

Isolation and characterization of neutral, acid and basic fractions from a heavy crude oil and its natural surfactants

Gerson Chávez, Eliseo Vivas, Bélgica Bravo, Fredy Ysambertt y Nelson Márquez

*Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. Tel-Fax: 0261-7598125.
E-mail: nmarquez@zul.reacciun.ve / ysambertt@yahoo.com*

Abstract

Different fractions of a heavy crude oil supported in neutral, acid and basic alumina, were isolated by Soxhlet extraction using solvent such as acetonitrile, methanol, *n*-heptane, toluene and tetrahydrofuran. The natural surfactants (SN) of the neutral fractions were extracted using mixtures of oil and water at different pH. The extracted fractions and isolated SN were characterized using UV-VIS and IR spectroscopy, tensiometry and gel permeation chromatography. The results indicate that the largest SN amount is obtained at pH 8 with a water/oil 30:70 ratio. Using tetrahydrofuran it was possible to extract the SN retained in the acid and basic alumina with a recovery between 5 and 7%, i.e. values similar to those obtained by liquid-liquid extraction (between 3 and 4%).

Key words: Heavy crude oil, natural surfactants, Soxhlet extraction, liquid-liquid extraction.

Aislamiento y caracterización de las fracciones neutras, ácidas y básicas de un crudo pesado y sus surfactantes naturales

Resumen

Diferentes fracciones de un crudo pesado soportado en alúmina neutra, ácida y básica, se aislaron aplicando extracción Soxhlet utilizando como solventes acetonitrilo, metanol, *n*-heptano, tolueno y tetrahidrofurano. Los surfactantes naturales (SN) de las fracciones con alúmina neutra se extrajeron usando mezclas de aceite y agua a diferentes pH. Las fracciones y SN aislados se caracterizaron utilizando espectrometría UV-Visible, infrarrojo, tensiometría y cromatografía de permeación de geles (GPC). Los resultados indicaron que la mayor cantidad de SN se obtuvo a pH 8 con una proporción agua/aceite 30:70. Utilizando tetrahidrofurano se logró extraer los SN retenidos en las alúminas ácida y básica con una recuperación entre 5 y 7%, las cuales fueron mayores a las obtenidas por la extracción líquido-líquido (entre 3 y 4%).

Palabras clave: Crudo pesado, surfactantes naturales, extracción Soxhlet, extracción líquido-líquido.

Introducción

Los surfactantes son moléculas anfifílicas cuyas propiedades peculiares, tales como adsorción en interfases agua-aceite, asociación para formar micelas y disminución de la tensión inter-

facial, hace que sean frecuentemente utilizados como agentes humectantes, espumantes, emulsificantes o detergentes. Muchos estudios se han realizado en la ciencia de los surfactantes debido al interés en la recuperación mejorada del petróleo crudo. Grupos de investigación en industrias

así como también en institutos académicos, tratan de entender las bases del comportamiento de fase, tensión interfacial, y solubilización en sistemas que contienen surfactantes, aceite y agua [1-3]. Los surfactantes disponibles comercialmente poseen varias desventajas: (a) los surfactantes polietoxilados poseen una distribución Gaussiana de número de óxidos de etileno (EON), lo cual produce complicaciones debido al reparto selectivo [4-6]; (b) pueden dar origen a compuestos potencialmente tóxicos con problemas de contaminación al medio ambiente [7, 8], y (c) los surfactantes aniónicos de tipo sulfatos y sulfonatos hidrolizan a altas temperaturas [9, 10].

Muchos surfactantes usados en los procesos de recuperación mejorada del petróleo son sulfonatos de petróleo. Los sulfonatos de petróleo se obtienen por la sulfonación directa a veces del crudo, pero más a menudo de los destilados aromáticos de vacío o cualquier porción de estos destilados en los cuales la presencia de hidrocarburos no sean sustancialmente diferentes de los contenidos originalmente en el crudo. Estos materiales naturales poseen pocas diferencias de los sulfonatos sintéticos, los cuales se obtienen comúnmente por la sulfonación de hidrocarburos alquil aromáticos. Estos sulfonatos de petróleo naturales son usados como agentes reductores de tensión en los métodos de recuperación terciaria de crudo [9, 11, 12].

El petróleo posee cuatro grandes grupos de hidrocarburos: alcanos, cicloalcanos, aromáticos y naftenoaromáticos. El resto de los componentes en el petróleo tienen asociados compuestos que poseen azufre, oxígeno, nitrógeno y metales [13, 14]. Por otra parte el crudo pesado está compuesto por cuatro fracciones (con pesos moleculares promedio entre 700 y 10.000 a.m.u) conocidas como: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [15-20]. Los asfaltenos y las resinas poseen elevadas masas molares, acompañadas de un alto contenido de heteroátomos (S, N, O). Ambos incrementan la viscosidad del crudo dificultando así su manejo y transporte [21-23].

En Venezuela existen crudos viscosos de baja gravedad API y son normalmente líquidos con altas viscosidades desde 10.000 a más de 50.000 cp a temperatura ambiente [24]. Cuando estos crudos están en contacto con el agua, y dependiendo de las condiciones, pueden formar

emulsiones de agua en crudo (W/O) así como de crudo en agua (O/W). Estas emulsiones son estabilizadas por una película muy fuerte alrededor de las gotas formadas por resinas y asfaltenos, y otros compuestos como ácidos carboxílicos.

Es bien conocido que bajo condiciones alcalinas el petróleo forma emulsiones O/W debido a la adsorción de compuestos con actividad interfacial llamados surfactantes naturales (SN), los cuales contienen grupos ácidos carboxílicos. Estos compuestos reducen la tensión interfacial en varios órdenes de magnitud [25]. La existencia de los SN hacen probable la idea de que los asfaltenos existen en el crudo como micelas o coloides dispersados por las resinas [26-28].

La presencia de estas micelas y el efecto de dispersión de las resinas, representan un papel importante en la adsorción de asfaltenos en la interfase crudo-agua. El estudio de estos efectos y de los compuestos que lo producen, pueden ser de gran ayuda en la interpretación del comportamiento interfacial.

Debido a la importancia en la formación de emulsiones crudo-agua, y en la producción y otros procesos en la industria petrolera, los compuestos tensoactivos nativos presentes en el crudo, y referidos en este estudio como surfactantes naturales (SN), han sido sujeto de investigación en algunos trabajos [25, 29-32].

En este trabajo es presentado el aislamiento y la caracterización de los surfactantes naturales contenidos en el crudo pesado de Boscán. Estos SN son extraídos aplicando dos métodos analíticos: extracción líquido-líquido y lixiviación, desde las fracciones neutras, ácidas y básicas separadas del crudo en estudio. Luego se compara la eficiencia de los dos métodos para aislar los SN.

Parte Experimental

El crudo pesado (10,3° API) proviene del Campo Boscán ubicado en el Municipio Urdaneta en la Costa Occidental del Lago de Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela. Fue suministrado por el Instituto de Investigaciones Petroleras de La Universidad del Zulia (INPELUZ). El crudo fue destilado en un equipo de destilación a presión atmosférica a 100°C para remover el agua. Todos los solventes utilizados fueron de grado HPLC (J.T. Backer y Merck).

Lixiviación. Extracción Soxhlet

Se prepararon tres réplicas de muestras de crudo (10 g) en 20 mL de diclorometano a las cuales se les adicionaron secuencialmente 25 g de alúmina activada (80-200 mesh) neutra, ácida y básica. Las mezclas obtenidas se secaron con una corriente de nitrógeno hasta sequedad (quedando el crudo soportado sobre la alúmina). Este polvo se colocó en dedales de celulosa (30 x 80 mm) y el conjunto se introdujo en un equipo de extracción Soxhlet. El fraccionamiento se realizó según el procedimiento publicado en trabajos previos [33, 34]. Para recuperar el residuo retenido en las alúminas tanto ácida como básica se empleó el tetrahidrofurano. En la Figura 1 se muestra esquemáticamente el procedimiento experimental de la extracción Soxhlet. Las fracciones obtenidas con alúmina neutra, ácida y básica se denominaron N, A y B, respectivamente. Los surfactantes naturales presentes en las fracciones extraídas con alúmina neutra se aislaron utilizando la extracción líquido-líquido, y éstos se denominaron SN. A los solventes empleados en la extracción por el método Soxhlet se le asignaron los siguientes números, como subíndices, según su orden secuencial de fraccionamiento: uno (1) para el acetonitrilo, dos (2) para el metanol, tres (3) para el *n*-heptano, cuatro (4) para el tolueno, y cinco (5) para el tetrahidrofurano (THF). Todas las fracciones se caracterizaron usando un espectrofotómetro UV-VIS marca Perkin-Elmer modelo Lambda 11, un espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier marca SHIMADZU modelo 8300, y un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo 3100.

Extracción líquido-líquido

Los surfactantes naturales contenidos en las fracciones extraídas utilizando alúmina neutra, se aislaron como sigue: las fracciones se disolvieron en una mezcla de heptano/xileno 1:3 y se colocaron en embudos de separación. Luego se adicionó agua a distintos pH (usando ácido clorhídrico - Fisher Scientific Company o hidróxido de sodio - Merck). La mezcla aceite/agua se agitó vigorosamente cada dos horas durante doce horas.

Luego de dejar en reposo por 24 horas, se separa la emulsión que se encuentra en la interfase de la mezcla aceite/agua. A esta emulsión se le adiciona mezcla heptano/xileno 1:3 para ex-

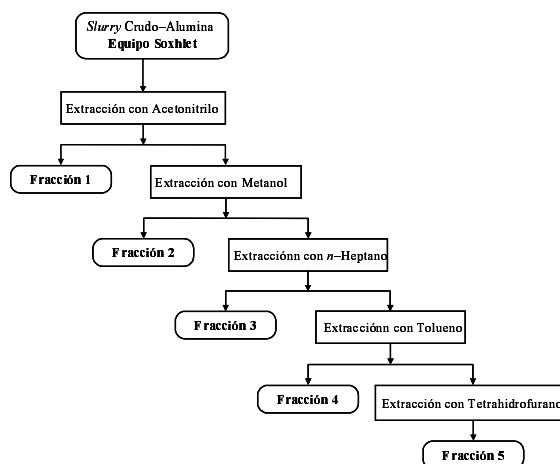


Figura 1. Procedimiento de lixiviación del crudo utilizando un equipo de extracción Soxhlet.

traer los restos de fracción de crudo presente. Este lavado se realiza hasta que la mezcla heptano/xileno 1:3 sea transparente. Seguidamente se agregó etanol para romper la emulsión. La fase oleica se separó y el solvente se eliminó usando un rotavapor. La fracción seca se disolvió en cloroformo para separar los residuos de sales inorgánicas, y el cloroformo se evaporó en un horno de calentamiento por convección a 60°C obteniéndose un aceite amarillo. Se demostrará más adelante que este producto final son surfactantes naturales (SN) del crudo. El esquema de aislamiento se muestra en la Figura 2. Los SN se caracterizaron usando espectrometría UV-Visible e infrarrojo. Se realizaron medidas de tensión interfacial (γ) entre soluciones de los SN al 0,2% en tolueno y agua a diferentes pH; y entre soluciones de las fracciones extraídas con THF al 0,2% en tolueno y agua a diferentes pH. La medición de γ se realizó según el método del anillo suspendido de DüNouy.

Análisis de los surfactantes naturales por cromatografía de permeación con geles (GPC)

Los estudios de distribución de peso molecular de las diferentes fracciones y los SN se realizaron usando un equipo de cromatografía líquida compuesto por una bomba 510 y un inyector U6K marca Waters, un detector UV de longitud

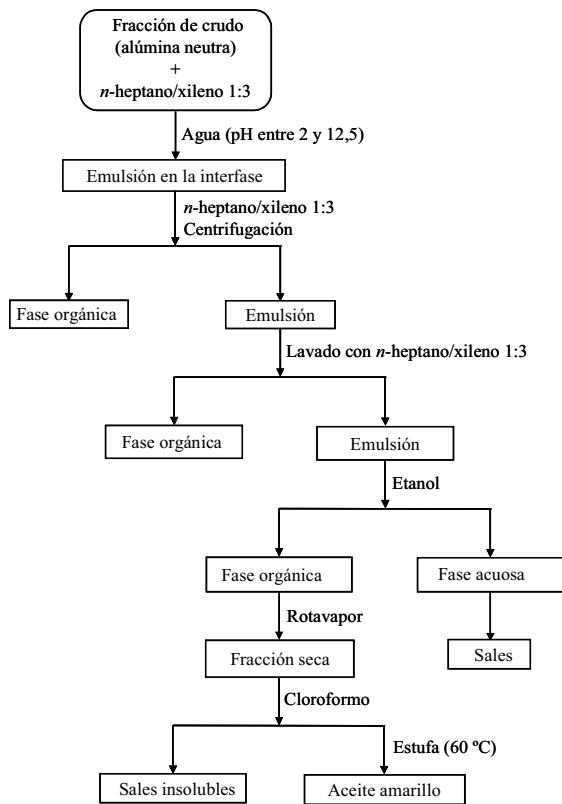


Figura 2. Procedimiento de extracción líquido-líquido para aislar los surfactantes naturales de las fracciones extraídas con alúmina neutra.

de onda variable modelo 759A marca Applied Biosystem fijado a una longitud de onda de 254 nm. Todos los datos cromatográficos se manejan usando un computador personal y un software Turbochrom TC*SEC con una interfase PE Nelson 900. Se utilizaron columnas Ultrastyrigel (500 y 1000 Å) marca Waters y como fase móvil

tetrahidrofurano, a 25°C. La curva de calibración de masas se construyó con patrones certificados de poliestireno de banda estrecha (Polyscience) de 92 a 30.000 daltons. Los patrones, las fracciones N, A y B, y los SN se prepararon en THF a una concentración de 0,1% p/v. El volumen de inyección fue de 20 µL y el flujo de 1 mL/min.

Resultados y Discusión

Fraccionamiento del crudo

La Figura 1 muestra el esquema de lixiviación del crudo Boscán con el equipo Soxhlet. La fracción 1 contiene la porción más polar de las resinas; la fracción 2 contiene la porción de menor polaridad de las resinas; la fracción 3 contiene la porción de saturados y alquil-aromáticos; la fracción 4 contiene la porción asfáltica y el resto de aromáticos y poliaromáticos no polares; y la fracción 5 posee compuestos con propiedades particulares que fueron retenidos en las alúminas ácida y básica. En la Tabla 1 se presentan los porcentajes de extracción obtenidos. La diferencia en los rendimientos de extracción de las fracciones A₅ y B₅ se debe a que existen compuestos con mayor afinidad hacia la alúmina básica que hacia la alúmina ácida. Cuando se utiliza la alúmina neutra (N), los compuestos ácido-base no interactúan con el soporte y por lo tanto son arrastrados con los solventes previos al THF, por ello la ausencia de la Fracción N₅.

Aislamiento de surfactantes naturales

Los surfactantes naturales se aislaron de las fracciones N₁ a N₄ variando la proporción agua/aceite y el pH de la fase acuosa, mediante el

Tabla 1
Rendimiento de lixiviación del crudo Boscán utilizando como soporte la alúmina ácida, básica y neutra

Fracción	Alúmina Neutra (%)	Alúmina Ácida (%)	Alúmina Básica (%)
1	30,49	26,24	24,52
2	8,34	9,54	7,14
3	41,17	50,55	47,58
4	18,47	8,81	9,89
5	-	5,54	7,75
Recuperación	98,47	100,68	96,88

método de extracción líquido-líquido que se describe a continuación.

Variación de la proporción agua/aceite

Se emplearon distintas proporciones de agua (pH = 7)/aceite para aislar la mayor cantidad de los compuestos contenidos en las fracciones N_{1,4} denominados en este trabajo como SN. Más adelante se demuestra que estas sustancias presentan actividad interfacial. En la Figura 3 se puede observar que para cada fracción al aumentar la proporción de agua se incrementa la cantidad de SN aislados, sin embargo con una proporción agua/aceite 30:70 se obtiene un aceite amarillo, contrario a lo obtenido con las mezclas de 40 y 50% de agua donde se obtiene un sólido marrón oscuro insoluble en agua y contaminado con crudo.

Variación del pH de la fase acuosa

La proporción agua/aceite 30:70 se escogió para producir la emulsión de aceite en agua con los SN de las fracciones. La Figura 4 muestra el porcentaje de SN aislados a diferentes pH. Se observa en esta Figura que al aumentar el pH de la fase acuosa hasta un valor óptimo de 8 también se incrementa el porcentaje de SN aislado de las cuatro fracciones. Por encima de este valor el porcentaje de SN comienza a decrecer. A pH 8 es posible que existe una mayor transferencia de masa de los compuestos desde el aceite al agua, de esta forma el proceso de adsorción es mayor que el de desorción y la cantidad extraída por ende se incrementa. Los bajos rendimientos de SN aislados a otro pH puede ser consecuencia de la repulsión electrostática entre las cargas (positivas y negativas) que presentan estos compuestos bajo estas condiciones de pH, lo que origina un mayor proceso de desorción desde la interfase agua/aceite. El rendimiento de los SN aislados de la fracción N₁ (SN₁ = 4,0%) y la fracción N₂ (SN₂ = 3,4%) fueron mayor que los rendimientos de los surfactantes aislados de la fracción N₃ (SN₃ = 2,8%) y la fracción N₄ (SN₄ = 1,5%). Como se mencionó anteriormente, las fracciones extraídas con acetonitrilo y metanol contienen los compuestos más polares del crudo, por lo que es posible aislar mayor cantidad de sustancias heteroatómicas con propiedades tensoactivas. Las fracciones extraídas con *n*-heptano y tolueno

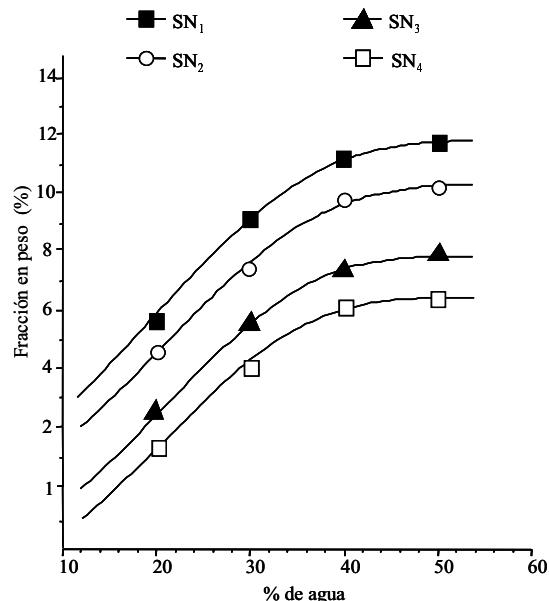


Figura 3. Rendimiento de extracción de los SN variando la proporción aceite/agua a pH 7.

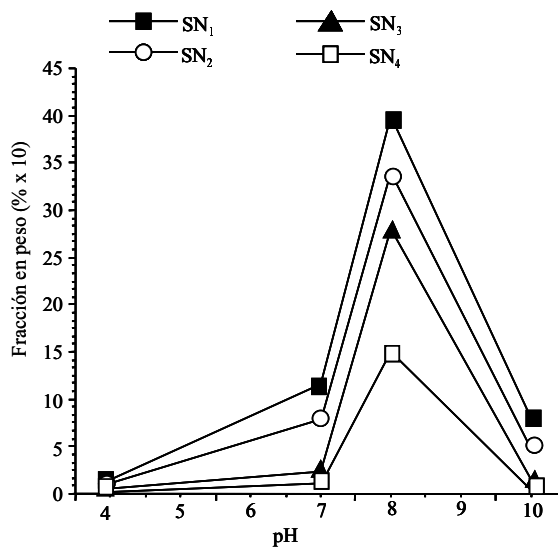


Figura 4. Rendimiento de extracción de los SN a diferentes pH.

contienen compuestos saturados y aromáticos policondensados, por lo que durante la formación de la emulsión es poco probable la adsorción de este tipo de moléculas en la interfase agua/aceite debido a su tamaño molecular, por ello el poco rendimiento de SN.

Caracterización de las fracciones del crudo y los SN por espectrometría UV-Visible e Infrarrojo

Todas las fracciones mostraron absorción en la zona de 230-270 nm, correspondiente a las bandas de anillos bencénicos y nafténicos. Los espectros visible de los diferentes extractos (Figura 5) exhiben varias características: una banda denominada Soret alrededor de 410 nm, característica de compuestos porfirínicos, bandas a 510 y 570 nm denominadas α y β respectivamente, las cuales están asociadas a porfirinas coordinadas con metales divalentes [35]. Los extractos obtenidos con acetonitrilo muestran bandas Soret más intensas que los obtenidos con metanol, lo cual indica que los primeros poseen mayor cantidad de porfirinas. Las Fracciones N_4 , A_5 y B_5 no mostraron estas bandas porfirínicas. Con el uso de alúmina ácida y básica se observa un reparto de las metaloporfirinas en las fracciones durante el proceso de extracción, debido posiblemente a la presencia de grupos funcionales con características ácidas y básicas que le confieren afinidad hacia estos tipos de alúminas. Con el uso de alúmina neutra los compuestos porfirínicos presentan mayor afinidad hacia los solven-

tes acetonitrilo y metanol, ya que no existen interacciones ácido-base que originen retención de estos compuestos en dicha alúmina.

Los espectros UV de los SN extraídos a pH 8 mostraron bandas aproximadamente a 235 y 270 nm, características de compuestos nafténicos. Estos SN son posiblemente compuestos aromáticos polares ya que son extraídos eficientemente de las fracciones N_1 y N_2 . Además, a pH 8 son aislados los compuestos de tipo ácidos carboxílicos, fenoles, aminas protonadas, etc., los cuales son adsorbidos en la interfase agua/aceite [25, 26, 29, 30]. Esto es debido a que estas fracciones (N_1 y N_2) contienen las porciones polares resínicas del crudo, las cuales poseen un alto contenido de heteroátomos. Las fracciones A_5 y B_5 mostraron de igual manera las bandas de absorción UV características de compuestos nafténicos.

Los espectros IR de los SN_1 y SN_2 (Figura 6A), y las fracciones A_5 y B_5 (Figura 6B) muestran bandas que sugieren la presencia de compuestos carbonílicos (como ácidos carboxílicos), y alcoholes alifáticos o fenoles. Estas bandas no fueron observadas en los espectros IR de SN_3 y SN_4 . La absorción alrededor de 3485 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del grupo -OH; la

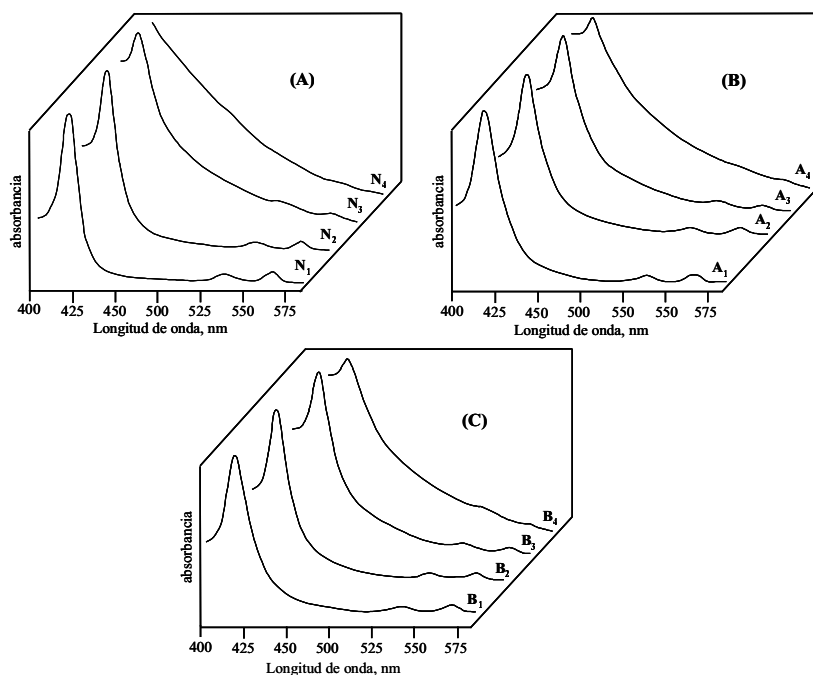


Figura 5. Espectros UV-Visible de las fracciones de crudo extraídas usando: (A) alúmina neutra, (B) alúmina ácida, (C) alúmina básica.

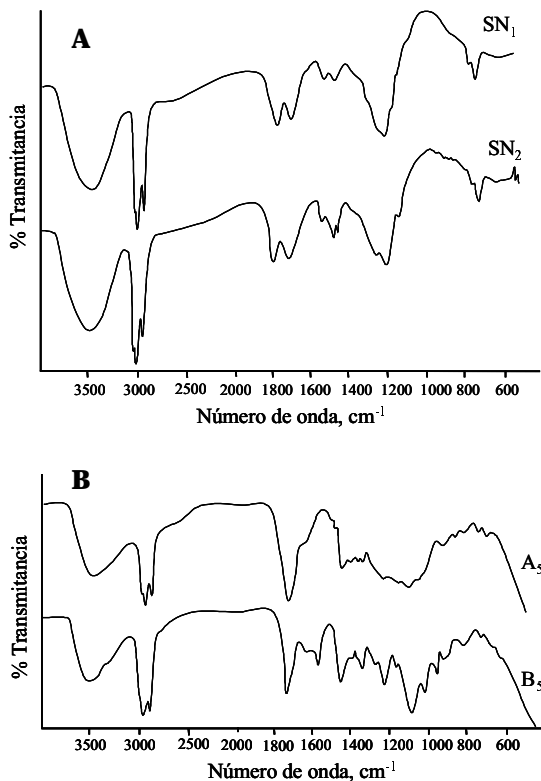


Figura 6. Espectros IR de de los SN aislados de las fracciones N₁ y N₂; espectros IR de las fracciones A₅ y B₅.

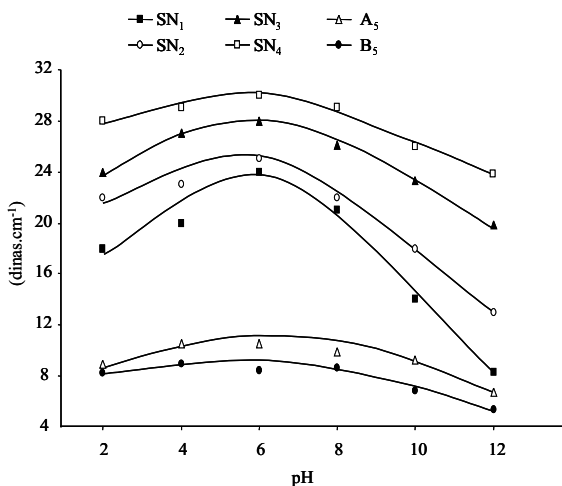


Figura 7. Tensión interfacial (γ) como una función del pH del agua en sistemas tolueno/agua conteniendo los surfactantes aislados.

banda ubicada entre 1720-1735 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión del grupo carbonilo (C=O); la absorción que se encuentran cerca de 1200 cm^{-1} se asignan a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo C-O-C características de ésteres y éteres; y finalmente las bandas ubicadas entre 2857 cm^{-1} y 2937 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂-), respectivamente. Estas absorciones observadas para SN₁ y SN₂ permiten inferir que las sustancias aisladas desde las fracciones extraídas con acetonitrilo y metanol (disueltas en tolueno), son una mezcla compleja de compuestos polares que fueron adsorbidas en la interfase agua/aceite que originaron la formación de la emulsión, es decir, se comportaron como surfactantes naturales. De igual forma, las fracciones extraídas con THF desde las alúminas ácida y básica, contienen compuestos de carácter tensoactivo que son retenidos por interacciones ácido-base.

Comportamiento interfacial de los surfactantes naturales

Las propiedades de los SN y de los compuestos presentes en las fracciones A₅ y B₅ pueden ser demostradas midiendo su actividad interfacial en sistemas bifásicos agua/tolueno. Se conoce que las resinas y asfaltenos en soluciones de tolueno presentan valores de concentración micelar crítica (cmc) aparente entre 50 y 200 mg.L^{-1} [25, 36]. Puesto que la presencia de micelas representa un papel importante en la adsorción de las fracciones resínicas y asfálticas del crudo en la interfase agua/aceite y en vista de que los estudios de tensión interfacial de crudos se han realizado en concentraciones mayores a la cmc [26-31, 37, 38], en este trabajo las medidas de tensión interfacial (γ) se realizaron al 0,2% de los SN y las fracciones A₅ y B₅. El comportamiento con el pH se ilustra en la Figura 7. La tensión de la interfase agua/tolueno es 32 din.cm^{-1} . El valor de γ alcanza el máximo a pH 6 y decrece significativamente por encima de pH 8. A partir de pH 2 ocurre la desprotonación de las aminas en la interfase, incrementándose la tensión interfacial, ya que ocurre un proceso de desorción de los compuestos desde el agua a la fase aceite. Sin embargo por encima de pH 7, ocurre la ionización de ácidos carboxílicos y fenoles [21, 25, 30-32,

39], los cuales se adsorben en la interfase y como efecto disminuyen el valor de γ . Como puede observarse en la Figura 7, los SN₃ y SN₄ no presentan un descenso significativo de γ , mientras que los SN₁ y SN₂ presentaron una actividad interfacial más pronunciada. Según los valores de peso molecular promedio obtenidos para estas muestras (Figura 8), este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de compuestos de alto peso molecular presentes en los extractos SN₃ y SN₄, los cuales no se adsorben adecuadamente en el tiempo escogido (2 horas) para llegar a la condición de equilibrio del sistema aceite/agua. Estos SN provienen de las fracciones extraídas con *n*-heptano y tolueno, los cuales presentan complejas estructuras con sistemas alquílicos y anillos policíclicos de alto peso molecular promedio; debido a esto, es improbable que estos componentes produzcan bajos valores de γ en las condiciones estudiadas. En contraste, bajo condiciones alcalinas (pH > 8) el tiempo de equilibrio utilizado es suficiente para la adsorción de los componentes de los extractos SN₁ y SN₂ según la disminución del valor de γ , 9 y 14 din.cm^{-1} respectivamente. El mínimo valor de γ para las fracciones A₅ y B₅ (5 y 7 din.cm^{-1} respectivamente) es interesante. No sólo porque revela que esta muestra presenta una alta concentración de especies tensoactivas, sino también porque estos valores son considerablemente más bajo del obtenido con SN₁ y SN₂. Previos estudios de soluciones en tolueno de crudos extrapesados de la faja petrolífera del Orinoco y sus surfactantes naturales en contacto con agua mostraron que la tensión interfacial tiene un valor aproximado de 18 din.cm^{-1} [21, 29, 30]. Los valores de γ obtenidos con las muestras SN₁, SN₂, A₅ y B₅ son semejantes a resultados de los SN extraídos de Cerro Negro [25]. Es interesante que las diferencias entre estas muestras son evidentes, lo cual indica probablemente diferentes comportamientos en la interfase. Los estudios de tensoactividad demuestran la presencia (en SN₁, SN₂, A₅ y B₅) de moléculas con grupos funcionales que le confieren características de surfactantes naturales, los cuales son soportados con los espectros IR. Los comportamientos observados hacen suponer que bajo condiciones alcalinas, las sustancias polares de bajo peso molecular y alta actividad interfacial son adsorbidos en la interfase crudo/agua, y que la disminución en el valor de γ dependerá de la

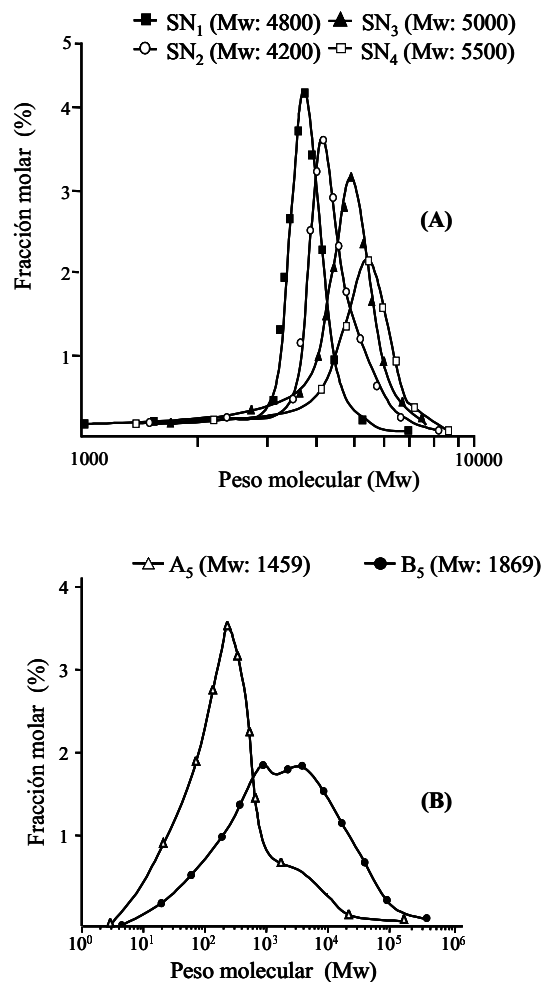


Figura 8. Distribución de pesos moleculares (DPM) de los SN aislados de las fracciones N₁-N₄ (A), y las fracciones A₅ y B₅ extraídas con THF (B).

composición de componentes tensoactivos en el crudo.

Análisis por cromatografía de permeación con geles (GPC)

Los estudios de cromatografía de permeación con geles de los surfactantes naturales aislados de las fracciones N₁ a N₄ mostraron que la mejor distribución de pesos moleculares (DPM) se obtuvo utilizando una columna de 1000 Å, la cual permite una distribución simétrica. Los ensayos con la columna de 500 Å revelaron que posee un tamaño de poro óptimo para la resolución de la distribución de los compuestos presentes

en las fracciones A₅ y B₅. En la Figura 8A se resumen las DPM obtenidas para los SN aislados de las diferentes fracciones, lo cual permite realizar las siguientes observaciones: (a) Las distribuciones de mayor señal y simetría corresponden al mayor contenido de SN de las fracciones N₁ y N₂; (b) Los SN aislados de las fracciones de N₃ y N₄ muestran DPM más amplias que las anteriores y están desplazadas a mayores pesos moleculares. Las fracciones A₅ y B₅ presentaron un valor de Mw promedio mucho menor que los encontrados para los SN (Figura 8B). La amplia DPM de A₅ indica que se retiraron un gran número de compuestos que difieren en tamaño y estructura pero que presentan la misma afinidad hacia la alúmina ácida. El valor de Mw promedio y la amplitud de la DPM de la fracción B₅ son mayores en comparación a la fracción A₅, lo que demuestra que los compuestos contenidos en estas fracciones poseen características ácido-base distintas. Los resultados obtenidos por esta técnica concuerdan con los reportados en otros trabajos [21, 25, 30, 40, 41] usando curvas de calibración de patrones de poliestireno.

Según las DPM de los surfactantes obtenidos por la extracción líquido-líquido (SN₁ y SN₂) y por el método de lixiviación (A₅ y B₅), los compuestos polares presentes difieren en tamaño y estructura pero presentan características ácido-base y tensoactivas similares. El método de lixiviación mostró varias ventajas sobre el método de extracción líquido-líquido: (a) el THF como solvente resulta efectivo para extraer los surfactantes naturales del crudo pesado retenidos en las alúminas ácida y básica; (b) es posible aislar los surfactantes naturales eliminando el uso de extracciones sucesivas que puedan arrojar pérdidas y/o contaminación de dichos surfactantes.

Conclusiones

Los métodos propuestos, que combinan el fraccionamiento del petróleo (lixiviación) por el método de extracción Soxhlet y el aislamiento de surfactantes naturales de estas fracciones variando la proporción agua/aceite y el pH de la fase acuosa, permitieron obtener compuestos con alta actividad interfacial. Los estudios de tensión revelaron que los SN aislados de las fracciones polares resínicas (N₁ y N₂) son más efectivos que los aislados de las fracciones de alquil-

romáticos y poliaromáticos (N₃ y N₄). El uso de alúmina ácida y básica combinado con el THF como solvente de extracción permitieron el aislamiento de especies tensoactivas similares a las anteriores. La espectrometría ultravioleta e infrarrojo junto con los datos de tensiometría y GPC, son herramientas útiles para caracterizar las características estructurales de los compuestos aislados. El análisis por cromatografía de permeación de geles mostró varias características interesantes, las cuales permitieron determinar la DPM de estos surfactantes naturales.

Con los dos métodos de extracción se obtienen mayoritariamente mezclas de compuestos ácidos con peso molecular promedio relativamente altos, sin embargo estos componentes juegan un papel muy importante en la reducción de la γ de crudos pesados en la interfase acuosa bajo condiciones básicas. Estos estudios pueden proveer información importante para entender el proceso de adsorción de las resinas y asfaltenos de crudos pesados y la estabilización interfacial de sus emulsiones.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONDES-LUZ y al FONACIT Proyecto S12001000299 y Proyecto Agenda Petróleo, por el apoyo financiero brindado.

Referencias Bibliográficas

1. Bourrel M., Schechter R.S.: "Microemulsion and Related Systems", Marcel Dekker, New York, 1988.
2. Johansen R.T., Berg R.L.: "Chemistry of Oil Recovery", ACS Symposium Series, Vol. 115, No. 91, Washington, DC, 1978.
3. Shah D.O., Schechter R.S.: "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", Academic Press, New York, 1977.
4. Schick M. J.: "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker, New York, 1967.
5. Márquez N., Bravo B., Ysambert F., Chávez G., Subero N., Salager J. L.: "Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems, III. Fractionation and partitioning of polyethoxylated alcohol surfactants", Anal. Chim. Acta, Vol. 477 (2003), 293-303.

6. Márquez N., Graciaa A., Lachaise J., Salager J. L.: "Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: Influence of physicochemical formulation variables", *Langmuir*, Vol. 18 (2002), 6021-6024.
7. Díaz A., Ventura F., Galceran M. T.: "Development of a solid-phase extraction method for the determination of short-ethoxy-chain nonylphenols and their brominated analogs in raw and treated water", *J. Chromatogr. A*, Vol. 963 (2002), 159-167.
8. Houde F., DeBlois Ch., Berryman D.: "Liquid chromatographic-tandem mass spectrometric determination of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenol carboxylic acids in surface water", *J. Chromatogr. A*, Vol. 961 (2002), 245-256.
9. Sandvick E.I., Gale W.W., Denekas M.O.: "Characterization of petroleum sulfonates", *Soc. Petrol. Eng.*, Vol 17, Nº 3, (1977), 184-192.
10. Schick M.J., Fowkes F.M.: "Anionic Surfactants", Part II, Marcel Dekker, New York, 1976.
11. Gruse W.A., Stevens D.R.: "Chemical Technology of Petroleum", Mc Graw-Hill, New York, 1960.
12. Ellis C.: "The Chemistry of Petroleum Derivatives", Vol. 2., Reinhold Publishing, New York, 1937.
13. Neumann H.J., Lahme B.P., Severin D.: "Composition and Properties of Petroleum", Vol. 5, Halsted Press, New York, 1981.
14. Lundanes E., Greibroek T.: "Separation of fuels, heavy fractions, and crude oils into compound classes: a Review", *J. High Res. Chrom.*, Vol 17 (1994), 997-202.
15. Peramanu S., Pruden B. B.: "Molecular weight and specific gravity distributions for Athabasca and Cold Lake bitumens and their saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, No. 8 (1999), 3121-3130.
16. Rudzinski W. E., Aminabhavi T. M., Sassman S., Watkins L. M.: "Isolation and characterization of the saturate and aromatic fractions of a Maya crude oil", *Energy Fuels*, Vol. 14, No. 4 (2000), 839-844.
17. Qian K., Dechert G. J.: "Recent advances in petroleum characterization by GC field ionisation time-of-flight high-resolution mass spectrometry", *Anal. Chem.*, Vol. 74, No. 16 (2002), 3977-3983.
18. Zílio E. L., Pinto U. B.: "Identification and distribution of the main groups of components present in Brazilian crude oils", *Bol. Téc. Petrobras*, Vol. 45, No. 1 (2002), 21-25.
19. Mutelet F., Ekulu G., Rogalski M.: "Characterization of crude oils by inverse gas chromatography", *J. Chromatogr. A*, Vol. 969 (2002), 207-213.
20. Groenzin H., Mullins O. C.: "Molecular size of asphaltene solubility fractions", *Energy Fuels*, Vol. 17, No. 13 (2003), 498-503.
21. Layrisse I., Rivas H., Acevedo S., Medina R., Sánchez M., Utrera M.: "Composición y características fisicoquímicas de crudos extra pesados", *Rev. Tec. Intevep*, Vol. 4, Nº 1 (1984), 3-18.
22. Rodríguez D., Jiménez E., Izaguirre J., Salazar J.: "La emulsion de bitumen Orinoco en agua (Orimulsion) como combustible excepcional en plantas termoeléctricas", *Rev. Tec. Intevep* Vol 7, Nº 1 (1987), 17-32.
23. Simon R., Poynter W.C.: "Down-hole emulsification for improving viscous crude production", *J. Pet. Techn.*, Vol. 20 (1968), 1349.
24. Rivas H., Acevedo S., Gutiérrez X.: "Emulsion of viscous hydrocarbon in aqueous buffer solution and method for preparing same", USA Patent No. 5480583 date: 02-02-96, USA Patent No. 5556574 date 17-09-96, USA Patent No. 5622920 date: 22-04-97.
25. Acevedo S., Escobar G., Ranaudo M. A., Khazen J., Borges B., Pereira J. C., Méndez B.: "Isolation and characterization of low and high molecular weight acidic compounds from Cerro Negro extraheavy crude oil. Role of these acids in the interfacial properties of the crude oil emulsions", *Energy Fuels*, Vol. 13, No. 2 (1999), 333-335.
26. Carnaham N. F.: "Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils", *Energy Fuels*, Vol. 13, No. 2 (1999), 309-314.

27. León O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Espidel J., Acevedo S.: "The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation", *Energy Fuels*, Vol. 15, No. 5 (2001), 1028-1032.
28. Oh K., Oblad S. C., Hanson F. V., Deo M. D.: "Examination of asphaltene precipitation and self-aggregation", *Energy Fuels*, Vol. 17, No. 2 (2003), 508-509.
29. Acevedo S., Escobar G., Gutiérrez L. B., Rivas H., Gutiérrez X.: "Interfacial rheological studies of extra-heavy crude oils and asphaltenes: role of the dispersion effect of resins in the adsorption of asphaltenes at the interface of water-in-crude oil emulsions", *Colloids Surfaces A*, Vol. 71 (1993), 65-71.
30. Acevedo S., Escobar G., Gutiérrez L., Rivas H.: "Isolation and characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes. Interpretation of their interfacial tension-pH behaviour in terms of ion pair formation", *Fuel*, Vol. 71 (1992), 619-623.
31. Acevedo S., Ranaudo M. A., Escobar G., Gutiérrez X.: "Dynamic interfacial tension measurement of heavy crude oil-alkaline systems. The Role of the counterion in the aqueous phase", *Fuel*, Vol. 78 (1999), 309-317.
32. Galimberti R., Ghiselli C., Chiaramonte M. A.: "Acidic polar compounds in petroleum: a new analytical methodology and applications as molecular migration indices", *Org. Geochem.*, Vol. 31 (2000), 1375-1386.
33. González S., Subero N., Bravo B., Chávez G., Ysambertt F. y Márquez N.: "Estudio de los sulfonatos de petróleo aislados de diferentes fracciones de un crudo pesado", *Ciencia*. Vol. 8, N° 3 (2000), 330-337.
34. Márquez N., González S., Subero N., Bravo B., Chávez G. and Ysambertt F.: "Isolation and characterization of petroleum sulfonates", *Analyst*. Vol. 123, N° 1 (1998), 2329-2332.
35. Gouterman M.: "Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings", Vol. III, *Physical Chemistry. Part A*, Academic Press, New York, 1978.
36. Sheu E.Y.: "Petroleum asphaltenes-properties, characterization, and issues", *Energy Fuels*, Vol. 16, No. 1 (2002), 74-82.
37. Bauguet F., Langevin D., Lenormand R.: "Dynamic surface properties of asphaltenes and resins at the oil-air interface", *J. Colloid Int. Sci.*, Vol. 239 (2001), 501-508.
38. Marczewski A. W., Szymula M.: "Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface", *Colloids Surfaces A*, Vol. 208 (2002), 259-266.
39. Khulbe K.C., Mann R.S., MacPhee J.A.: "Separation of acidic fraction from the Cold Lake bitumen asphaltenes and its relationship to enhanced oil recovery", *Fuel Proc. Tech.*, Vol. 46, (1996), 63-69.
40. Acevedo S., Escobar G., Antonieta M., Rizzo A.: "Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes", *Fuel*, Vol. 77, N° 8, (1998), 853-858.
41. Ysambertt F., Márquez N., Rangel B., Bauza R., De La Cruz C.: "Isolation and characterization of metallo porphyrins from a crude oil by Soxhlet adsorption chromatography and HPLC-SEC", *Sep. Sci. Technol*, Vol. 30, N° 12, (1995), 2539-2550.

Recibido el 25 de Junio de 2002

En forma revisada el 17 de Noviembre de 2003