Universidad Central de Venezuela Facultad de Ciencias



ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA EN EMULSIONES AGUA/CRUDO EN UN RANGO AMPLIO DE FRECUENCIAS

Trabajo Especial de Grado presentado por David Jesús Oliva Mogollón ante la Facultad de Ciencias de la Ilustre Universidad Central de Venezuela como requisito parcial para optar al título de: Licenciado en Física Con la tutoría de: Prof. José Jorge

> Marzo-2019 Caracas-Venezuela

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE FÍSICA



ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA EN EMULSIONES AGUA/CRUDO EN UN RANGO AMPLIO DE FRECUENCIAS

Trabajo Especial de Grado presentado por David Jesús Oliva Mogollón ante la Facultad de Ciencias de la Ilustre Universidad Central de Venezuela como requisito parcial para optar al título de: Licenciado en Física Con la tutoría de: Prof. José Jorge

> Marzo-2019 Caracas-Venezuela



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE FÍSICA



VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por David Jesús Oliva Mogollón, Cédula de Identidad V-20227134, bajo el título "Espectroscopía de impedancia en emulsiones agua/crudo en un rango amplio de frecuencias", a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de Licenciado en Física, dejan constancia de lo siguiente:

- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del Jurado, éste fijó el día 7 de marzo de 2019, a las 10:00 am, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la Sala de Seminarios Guillermo Ruggeri de la Escuela de Física, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo ello conforme a los artículos 20, 21, 22, 25, 26 y 28 de la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Fácultad de Ciencias de la UCV vigente.
- Finalizada la defensa pública del trabajo, el jurado decidió declararlo aprobado por considerar que se ajusta a lo dispuesto y exigido en la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente en sus artículos 1, 5 y 6.

Se levanta la presente acta a los 7 días del mes de marzo de 2019, dejándose también constancia de que, conforme a la normativa jurídica vigente, actuó como coordinador del jurado el tutor del Trabajo Especial de Grado Prof José Gregorio Jorge Alviarez.

Firma del jurado evaluador

4 PML

Profa. Jackeline Josefina Quiñones Loubet UCV

Prof Boutros Pierre Embaid Embaid UCV

Prof Je Alvian UCV



Para mi familia y amigos en el exilio...

Agradecimientos

Agradezco enormemente a mis padres, Ana Luisa y José Manuel, por ser mi sostén anímico durante toda la carrera, mis guías en el mundo profesional y mis primeros profesores. A mi abuela por su inagotable amor de madre y siempre estar atenta a mis exigencias. A mis primos Carlos Javier, Michelle, Gabriel Alejandro, Gabriel Elías, Alejandro y Manuel Enrique por todos esos momentos jocosos que vivimos y los *LAN parties*. A mis hermanos por haberme dado los mejores presentes que he recibido hasta los momentos, mis sobrinos que tanto quiero.

Agradecimientos especiales a José Antonio Navia, mi compañero inseparable, siempre juntos desde el colegio hasta la carrera, el seminario y la tesis, Daniel Sotillo y Victor Meneses. Más que amigos son mis hermanos de crianza, que a pesar que algunos partieron a otros países, seguimos unidos por ese vínculo tan especial que forjamos y mantenemos con los años. A ellos, **Gracias Totales**.

A mi tutor, el profesor José Jorge, que por su disposición y el haber hecho una pasantía bajo su tutela este documento no fuese una realidad. Muy agradecido estoy con las cosas aprendidas con él en las pasantías, la realización de éste trabajo y los artículos publicados a raíz de nuestra investigación en el área de emulsiones. Al profesor Gerardo Jaimes y a las personas que conocí en Intevep por haber colaborado con las muestras usadas y brindado apoyo durante la realización de este trabajo.

Agradezco también a aquellas personas que formaron parte de este gran trayecto: María Ávila, Luis Fernández, Barbara Montañes, Andreina Angulo. Han sido muchos años aprendiendo a nivel académico, social y profesional y cada quien ha dejado su grano de arena en mi persona. Muchísimas gracias.

Resumen

Se realizó un estudio de espectroscopia de impedancia y de espectroscopia dieléctrica en emulsiones agua/crudo preparadas a partir de dos muestras de crudo provenientes del campo Dobokubi y Cerro Negro de la Faja Petrolífera del Orinoco. Por medio de un microscopio óptico se observó directamente el tamaño de las gotas en cada una de las emulsiones, encontrando un diámetro de gota promedio entre 16 y 54 µm. Se midió el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia utilizando un analizador de impedancia HP 4192A y una celda cilíndrica coaxial de acero inoxidable; la permitividad eléctrica compleja y la conductividad fueron calculadas a partir de la impedancia. Dada las características del equipo y el acople de impedancias con el sensor capacitivo, el rango de frecuencias experimental empleado fue desde 75 kHz hasta 4 MHz. Se realizó un ajuste de los datos experimentales de la parte real de la permitividad al modelo de Hanai, encontrándose una buena correspondencia con el modelo para altas frecuencias y en concentraciones de agua menores al 30%. Se graficaron los valores obtenidos de la conductividad a 75 kHz en función del porcentaje de agua junto con los modelos de Wagner y Hanai para la determinación de la conductividad a bajas frecuencias; la dispersión entre los puntos experimentales y los modelos es muy alta, encontrándose que las conductividades obtenidas no corresponden a bajas frecuencias.

Palabras clave: Espectroscopia, impedancia, permitividad, conductividad, contenido de agua

Índice General

Introd	ucción	17
Capítu	llo 1: Aspectos geológicos	21
1.1	Cuenca Oriental de Venezuela, ubicación geográfica y origen	21
1.2	Faja Petrolífera del Orinoco	22
1.	2.1 Bloque Ayacucho, campo Dobokubi	23
1.	2.2 Bloque Carabobo, campo Cerro Negro	24
Capítu	ılo 2: Marco teórico	25
2.1 1	mpedancia eléctrica	25
2.	1.1 Ley de Ohm y resistencia	25
2.	1.2 Inductor ideal	26
2.	1.3 Condensadores	26
	2.1.3.1 Condensador ideal	26
	2.1.3.2 Condensador real	27
2.2 1	Permitividad eléctrica	28
2.3 (Conductividad eléctrica	31
2.4 1	Representaciones gráficas	32
2.5 1	Relajación dieléctrica	33
2.6 1	Emulsiones	38
2.	6.1 Sedimentación	39
2.	6.2 Tamaño de gota	40
2.	6.3 Fracción volumétrica de agua	40
2.	6.4 Emulsión agua/crudo	42
2.	6.5 Propiedades eléctricas	44
Capítı	ılo 3: Marco metodológico	45
3.1 I	Preparación de emulsiones agua-crudo	45
3.	1.1 Muestras de crudo	45
3.	1.2 Deshidratación	46
3.	1.3 Hidratación	47
3.2	Medición de la impedancia	49

3.2.1 Celda de medida		
3.2.2 Equipos		
3.3 Determinación del tamaño de gota50		
Capítulo 4: Resultados y análisis		
4.1 Deshidratación y preparación de las emulsiones52		
4.1.1 Tamaño de gota54		
4.2 Caracterización de la celda de medida58		
4.3 Emulsiones MFD 09360		
4.3.1 Módulo de impedancia y fase60		
4.3.2 Permitividad eléctrica		
4.3.3 Conductividad eléctrica		
4.4 Emulsiones CDB 05866		
4.4.1 Módulo de impedancia y fase66		
4.4.2 Permitividad eléctrica		
4.4.3 Conductividad eléctrica70		
4.5 Comparación entre muestras72		
4.6 Porcentaje de agua76		
Capítulo 5: Conclusiones		
5.1 Recomendaciones79		
Referencias		

Índice de Figuras

Figura 1.1. Ubicación geográfica de la Faja Petrolífera del Orinoco23
Figura 1.2. Ubicación geográfica del campo Dobokubi24
Figura 1.3. Ubicación geográfica del campo Cerro Negro25
Figura 2.1. Modelo equivalente de un condensador real (a) y la respuesta en frecuencia de su impedancia (b)
Figura 2.2. Diagramas de bode de un material dieléctrico modelado por un circuito RC paralelo
Figura 2.3. Diagrama de Nyquist de un material dieléctrico modelado por un circuito RC paralelo
Figura 2.4. Representación gráfica de la permitividad real e imaginaria de un dieléctrico de acuerdo al modelo de Debye. Valores empleados: $\varepsilon_s = 2,341$, $\varepsilon_{\infty} = 2,197$, $\tau = 14,65$ ns35
Figura 2.5. Diagramas de Nyquist para un dieléctrico que se comporta de acuerdo al modelo de Debye (A) y de acuerdo modelo Cole – Cole (B)
Figura 2.6. Parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica del modelo de Cole – Cole para $\alpha = 0,3, \alpha = 0,5$ y $\alpha = 0,9$. Valores empleados: $\varepsilon_s = 2,341, \varepsilon_{\infty} = 2,197, \tau = 14,65$ ns
Figura 2.7. Esquema de la composición básica de las emulsiones agua/crudo45
Figura 3.1. Montaje de destilación para la prueba de deshidratación por destilación47
Figura 3.2. Montaje para la preparación de emulsiones agua/crudo49
Figura 3.3. Celda de cilindros coaxiales para medición de impedancia eléctrica50
Figura 3.4. Equipo de medida HP 4192A LF <i>Impedance Analyzer</i> 51
Figura 3.5. Microscopio petrográfico del Laboratorio de petrografía de la Gerencia de Exploración de Pdvsa-Intevep
Figura 4.1. Micrografía de las emulsiones MFD con 7%, 10%, 16% y 29% de agua56
Figura 4.2. Micrografía del tamaño de gota de las emulsiones CDB con 9%, 25%, 35% y 45% de agua
Figura 4.3. Diagramas de Bode de la celda coaxial vacía. Módulo de impedancia (A) y ángulo de fase (B)60
Figura 4.4. Módulo de impedancia de las emulsiones agua-crudo y la muestra deshidratada61
Figura 4.5. Ángulo de fase de las emulsiones MFD con 7% (A), 10% (B), 16% (C) y 29% (D) de agua61
Figura 4.6. Ángulo de fase de muestra deshidratada del crudo MFD62
Figura 4.7. Parte real de la permitividad eléctrica de las emulsiones MFD y la muestra deshidratada

Figura 4.8. Parte imaginaria de la permitividad eléctrica de las emulsiones MFD y crudo deshidratado
Figura 4.9. Conductividad eléctrica de emulsiones 7% (A), 10% (B), 16% (C) y 29% (D) 65
Figura 4.10. Conductividad eléctrica de muestra deshidratada MFD
Figura 4.11. Módulo de impedancia de las emulsiones agua-crudo y la muestra deshidratada
Figura 4.12. Ángulo de fase de las emulsiones CDB con 9% (A), 25% (B), 35% (C) y 45% (D)
Figura 4.13. Ángulo de fase de muestra de crudo CDB deshidratada
Figura 4.14. Parte real de la permitividad eléctrica de las emulsiones CDB y la muestra deshidratada
Figura 4.15. Parte imaginaria de la permitividad eléctrica de las emulsiones y crudo deshidratado
Figura 4.16. Conductividad eléctrica de emulsiones 9% (A), 25% (B), 35% (C) y 45% (D)71
Figura 4.17. Conductividad eléctrica de muestra CDB deshidratada71
Figura 4.18. Módulo de impedancia de muestras MFD deshidratada y 10% de agua, y muestras CDB deshidratada y 9% de agua
Figura 4.19. Parte real de la permitividad eléctrica de las emulsiones MFD 10% y CDB 9% y muestras MFD y CDB deshidratadas
Figura 4.20. Permitividad eléctrica ε' de las muestras MFD (A) y CDB (B) a 75 kHz y 4 MHz.
Figura 4.21. Conductividad eléctrica de emulsiones MFD 10%, CDB 9% y muestras MFD y CDB deshidratadas
Figura 4.22. Porcentaje de agua en función de ε'_{low} y ε'_{high} , modelo de Wagner (—) y modelo de Hanai (). Muestras MFD (A), (B); muestras CDB (C), (D)
Figura 4.23. Conductividad eléctrica a bajas frecuencias en función del porcentaje de agua según el modelo de Wagner (—) y de Hanai (). Muestras MFD (A) y muestras CDB (B) 78

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Propiedades físicas de las muestras de crudo de los poroz MFD 093 y CDB 05846
Tabla 4.1. Volumen de agua recuperada para distintas cantidades de crudo en tres tandas dedeshidratación de la muestra MFD 093.53
Tabla 4.2. Volumen de agua necesario para completar el porcentaje de agua deseado en cadaemulsión.54
Tabla 4.3. Volumen de agua necesario para obtener el porcentaje de agua deseado en cadaemulsión.54
Tabla 4.4. Diámetros obtenidos de gotas de agua con sus promedios respectivos (MFD)57
Tabla 4.5. Diámetros obtenidos de gotas de agua con sus promedios respectivos (CDB)59
Tabla 4.6. Parte real de la permitividad eléctrica a 75 kHz y a 4 MHz. 64
Tabla 4.7. Conductividad eléctrica de las muestras MFD a 75 kHz y a 2 MHz66
Tabla 4.8. Parte real de la permitividad eléctrica a 75 kHz y a 4 MHz
Tabla 4.9. Conductividad eléctrica de las muestras de crudo a 75 kHz y a 2 MHz72
Tabla 4.10. Comparación de las permitividades eléctricas de las muestras MFD y CDBdeshidratadas con las emulsiones MFD 10% y CDB 9% a 75 kHz
Tabla 4.11. Conductividades experimentales de crudos con 15% y 7% de asfaltenos yteóricas tomadas del trabajo de Chow (2004)

Introducción

La industria del petróleo inicia formalmente a mediados del siglo XIX y abrió una gama de oportunidades de estudios geofísicos aplicados al desarrollo de técnicas de exploración de pozos con posible contenido de hidrocarburos para su posterior extracción, producción y comercialización. De manera natural existe una proporción variable de crudo, agua y gas en cualquier yacimiento; el agua y el crudo dentro de los yacimientos bifásicos se encuentran separados en dos fases bien diferenciadas, que luego por procesos de extracción, bombeo y transporte hace que se mezclen, generando así emulsiones agua/crudo [1]. Estas emulsiones suponen un problema para la producción y es por ello que la concentración volumétrica de agua es un parámetro que se monitorea constantemente.

Durante la última década, la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se ha establecido como uno de los análisis más populares en la investigación de materiales La técnica se está aplicando amplia y efectivamente en un gran número de áreas como estudios de corrosión y propiedades de polímeros, conducción electrónica e iónica, coloides y recubrimientos. La espectroscopia de impedancia consiste en aplicar una diferencia de potencial alterna de frecuencia variable a la muestra de estudio, para obtener una corriente eléctrica como respuesta al estímulo. Dado que los sistemas estudiados son lineales, resulta muy atractiva la aplicación de la técnica. A partir de la EIS se deriva la Espectroscopia Dieléctrica (DS), la cual mide dos características fundamentales de un material: la permitividad ε y conductividad σ como funciones del tiempo, temperatura y frecuencia angular ω . La permitividad y conductividad están relacionadas con la capacidad del material para almacenar energía eléctrica y transferir carga eléctrica, ambos parámetros relacionados con la actividad molecular [2].

La respuesta dieléctrica se basa en el concepto de "almacenamiento de energía" y "relajación" resultante, siendo esta última el tiempo requerido para que las moléculas dipolares se orienten reversiblemente en el campo eléctrico alterno externo. Cuando la frecuencia del campo aplicado aumenta, se observa una disminución de la permitividad real (constante dieléctrica) ε ' y un aumento de la permitividad imaginaria (*dielectric loss*) ε '', debido a que a bajas frecuencias las moléculas polarizadas están completamente alineadas con cada cambio en la dirección del campo; a frecuencias más altas la polarización no puede seguir al campo en cada inversión de la dirección y las moléculas se "relajan", no pueden alinearse y no pueden almacenar energía, incrementando el factor de pérdida ¿". Moléculas grandes no polares típicamente pierden su orientación con el campo a frecuencias del orden de los Hz y poseen tiempos de relajación τ del orden de segundos. Las especies iónicas más pequeñas y más polares se "relajan" con tiempos de relajación de milisegundos a microsegundos en frecuencias de kHz-MHz. La dependencia de las propiedades de materiales dieléctricos con la frecuencia puede expresarse por el modelo de Debye, el cual está caracterizado por un solo tiempo de relajación τ . Este modelo es aplicable principalmente a polímeros altamente resistivos donde, se supone, no hay conducción (o "pérdida"). Para materiales de baja permitividad eléctrica y de mayor complejidad molecular se emplea el modelo Cole-Cole, el cual toma en cuenta diferentes procesos de polarización, y como consecuencia se tiene una distribución de tiempos de relajación. Una característica típica del crudo es su alta resistividad, lo que lo lleva a poseer baja conductividad eléctrica y alta impedancia, es decir, es un material dieléctrico que sigue el modelo de Debye. La presencia de agua en el crudo modifica sus propiedades eléctricas; de acuerdo al trabajo realizado por Perini [3], al aumentar el contenido de agua en el crudo hace que incremente su impedancia aún más que estando deshidratado. En otro trabajo, Chow [4] encontró que la conductividad eléctrica posee una relación lineal con la cantidad de asfaltenos presentes en el crudo, de modo que incrementa con el porcentaje de asfaltenos.

Con la perforación del pozo MFD 094 en abril de 2012 se descubrió potencialidad petrolífera de la secuencia Cretácica del Grupo Temblador de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), esto por medio de los registros de resonancia magnética corrido en modo de saturación y tres profundidades radiales de investigación, dieléctrico y espectroscopia mineralógica de principios neutrónicos. No obstante, la respuesta de los registros de rayos gamma (*gamma ray*) y resistividad demostraba la poca o no presencia de arena saturada de hidrocarburo, mostrando alto grado API de radioactividad y alta conductividad eléctrica. Los resultados de las evaluaciones petrofísicas aplicando las ecuaciones matemáticas conocidas en la literatura indicaron arenas altamente arcillosas saturadas en un 80% de agua. Estos resultados no fueron cónsonos con las pruebas de producción del pozo MFD 094, y posteriormente confirmado con

la perforación de los pozos MFD 171 y MFD 093 [5]. En el campo de estudio se encontraron variedades de monacita, un mineral pesado con alta radiactividad, las cuales son indicio de la anomalía en resistividad y GR [6]. Con motivo a esto, la Dirección Ejecutiva de Exploración y Estudios Integrados de Yacimientos (DEXEIY) de PDVSA Oriente pone en marcha el Proyecto Cretácico para avanzar en la caracterización de los yacimientos del Cretáceo, que conlleven a la identificación de las reservas de hidrocarburos y la determinación del potencial de producción de estos yacimientos. El siguiente Trabajo Especial de Grado, enmarcado dentro del Proyecto Cretácico, propone realizar un estudio de espectroscopia de impedancia y de espectroscopia dieléctrica en emulsiones agua/crudo a partir de una muestra de crudo del pozo MFD 093; así mismo a emulsiones preparadas de una muestra de crudo proveniente de otro pozo dentro de la FPO que no presente la anomalía mencionada y de edad geológica distinta, específicamente del campo Cerro Negro, pozo CDB 058, del periodo mioceno. Las emulsiones de agua en crudo poseerán porcentajes de agua de 9%, 25%, 35%, 45%. El tipo de crudo producido en la FPO en general es del tipo pesado; en la preparación de las emulsiones se calentará la muestra a 60 °C en baño térmico para disminuir la viscosidad, luego se añadirá agua a la muestra a ritmo pausado mientras se agita constantemente hasta obtener un tamaño de gota entre 20 µm y 50 µm. Se medirá el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia utilizando un analizador de impedancia. La impedancia eléctrica, la permitividad eléctrica compleja y la conductividad se determinarán en un rango de frecuencias de 75 kHz a 4 MHz usando una celda de electrodos cilíndricos coaxiales de acero inoxidable. Con los datos obtenidos se realizará un ajuste a los modelos de Wagner y Hanai para la determinación del porcentaje de agua en las emulsiones y comparar con los porcentajes de agua usados en la preparación de las muestras.

Para llevar a cabo este trabajo se plantearon los siguientes objetivos detallados a continuación:

Objetivo general:

• Estudiar las propiedades eléctricas de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco a través de medidas de espectroscopía de impedancia.

Objetivos específicos:

- Preparar emulsiones agua/crudo con diferentes porcentajes de agua.
- Realizar medidas de impedancia eléctrica en función de la frecuencia para las diferentes emulsiones.
- Realizar un estudio de las propiedades dieléctricas y de la conductividad de las muestras.
- Ajustar los resultados a la teoría de Wagner y de Hanai para observar la correspondencia de los porcentajes de agua usados con los de estos modelos.

La estructura del presente trabajo se divide en los siguientes capítulos detallados a continuación:

Capítulo 1: Aspectos geológicos, en el cual se describe la situación geológica de la Cuenca Oriental de Venezuela, la Faja Petrolífera del Orinoco y los campos de los cuales se extrajeron las muestras usadas en el estudio.

Capítulo 2: Marco teórico, donde se profundizan los conceptos de impedancia y permitividad eléctrica a partir de las ecuaciones del electromagnetismo clásico, así como la descripción de las emulsiones como sistemas compuestos por dos fases, los modelos de relajación dieléctrica y las funciones dieléctricas empleadas para el análisis de los datos obtenidos.

Capítulo 3: Marco metodológico, donde se explica la metodología usada para la preparación de las emulsiones agua/crudo, así como la medición de la impedancia a través del amplificador lock-in y analizador de impedancia.

Capítulo 4: Resultados y análisis, dedicado a la muestra de los datos procesados junto con su análisis respectivo.

Capítulo 5: Conclusiones, en el cual se reseñan los resultados más resaltantes del trabajo junto con recomendaciones para futuros trabajos.

Referencias, mostrando la bibliografía recolectada para el soporte del presente trabajo.

Capítulo 1: Aspectos geológicos

1.1 Cuenca Oriental de Venezuela, ubicación geográfica y origen

La Cuenca Oriental de Venezuela se encuentra en la zona centro-este del país. Cubre un área aproximada de 153000 km², abarcando los estados Guárico, Anzoátegui y Monagas. Su origen se remonta al inicio del cretácico inferior, donde comienza la transgresión del mar dirigida de norte a sur y se desarrolla sobre la penillanura pre-cretácica erosionada en el triásico – jurásico. La transgresión es oscilante con gran amplitud de las olas, conservando ambientes marinos hacia el norte y continentales hacia el sur. Hubo una primera sedimentación de calizas y areniscas en el flanco norte y disminución de sedimentos marinos hacia el sur. Una segunda sedimentación de calizas espesas y lutitas en el flanco norte e intercalaciones de caliza, arenisca y lutita en el flanco sur constituyó un bueno prospecto para petróleo.

A comienzos del cretácico superior hay una máxima cobertura marina y desarrollo de ambientes reductores en el norte. Hacia el sur se originan ambientes marino – costeros. Hacia finales del cretácico se sedimentan lutitas marinas y algunas arenas finas al norte; la regresión marina en el sureste trajo consigo la formación de areniscas masivas. En el final del cretácico ocurre un levantamiento de masas metamórficas que originó una extensa cuenca hacia el sur donde se depositaron sedimentos del terciario inferior. En el mioceno ocurren cambios en la forma de la cuenca y la distribución de los sedimentos [7].

1.2 Faja Petrolífera del Orinoco



Figura 1.1. Ubicación geográfica de la Faja Petrolífera del Orinoco.

La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) se localiza en el borde meridional extremo de la Cuenca Oriental de Venezuela, ocupando una superficie aproximada de 54000 km², y se divide en cuatro grandes bloques: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo, tal y como se muestra en la Figura 1.1. Las columnas sedimentarias de mayor productividad petrolera son de edad cretácica y terciaria superior, cuyos sedimentos indican ambientes sedimentarios poco profundos. Es decir, las zonas productivas de hidrocarburos son de corto espesor y las profundidades de soterramiento de los horizontes petrolíferos son someras [7].

1.2.1 Bloque Ayacucho, campo Dobokubi



Figura 1.2. Ubicación geográfica del campo Dobokubi.

En la Figura 1.2 se muestra la localización del campo Dobokubi, ubicado al noreste del Bloque Ayacucho de la FPO, en el estado Anzoátegui. La unidad cretácica del Grupo Temblador representa la zona productora de este campo. La estructura presente en el campo corresponde a un homoclinal fallado de rumbo oeste – este cortado por fallas normales con direcciones suroeste – noreste y sureste – noroeste. Las trampas petrolíferas son en su mayoría del tipo combinado, delimitados por fallas sellantes, límites de roca, contacto agua – petróleo original en sitio y límites arbitrarios [8].



1.2.2 Bloque Carabobo, campo Cerro Negro

Figura 1.3. Ubicación geográfica del campo Cerro Negro.

El campo Cerro Negro se encuentra ubicado al oeste del Bloque Carabobo, en el sur del estado Monagas y al sureste del estado Anzoátegui, mostrado en la Figura 1.2. El Miembro Morichal, del periodo mioceno, es la unidad de mayor producción del campo. En el trabajo realizado por Salazar [9] se encontró que la estructura predominante es un sistema de fallas de rumbo deslizante.

Capítulo 2: Marco teórico

En el siguiente capítulo se detallan las bases teóricas de las técnicas de EIS y DS, las cuales toman como principio la interacción del campo eléctrico con la materia, descritas por las ecuaciones del electromagnetismo clásico. Adicionalmente se muestran las representaciones gráficas típicas de los datos experimentales a obtener (diagramas de Bode), los modelos de relajación dieléctrica de Debye y Cole – Cole y la descripción del tipo de emulsión a estudiar.

2.1 Impedancia eléctrica

2.1.1 Ley de Ohm y resistencia

El concepto de impedancia eléctrica fue introducido por Heaviside a finales del siglo XIX y posteriormente representado por números complejos por Kennelly y Steinmetz [2]. Se conoce como resistencia a la propiedad de un elemento de un circuito que impide el paso de corriente eléctrica a través de él, y por medio de la ley de Ohm se define como el cociente entre la diferencia de potencial aplicada y la corriente que circula por el circuito:

$$R = \frac{V}{I} \tag{1}$$

Donde R es la resistencia expresada en ohmios (Ω). De igual modo, la ley de Ohm en AC sigue cumpliendo con (1) y la resistencia pasa a denominarse impedancia, quedando así:

$$Z = \frac{V_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{V_0 e^{-j\omega t}}{I_0 e^{-j(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{j\phi} = |Z| (\cos\phi + j\sin\phi) = Z' + jZ''$$
(2)

Siendo $\omega = 2\pi f$, Φ el ángulo de fase entre el voltaje y la corriente y $j = \sqrt{-1}$. La impedancia es entonces una cantidad compleja con una parte real Z', y una imaginaria Z''; en el caso de un elemento resistivo ideal, su impedancia es independiente de la frecuencia de la señal que pasa por él, lo que implica que el voltaje y la corriente estén "en fase" uno respecto del otro, es decir $\Phi = 0$, quedando Z = R [2].

2.1.2 Inductor ideal

El segundo elemento básico de los circuitos eléctricos se denomina inductor, el cual es un embobinado de alambre conductor que almacena energía en el campo magnético generado por el paso de la corriente alterna. El inductor se opone a cambios en la corriente por medio de la inductancia (L), en consecuencia la corriente se atrasa respecto al voltaje aplicado en $\pi/2$. La inductancia, medida en henrios, está asociada a la reactancia inductiva del elemento, definida como:

$$Z_L = j\omega L \tag{3}$$

2.1.3 Condensadores

2.1.3.1 Condensador ideal

El condensador es el tercer elemento ideal en circuitos eléctricos compuesto por dos placas conductoras muy cercanas entre sí. Al aplicar una diferencia de potencial alterna, el voltaje se retrasa respecto a la corriente en $-\pi/2$ haciendo que estén fuera de fase.

Este elemento almacena carga eléctrica, expresada a través de la capacitancia, propiedad que depende de las características geométricas del condensador. Para el caso particular de un condensador cilíndrico coaxial, se tiene:

$$C_0 = \frac{2\pi l\varepsilon_0}{ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \tag{4}$$

Siendo ε_0 la constante de permitividad eléctrica en el vacío, *l* la longitud de los electrodos cilíndricos, r_1 el radio del cilindro interno y r_2 el radio del cilindro externo. La capacitancia se expresa en faradios (F). El condensador ideal posee impedancia netamente imaginaria, es decir que es una cantidad que se encuentra en el plano complejo denominada reactancia capacitiva, la cual se expresa como:

$$Z_{C_0} = -\frac{j}{\omega C_0} \tag{5}$$

Si se introduce un dieléctrico en el condensador, la carga en las placas aumenta en un cierto factor ε , lo cual lleva a incrementar la capacitancia C_0 en ese factor ε . Por lo tanto, la capacitancia en un condensador lleno de dieléctrico es:

$$C = \varepsilon C_0 \tag{6}$$

Combinando las ecuaciones (5) y (6) se obtiene la impedancia de un condensador con dieléctrico en su interior. Es decir:

$$Z_C = -\frac{j}{\omega C} = -\frac{j}{\omega \varepsilon C_0} \tag{7}$$

2.1.3.2 Condensador real

Para todo dieléctrico existe un potencial que romperá los enlaces que contiene y hará que fluya corriente a través de él. El voltaje requerido por unidad de longitud es una indicación de su resistencia dieléctrica y se llama voltaje de ruptura. Cuando ocurre la ruptura, las características del condensador son muy similares a las de un conductor.



Figura 2.1. Modelo equivalente de un condensador real (a) y la respuesta en frecuencia de su impedancia (b).

El condensador no es ideal dentro del intervalo completo de frecuencias. Existe un punto de transición donde las características de un capacitor adoptan las de un inductor. El modelo equivalente se muestra en la Figura 2.1. L_s refleja la inductancia presente debido a las terminales del condensador y a cualquier inductancia introducida por el diseño del

condensador. La inductancia de las terminales suele ser de aproximadamente 0,05 mH por centímetro, la cual es casi de 0,2 mH para un condensador con terminales de 2 cm en cada extremo, lo que lo hace un nivel de inductancia que puede ser importante a frecuencias muy altas; la resistencia R_d refleja la energía perdida debido a la fricción molecular dentro del dieléctrico a medida que los átomos se realinean continuamente en el dieléctrico por el voltaje de CA aplicado; el capacitor incluido en serie con R_d se coloca para reflejar el hecho de que esta pérdida no está presente en condiciones de CD; la resistencia R_p está definida por la resistividad del dieléctrico y la resistencia de la cubierta del condensador, y determinará el nivel de la corriente de fuga si se permite que el capacitor se descargue. [10]

Partiendo del modelo equivalente del condensador real, la impedancia del elemento real es de la forma:

$$Z = ESR + \frac{1}{j\omega C_e} \tag{8}$$

Donde *ESR* es la resistencia equivalente en serie y C_e es la capacitancia equivalente. En el caso donde R_p sea suficientemente grande, se cumple que $ESR \approx R_S$ y C_e toma la siguiente forma:

$$C_e \approx \frac{C}{1 - \omega^2 LC} = \frac{C}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_r}\right)^2} \tag{9}$$

Siendo $\omega_r = 1/\sqrt{LC}$ la frecuencia de resonancia. Se observa que C_e depende de la frecuencia y del valor de *L*. Desde bajas frecuencias hasta la frecuencia de resonancia, C_e decrece al aumentar la frecuencia, y es siempre mayor que la capacidad esperada *C*. Para frecuencias mayores que la de resonancia ($\omega > \omega_r$), el valor de C_e es negativo, lo que significa que el componente se comporta en realidad como una inductancia. [10]

2.2 Permitividad eléctrica

La interacción de los campos eléctrico y magnético con la materia esta descrita por las ecuaciones de Maxwell:

$$rot(\mathbf{E}) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{10}$$

$$rot(\mathbf{H}) = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$
(11)

$$div\left(\boldsymbol{D}\right) = \rho_e \tag{12}$$

$$div\left(\boldsymbol{B}\right) = 0\tag{13}$$

Donde *E* y *H* representan los campos eléctrico y magnético, *D* el vector desplazamiento eléctrico, *B* el campo magnético inducido, *J* la densidad de corriente y ρ_e la densidad de carga [11].

En un material constituido por dipolos existe un vector de polarización P, definido como la densidad de momento dipolar por unidad de volumen:

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \chi_e \boldsymbol{E} \tag{14}$$

Que junto al campo eléctrico *E* constituyen el vector desplazamiento:

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \varepsilon_0 \chi_e \boldsymbol{E} = (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \boldsymbol{E} = \varepsilon \varepsilon_0 \boldsymbol{E}$$
(15)

Donde χ_e es la suceptibilidad eléctrica y $\varepsilon = (1 + \chi_e)$ es la permitividad eléctrica del material. La permitividad es una cantidad compleja en procesos dependientes del tiempo o de la frecuencia, es decir, si el estímulo es una señal alterna; la misma se define entonces como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{16}$$

Siendo ε' la parte real (comúnmente conocida como constante dieléctrica) y ε'' la parte imaginaria (factor de pérdida, o *dielectric loss*). ε' corresponde a la alineación de los dipolos, es decir a la capacidad de un material de almacenar energía eléctrica; ε'' representa la componente de conducción de iones, es por ello que un dieléctrico ideal es un material aislante que no posee cargas libres y puede almacenar energía eléctrica [2]. Evidencias experimentales han mostrado que al graficar ε' en función de la frecuencia se obtiene una línea recta en decaída o curva sigmoidal, si el rango de frecuencias experimental es suficientemente amplio, y aparece un valor máximo en ε'' que se asocia a una frecuencia crítica de relajación, la cual se usa para calcular el tiempo de relajación característico de la muestra por medio de la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c} \tag{17}$$

Donde f_c es la frecuencia crítica de relajación [12]. Moléculas grandes no polares suelen perder la orientación con el campo a frecuencias del orden de los Hz y poseen tiempos de relajación del orden de los segundos, mientras que especies iónicas más pequeñas de mayor polaridad se relajan en frecuencias de kHz – MHz y poseen tiempos de relajación del orden de milisegundos [2].

Las propiedades dieléctricas de un material suelen medirse por medio de una celda de placas plano paralelas o una celda cilíndrica coaxial. A partir de la ecuación (7), ahora tomando en cuenta que Z_C y ε pasan a ser las funciones complejas Z^* y ε^* , se obtiene la permitividad del dieléctrico [13], esto es:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \tag{18}$$

Por medio de álgebra se obtiene la parte real e imaginaria:

$$\varepsilon' = \frac{-Z''}{|Z|^2 \omega C_0} \tag{19}$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{|Z|^2 \omega C_0} \tag{20}$$

Siendo C_0 la capacitancia de la celda sin la muestra a analizar en su interior.

2.3 Conductividad eléctrica

La ley de Ohm escrita en términos de la densidad de corriente J y el campo eléctrico E toma la siguiente forma:

$$\boldsymbol{J} = \sigma^* \boldsymbol{E} \tag{21}$$

Donde la cantidad σ^* es la conductividad eléctrica compleja; es decir, la capacidad de un medio en permitir el paso de corriente eléctrica. Al aplicar un campo eléctrico alterno externo $E_0 e^{i\omega t}$ a un medio material, el vector desplazamiento toma la siguiente forma:

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \varepsilon^* E_0 e^{-j\omega t} \hat{\boldsymbol{u}} \tag{22}$$

Y la corriente de desplazamiento pasa a ser:

$$\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = -j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*\boldsymbol{E} \tag{23}$$

Sustituyendo (21) y (23) en la ecuación (11), se obtiene:

$$rot (\mathbf{H}) = \sigma^* \mathbf{E} - j\omega\varepsilon_0 \varepsilon^* \mathbf{E}$$
(24)

Aplicando divergencia a ambos lados de la ecuación, el miembro izquierdo se anula, quedando así [14]:

$$0 = \sigma^* div(\mathbf{E}) - j\omega\varepsilon_0 \varepsilon^* div(\mathbf{E})$$
⁽²⁵⁾

Donde la conductividad compleja en un medio material dieléctrico pasa a ser entonces:

$$\sigma^* = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \tag{26}$$

Siendo la parte real e imaginaria:

$$\sigma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \tag{27}$$

$$\sigma'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \tag{28}$$

2.4 Representaciones gráficas

El comportamiento eléctrico de los materiales dieléctricos suele modelarse a través de combinaciones de elementos resistivos, capacitivos e inductivos. La configuración más básica posible es la de un circuito RC en paralelo; a bajas frecuencias (100 Hz – 1 kHz) la conducción de la corriente ocurre a través de la resistencia, evidenciado por el valor constante del módulo de la impedancia y el ángulo de fase en 0°, pasando luego por una zona de transición a frecuencias intermedias (1 kHz – 100 kHz) donde el módulo de la impedancia empieza a disminuir y el ángulo de fase comienza a incrementar, y finalmente entrando a la zona de altas frecuencias (100 kHz – 10 MHz) donde la corriente pasa a través del condensador y la impedancia del circuito equivale a $1/\omega C$ y el ángulo de fase tiende a -90° [2], tal y como se muestra en la Figura 2.2:



Figura 2.2. Diagramas de bode de un material dieléctrico modelado por un circuito RC paralelo.

Por medio de los valores del módulo de la impedancia y el ángulo de fase se puede calcular la parte real e imaginaria de la impedancia del circuito, a través de la ecuación (2), y obtener un tercer tipo de gráfico conocido como diagrama de Nyquist, el cual es la representación gráfica de la respuesta en frecuencia del sistema analizado.



Figura 2.3. Diagrama de Nyquist de un material dieléctrico modelado por un circuito RC paralelo.

Este tipo de diagrama, representado en la Figura 2.3, es más conveniente para realizar análisis y discusiones. La parte imaginaria del módulo de la impedancia es graficada en función de la parte real, y cada punto siendo característico para una frecuencia de medida. La intersección del semicírculo con el eje X indica el valor limitante de la parte real de la impedancia [15] [2].

2.5 Relajación dieléctrica

El análisis dieléctrico típicamente presenta una "permitividad compleja" ε^* , que es análogo al concepto de impedancia compleja Z^* . Tal como la impedancia compleja se puede representar por sus componentes reales e imaginarios, la permitividad compleja es una función de dos parámetros: permitividad "real" (a menudo denominada "permitividad" o "constante dieléctrica") ε' y permitividad imaginaria (factor de pérdida o *dielectric loss*) ε'' . La permitividad eléctrica ε' representa los alineamientos dipolares, es la componente de almacenamiento de energía y está asociada a la parte imaginaria de la impedancia Z''. La parte imaginaria de la permitividad eléctrica ε'' representa fenómenos de conducción y está relacionada con la parte real de la impedancia Z'.

La respuesta dieléctrica se basa en el concepto de "almacenamiento de energía" y "relajación" resultante, debido a la liberación de ésta por los componentes individuales del sistema. La relajación dieléctrica describe el tiempo requerido para que las moléculas dipolares se orienten reversiblemente en el campo eléctrico alterno externo. Cuando la frecuencia del campo aplicado aumenta, se observa una disminución de la permitividad real (constante dieléctrica) ε ' y un aumento de la permitividad imaginaria (*dielectric loss*) ε '', debido a que a bajas frecuencias las moléculas polarizadas están completamente alineadas con cada cambio en la dirección del campo; a frecuencias más altas la polarización no puede seguir al campo en cada inversión de la dirección y las moléculas se "relajan", no pueden alinearse y no pueden almacenar energía, incrementando el factor de pérdida ε ''. Comportamientos similares se observan en la impedancia de emulsiones agua/aceite (W/O), [16].

La permitividad compleja —y también la impedancia— de algunos aislantes se representa por el modelo de relajación de Debye. Este modelo considera un único tiempo de relajación del medio, de la permitividad a altas y bajas frecuencias, esto es:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau_D} \tag{29}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega \tau_D)^2}$$
(30)

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2} \tag{31}$$

Donde τ_D es el tiempo de relajación de Debye, ε_s es la permitividad a bajas frecuencias y ε_{∞} la permitividad a altas frecuencias [11]. La ecuación (29) representa el modelo de Debye, las ecuaciones (30) y (31) son la parte real e imaginaria de la permitividad compleja del modelo, cuyas representaciones gráficas son mostradas en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Representación gráfica de la permitividad real e imaginaria de un dieléctrico de acuerdo al modelo de Debye. Valores empleados: $\varepsilon_s = 2,341$, $\varepsilon_{\infty} = 2,197$, $\tau = 14,65$ ns.
A través de la graficación de las partes real e imaginaria de la permitividad de distintos líquidos y materiales en diagramas de Nyquist, los hermanos Cole observaron que éstos poseen la misma simetría que los esperados por el modelo de Debye, el rango de frecuencias es más amplio y el máximo de absorción (ε'') es mucho menor.



Figura 2.5. Diagramas de Nyquist para un dieléctrico que se comporta de acuerdo al modelo de Debye (A) y de acuerdo modelo Cole – Cole (B) [15].

Los hermanos Cole idearon un método gráfico considerando los vectores u y v tales que u + $v = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$, los cuales son perpendiculares en el modelo de Debye, y proponen que el ángulo entre ellos sea $(1-\alpha)\pi/2$. El ángulo entre los vectores u y v extrapolado al origen de ordenadas es directamente $\alpha\pi/2$ [15]. Se ha logrado comprobar que el parámetro α caracteriza el hecho que los fenómenos de relajación dieléctrica abarcan un ancho mayor que lo descrito por Debye, es decir, no existe un único tiempo de relajación sino una distribución de éstos [17].

Tomando en cuenta los efectos de pérdida dieléctrica, el modelo de relajación de Cole – Cole para la permitividad compleja se define como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_{cc})^{1-\alpha}} - j\frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0}$$
(32)

Siendo τ_{CC} el tiempo de relajación de Cole – Cole, α el parámetro que moldea el ancho a media altura del máximo de relajación (se relaciona con la distribución de τ) y σ' la conductividad eléctrica D.C. del dieléctrico [11]. Las partes real e imaginaria del modelo Cole – Cole son respectivamente [15]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})[1 + (\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)]}{1 + 2(\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{CC})^{2(1-\alpha)}}$$
(33)

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{CC})^{2(1-\alpha)}} + \frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0}$$
(34)



Figura 2.6. Parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica del modelo de Cole – Cole para $\alpha = 0,3$, $\alpha = 0,5$ y $\alpha = 0,9$. Valores empleados: $\varepsilon_s = 2,341$, $\varepsilon_{\infty} = 2,197$, $\tau = 14,65$ ns.

A partir de las ecuaciones (33) y (34) se obtiene la parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica para cualquier valor de α . En la Figura 2.6 se aprecia la representación gráfica de la parte real (gráficas 2.6 A, C, E) e imaginaria (gráficas 2.6 B, D, F) de la

permitividad eléctrica para $\alpha = 0,3$, $\alpha = 0,5$ y $\alpha = 0,9$. A medida que el parámetro de distribución incrementa la parte real pierde su forma sigmoidal, tendiendo a una línea recta, y la parte imaginaria incrementa el ancho del pico del valor máximo, representando una distribución de tiempos de relajación. Para $\alpha = 0$ el modelo Cole Cole se transforma en el modelo de Debye.

2.6 Emulsiones

Se conoce como emulsiones a dispersiones de gotas de un líquido (fase dispersa) en un segundo líquido inmiscible (fase continua) con el primero, que presentan una cierta estabilidad respecto a la coalescencia. La estabilidad, en el sentido de inhibición de la coalescencia de las gotas entre sí, está asegurada por la presencia de una pequeña cantidad de una tercera sustancia llamada emulsionante, surfactante o tensoactivo, lo que permite una casi ausencia de cambio durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años. En la mayoría de los casos en los cuales se hace una emulsión con dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceite u orgánica. Se usan las abreviaturas W (*water*) y O (*oil*) para dichas fases, ya que en castellano las palabras agua y aceite empiezan por la misma letra. Si la emulsión normal para todas la aplicaciones con excepción de la producción del petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa. Si la fase dispersada es el agua, se llama una emulsión W/O, emulsión normal en la industria del petróleo.

Cuando dos gotas de la fase dispersa están ubicadas a una distancia suficientemente pequeña (por ejemplo, una distancia más pequeña que su radio) entonces están sometidas a dos tipos de fuerzas. De un lado las fuerzas atractivas de Van der Waals que tienen que ver con la masa presente en las dos gotas, y por otra parte las fuerzas de repulsión que dependen de las propiedades interfaciales que el surfactante adsorbido les confiere y que resulta en una fuerza repulsiva; es decir, las fuerzas atractivas dependen del volumen de las gotas vecinas, mientras que las fuerzas repulsivas dependen del surfactante adsorbido, y por tanto de las superficies expuestas de las gotas, y por tanto del área superficial de estas.

Al mencionar la palabra emulsiones se hace referencia a macroemulsiones, las cuales son dispersiones de líquido en líquido con un tamaño de gota ente 1- 100 µm. Las gotas comprendidas en el rango 1-100 µm pueden observarse con un microscopio óptico y en general son sensibles a la gravedad, es decir que sedimentan de acuerdo a la ley de Stokes, siempre y cuando la diferencia de densidad de los dos líquidos no es despreciable. Las partículas de tamaño inferior a 0,1 µm conforman coloides. En los sistemas coloidales el tamaño de partícula es tan pequeño que la velocidad de sedimentación (la cual es proporcional al cuadrado del radio según la ley de Stokes) es despreciable frente a la acción del movimiento browniano. Por tanto un coloide no se separa bajo la acción de la gravedad natural. Partículas en el intervalo de tamaño 10-100 Å son denominadas micelas, las cuales son polímeros de agregación que se consideran como coloides liofílicos (que tienen afinidad por el solvente). En ciertos casos las micelas pueden solubilizar una sustancia extraña en su interior (sustancia hidrófoba en las micelas normales, sustancia polar en las micelas inversas), y por tanto su tamaño puede aumentar considerablemente. En ciertos casos el tamaño de las micelas aumenta también con otros factores como la presencia de alcohol, o un gran incremento en la concentración del surfactante. En todo caso las micelas hinchadas pueden alcanzar 1000 Å, equivalente a 0,1 µm, valor que puede considerarse como el límite superior del rango coloidal. [18] [19]

2.6.1 Sedimentación

En emulsiones, la sedimentación hace referencia al desplazamiento de las gotas de la fase dispersa por acción de la gravedad. Este fenómeno sigue la Ley de Stokes, la cual se define como:

$$v = \frac{2R^2g\Delta\rho}{9\eta} \tag{35}$$

Donde v es la velocidad límite de caída de la gota, R el radio de la gota, g la aceleración de la gravedad, $\Delta \rho$ la diferencia de densidad entre las fases y η la viscosidad de la fase continua. La Ley de Stokes indica cuáles son los factores que influyen en la sedimentación de las gotas. Así se nota que la velocidad de sedimentación es proporcional al cuadrado del radio y a la diferencia de densidad, y es inversamente proporcional a la viscosidad de la fase

externa. En consecuencia, el tiempo de estabilidad de la emulsión de aumentará al reducir el tamaño de las gotas, reducir la diferencia de densidad entre los fluidos e incrementar la viscosidad de la fase externa. [19]

2.6.2 Tamaño de gota

En la práctica se habla de diámetro promedio de las gotas para describir la geometría de una emulsión, valor que se determina a partir de la distribución del diámetro de las gotas. Se puede determinar la distribución de tamaño de gotas de una emulsión por varios métodos experimentales, basados en fenómenos físicos. Se pueden clasificar por un lado, en métodos "globales" que se basan sobre una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia, y que por lo tanto dan solo un diámetro equivalente; por otro lado, los métodos "individuales" consideran las propiedades a la escala de la gota, y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaño.

La observación directa o la fotografía en microscopia óptica es el método individual más simple, y el único que puede considerarse como absoluto; permite al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas. Sin embargo, se vuelve extremadamente tedioso y a menudo es difícil hacer medidas objetivas, como la determinación del tamaño de gota. El límite inferior de la microscopia óptica es del orden de 1 μ m, en buenas condiciones de iluminación y de contraste. Sin embargo para tales dimensiones, el movimiento browniano se vuelve un problema y se requiere utilizar películas muy sensibles e iluminación flash para inmovilizar la imagen. Las gotas grandes (> 100 μ m) pueden, por otro lado, aplastarse entre las láminas y por lo tanto aparecer con un diámetro aumentado, sin embargo se puede corregir este problema usando láminas especiales. [19]

2.6.3 Fracción volumétrica de agua

Se conoce en la literatura que una mezcla heterogénea compuesta de dos fases que difieren en la constante dieléctrica y en la conductividad eléctrica muestran un proceso de relajación dieléctrica debido a la polarización interfacial. En un sistema compuesto de partículas esféricas dispersas, con permitividad real ε_p y conductividad eléctrica σ_p , en un medio continuo de permitividad real ε_m y conductividad eléctrica σ_m , es posible conocer la permitividad eléctrica compleja y conductividad eléctrica compleja a partir de medidas de

impedancia eléctrica con un sensor capacitivo [16]. De acuerdo a la Teoría de Wagner, para emulsiones W/O ($\sigma_p > \sigma_m$), es posible determinar estas propiedades eléctricas a partir de la fracción volumétrica de la fase dispersa por medio de las relaciones:

$$\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m + 2\phi(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m - \phi(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}$$
(36)

$$\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_m} = \frac{1+2\phi}{1-\phi} \tag{37}$$

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_m} = \left(\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m - \phi(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}\right)^2 \tag{38}$$

$$\frac{\sigma_l}{\sigma_m} = \frac{1+2\phi}{1-\phi} \tag{39}$$

Donde Φ es la fracción de agua en la emulsión, ε_h , ε_l , σ_h y σ_l son las permitividades y conductividades eléctricas de la emulsión W/O a altas y bajas frecuencias respectivamente. Por otro lado, la Teoría de Hanai establece que [20] [21]:

$$\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_h}\right)^{1/3} = 1 - \phi \tag{40}$$

$$\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_m} = \frac{1}{(1-\phi)^3} \tag{41}$$

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_m} = \frac{3\varepsilon_h(\varepsilon_h - \varepsilon_m)}{(2\varepsilon_h + \varepsilon_p)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}$$
(42)

$$\frac{\sigma_l}{\sigma_m} = \frac{1}{(1-\phi)^3} \tag{43}$$

Conociendo los parámetros ε_h , ε_l , ε_m y ε_p , de las ecuaciones (36) y (37), la fracción volumétrica de agua de acuerdo a la Teoría de Wagner es:

$$\phi = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_m}{\varepsilon_l + 2\varepsilon_m} \tag{44}$$

$$\phi = \frac{(\varepsilon_p + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_h - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_h + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}$$
(45)

De las ecuaciones (40) y (41), la fracción volumétrica de agua según la Teoría de Hanai es:

$$\phi = 1 - \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_l}\right)^{1/3} \tag{46}$$

$$\phi = 1 - \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p - \varepsilon_m}\right) \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_h}\right)^{1/3} \tag{47}$$

2.6.4 Emulsión agua/crudo

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo crudo y agua de formación se desplaza en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el aparataje de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc.) se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el crudo en forma de emulsión W/O estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo. Las emulsiones formadas son macro-emulsiones W/O con diámetro de gota entre 0,1 a 100 µm. En particular, la fase dispersa se refiere generalmente como agua y sedimento (A&S). El A&S es principalmente agua salina; sin embargo, sólidos tales como arena, lodos, carbonatos, productos de corrosión y sólidos precipitados o disueltos

se encuentran también presentes, por lo que A&S también es llamada Agua y Sedimento Básico (A&SB).

Otra terminología en la industria petrolera es clasificar las emulsiones directas producidas como duras y suaves. Por definición una emulsión dura es muy estable y difícil de romper, principalmente porque las gotas dispersas son muy pequeñas. Por otro lado, una emulsión suave o dispersión es inestable y fácil de romper. En otras palabras, cuando un gran número de gotas de agua de gran diámetro están presentes, ellas a menudo se separan fácilmente por la fuerza gravitacional. El agua que se separa en menos de cinco minutos es llamada agua libre. En los crudos medianos y livianos (>20 °API) las emulsiones contienen típicamente de 5 a 20 % volumen de agua, mientras que en los crudos pesados y extrapesados (<20 °API) tienen a menudo de 10 a 35 % de agua. La cantidad de agua libre depende de la relación agua/crudo y varía significativamente de un pozo a otro.

La estabilidad de las emulsiones agua/crudo viene dada por agentes emulsionantes que pueden estar contenidos en el crudo, sedimentos como arcillas y arenas finas, óxidos de la tubería producto de la corrosión, químicos de producción inyectados para extraer el crudo, entre otros. Algunos constituyentes naturales del petróleo son fracciones polares de alto peso molecular, entre ellos se encuentran las parafinas, asfaltenos y resinas. Estos tensoactivos pueden adsorberse a la interfase de la gota y formar películas visco-elásticas, dándole estabilidad a la emulsión, evitando la coalescencia de las mismas. Un segundo mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsionantes son partículas sólidas muy finas, más pequeñas que las gotas suspendidas y mojadas por crudo y el agua. Estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física, tal y como se muestra en la Figura 2.7. Ejemplos comunes de este tipo de emulsionante son el sulfuro de hierro y las arcillas. [22]



Figura 2.7. Esquema de la composición básica de las emulsiones agua/crudo [23].

2.6.5 Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica de una emulsión depende de la naturaleza de la fase continua, por lo tanto las emulsiones O/W presentan mayor conductividad que las W/O [19]. Al incrementar la cantidad de agua en emulsiones W/O, la conductividad eléctrica incrementa en detrimento de la impedancia del medio [16].

En el trabajo realizado por Perini et al (2012) se encontró que al preparar emulsiones agua en crudo con una mezcla de agua de formación y de inyección, incrementa la impedancia y la estabilidad de la misma. La resistencia eléctrica de la emulsión y de la fase continua incrementa con la cantidad de agua en la preparación. Este incremento en la resistencia muestra que las emulsiones se estabilizan más con la agregación de agua. La acumulación de asfaltenos con algunas resinas y la presencia de partículas sólidas forman una película viscoelástica, fuerte y rígida que estabiliza la emulsión, evitando la coalescencia de las gotas. Al añadir agua en el crudo, los componentes iónicos y polares se esparcen a la fase dispersa, disminuyendo su concentración en el crudo. La disminución de los componentes iónicos y polares del crudo hace que incremente la resistencia de la fase continua. En ése caso particular, el parámetro dominante era la movilidad de los iones, más no su concentración. [3]

Capítulo 3: Marco metodológico.

A continuación se describe la metodología empleada para la realización de los objetivos planteados en este trabajo. Al principio se enuncian las técnicas y normas en la preparación de emulsiones agua-crudo, para luego detallar en el montaje y los equipos de medida de las propiedades eléctricas de las muestras.

3.1 Preparación de emulsiones agua-crudo

3.1.1 Muestras de crudo

La FPO, a rasgos generales, es una zona productora de crudos del tipo pesado y extra pesado. La unidad de medida para determinar cuan liviano o pesado es un crudo es el grado API [24], el cual consideran la gravedad específica del petróleo en función del agua. Crudos con API < 22.3° son considerados pesados y con API < 10° extra pesados.

Muestra	Densidad a 50 °C (g/cm ³)	Viscosidad a 50 °C (cP)	API	% Asfaltenos
MFD 093	0,9859	16494	8,67	15,10
CDB 058	0,9916	21590	8,10	7,00

Tabla 3.1. Propiedades físicas de las muestras de crudo de los pozos MFD 093 y CDB 058.

En la Tabla 3.1 se muestran algunas propiedades físicas de las muestras de crudo empleadas, tales como densidad, viscosidad, grado API y composición porcentual de asfaltenos. La primera muestra extraída del cabezal del pozo MFD 093, el cual pertenece al campo Dobokubi del Bloque Ayacucho, se encuentra en estado emulsionado. Este crudo proviene de la formación cretácica del Grupo Temblador y posee 8,67° API, lo que lo hace del tipo extra pesado, tiene una densidad de 0,9859 g/cm³ y viscosidad de 16494 cP. Trabajos anteriores encontraron que posee 15,10% de asfaltenos en su composición [25].

La segunda muestra fue tomada del pozo CDB 058, ubicado dentro del campo Cerro Negro del Bloque Carabobo. Originario del miembro productor de la Formación Oficina, del periodo mioceno, es un crudo deshidratado extra pesado de 8,10° API, lo que le confiere una densidad de 0,9916 g/cm³ y viscosidad de 21590 cP. Esta muestra posee 7% de asfaltenos, una proporción menor que la encontrada en el MFD 093 [26].

3.1.2 Deshidratación

Previo a la preparación de la emulsión se debe conocer el contenido de agua emulsionada en la muestra. De acuerdo al Manual de Normas para Medidas en Petróleo [27] se emplea el sistema de destilación mostrado en la Figura 3.1, compuesto por: un balón de destilación de 1000 ml, una trampa graduada, un condensador y una fuente de calor.



Figura 3.1. Montaje de destilación para la prueba de deshidratación por destilación.

Siguiendo la norma, se pesan 5 g de crudo para diluir en 50 ml de solvente, específicamente xileno, con el fin de mantener una relación 1:10 de crudo-solvente. La mezcla es introducida en el balón junto con perlas de ebullición y se calienta por 1 hora o hasta observar el cese de la destilación en el condensador. En la trampa graduada se obtiene el agua emulsionada junto con el solvente, los cuales no se mezclan por ser líquidos inmiscibles, y se miden los mililitros de agua extraída. El porcentaje de agua se determina repitiendo la secuencia tres veces y a partir de la siguiente relación:

% agua extraída =
$$\frac{g \, de \, agua \, extraída}{g \, de \, muestra} \times 100\%$$
 (48)

3.1.3 Hidratación

En un vaso de precipitado se colocan 100 ml de crudo y luego se sumerge en baño térmico a 60 °C para disminuir su viscosidad. Se dispone un agitador automático de manera tal que el eje de la hélice quede concéntrico al eje de simetría del vaso para que la mayor cantidad de agua se incorpore al crudo. A continuación se enciende el agitador a 60 rpm mientras la muestra se calienta. Con una bureta se añade agua destilada a ritmo pausado, es decir gota por gota. El sistema usado para preparar las emulsiones se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Montaje para la preparación de emulsiones agua/crudo.

A través de la siguiente relación se calculan los mililitros de agua a añadir a la muestra deshidratada:

$$ml \ de \ agua = \frac{100 \ ml \ de \ crudo}{100 \ \%} \times \% \ agua \ a \ a \ a \ adir$$
(49)

En 100 ml de crudo, de acuerdo a la ecuación (30), el porcentaje de agua es directamente los mililitros de agua a añadir. Si la muestra de crudo contiene agua emulsionada al realizar la prueba de deshidratación por destilación, la ecuación (30) se modifica de la siguiente manera:

$$ml \ de \ agua = \frac{100 \ ml \ de \ crudo}{100 \ \%} \times (\% \ agua \ a \ anadir - \% \ agua \ extraída)$$
(50)

Para comprobar que la emulsión posee el porcentaje de agua deseado, se repite el proceso de deshidratación.

3.2 Medición de la impedancia

3.2.1 Celda de medida



Figura 3.3. Celda de cilindros coaxiales para medición de impedancia eléctrica.

La celda de medida consiste en un condensador de cilindros coaxiales de acero inoxidable de radio interno $r_1 = 5,95$ mm, radio externo $r_2 = 12,8$ mm y altura h = 86,7 mm; el volumen de la celda es de 35 ml y la capacitancia geométrica calculada a partir de la ecuación (4) es de 6,3 pF. La Figura 3.3 muestra una fotografía de la celda con las conexiones al medidor de impedancia. Se escoge una geometría cilíndrica para aproximarse al diseño de una línea de transmisión capaz de medir en un rango amplio de frecuencias [28].

3.2.2 Equipos

Las medidas se obtienen en un rango comprendido entre 30 kHz y 10 MHz a través del analizador de impedancia HP 4192A LF *Impedance Analyzer*. El equipo posee cuatro conectores: un par genera una diferencia de potencial de 1 V_{RMS}, el segundo par recibe la corriente que circula por la celda. El cálculo del módulo de la impedancia y el ángulo de fase entre el voltaje y la corriente es realizado por el equipo, mostrando estos valores en los display, tal y como se muestra en la fotografía de la Figura 3.4 [29]. Los valores de módulo de

impedancia y fase obtenidos con el equipo luego son empleados para determinar la parte real e imaginaria de la impedancia, por medio de la ecuación (2), parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica, ecuaciones (19) y (20), y conductividad eléctrica a través de la ecuación (27).



Figura 3.4. Equipo de medida HP 4192A LF Impedance Analyzer.

3.3 Determinación del tamaño de gota



Figura 3.5. Microscopio petrográfico del Laboratorio de petrografía de la Gerencia de Exploración de Pdvsa-Intevep.

Para la obtención del tamaño de gota promedio de las emulsiones se utilizó un microscopio óptico Zeiss Axioskop 40 con una cámara digital Canon A640 de 10 megapíxeles adaptada al instrumento, mostrado en la fotografía de la Figura 3.5. Este instrumento, perteneciente al laboratorio de petrografía de INTEVEP, posee 6 aumentos de los cuales se usan solamente los de 2,5x, 5x, 10x y 20x. El instrumento está comunicado a una computadora con el software para tomar micrografías y ajustar la escala de la imagen.

Una pequeña porción de crudo es colocada en un portaobjetos, luego se coloca un segundo portaobjetos encima de la muestra para diseminar el crudo en el cristal y obtener una capa fina en donde sea posible ver las gotas de agua. El microscopio es encendido y se procede a realizar la comunicación con la computadora. El portaobjetos es colocado en la platina del microscopio, en modo visor, para observar alguna zona cuyas gotas estén distribuidas homogéneamente. Ya seleccionada la zona representativa, se cambia del modo visor a la cámara para proceder a tomar la micrografía. Habiendo tomado la imagen, por medio del software se coloca la micro-marca correspondiente al aumento usado para determinar por medio del software *ImageJ* la distribución del tamaño de gota.

Capítulo 4: Resultados y análisis.

Esta sección corresponde a la muestra de los resultados obtenidos luego de haber aplicado la metodología planteada y los análisis correspondientes a cada sección.

4.1 Deshidratación y preparación de las emulsiones

La muestra MFD 093 fue la primera a deshidratar para la preparación de las emulsiones. Al aplicar la prueba por destilación en tres tandas se recuperaron, en promedio, 0,358 ml de agua; los valores obtenidos se reportan en la Tabla 4.1. Luego de usar la ecuación (29), considerando que la densidad del agua extraída es 1 g/cm³, se encontró un 7% de agua contenida en el crudo; siguiendo la ecuación (31), se calcularon los volúmenes de agua a añadir para completar el porcentaje deseado, los cuales se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1. Volumen de agua recuperada para distintas cantidades de crudo en tres tandas de deshidratación de la muestra MFD 093.

Tanda	Masa de	Agua recuperada	Total agua recuperada
	crudo (g)	(ml)	(ml)
1	5,22	0,35	
2	5,19	0,375	0,358
3	5,20	0,35	

E1-14	% agua	Agua en 100 ml	Agua necesaria para	% agua
Emulsion	esperado	de muestra (ml)	completar (ml)	obtenido
	7	7	0	7
MFD1	/	/	0	/
MFD2	15	15	8	10
				-
MFD3	25	25	18	16
MFD4	45	45	38	29

Tabla 4.2. Volumen de agua necesario para completar el porcentaje de agua deseado en cada emulsión.

Para comprobar el porcentaje de agua contenido en las emulsiones preparadas se repitió la prueba por destilación, encontrándose que la emulsión MFD2 posee un 10% de agua; la emulsión MFD3, 16% y la emulsión MFD4, 29%.

A continuación se procedió a preparar las emulsiones con el crudo CDB 058. Al deshidratar tres veces la muestra se encontró el total del volumen de xileno añadido, indicando que dicho crudo no posee agua emulsionada de acuerdo a la prueba por destilación.

Emulsión	% agua	Agua necesaria para completar en 100 ml de muestra (ml)
CDB1	9	9
CDB2	15	15
CDB3	25	25
CDB4	45	45

Tabla 4.3. Volumen de agua necesario para obtener el porcentaje de agua deseado en cada emulsión.

Nuevamente se repitió la prueba por destilación para comprobar los porcentajes de agua, encontrándose la cantidad exacta de agua añadida para preparar la emulsión.

4.1.1 Tamaño de gota

Al aplicar el método de observación directa a través del microscopio óptico, se obtuvo una serie de imágenes — micrografías — de la dispersión de gotas de agua en el medio continuo. En las muestras MFD, las emulsiones con 7%, 10% y 29% de agua arrojaron 2 micrografías representativas cada una, y 3 micrografías para la emulsión con 16% de agua. Así mismo para las muestras CDB, en donde se obtuvo 2 micrografías en la emulsión con 9% de agua y las emulsiones con 25%, 35% y 45% de agua, 3 micrografías. A partir del uso de las micrografías, parte de ellas mostradas en las Figura 4.1 y 4.2, se obtuvo el área de las gotas captadas por el software ImageJ. Los resultados del análisis arrojaron valores del número de gotas detectadas con su respectiva área. El reporte de los resultados fue exportado a una hoja de cálculo en donde se determinó el diámetro de las gotas a partir de la ecuación del área de una circunferencia, para luego realizar un promedio de los diámetros en cada micrografía representativa. En las Tablas 4.4 y 4.5 se reportan los resultados del diámetro promedio de las gotas de cada micrografía y el diámetro total promedio de cada emulsión. De acuerdo a estos valores se logra apreciar el incremento del diámetro de las gotas a medida que incrementa la cantidad de agua. En las emulsiones MFD se tiene un tamaño de gota entre $34 - 54 \mu m$, exceptuando una variación en la emulsión con 16% de agua. Para las emulsiones CDB, la variación se encuentra entre 16 y 50 µm, ocurriendo una fluctuación en la emulsión con 45% de agua.



Figura 4.1. Micrografía de las emulsiones MFD con 7%, 10%, 16% y 29% de agua.

Emulsión	Diámetro de cada	Promedio total
Emuision	micrografía (µm)	(µm)
	32,53	
MFD1 (7%)		33,46
	34,38	
	61,63	
MFD2 (10%)		53,38
	54,41	
	44,10	
MFD3 (16%)	13,72	19,82
	25,93	
	66,71	
MFD4 (29%)		54,08
	41,45	

Tabla 4.4. Diámetros obtenidos de gotas de agua con sus promedios respectivos.



Figura 4.2. Micrografía del tamaño de gota de las emulsiones CDB con 9%, 25%, 35% y 45% de agua.

Emulaión	Diámetro de cada	Promedio total
Emuision	micrografía (µm)	(μm)
	4.85	
CDB1 (9%)	.,	16,14
	5,71	
	37,86	
CDB2 (25%)	66,24	48,23
	45,76	-
	32,69	
CDB3 (35%)	33,02	49,74
	66,46	-
	41,45	
CDB4 (45%)	50,74	46,00
	45,80	
1		

Tabla 4.5. Diámetros obtenidos de gotas de agua con sus promedios respectivos.

4.2 Caracterización de la celda de medida

Previo a las mediciones de impedancia eléctrica, se realizó un barrido en frecuencias a la celda coaxial en el intervalo de 30 kHz y 10 MHz para establecer las frecuencias límites en las cuales existe comportamiento capacitivo ideal. El barrido se realizó entre 80 kHz y 10 MHz debido a las limitaciones del equipo; se obtuvo el módulo de la impedancia de la celda junto con su ángulo de fase, para luego realizar los diagramas de Bode mostrados en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Diagramas de Bode de la celda coaxial vacía. Módulo de impedancia (A) y ángulo de fase (B).

El módulo de impedancia de la celda mostrado en la Figura 4.3A decae como una función potencial, específicamente $1/\omega C_0$, comportándose como un condensador ideal. En la Figura 4.3B se logran apreciar dos valores extremos en 80 kHz y en 6 MHz. De acuerdo al modelo del condensador real, el comportamiento a bajas frecuencias es muy cercano al del condensador ideal y el ángulo de fase es muy próximo a $-\pi/2$ hasta alcanzar una frecuencia de 4 MHz donde el ángulo comienza a aumentar alcanzando un máximo, este efecto pueden atribuirse a un mal acople de impedancias entre el analizador de impedancia HP 4192A y la celda coaxial para estas frecuencias, luego el ángulo comienza a descender posiblemente debido a los efectos inductivos a altas frecuencias, hecho evidenciado en condensadores de placas paralelas de acero inoxidable en trabajos anteriores [16]; sin embargo, en el intervalo comprendido entre 75 kHz y 4 MHz, con el ángulo de fase manteniéndose en $-\pi/2$, se comporta como condensador ideal.

4.3 Emulsiones MFD 093

4.3.1 Módulo de impedancia y fase



Figura 4.4. Módulo de impedancia de las emulsiones agua-crudo y la muestra deshidratada.



Figura 4.5. Ángulo de fase de las emulsiones MFD con 7% (A), 10% (B), 16% (C) y 29% (D) de agua.



Figura 4.6. Ángulo de fase de muestra deshidratada del crudo MFD.

En las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se muestran los diagramas de Bode de las emulsiones MFD y la muestra deshidratada en el rango de 75 kHz – 4 MHz. El módulo de la impedancia presenta un comportamiento de acuerdo a la ecuación (7) a medida que aumenta la frecuencia el módulo de la impedancia decrece. También puede observarse que el módulo de la impedancia disminuye a medida que incrementa la cantidad de agua en las emulsiones, apreciándose que la muestra deshidratada posee la menor impedancia y la emulsión con 29% de agua la mayor impedancia.

El ángulo de fase presenta pequeñas fluctuaciones entre 200 kHz y 400 kHz para las emulsiones con 10% y 16% de agua; sin embargo, la tendencia general del ángulo de fase de las emulsiones es hacia $-\pi/2$, dándole características capacitivas al sistema celda – fluido.

4.3.2 Permitividad eléctrica



Figura 4.7. Parte real de la permitividad eléctrica de las emulsiones MFD y la muestra deshidratada.



Figura 4.8. Parte imaginaria de la permitividad eléctrica de las emulsiones MFD y crudo deshidratado.

Muestra	ε' @ 75 kHz	ε' @ 4 MHz
Deshidratado	3,55	2,95
7%	4,15	3,56
10%	4,89	4,30
16%	6,53	5,71
29%	8,27	7,30

Tabla 4.6. Parte real de la permitividad eléctrica a 75 kHz y a 4 MHz.

La parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica las muestras estudiadas es graficada en las Figuras 4.7 y 4.8 respectivamente, en acuerdo a las ecuaciones (19) y (20). En la parte real se aprecia un comportamiento casi constante en el rango experimental de frecuencias, con una ligera tendencia a disminuir a medida que aumenta la frecuencia. Se logra observar el incremento de ε ' a medida que incrementa la fracción volumétrica del agua.

En la Figura 4.8 se observa el decaimiento de la permitividad imaginaria ε '' a medida que aumenta la frecuencia. Este comportamiento, junto con la ausencia de una curva sigmoidal en la permitividad real, indica la ausencia de un máximo de relajación para la función ε '' en el rango experimental empleado. Adicionalmente se aprecia que la emulsión con mayor porcentaje de agua presenta el mayor valor de ε '', lo que hace que la conductividad de ésta sea mayor de acuerdo a la ecuación (27).

En la Tabla 4.6 se aprecian los valores límite de ε ' a 75 kHz y a 4 MHz. El crudo deshidratado tiene una parte real de la permitividad a 75 KHz de 3,55 y a 4MHz de 2,95 mientras que para la muestra con 29 % agua la parte real de permitividad a 75 KHz es de 8,27 y a 4MHz de 7,30 evidenciándose el incremento de la parte real de la permitividad con el incremento del porcentaje de agua en las emulsiones.



4.3.3 Conductividad eléctrica

Figura 4.9. Conductividad eléctrica de emulsiones 7% (A), 10% (B), 16% (C) y 29% (D).



Figura 4.10. Conductividad eléctrica de muestra deshidratada MFD.

Muestra	σ' (μS/m) @ 75 kHz	σ' (µS/m) @ 2 MHz
Deshidratado	0,421	7,013
7%	0,384	6,539
10%	0,571	3,569
16%	0,485	4,281
29%	0,680	7,990

Tabla 4.7. Conductividad eléctrica de las muestras de crudo a 75 kHz y a 2 MHz.

La conductividad eléctrica de las emulsiones se determinó a partir de la ecuación (27) y fue graficada en función de la frecuencia, tal y como se aprecia en las Figuras 4.9 y 4.10. El comportamiento general consiste en un aumento de la conductividad a medida que incrementa la frecuencia, esto debido a que frecuencias de excitación mayores a la de relajación disminuye la contribución de la permitividad como constante dieléctrica y los efectos conductivos toman mayor importancia [16].

En la muestra deshidratada se logra apreciar un comportamiento similar al obtenido en la Figura 4.9D a altas frecuencias, atribuible al contenido de asfaltenos y la salinidad propia del crudo. Para las emulsiones con 10%, 16% y 29% de agua se encontró un valor máximo entre 1,5 MHz y 2,5 MHz.

Los valores límites obtenidos para la conductividad se muestran en la Tabla 4.7. La muestra con 7% de agua posee una mayor conductividad que las muestras de 10% y 16%, sin embargo es menor que para la de 29% de agua. Este comportamiento se debe a que la muestra de 7% el contenido de agua es totalmente agua de formación. Sin embargo, en la de 29% el aumento de la conductividad se debe a un gran contenido de agua.

La muestra deshidratada contiene mayor conductividad que las muestras de 10% y 16% que fueron preparadas añadiendo agua destilada para completar estos porcentajes, este comportamiento posiblemente se deba a una baja movilidad de los iones dentro de una red que se hace más rígida con el contenido de agua [3].

La muestra deshidratada, sin embargo, muestra un comportamiento en la conductividad similar a la muestra de 29%, posiblemente se deba a que el porcentaje de agua domina sobre la rigidez de la red.

4.4 Emulsiones CDB 058

4.4.1 Módulo de impedancia y fase



Figura 4.11. Módulo de impedancia de las emulsiones agua-crudo y la muestra deshidratada.



Figura 4.12. Ángulo de fase de las emulsiones CDB con 9% (A), 25% (B), 35% (C) y 45% (D).



Figura 4.13. Ángulo de fase de muestra de crudo CDB deshidratada.

Para las muestras provenientes del crudo CDB 058 se obtienen comportamientos muy similares a las del crudo MFD 093 en cuanto a módulo de impedancia y ángulo de fase, representados en las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13. Nuevamente se aprecia la disminución del

módulo de la impedancia a medida que incrementa la frecuencia, también el módulo de la impedancia decrece con el porcentaje de agua. El ángulo de fase tiende a $-\pi/2$, obteniéndose un comportamiento capacitivo en el sistema celda-fluido.

4.4.2 Permitividad eléctrica



Figura 4.14. Parte real de la permitividad eléctrica de las emulsiones CDB y la muestra deshidratada.



Figura 4.15. Parte imaginaria de la permitividad eléctrica de las emulsiones y crudo deshidratado.

Muestra	ε' @ 75 kHz	ε' @ 4 MHz
Deshidratado	3,71	3,18
9%	5,17	4,55
25%	7,15	6,76
35%	8,50	7,97
45%	9,79	9,11

Tabla 4.8. Parte real de la permitividad eléctrica a 75 kHz y a 4 MHz.

De igual forma, la parte real de la permitividad se obtuvo a partir de la ecuación (19) y se graficó en la Figura 4.14. Se aprecia nuevamente la tendencia de ε ' a incrementar al aumentar el porcentaje de agua y poseen un comportamiento casi constante en todo el rango de frecuencias. En la Tabla 4.8 se muestran los valores de ε ' para 75 kHz y 4 MHz de las emulsiones CDB. Se observa que para 4 MHz ε ' son menores que para 75 KHz. En la Figura 4.15 se muestra nuevamente que ε '' decrece a medida que aumenta la frecuencia, sin observarse presencia de máximos. En muestras de crudo, se ha encontrado que el rango típico del máximo de relajación para la función ε '' está en el orden de las decenas de MHz y para la función Z'' en el orden de los Hz [3],[28]. Una vez más es notable que el mayor valor de ε '' corresponde al de la emulsión con mayor porcentaje de agua, mientras que la muestra deshidratada posee el menor valor de ε ''.





Figura 4.16. Conductividad eléctrica de emulsiones 9% (A), 25% (B), 35% (C) y 45% (D).



Figura 4.17. Conductividad eléctrica de muestra CDB deshidratada.
Muestra	σ' (μS/m) @ 75 kHz	$\sigma'(\mu S/m) @ 2 MHz$	
Deshidratado	0,365	0,671	
9%	0,515	1,614	
25%	0,484	3,950	
35%	0,446	4,695	
45%	0,606	8,301	

Tabla 4.9. Conductividad eléctrica de las muestras de crudo a 75 kHz y a 2 MHz.

La conductividad eléctrica de las muestras CDB, representadas gráficamente en las Figuras 4.16 y 4.17, muestran el comportamiento ascendente con el aumento de la frecuencia, nuevamente se evidencia la aparición de máximos, particularmente en las emulsiones con 9%, 25% y 35% de agua, ubicados entre 1,5 MHz y 2,5 MHz. Se logra observar una tendencia de la conductividad a incrementar con el porcentaje de agua de las emulsiones, hecho respaldado por el comportamiento observado para las permitividades imaginarias en la Figura 4.15. Los valores de conductividad a 75 kHz y 2 MHz se reportan en la Tabla 4.9. Se observa el incremento de la conductividad con el incremento del porcentaje de agua, lo cual es más notable a 2 MHz.

4.5 Comparación entre muestras



Figura 4.18. Módulo de impedancia de muestras MFD deshidratada y 10% de agua, y muestras CDB deshidratada y 9% de agua.

En la Figura 4.18 se comparan las gráficas del módulo de la impedancia de las muestras MFD y CDB deshidratadas y las emulsiones MFD 10% con CDB 9%. Es posible notar una similitud entre los valores de impedancia de las muestras deshidratadas, observándose que a 75 kHz poseen valores entre 9 k Ω y 9,5 k Ω , siendo el módulo de la impedancia de la muestra MFD ligeramente mayor a la muestra CDB; las proporciones en la cual se distribuyen otros componentes del crudo como las resinas, saturados, aromáticos y metales dispersos influyen en este comportamiento. A medida que incrementa la frecuencia, sus valores se aproximan aún más. Nuevamente se aprecia una aproximación entre los valores del módulo de la impedancia de las enulsiones MFD 10% y CDB 9%, encontrándose entre 6,5 k Ω y 7 k Ω a 75 kHz, siendo el módulo de la impedancia de la muestra CDB 9%. La similitud en sus valores incrementa junto con el aumento de la frecuencia.

MFD		CDB	
ε ' deshid.	ε'10%	ε ' deshid.	ε'9%
3,55	4,89	3,71	5,17

Tabla 4.10. Comparación de las permitividades eléctricas de las muestras MFD y CDB deshidratadas con las emulsiones MFD 10% y CDB 9% a 75 kHz.



Figura 4.19. Parte real de la permitividad eléctrica de las emulsiones MFD 10% y CDB 9% y muestras MFD y CDB deshidratadas.

Nuevamente se hace una comparación entre las muestras deshidratadas con las emulsiones MFD 10% y CDB 9%, en este caso con respecto a la permitividad eléctrica real.

En la Figura 4.19 se observa como las muestras deshidratas tienen valores similares de ε ' en función de la frecuencia alrededor de 3,6 y las emulsiones MFD 10% y CDB 9%, tienen valores de ε ' en función de la frecuencia alrededor de 5,0. La muestra deshidratada MFD posee menor permitividad eléctrica que la muestra CDB y la emulsiones MFD 10% también tiene menor permitividad eléctrica que la muestra CDB 9%. En la Tabla 4.10, se indican los valores de ε ' a 75 kHz para los crudos deshidratados y para las emulsiones MFD 10 % y CDB 9%. Se observa que los valores ε ' para el crudo CDB es mayor que para el crudo MFD.

Las fracciones polares del crudo, como son las resinas y los asfaltenos, interaccionan con las otras fracciones no polares, saturados y aromáticos, y otras impurezas como la cantidad de agua presente; la proporción en la que se distribuyen las fracciones del crudo junto con el agua contenida y otras impurezas afectan la permitividad eléctrica, manteniendo el valor de ε ' del crudo entre los valores ε ' de las resinas y los asfaltenos. [30]



Figura 4.20. Permitividad eléctrica ε ' de las muestras MFD (A) y CDB (B) a 75 kHz y 4 MHz.

Al considerar el rango de frecuencia experimental con los valores límite de la permitividad eléctrica ε ' reportados en las Tablas 4.6 y 4.8, hay una diferencia muy pequeña para todos los valores tal y como se muestra en la Figura 4.20. Esto indica que los valores tanto a 75 kHz y a 4 MHz se encuentran en el límite a altas frecuencias de la permitividad, por lo tanto se considera como permitividad a altas frecuencias los valores obtenidos en el rango experimental desde 75 kHz a 4 MHz.



Figura 4.21. Conductividad eléctrica de emulsiones MFD 10%, CDB 9% y muestras MFD y CDB deshidratadas.

Tabla 4.11. Conductividades experimentales a 75 kHz de crudos con 15% y 7% de asfaltenos y teóricas a 1 kHz tomadas del trabajo de Chow (2004).

MFD 15% asf		CDB 7% asf	
$\sigma_{MFD} (\mu S/m)$	$\sigma_{Chow} \left(\mu S/m\right)$	$\sigma_{CDB} (\mu S/m)$	$\sigma_{Chow} \left(\mu S/m \right)$
0,42	1,40	0,37	0,44

La propiedad de conductividad eléctrica de las muestras MFD y CDB deshidratadas y las emulsiones MFD 10% y CDB 9% se comparan en la Figura 4.21, en donde se observa que la muestra MFD deshidratada y MFD 10% posee mayor conductividad que la muestra CDB deshidratada y CDB 9%. Este comportamiento es atribuible a la mayor cantidad de asfaltenos contenidos en la muestra MFD.

A modo de comparación, las conductividades medidas a 75 kHz para ambas muestras deshidratadas se comparan con la conductividad obtenida a 1 kHz a partir del porcentaje de asfaltenos contenido en crudos, reportados en el trabajo de Chow 2004 [4], estos valores se

reportan en la Tabla 4.11. Chow muestra que para un crudo con 15 % de asfaltenos la conductividad es de 1,4 μ S/m y con 7 % de asfaltenos 0,44 μ S/m.



4.6 Porcentaje de agua

Figura 4.22. Porcentaje de agua en función de ε'_{low} y ε'_{high} , modelo de Wagner (—) y modelo de Hanai (---). Muestras MFD (A), (B); muestras CDB (C), (D).

En la Figura 4.22 se muestra la representación gráfica de los modelos de Wagner y Hanai para determinar el porcentaje de agua contenido en emulsiones en función de la parte real de la permitividad a bajas frecuencias (ε_l), ecuaciones (44), (46), y a altas frecuencias (ε_h), ecuaciones (45) y (47). Los valores experimentales de ε' obtenidos a 75 kHz se graficaron junto con los modelos. Es posible observar una dispersión notable entre las curvas dependientes de ε_l y los puntos experimentales de las muestras MFD y CDB, tal y como se muestra en las Figuras 4.22A y 4.22C, siendo más notable la dispersión a concentraciones de agua mayores a 30%. Por otro lado, la dispersión de los puntos disminuye para la curva que representa el modelo de Hanai dependiente de ε_h en ambas muestras, hallándose un buen ajuste para concentraciones de agua menores al 30%. En trabajos anteriores, Hanai y Koizumi (1975) encontraron que a bajas concentraciones de agua en emulsiones sintéticas W/O existe una muy buena correlación entre los datos experimentales y el modelo de Hanai a altas y bajas

frecuencias [23]. De esta manera se puede considerar que el rango de valores de frecuencia empleado de 75 kHz a 4 MHz representan los valores de permitividad eléctrica en el límite de alta frecuencia. Estos valores de permitivadad eléctrica representan ε_{∞} en el modelo Cole-Cole.



Figura 4.23. Conductividad eléctrica a bajas frecuencias en función del porcentaje de agua según el modelo de Wagner (—) y de Hanai (---). Muestras MFD (A) y muestras CDB (B).

Por otro lado, la conductividad eléctrica obtenida en cada muestra a 75 kHz fue graficada en función del porcentaje de agua junto con los modelos de Wagner y Hanai — ecuaciones (39) y (43) — para determinar la conductividad eléctrica a bajas frecuencias. Se alcanza a apreciar la notable dispersión de los puntos experimentales a las curvas representativas de los modelos, tal y como se muestra en la Figura 4.23, dando a conocer que los datos obtenidos no corresponden a la conductividad eléctrica a bajas frecuencias.

Capítulo 5: Conclusiones

Para las emulsiones MFD se encontró que el módulo de la impedancia presenta el comportamiento, en función de la frecuencia, de un capacitor lleno de dieléctrico y disminuye a medida que incrementa la cantidad de agua en las emulsiones, apreciándose que la muestra deshidratada posee la mayor impedancia y la emulsión con 29% de agua la menor. Este mismo comportamiento se observa en las emulsiones CDB.

En las muestras estudiadas (MFD y CDB) se observó la tendencia del ángulo de desfasaje a $-\pi/2$. Las emulsiones MFD con 10% y 16% de agua presentaron pequeñas fluctuaciones entre 200 kHz y 400 kHz. En general, para todas las muestras el desfasaje incrementa desde -88° a 75 kHz hasta -90° a 4 MHz.

La parte real de la permitividad ε ' de las muestras MFD presentó un comportamiento casi constante en el rango experimental de frecuencias. ε ' incrementa con el porcentaje de agua de las emulsiones. En la parte imaginaria se observó un decaimiento con el aumento de la frecuencia; también se observa que el valor de ε '' incrementa con la fracción volumétrica de agua. El máximo de relajación característico en ε '' se encuentra fuera del intervalo de frecuencias experimentales, dado que el rango típico del máximo de relajación de ε '' está por debajo del rango de frecuencias utilizado en este trabajo.

La conductividad eléctrica presentó un aumento continuado a medida que incrementa la frecuencia, debido a que los efectos conductivos toman mayor importancia a altas frecuencias. Los valores de conductividad a 75 kHz y a 2 MHz en las emulsiones MFD con 10%, 16% y 29% incrementan con la cantidad de agua; sin embargo, la emulsión con 7% y la muestra deshidratada se desvían de la tendencia debido a que el agua contenida en esta es directamente agua proveniente del yacimiento, es decir que posee cierta salinidad que ayuda a la conducción.

La conductividad de las muestras MFD depende de la salinidad del agua de formación inicialmente en la muestra de 7% y de los contenidos de agua destilada añadidos para completar las muestras de 10%, 16% y 29%.

Se observó nuevamente el comportamiento de las emulsiones MFD tanto para ε ' como para ε '' en las muestras CDB. Los valores experimentales obtenidos de ε ' a 75 kHz entre las muestras deshidratadas y las emulsiones con 10% y 9% de agua presentaron similitud. La diferencia en la permitividad de las muestras deshidratadas se atribuye a la proporción de asfaltenos y resinas en los crudos. Se comprobó que la diferencia de ε ' a 75 kHz y 4 MHz para todas las muestras es muy pequeña, representando los valores de permitividad eléctrica en el límite de altas frecuencia. Estos valores de permitividad eléctrica representan ε_{∞} en el modelo Cole-Cole.

Las medidas de ε ' obtenidas se ajustan al modelo de Hanai para la determinación del porcentaje de agua a altas frecuencias y a concentraciones menores al 30%.

La conductividad eléctrica en las emulsiones CDB incrementa con la cantidad de agua añadida. La conductividad de la muestra deshidratada se atribuye a los metales dispersos en su contenido, salinidad y asfaltenos.

Los puntos experimentales de la conductividad en función del porcentaje de agua no ajustan a los modelos de Wagner y Hanai para bajas frecuencias.

5.1 Recomendaciones

A modo de recomendación para futuros trabajos, se sugiere emplear agua de salinidad y conductividad determinada para preparar emulsiones agua/crudo. A su vez se recomienda realizar el estudio en un rango de frecuencias que abarque el orden de los Hz, kHz y MHz con una celda capaz de cubrir varios ciclos, como en una línea de transmisión.

Referencias

[1] Wong, S. F., Lim, J.S., Dol, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. Journal of Petroleum Science and Engineering. 135 (2015): 498 – 504.

[2] Vadim F. Lvovich. *IMPEDANCE SPECTROSCOPY Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2012.

[3] Perini, N., Prado, A. R., Sad, C.M.S., Castro, E.V.R., Freitas, M.B.J.G. *Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization*. Fuel, 91 (2012): 224–228.

[4] Chow, R., Tse, D. L., Takamura, K. *The Conductivity and Dielectric Behavior of Solutions of Bitumen in Toluene*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 82 (2004): 840 – 845.

[5] Jaimes, G., Matute, L., Rendón, L., Jorge, J. *Aplicación de Nuevas Tecnologías para la Detección de Crudos Pesados de baja Resistividad y Alta radioactividad en el Campo Dobokubi de la Faja Petrolífera del Orinoco*. Trabajo no publicado.

[6] Duhamel, M. (2016). Reconocimiento de Minerales Pesados y Análisis de sus Efectos sobre los Registros Petrofísicos del Grupo Temblador, Campo Dobokubi, Edo Anzoátegui, Venezuela. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Geofísico, inédito, 153 p.

[7] González de Juana, C., Iturralde de Arocena, J.M., Picard Cadillat, X. *Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas*. Tomo II. FONINVES, 1980.

[8] Galvis, L., Abud, J., González, L. *Reinterpretación geológica de la arena U1S perteneciente a la Formación Oficina, en el Campo Dobokubi del Bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco en el estado Anzoátegui, Venezuela.* Geominas, 41 (2013) No. 60.

[9] Salazar, E. (2014). *Modelado Estructural 3D del Campo Cerro Negro (Bloque Carabobo) Faja Petrolífera del Orinoco, Estado Anzoátegui, Venezuela*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Geofísico, inédito, 126 p.

 [10] Boylestad, R. L. Introducción al análisis de circuitos. Décima edición. Pearson Educación, México, 2004. 591 – 592 pp.

[11] Kremer, F., Schoenhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.

[12] Gerhardt R. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. J. Phys. Chem. Solids, 55 (12) (1994) 1491-1506.

[13] Goual, L. Impedance Spectroscopy of Petroleum Fluids at Low Frequency. Energy & Fuels, 23 (2009) 2090-2094.

[14] Purcell, E. M. *Electricity and Magnetism, Second Edition*. Cambridge University Press, 2011. 326 p.

[15] Cole, K. S., Cole R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I, Alternating Current Characteristics. J. Chem. Phys, 9 (1941): 341 – 351.

[16] Jorge, J., Pereira, J.C., Rodriguez, M., Barrios, N., Oliva, D., Navia, J.A. Impedance spectroscopy in W/O emulsions in a range of intermediate frequencies. Revista Ingenieria UC, 25 (3) (2018) 388 – 395.

[17] Markx, G., Davey, C. L., Kell, D. B. To what extent is the magnitude of the Cole – Cole α of the β - dielectric dispersion of cell suspensions explicable in terms of the cell size distribution? Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 25 (1991): 195 – 211.

[18] Salager, J. L. *Cuaderno FIRP S747-A*. Recuperado de: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747A.pdf

[19] Salager, J. L. *Cuaderno FIRP S747-B*. Recuperado de: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747B.pdf [20] Hanai, T, Koizumi, N, Goto, R. *Dielectric Constants of Emulsions*. Bulletin of the Institute of Chemical Research, Kyoto University, (1962), 40 (4): 240 – 270.

[21] Hanai, T, Koizumi, N. *Dielectric Relaxation of W/O Emulsions in Particular Reference to Theories of Interfacial Polarization*. Bulletin of the Institute of Chemical Research, Kyoto University, (1975), 53 (2): 153 – 160.

[22] Marfisi, S. *Cuaderno FIRP S853-PP*. Recuperado de: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP.pdf

[23] Abdel – Raouf, M. E-S. Crude Oil Emulsions – Composition, Stability and Characterization. InTech, 2012.

[24] Petroleum. (2015). API Gravity. United Kingdom. Recuperado de: http://www.petroleum.co.uk/api

[25] Cordero, G. *Caracterización de muestras de crudo: Proyecto PDVSA – FAJA*. Trabajo realizado en el Laboratorio de Petróleos, Hidrocarburos y Derivados de la Universidad de Carabobo. 2016.

[26] Casalins, A. Caracterización geoquímica area Sinovensa, bloque Carabobo, Faja Petrolífera del Orinoco. 2013.

[27] American National Standard. *Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation. Manual of Petroleum Measurement Standards*. 2000.

[28] Folgero, K. Broad-band dielectric spectroscopy of low-permittivity fluids using one measurement cell. IEEE Trans. Instrum. Meas, 47 (1998) 995 – 1008.

[29] Yokogawa-Hewlett-Packard, Ltd. *Operation and Service Manual Model 4192A LF Impedance Analyzer No. 04192-90001.* Tokyo, 1983.

[30] Punase, A., Prakoso, A., Hascakir, B. *The Polarity of Crude Oil Fractions Affects the Asphaltenes Stability*. SPE Western Regional Meeting, Anchorage, Alaska, USA, 23-26 May 2016.