oclusión de máltenos, esto debido interacciones acido-base y puentes de hidrogeno entre los grupos funcionales presentes, esto se evidencia en los diagramas al encontrarnos con la presencia de moléculas de baja aromaticidad y alto número de carbonos (Chacon-Patiño et al., 2016).

De acuerdo con los resultados presentados en el Apéndice F: Clases moleculares se puede observar que incluso se presenta un contenido de máltenos con presencia de heteroátomos en especial azufre, que no se logran obtener con el proceso de precipitación, esto se puede explicar teniendo en cuenta que los compuestos con azufre pueden comportarse con ácidos o bases de Lewis, característica que les proporciona actividad electroquímica. Esto postula a la electrodeposición incluso como un método de separación de compuestos azufrados en el crudo. Por otra parte, una posible solución para retirar los máltenos de los depósitos asfaltenicos tanto de electrodeposición como de precipitación, es el implementar ultrasonido en un proceso de purificación.

Se determinó la concentración de los asfaltenos en los crudos y mezclas crudo partículas, posterior a los procesos de electrodeposición, mediante precipitación en heptano, aplicando la norma ASTM D-6560-00, los resultados se muestran en la Tabla 25.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Tabla 25:**

*Porcentaje de asfaltenos en fluidos tras procesos de electrodeposición. (Crudo Chichimene)*

<b>Electrodepositación</b>	<b>Asfaleno precipitado con heptano (%)</b>
ELD 1	9,18
ELD 2	8,84
ELD 3	9,35
ELD 4	7,65

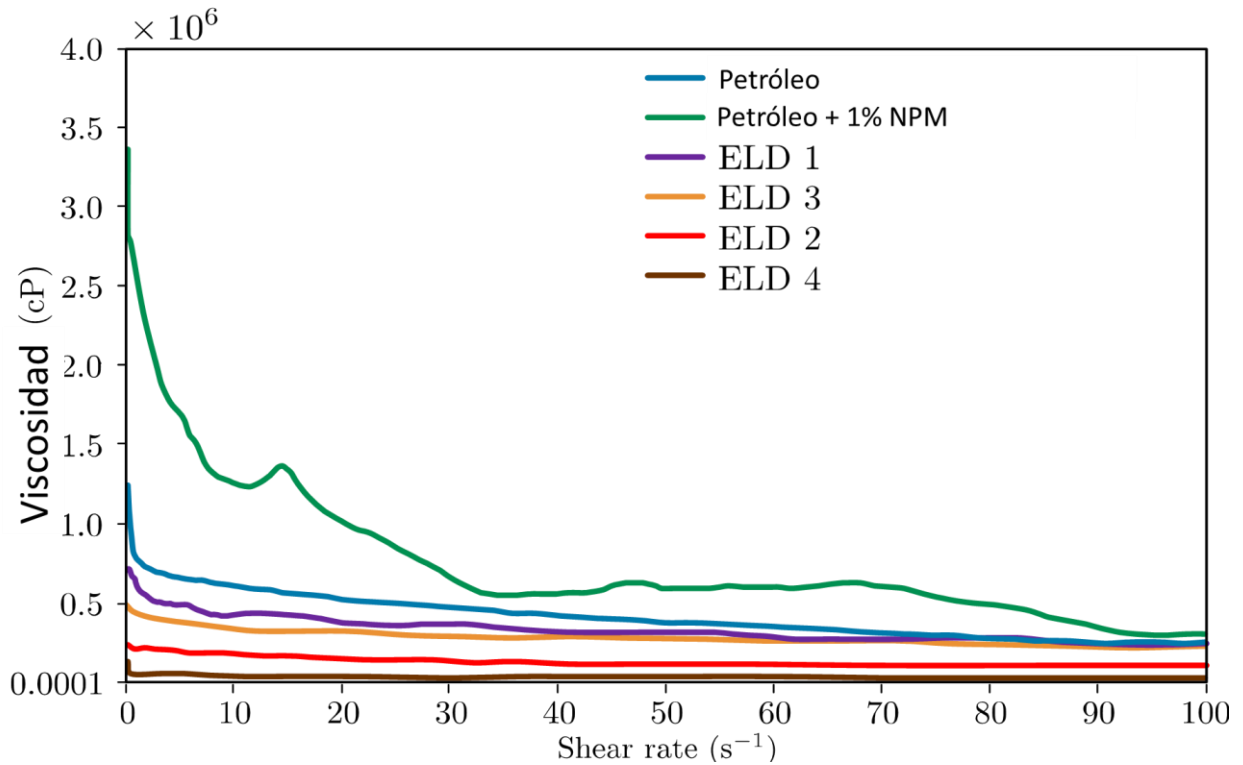
En casi todos los fluidos post electrodeposición, se disminuyó alrededor del 8% la concentración de los asfaltenos, el desasfaltado completo no se da debido que, aunque los asfaltenos son las únicas especies sensibles al campo eléctrico en el petróleo, no toda la fracción asfáltica posee carga, hay asfaltenos neutros; la cantidad de los asfaltenos depositados podría incrementar, aumentando el campo eléctrico, puesto que a medida que este es mayor se favorece la electrodeposición, por lo tanto un crudo con asfaltenos que posean una mayor cantidad de heteroátomos también tendría mejores rendimientos en el proceso de electrodeposición.

De la misma manera que al crudo inicial, se determinó la viscosidad de los fluidos resultantes del proceso de electrodeposición (Figura 103, Figura 104 y Figura 105)

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

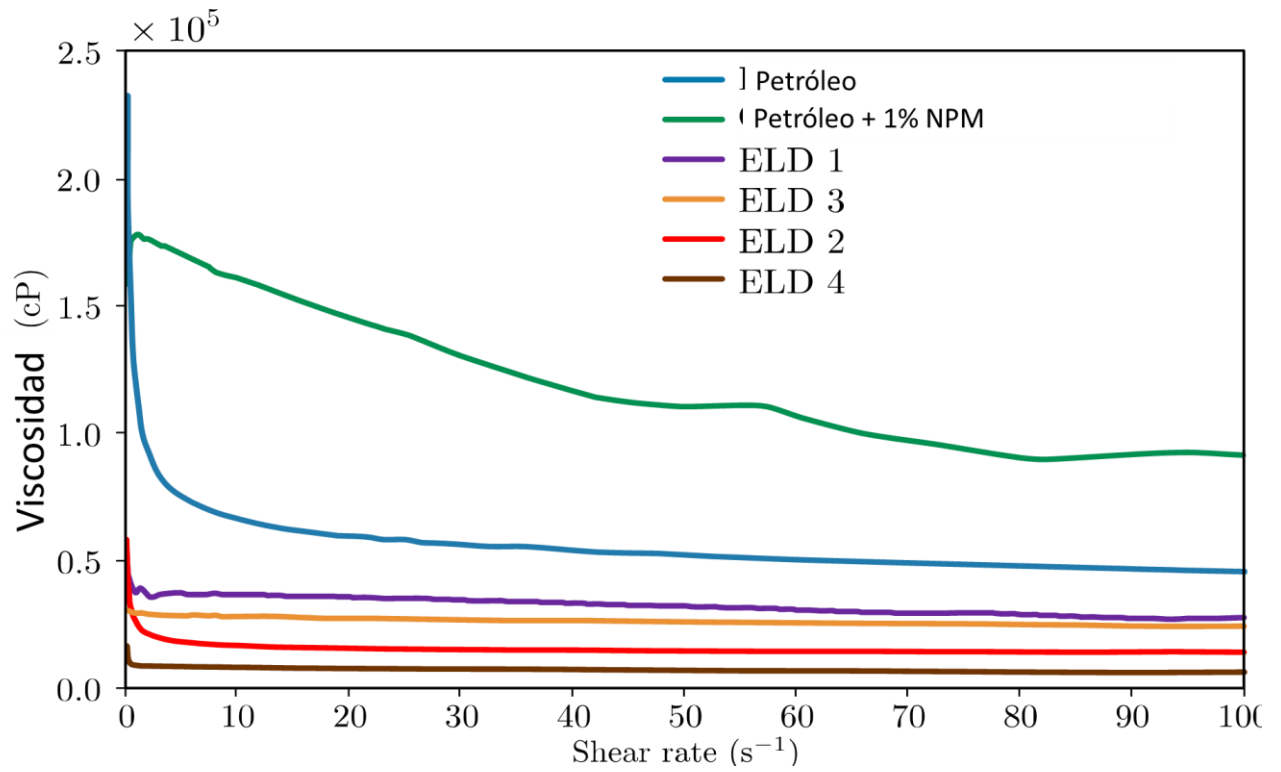
**Figura 103:**

*Reología para crudo original y crudo con partículas magnéticas (PM) al 1% (w/w), antes y después de los procesos de electrodeposición (ELD) a 30 °C.*

**Figura 104:**

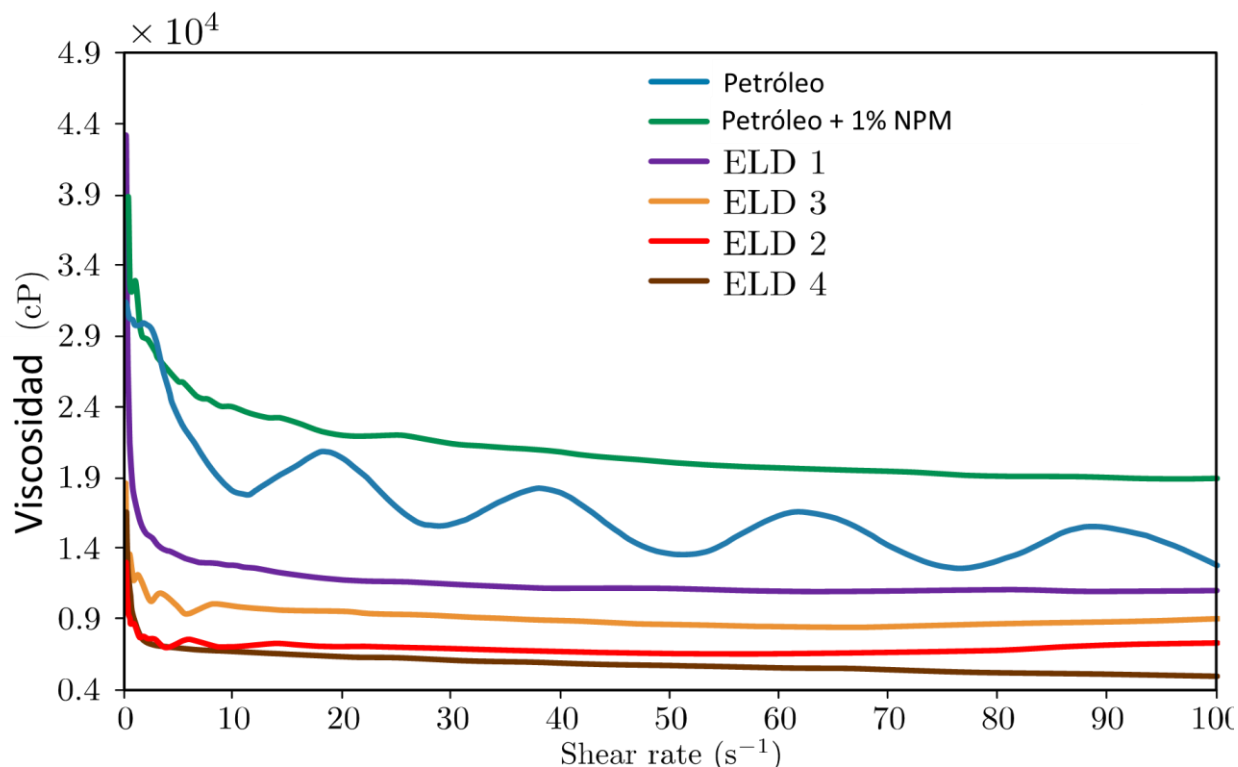
*Reología para crudo original y crudo con partículas magnéticas (PM) al 1% (w/w), antes y después de los procesos de electrodeposición (ELD) a 50 °C.*

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 105:**

*Reología para crudo original y crudo con partículas magnéticas (PM) al 1% (w / w), antes y después de los procesos de electrodeposición (ELD) a 70 °C.*

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



Al igual que el crudo inicial, se observa una naturaleza pseudoplástica para los fluidos obtenidos post electrodeposición, sus viscosidades disminuyeron, particularmente en los casos en los que estaban involucrados los campos magnéticos y las partículas; si bien se de la viscosidad, se mantienen en los rangos de los crudos pesados y extra-pesados. Las reducciones de la viscosidad están estrechamente relacionadas con la disminución de la concentración de los asfaltenos en los crudos (Alomair et al., 2016), disminución que se observó en la Tabla 25, no obstante, se debe tener en cuenta que el crudo todavía contiene moléculas de alto peso molecular como las resinas y una concentración de los asfaltenos cercana a la del crudo pesado y en algunos casos como los de las mezclas, una cierta cantidad de partículas.

Los resultados obtenidos y analizados tienen una baja eficiencia, pero confirman la posibilidad de realizar procesos de desasfaltado de petróleo mediante procesos de

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

electrodeposición, dichos procesos modifican los comportamientos reológicos del fluido, disminuyendo su viscosidad, razón por la que se plantea que los experimentos y procedimientos aquí propuestos pueden ser la base para otras investigaciones, que incrementen la eficiencia del proceso con menor costo asociado y de esta manera poder realizar un transporte más económico y sencillo, así como un proceso de refinación donde no se afecte la integridad de los catalizadores.

De acuerdo con los resultados obtenidos, realizando una comparación de los 4 procesos de electrodeposición llevados a cabo directamente al crudo extrapesado, se puede considerar como el más eficiente teniendo en cuenta el costo frente a los resultados de cantidad de asfalto retirado y viscosidad resultante, el proceso 2 donde se aplican campo eléctrico y magnético.

Los resultados obtenidos en las diferentes etapas de la investigación, comprueban que, si hay una modificación del proceso de electrodeposición, cuando se aplican campos magnéticos y se adicionan partículas magnéticas, la presencia de campos magnéticos generan una disminución de la viscosidad de crudo y la formación complejos de vanadio, por otra parte la presencia de partículas de magnetita conlleva a la formación de complejos con hierro, generando materiales asfalto-magnetita, incluso conllevando a la competencia entre los átomos de vanadio y hierro cuando se aplican ambas modificaciones en simultaneo, esto afirma la hipótesis planteada. Se comprobó también que dichas modificaciones del proceso incrementan la cantidad de depósitos asfaltenicos, como se presenta en la Tabla 25, afirmando también lo planteado inicialmente en la hipótesis, aunque también este tipo de procesos favorecen la separación de otros compuestos de menor peso molecular con presencia de heteroátomos en especial moléculas azufradas.

## 8. Conclusiones

La interacción del crudo con un campo magnético afecta la viscosidad dinámica del fluido. A mayor intensidad de campo menor es la viscosidad. Por otra parte La presencia de partículas de magnetita agregadas aumentó la viscosidad dinámica del crudo.

Los asfaltenos presentes tanto en crudos extra-pesados como pesados, son sensibles al campo eléctrico y se pueden electrodepositar y la presencia de un campo magnético incrementa la cantidad de asfaltenos depositada, teniendo un efecto más mayor un campo dinámico (estator) que un campo estático (transformador).

La conductividad del solvente en que se realice el proceso de electrodeposición, favorece la cantidad de depósito electrodepositado, a mayor conductividad mayor cantidad de depósito.

Durante el proceso de electrodeposición, los agregados de asfalteno se orientan dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la superficie, si dichos grupos funcionales se comportan como bases de Lewis se depositarán en ánodo mientras que si son ácidos de Lewis se depositaran en cátodo.

La presencia de los campos eléctricos y magnéticos favorecen la formación de complejos de vanadio, por otra parte la presencia de partículas de hierro genera una competencia con los átomos de vanadio presentes en el crudo, por la formación de complejos con las moléculas que presentan grupos carboxilos.

En todos los procesos de electrodeposición y de precipitación con heptano de los asfaltenos, se generó la oclusión de moléculas de menor peso molecular, pero para los

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

procesos de electrodeposición, las moléculas de menor peso molecular ocluidas presentan heteroátomos en especial moléculas azufradas, que no se presentan en el proceso de precipitación con heptano.

Los métodos de electrodeposición evaluados retiran parte de la parte de la fracción asfaltenicas del crudo y se observaron reducciones de viscosidad en los fluidos.

La inclusión de campos y partículas magnéticos no aportan una cantidad representativa de asfalteno depositado, respecto al costo de aplicarlos se debe continuar con la investigación en el tema para mejorar los procesos.

### **9. Recomendaciones y posibles trabajos posteriores**

Se recomienda realizar una optimización, empleando mayores campos eléctricos y mayores intensidades de campo, revisando otras posibles configuraciones, así como evaluar el proceso en otros crudos y empleando partículas de tamaños más homogéneos.

Se recomienda una caracterización más completa de las propiedades magnéticas del material compuesto asfalteno-magnetita.

Se recomienda realizar un análisis por mediante espectrometría de masas de resonancia ciclotronica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR/MS) más detallado de los procesos de electrodeposición con el objetivo de poder comprender más el proceso y mecanismo a nivel molecular.

**Referencias Bibliográficas**

Abdullah, M. M. S., Al-Lohedan, H. A., & Atta, A. M. Novel magnetic iron oxide nanoparticles coated with sulfonated asphaltene as crude oil spill collectors. *RSC Advances*, 6(64), 59242–59249. 2016.

Afanasjeva N, Lizcano-valbuena W, Aristizabal N, Mañozca I. Electrodeposición de vanadio y níquel de los asfaltenos de crudos pesados V and Ni electrochemical deposition from asphaltenes in heavy oils. *Ingeniería y Competitividad*. 17, 9–17, 2015.

Ahooei, A., Norouzi-Apourvari, S., Hemmati-Sarapardeh, A., & Schaffie, M. Experimental study and modeling of asphaltene deposition on metal surfaces via electrodeposition process: The role of ultrasonic radiation, asphaltene concentration and structure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 107734. 2020.

Akbarzadeh, A., Samiei, M., & Davaran, S. Magnetic nanoparticles: preparation , physical properties , and applications in biomedicine, *Nanoscale Research Letters*, 7, 1-13 2012.

Alcantara, D., Lopez, S., García Martin, M. L., & Pozo, D. Iron oxide nanoparticles as magnetic relaxation switching (MRSw) sensors: Current applications in nanomedicine. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 12(5), 1253–1262. 2016.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Al Jabary, M., Nassar, N., & Husein, M. Separation of asphaltenes from heavy oil model-solutions by adsorption on colloidal magentite nanoparticles. Congress of Chemistry and Environment. 2007.

Alomair OA, Almusallam AS. Heavy Crude Oil Viscosity Reduction and the Impact of Asphaltene Precipitation. *Energy & Fuels*; 27:7267–76. 2013.

Amy Marilyn McKenna (2009) Detailed Characterization of HeavyCrude Oils and Asphaltenes by UltrahighResolution Fourier Transform Ion CyclotronResonance Mass Spectrometry (Tesis Doctoral) Florida State University.

Asaadian, H., Soltani Soulgani, B., & Karimi, A. An experimental study on electrical effect on asphaltene deposition. *Petroleum Science and Technology*, 35(24), 2255–2261. 2017.

ASTM D1298-12b-17. Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method 2017: 8. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM D4124-09. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions 2017: 8. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM D6560-00. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products 2017: 6. ASTM International, West

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Conshohocken, PA.

Azari, V., Abolghasemi, E., Hosseini, A., Ayatollahi, S., & Dehghani, F. Electrokinetic properties of asphaltene colloidal particles: Determining the electric charge using micro electrophoresis technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 541, 68–77. 2018.

Behar, E., Hasnaoui, N., Achard, C., & Rogalski, M. Study of Asphaltene Solutions by Electrical Conductivity Measurements. *Revue de l'Institut Français Du Pétrole*, 53(1), 41–50. 1998.

Betancourt Cardozo, F., Avella Moreno, E., & Trujillo, C. A..Structural Characterization of Unfractionated Asphalts by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR. *Energy & Fuels*, 30(4), 2729–2740. 2016.

Borges B, Del Carpio E, Caracterización morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de diferentes crudos, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*; 34 (2): 218-229, 2014.

Cedric Lesaint, Simon, S, Glomm, W. R., Berg, G., Lundgaard, L. E., & Sjöblom, J. Dielectric properties of asphaltene solutions: Solvency effect on conductivity. *Energy and Fuels*, 27(1), 75–81. 2013.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Chacón Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. *Energy & Fuels*, 31(12), 13509–13518. 2017.

Chacón Patiño, M. L., Vesga-Martínez, S. J., Blanco-Tirado, C., Orrego-Ruiz, J. A., Gómez Escudero, A., & Combariza, M. Y. Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 30(6), 4550–4561, 2016.

Chanda D, Sarmah A, Borthakur A, Rao K V., Subrahmanyam B, Das HC. Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behaviour of Indian waxy crude oil. *Fuel* 77:1163–7, 1998

Contreras Mateus M Daniela., Sanchez Francisco H., Canas Martínez Diana M., Nashaat N. Nassar, Chaves Guerrero Arlex. Effect of asphaltene adsorption on the magnetic and magnetorheological properties of heavy crude oils and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles systems. *Fuel*, 318, 123684. 2022.

Curtis, C., Guzmán García, A., Huggins, C., Knauer, L., Minner, M., & Rough, H. Yacimientos de petróleo pesado. *Oilfield Review*, 12(6), 32 – 55 2003.

Davarpanah, L., Vahabzadeh, F., & Dermanaki, A. Structural Study of Asphaltenes from Iranian Heavy Crude Oil. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies*

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Nouvelles, 70(6), 1035–1049,2013.

Demirbas A, Bafail A, Nizami A-S. Heavy oil upgrading: Unlocking the future fuel supply. *Pet Sci Technol* 2016; 34:303–8.

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. *Thermochim Acta*; 427:149–53, 2005.

Evdokimov I N, Losev A P. Electrical conductivity and dielectric properties of solid asphaltenes. *Energy Fuels*, 24(7), 3959–3969. 2010.

Farooq, U., Lædre, S., & Gawel, K. Review of Asphaltenes in an Electric Field. *Energy & Fuels*, 35(9), 7285–7304. 2021.

Felix, J. J., Bremner, C., Brough, B., Baker, A. La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*, 18(2), 38–59. 2006.

Fergoug, T., & Bouhadda, Y. Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from <sup>1</sup>H & <sup>13</sup>C NMR analysis. *Fuel*, 115, 521–526. 2014.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Fonseca, D., & Pereira, J. C. Caracterización morfológica de películas de asfaltenos sobre sustratos de oro mediante microscopía electrónica de barrido, *acta microscópica* 22(3), 273–277, 2013.

Fotland, P., Anfindsen, H., & Fadnes, F. H. Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity. *Fluid Phase Equilibria*, 82, 157–164. 1999.

Franco C, Cardona L, Lopera S, Mejía J, Cortés F. Heavy Oil Upgrading and Enhanced Recovery in a Continuous Steam Injection Process Assisted by Nanoparticulated Catalysts, *SPE*, 1–16. 2016

Gao, J., Gu, H., & Xu, B. Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications, *Accounts Of Chemical Research* 42(8). 1097-1107, 2009.

Ghorbani Hamid, Pazoki Hossein. Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Biological Technique. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Biological Technique, 14(2), 631-633. 2017.

Gomez Victor, Curubo Laura (2005) Electrodeposición Magnética en materiales conductores (Tesis pregrado) Universidad Industrial de Santander.

Goncalves, S., Castillo, J., Fernández, A., & Hung, J. Absorbance and fluorescence

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene–toluene solutions. *Fuel*, 83(13), 1823–1828. 2004.

González, G., Neves, G. B. M., Saraiva, S. M., Lucas, E. F., & dos Anjos de Sousa, M. Electrokinetic Characterization of Asphaltenes and the Asphaltenes–Resins Interaction. *Energy & Fuels*, 17(4), 879–886. 2003.

Goual, L., Horváth-Szabó, G., Masliyah, J. H., & Xu, Z. Characterization of the Charge Carriers in Bitumen. *Energy & Fuels*, 20(5), 2099–2108. 2006.

Gubin Sergey, *Magnetic Nanoparticles*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.

Hashmi Ihtsham, M., & Ghosh, B. Dynamic asphaltene deposition control in pipe flow through the application of DC potential. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 5(1), 99–108. 2014.

Hendrickson, C. L., Quinn, J. P., Kaiser, N. K., Smith, D. F., Blakney, G. T., Chen, T. Beu, S. C. 21 Tesla Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer: A National Resource for Ultrahigh Resolution Mass Analysis. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 26(9), 1626–1632. 2015.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Hinds, G. Magnetic electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds* 326, 238–245.

2001

Hosseini A, Zare E, Ayatollahi S, Vargas F, Chapman W, Kostarelos K, Taghikhani V. Electrokinetic behavior of asphaltene particles. *FUEL*, 178, 234–242, 2016.

International Centre for Diffraction Data ICDD. Powder Diffraction File, PDF-4 2018, edited by Dr. Soorya Kabekkodu; 2018. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA

J. M., Singamaneni, S., Bliznyuk, V. N., & Tsymbal, E. Y. Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications, *J. Mater. Chem* 21, 16819–16845, 2011.

Kasemzadeh, Y., Eshraghi, E., Kazemi, K., Sourani, S., Mehrabi, M., & Ahmadi, Y. Behavior of Asphaltene adsorption onto Metal Oxide Nanoparticle Surface and its effect on Heavy oil Recovery. *Industry & Engineering Chemistry Research*, 233-239. 2015.

Khvostichenko DS, Andersen SI, Electrodeposition of asphaltenes. 1. Preliminary studies on electrodeposition from oil\_heptane mixtures, *Energy Fuels*, 23(2), 811–8199, 2009.

Khvostichenko DS, Andersen SI, Electrodeposition of asphaltenes. 2. Effect of resins and additives *Energy Fuels*, 24(4), 2327-2336, 2010.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Kok, W. T., Tüdös, A. J., Grutters, M., & Shepherd, A. G. Characterization of Asphaltenes by Nonaqueous Capillary Electrophoresis. *Energy & Fuels*, 25(1), 208–214. 2011.

Kokal, S., Tang, T., Schramm, L., & Sayegh, S. Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 94, 253–265.1995.

Leontaritis, K. J. The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes. *Fuel Science and Technology International*, 14(1-2), 13–39. 1996.

Lesin VI, Koksharov YA, Khomutov GB. Magnetic nanoparticles in petroleum. *Pet Chem*; 50:102–5. 2010

Lesin VI, Koksharov YA, Khomutov GB. Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: Magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*; 392:88–94. 2011.

Leyva, C., Ancheyta, J., Berrueco, C., & Millán, M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. *Fuel Processing Technology*, 106, 734–738. 2013.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Lichaa, P. M., & Herrera, L. Electrical and Other Effects Related to the Formation and Prevention of Asphaltene Deposition Problem in Venezuelan Crudes. SPE Oilfield Chemistry Symposium, 1975.

Loskutova, Y. V., Prozorova, I. V., Yudina, N. V., Rikkonen, S. V., & Daneker, V. A. Change in the Rheological Properties of High-Paraffin Petroleums under the Action of Vibrojet Magnetic Activation. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 77(5), 1034–1039. 2004.

Loskutova, Y. V., Yudina, N. V., & Pisareva, S. I. Effect of magnetic field on the paramagnetic, antioxidant, and viscosity characteristics of some crude oils. Petroleum Chemistry, 48(1), 51–55. 2008.

Lu, A., Salabas, E. L., & Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *Angewandte*, 46, 1222–1244, 2007.

Luo P, Gu Y. Effects of Asphaltene Content and Solvent Concentration on Heavy-Oil Viscosity. Proc. SPE/PS-CIM/CHOA Int. Therm. Oper. Heavy Oil Symp., vol. 2005, Society of Petroleum Engineers; 2005.

Luo P, Gu Y. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *Fuel*; 86:1069–78. 2007.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Manar El-Sayed Abdel, Crude oil emulsions-composition stability and characterization, 2012, Intech, Croacia.

Matsushima, H., Nohira, T., Mogi, I. Effects of magnetic fields on iron electrodeposition, *Surface and Coatings Technology* 179(03), 245–251, 2004.

Murray R. Gray, Martha L. Chacón-Patiño, and Ryan P. Rodgers, Structure–Reactivity Relationships for Petroleum Asphaltenes. *Energy Fuels*, 36, 4370–4380, 2022.

Nassar, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. Metal Oxide Nanoparticles for Asphaltene Adsorption and Oxidation. *Energy & Fuels*, 25(3), 1017–1023. 2011.

Nassar, N. N., Hassan, A., Carbognani, L., Lopez-Linares, F., & Pereira-Almao, P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel*, 95, 257–262. 2012.

Neumann, A., Chacón Patiño, M. L., Rodgers, R. P., Rüger, C. P., & Zimmermann, R. Investigation of Island/Single-Core- and Archipelago/Multicore-Enriched Asphaltenes and Their Solubility Fractions by Thermal Analysis Coupled with High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 35(5), 3808–3824. 2020.

Oñate-Gutiérrez JA, Ramírez-Pradilla JS, Pinzón JR, Combariza MY, Blanco-Tirado C.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Asphaltene Structure Modifiers as a Novel Approach for Viscosity Reduction in Heavy Crude Oils. *Energy and Fuels*; 34:5251–7. 2020.

Parra Barraza H, Hernández Montiel D, Lizardi J, Hernández J, Herrera Urbina R, Valdez MA. The zeta potential and surface properties of asphaltenes obtained with different crude oil/n-heptane proportions. *FUEL*, 82 (8):869–874. 2003.

Poveda, J. C., & Molina, D. R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84-85, 1–7. 2012.

Pryazhnikov, D. V., Kubrakova, I. V., Grebneva-Balyuk, O. N., & Maryutina, T. A. Magnetite-based highly dispersed materials for the sorption of asphaltenes. *Mendeleev Communications*, 29(6), 675–677. 2019.

Quan H, Xing L. The effect of hydrogen bonds between flow improvers with asphaltene for heavy crude oil. *Fuel*; 237:276–82. 2019.

Ravi, Gaikwad, Hande, A., Das, S., Mitra, S. K., & Thundat, T. Determination of Charge on Asphaltene Nanoaggregates in Air Using Electrostatic Force Microscopy, *Langmuir*, 31, 679-684 2015.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Rejon, L., Manero, O., & Lira-Galeana, C. Rheological, dielectric and structural characterization of asphaltene suspensions under DC electric fields. *Fuel*, 83(4–5), 471–476. 2004.

Rodríguez Viviana, Predicción de la gravedad específica de los asfaltenos por espectroscopia de fluorescencia y quimiometría, tesis pregrado. Universidad Industrial de Santander, 2012.

Shang H, Yue Y, Zhang J, Wang J, Shi Q, Zhang W, et al. Effect of microwave irradiation on the viscosity of crude oil: A view at the molecular level. *Fuel Process Technol*; 170:44–52. 2018.

Shayan, N. N., & Mirzayi, B. Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *Energy & Fuels*, 29(3), 1397–1406. 2015.

Sheu E, Petroleum Asphaltene s Properties, Characterization, and Issues. *Energy & Fuels*, 4(5), 74–82. 2002.

Smith, D. F., Podgorski, D. C., Rodgers, R. P., Blakney, G. T., & Hendrickson, C. L. 21 Tesla FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh-Resolution Analysis of Complex Organic Mixtures. *Analytical Chemistry*, 90(3), 2041–2047. 2018.

Szymula, M., Janusz, W., & Jabloriski, J. Electrochemical properties of asphaltene particles

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

in aqueous solutions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 21(6), 785–802. 2000.

Taborda EA, Franco CA, Ruiz MA, Alvarado V, Cortés FB. Experimental and Theoretical Study of Viscosity Reduction in Heavy Crude Oils by Addition of Nanoparticles. *Energy and Fuels*; 31:1329–38. 2017.

Taheri-Shakib J, Shekarifard A, Naderi H. The experimental investigation of effect of microwave and ultrasonic waves on the key characteristics of heavy crude oil. *J Anal Appl Pyrolysis*; 128:92–101. 2017.

Taraneh JB, Rahmatollah G, Hassan A, Alireza D. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. *Fuel Process Technol*; 89:973–7.2008.

Taylor, S. E. The electrodeposition of asphaltenes and implications for asphaltene structure and stability in crude and residual oils. *Fuel*, 77(8), 821–828. 1998.

Texeira J. Estudio de adsorción y desorción de los asfaltenos y su fracción A2 en una interfase de tolueno sílice. Bachelor's thesis (In Spanish), Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2010.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Tschulik, K., Cierpka, C., Mutschke, G., Gebert, A., Schultz, L Clarifying the Mechanism of Reverse Structuring during Electrodeposition in Magnetic Gradient Fields, *Anal. Chem.* 84, 2328–2334. 2012.

Wang S, Yang C, Xu C, Zhao S, Shi Q. Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by ESI FT-ICR MS and UV-vis spectrometer. *Sci China Chem*; 56:856–62. 2013.

Wiliam Víctor Trujillo Herrera (2013) Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental. (Tesis pregrado) Universidad Nacional mayor de San Marcos.

Wilt BK, Welch WT, Rankin JG. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*; 12:1008–12. 1998.

Wright, J. R., & Minesinger, R. R. The electrophoretic mobility of asphaltenes in nitromethane. *Journal of Colloid Science*, 18(3), 223–236. 1963.

Wu, H., & Kessler, M. R. Asphaltene: structural characterization, molecular functionalization, and application as a low-cost filler in epoxy composites. *RSC Advances*, 5(31), 24264–24273, 2015.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Xia, S., & Kostarelos, K. The charge alteration of asphaltenes during electro-deposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 124808,2020.

Xia, S., & Kostarelos, K. The Effect of Molecular Composition on the Electro-Deposition of Asphaltene. *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*. 2019.

Yu, Y., Song, Z., Ge, H., Wei, G. Effects of Magnetic Fields on the Electrodeposition Process of Cobalt, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 4812–4819. 2015.

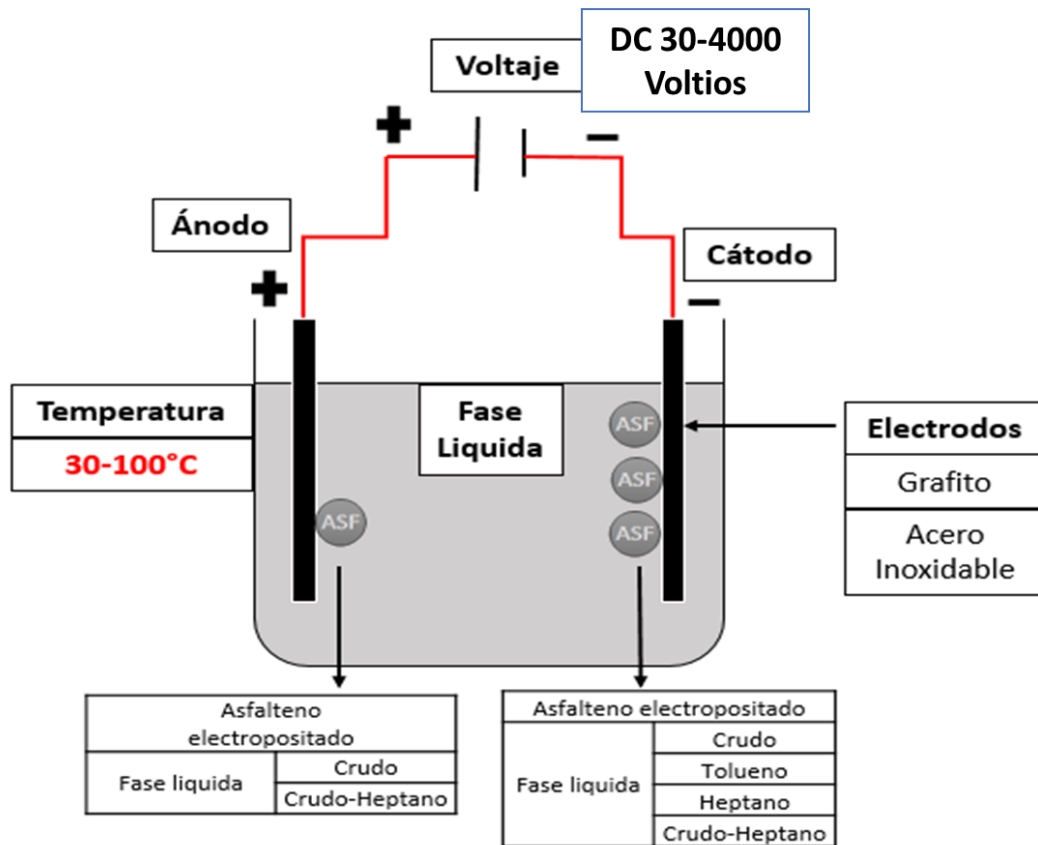
Yu. V. Loskutova and N. V. Yudina, Effect of Constant Magnetic Field on the Rheological Properties of High-Paraffinicity Oils, *Colloid Journal*, Vol. 65, No. 4, pp. 469–473,2003.

Yue Pan, Xuewen Du, Fan Zhao and Bing Xu. Magnetic nanoparticles for the manipulation of proteins and cells, *Chem. Soc. Rev*,41, 2912–2942, 2012.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

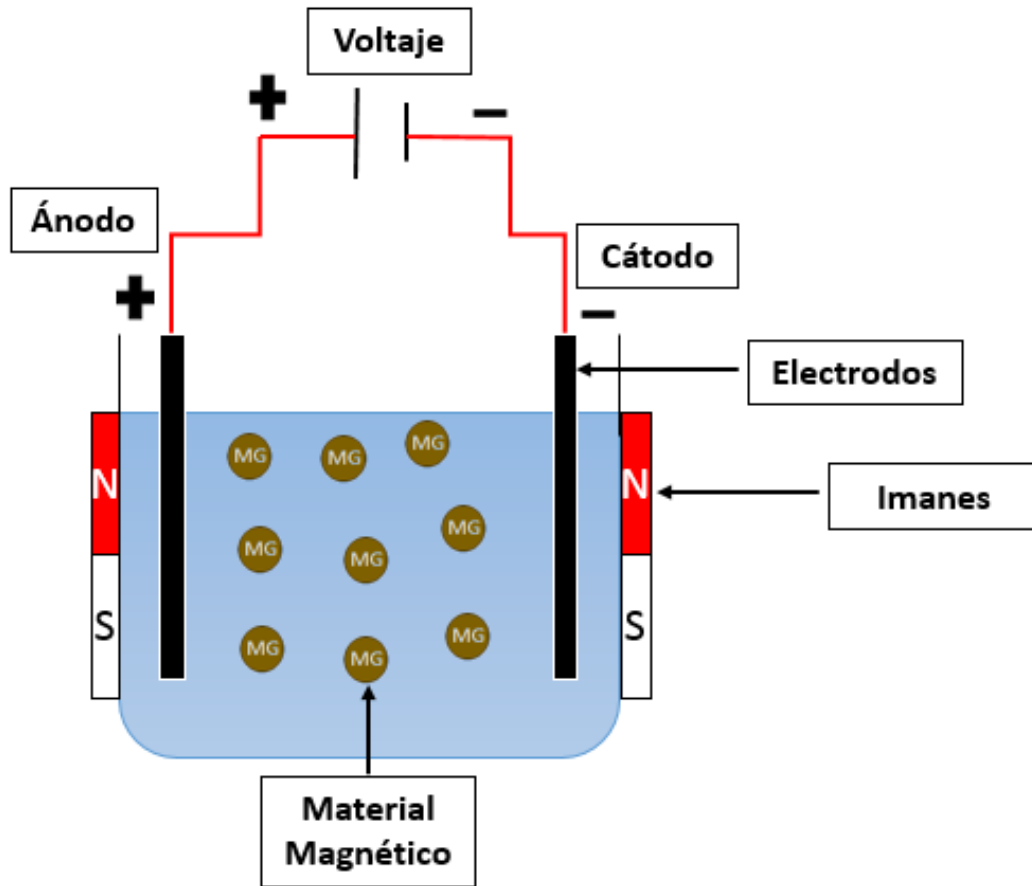
## Apéndices

Apéndice A: Condiciones de operación y depósitos habituales en procesos de electrodeposición de asfaltenos.



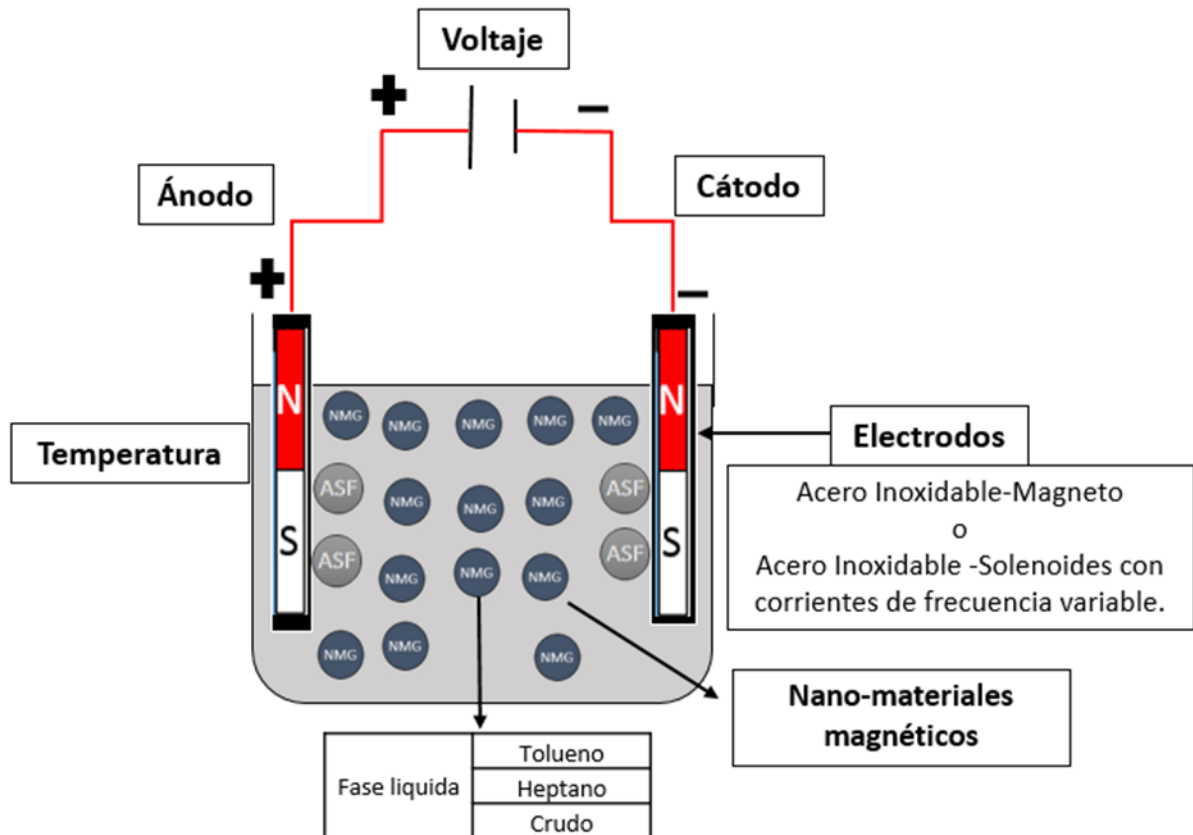
## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Apéndice B: Esquema general de una celda magneto-electrolítica.



## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Apéndice C: Propuestas de una celda magneto-electrolítica, para un proceso de electrodeposición en presencia de nanomateriales magnéticos.



## Apéndice D: Experimentos mencionados en el capítulo 6

Los experimentos mencionados en el capítulo 6, se realizaron, teniendo en cuenta las siguientes variables del proceso:

- Campo eléctrico (blanco, encendido)
- Campo magnético (No presente, transformador, estator)
- Solventes (tolueno, heptano)

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

- Partículas de magnetita (0, 1% w/w)

Y permaneció constante

- Tiempo: 90 minutos

Cada experimento se realizó por duplicado y se promedió la cantidad de asfalto depositado en cada uno de los electrodos. Se exceptuaron los procesos donde solo se tenían los campos magnéticos por se consideraron, alejados del objetivo de la investigación. El total de experimentos fue de 32.

**Tabla 1.** Condiciones de electrodeposición de asfaltos en soluciones.

<b>Campos Empleados</b>	<b>Solventes</b>	<b>Nanopartículas</b>	<b>Replicas</b>
Blanco	Tolueno	0	2
	Tolueno	1% w/w	2
	Heptano	0	2
	Heptano	1% w/w	2
Campo eléctrico	Tolueno	0	2
	Tolueno	1% w/w	2
	Heptano	0	2
	Heptano	1% w/w	2
Campo eléctrico- Campo magnético Transformador	Tolueno	0	2
	Tolueno	1% w/w	2
	Heptano	0	2

ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS			191
	Heptano	1% w/w	2
	Tolueno	0	2
Campo eléctrico- Campo magnético	Tolueno	1% w/w	2
estator	Heptano	0	2
	Heptano	1% w/w	2
Total de experimentos		32	

---

#### Apéndice E: Experimentos mencionados en el capítulo 6

Los experimentos mencionados en el capítulo 7, se realizaron, teniendo en cuenta las siguientes variables del proceso:

- Campo magnético (4 mT, 0)
- Partículas de magnetita (0, 1% w/w)

Y permaneció constante

- Campo eléctrico: (1000 V/m)
- Tiempo: 90 minutos
- Fluido: Petróleo

Cada experimento se realizó por duplicado y se promedió la cantidad de asfalto depositado en cada uno de los electrodos. El total de experimentos fue de 8.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Tabla 1.** Condiciones de electrodeposición de asfaltenos en crudo Chichimene.

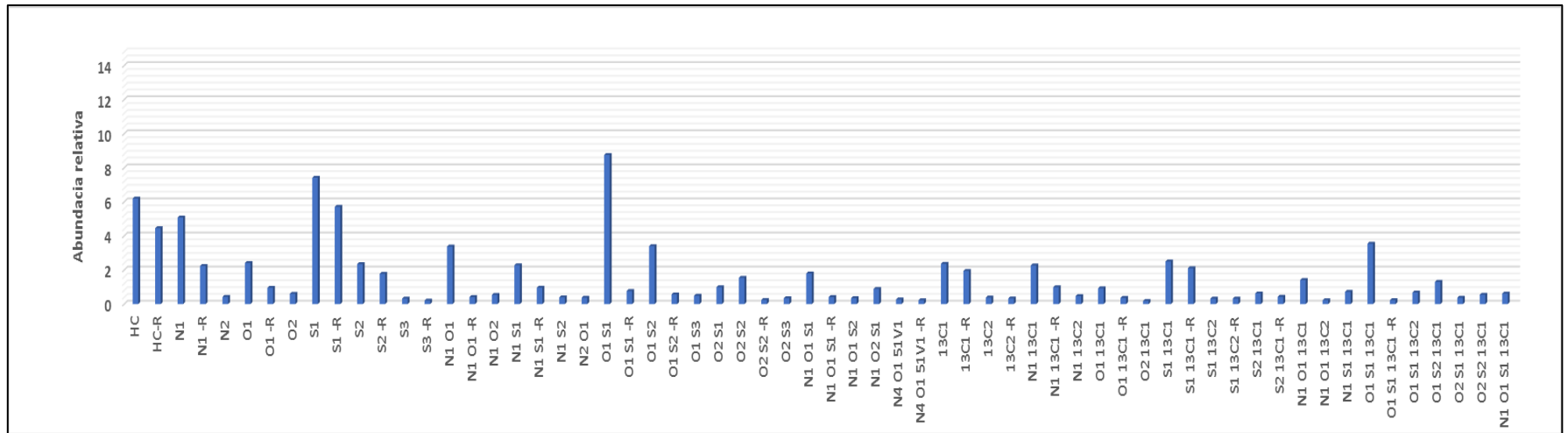
<b>Campos Empleados</b>	<b>Fluido</b>	<b>Partículas</b>	<b>Replicas</b>
1000 V/m	Petróleo	0	2
	Petróleo	1% w/w	2
1000 V/m- 4mT	Petróleo	0	2
	Petróleo	1% w/w	2
Total de experimentos		8	

ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Apéndice F: Clases moleculares

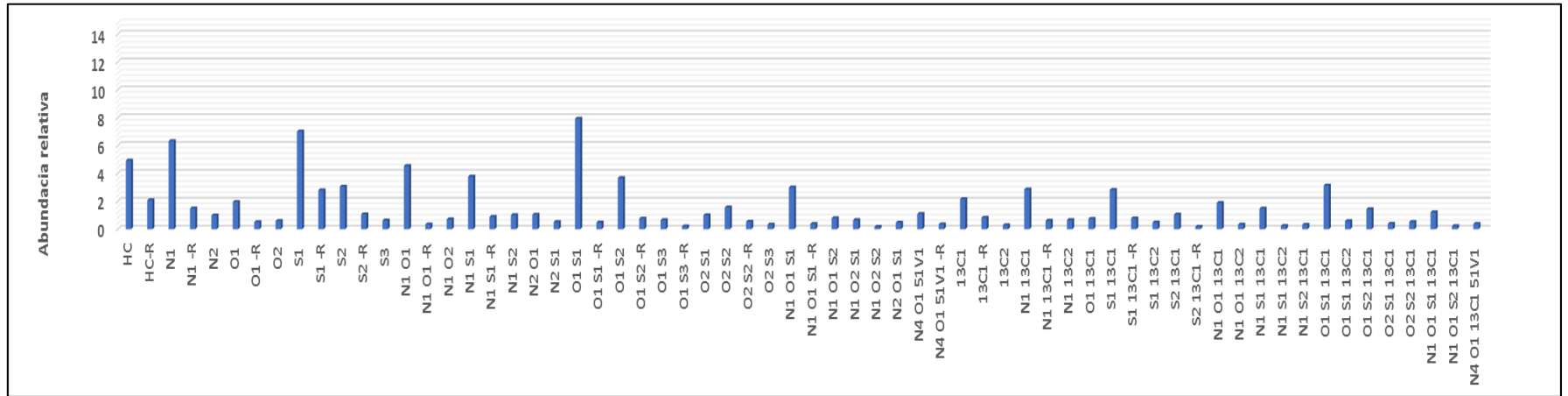
Clases moleculares determinadas mediante espectrometria de masas de resonancia ciclotronica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR/MS)

**Figura 1.** Clases moleculares y abundancias relativas para Asfaltenos precipitados con heptano.

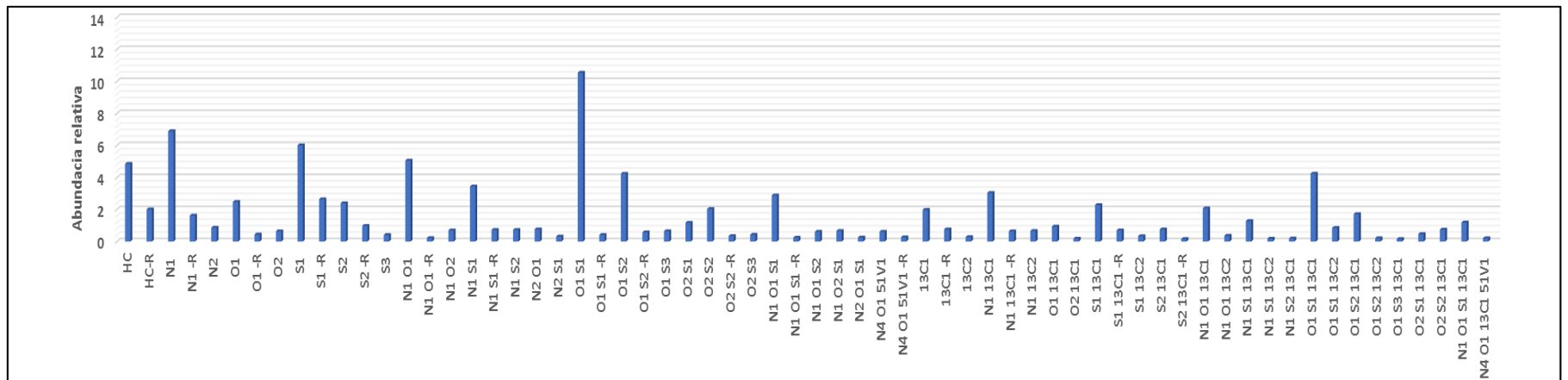


ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 2.** Clases moleculares y abundancias relativas para Asfaltenos depositados en Ánodo ELD 1 (A1)

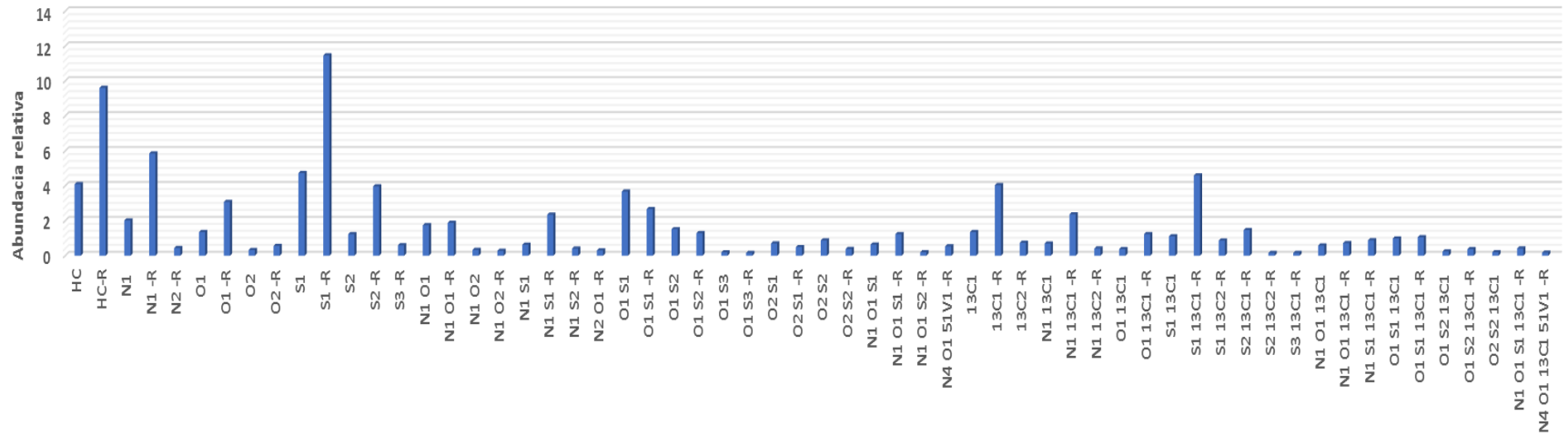


**Figura 3.** Clases moleculares y abundancias relativas para Asfaltenos depositados en Cátodo ELD 1 (C1)

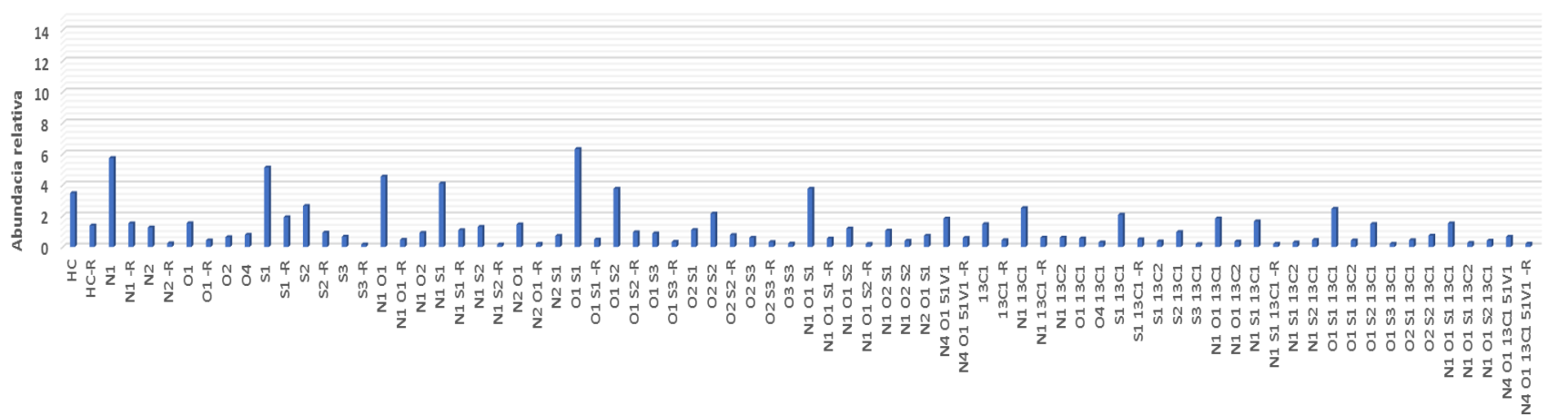


ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 4.** Clases moleculares y abundancias relativas para Asfaltenos depositados en Ánodo ELD 2 (A2)

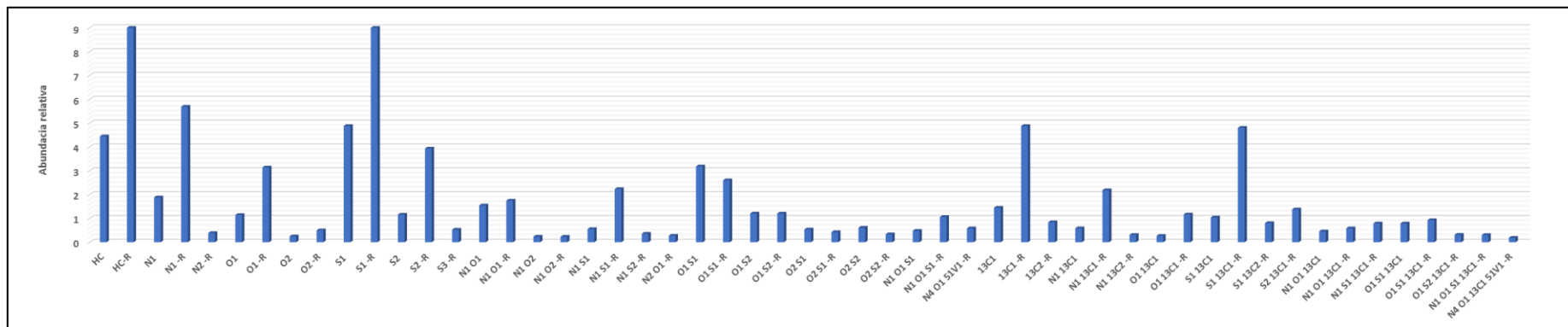
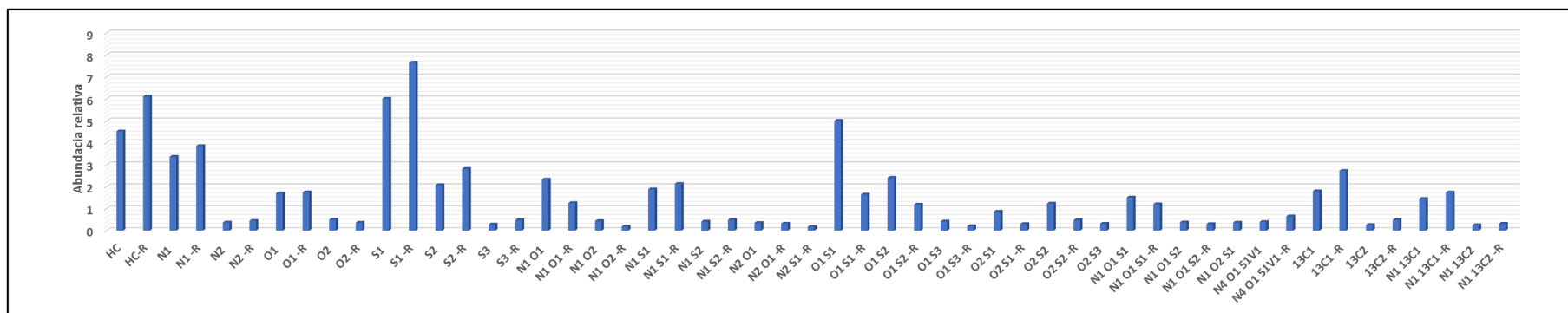


**Figura 5.** Clases moleculares y abundancias relativas para Asfaltenos depositados en Cátodo ELD 2 (C2)



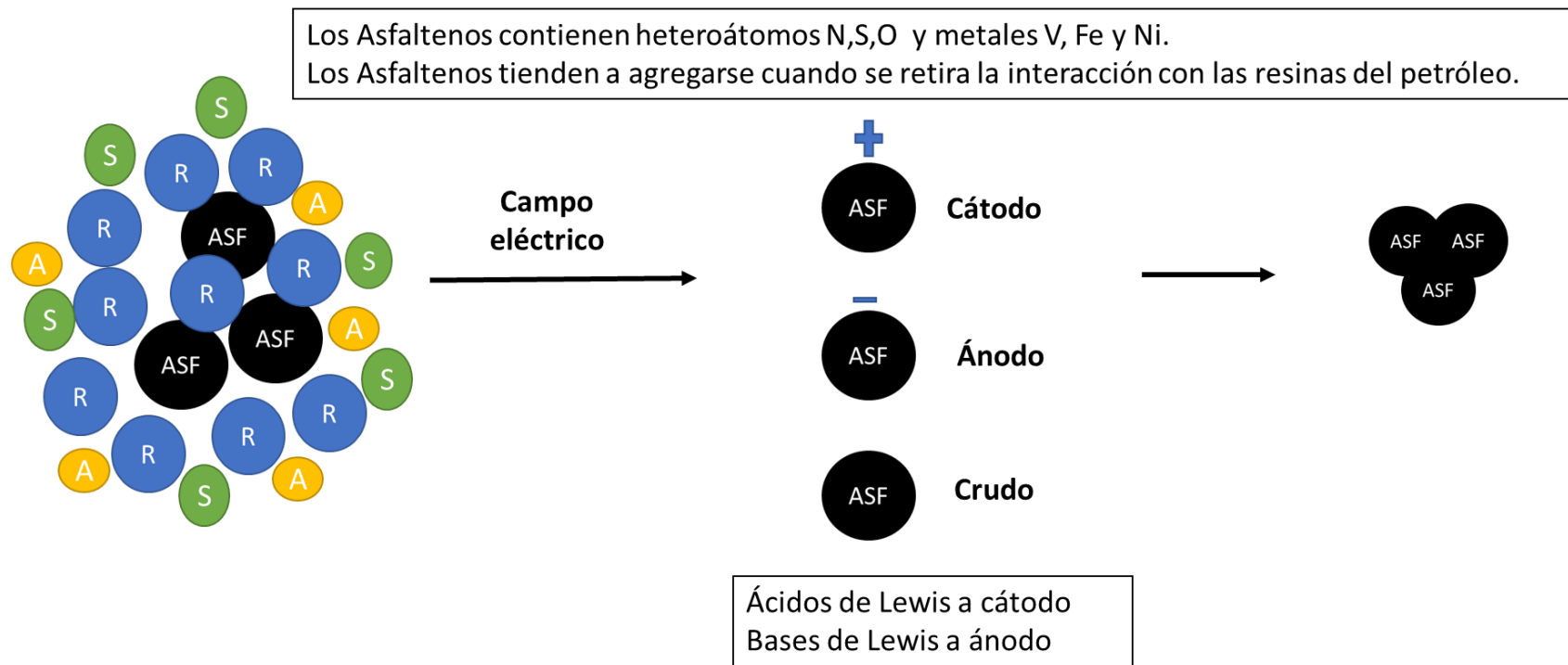


## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 8.** Clases moleculares y abundancias relativas para Asfaltenos depositados en ánodo ELD 4 (A4)**Figura 9.** Clases moleculares y abundancias relativas para Asfaltenos depositados en cátodo ELD 4 (C4)

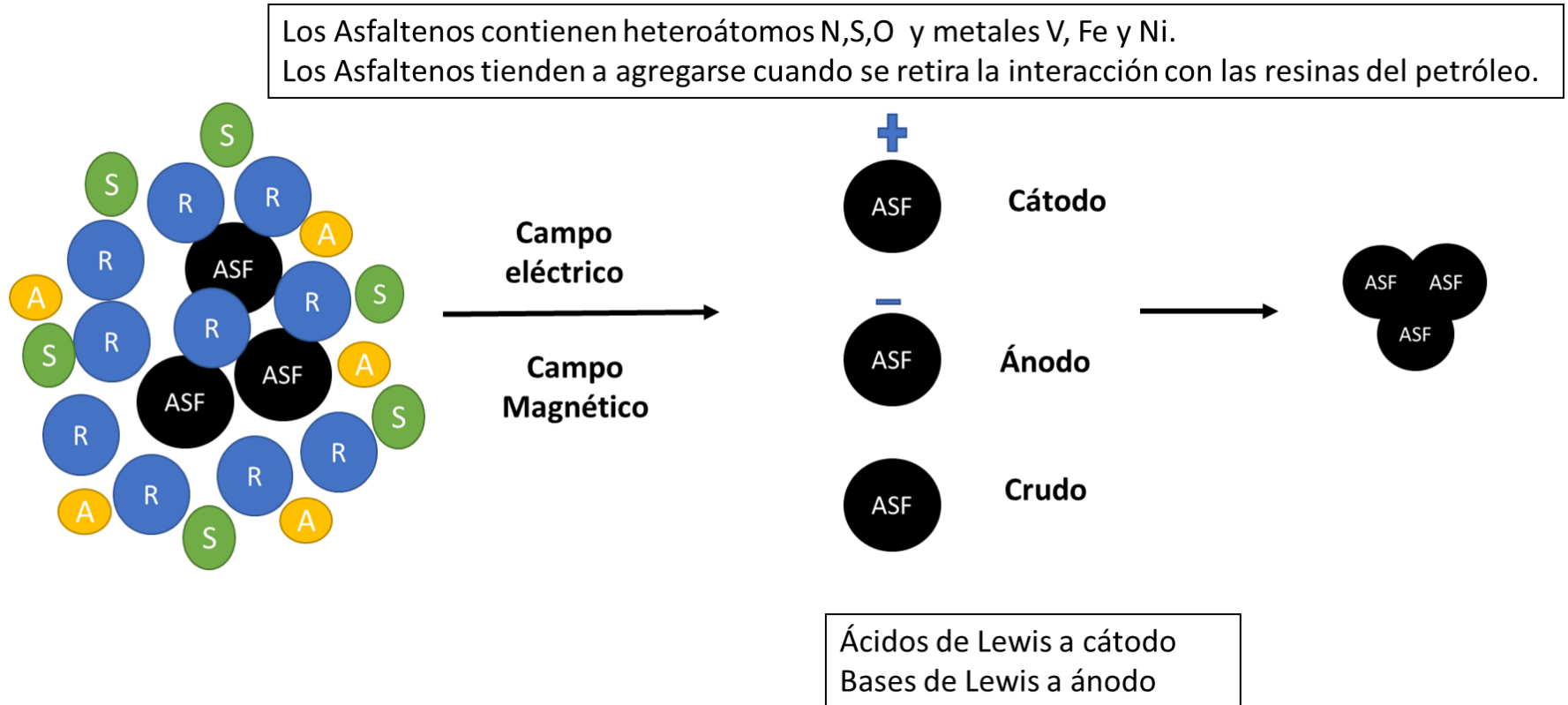
Apéndice G: Esquemas de mecanismos de electrodeposición

**Figura 1.** Esquema mecanismo electrodeposición ELD 1.



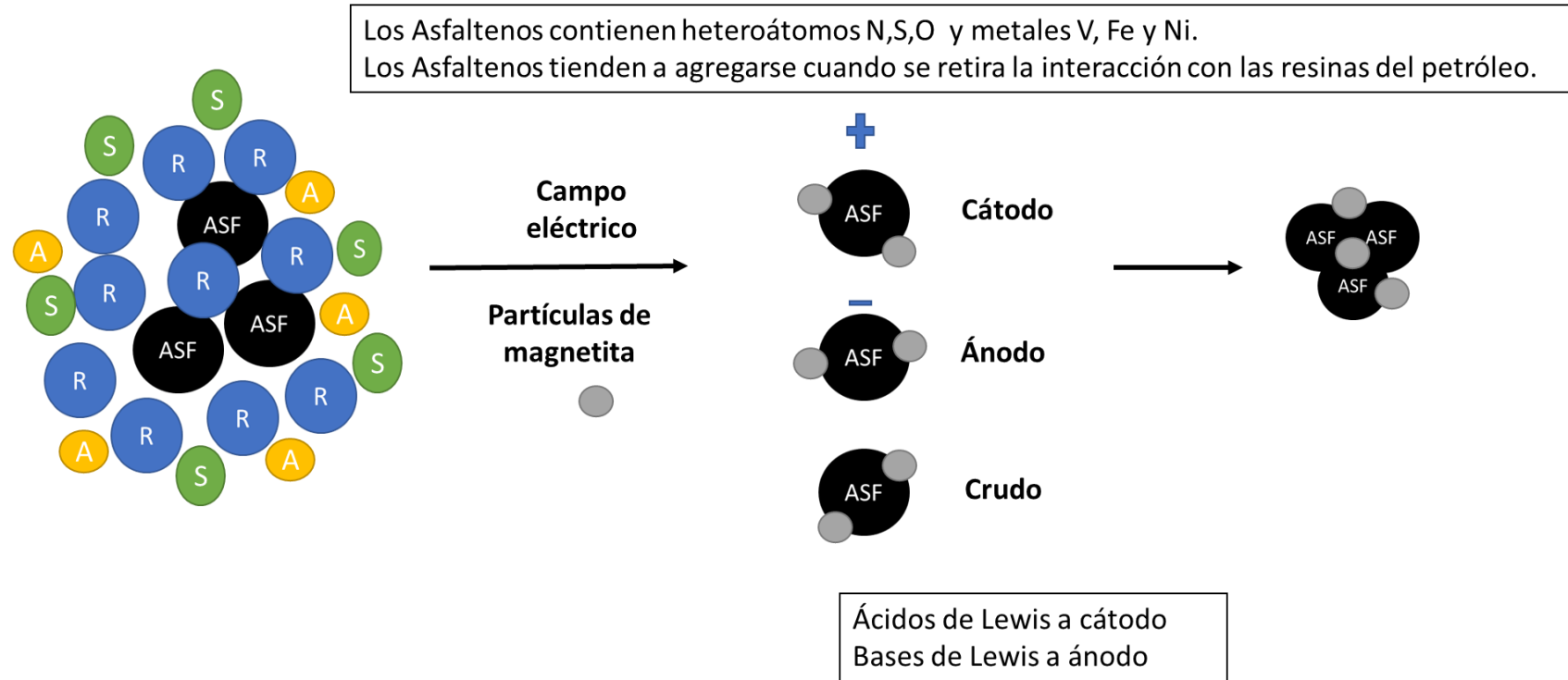
ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

**Figura 2.** Esquema mecanismo electrodeposición en presencia de campo magnético ELD 2.



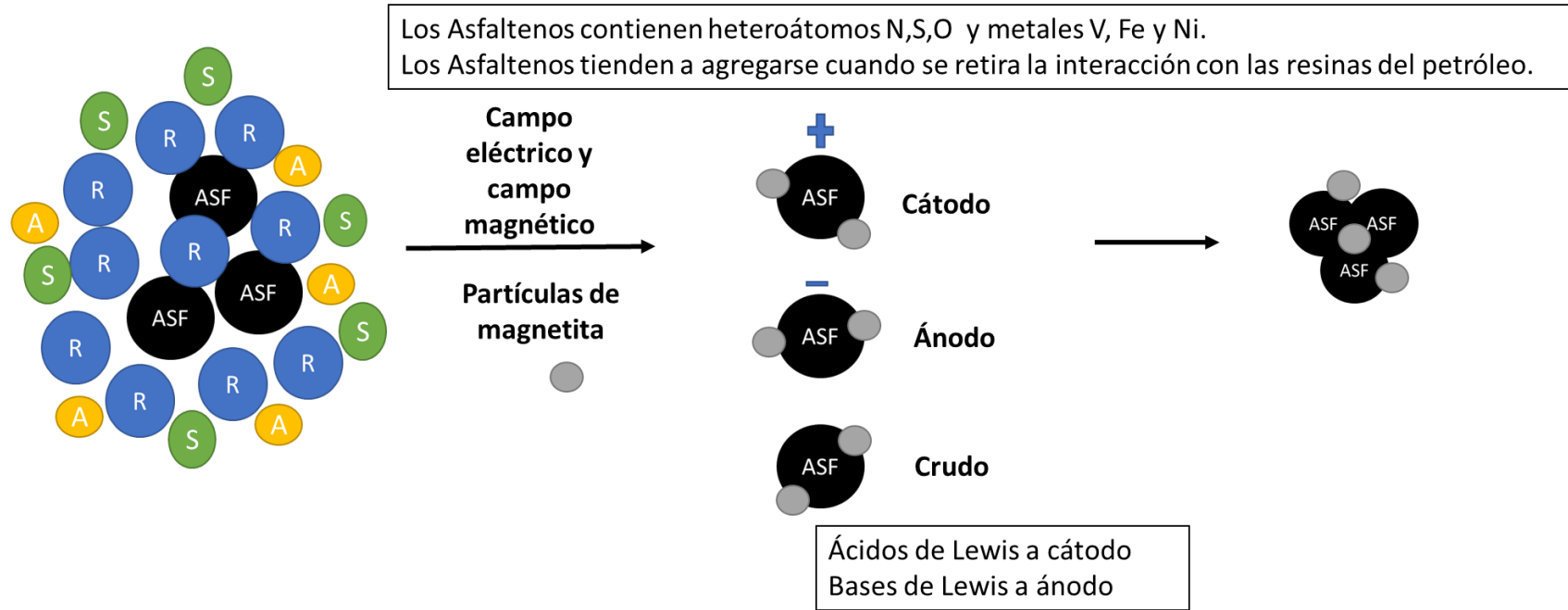
**Figura 3.** Esquema mecanismo electrodeposición en presencia de partículas magnéticas ELD 3.

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



**Figura 4.** Esquema mecanismo electrodeposición en presencia de campos magnéticos y partículas magnéticas ELD 4.

ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS



Apéndice H: Tabla de publicaciones y repositorios asociados

Titulo	Revista	Año	DOI
The effect of a magnetic	Journal of Physics:	2019	10.1088/1742-

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

---

field and magnetite	Conference Series		6596/1159/1/012002
nanoparticles on the			
electrodeposition of			
asphaltenes of a Colombian			
21api oil sample			
Magneto-rheological dataset	Data in Brief	2019	10.1016/j.dib.2019.103902
for an extra heavy crude oil			
(8.5° API) in the presence of a			
constant magnetic field			
Thermogravimetric and	Data in Brief	2020	doi:10.1016/j.dib.2020.1058
calorimetric dataset for extra			75
heavy crude asphaltenes			
obtained by electrodeposition			
in the presence of magnetic			
field and magnetic			

---

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

nanoparticles			
Effect of solvent polarity	Journal of Physics:	2020	10.1088/1742-
during electrodeposition of	Conference Series		6596/1587/1/012003
asphaltenes from a Colombian			
oil in the presence of a			
magnetic field and magnetic			
nanoparticles.			
Interacción con microondas	Investig. innov. ing	2020	10.17081/invinno.8.2.3770
de las nanopartículas			
magnéticas y óxido de grafeno			
magnético y sus aplicaciones			
como suscepto en el			
calentamiento electromagnético			
de crudo pesado			
Study of an asphaltene	Fuel	2020	10.1016/j.fuel.2020.119440

---

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

electrodeposition strategy for  
Colombian extra-heavy crude  
oils boosted by the  
simultaneous effects of an  
external magnetic field and  
ferromagnetic composites.

## Apéndice I: Tabla de eventos científicos asociados

Evento	Ponencia	Año	Ciudad
46th World Chemistry Congress IUPAC 2017	Modification of rheological properties of heavy oil by applying magnetic fields and magnetic nanoparticles	2017	Sao Paulo -Brasil
Congreso Colombiano de	interacción de crudo pesado	2017	Bucaramanga- Colombia

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

Química	colombiano con campos electromagnéticos de alta frecuencia y en presencia nanopartículas de magnetita dispersas		
Semana Internacional de la ciencia	Efecto del campo y nanopartículas magnéticos en la electrodeposición de los asfaltenos de muestra de crudo colombiano con API 21	2018	Bucaramanga- Colombia
VI semana internacional de ciencia, tecnología e innovación	Efecto de la polaridad del solvente durante la electrodeposición de los asfaltenos de petróleo extra-pesado colombiano en presencia de un campo y	2019	Cúcuta -Colombia

## ELECTRODEPOSICION CON MATERIALES MAGNETICOS

nanopartículas magnéticas

X Congreso Internacional de Materiales CIM	Efecto de nanopartículas magnéticas en la electrodeposición de los asfaltenos a partir de crudos extra-pesados	2019	Bucaramanga- Colombia
IV Meeting of the Latin American Crystallographic Association	Obtención de parámetros estructurales mediante difracción de rayos x de los asfaltenos obtenidos en procesos de electrodeposición	2019	Bucaramanga- Colombia

---