

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DE ASFALTENOS SOBRE SUSTRATOS DE ORO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

D. Fonseca^a, A. Muñoz-Morales^{b,c*}, J. C. Pereira^b, R. Muñoz-Acuña^a

^a Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología. Universidad de Carabobo, Venezuela.

^b Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología. Universidad de Carabobo, Venezuela.

^c Laboratorio de Biofísica, Centro de Investigaciones Médica y Biotecnológica de la Universidad de Carabobo, Venezuela.

*Autor de correspondencia, email: aamunoz@uc.edu.ve

Recibido: Agosto 2013. Aprobado: Mayo 2013.

Publicado: Mayo 2013.

RESUMEN

En los últimos años la deposición de películas de asfaltenos sobre superficies metálicas ha sido motivo de grandes estudios, debido a que éstas proporcionan valiosa información acerca de la adsorción de los asfaltenos. En este trabajo se presenta un estudio mediante microscopía óptica y electrónica de barrido de películas de asfaltenos, crecidas sobre sustratos de oro electro depositado sobre una superficie de latón. Las muestras fueron elaboradas con asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho precipitados en n-hexano a una relación (1:20) y preparadas a distintas concentraciones empleando como solventes: tolueno, isopropilbenceno (cumeno) y tetrahidrofurano. La deposición de las películas se realizó empleando la técnica del *Spin Coating* a iguales condiciones de velocidad y tiempo de giro. Finalmente se observaron que en las películas de asfaltenos preparada en cumeno se produjo el defecto tipo “estría laminar”, con tolueno se observaron patrones circulares tipo “anillos de café” y por último las diluidas con tetrahidrofurano se presentó discontinuidad en la superficie.

Palabras Claves: Asfaltenos, Electrodeposición, Microscopía Electrónica de Barrido, Adsorción, Spin Coating.

MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF FILMS OF ASPHALTENES ON GOLD SUBSTRATES BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

ABSTRACT

In recent years the asphaltene deposition of films on metal surfaces has been of great studies because they provide valuable information about the adsorption of asphaltene. This paper presents a study by light microscopy and scanning electron asphaltene films, grown on substrates of gold deposited on a surface electro brass. Samples were prepared with oil extracted asphaltene Ayacucho precipitated in n-hexane at a ratio (1:20) and various concentrations prepared by using as solvents: toluene, isopropyl benzene (cumene) and tetrahydrofuran. The deposition of the films was done using the technique of Spin Coating on the same conditions of speed and spin time. Finally we observed that asphaltene films prepared with cumene came the defect type "groove" with toluene, circular patterns were observed type "coffee rings" and finally diluted with tetrahydrofuran was presented on the surface discontinuity.

Keywords: Asphaltenes, electrodeposition, Scanning Electron Microscopy (SEM), Adsorption, Spin Coating.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo de investigación se estudian las características morfológicas de películas delgadas de asfaltenos (fracción del petróleo que poseen pesos moleculares promedios altos, además de elevados contenidos de heteroátomos. Ambos factores contribuyen a aumentar considerablemente la viscosidad del crudo lo

cual obstaculiza su movilidad en condiciones normales [1,2]) depositadas sobre sustratos de oro a través de técnica de *Spin Coating* [3]. Los parámetros establecidos para la caracterización morfológica de las películas de asfaltenos fueron: área de cubrimiento, textura homogeneidad, espesor y rugosidad, el análisis fue

realizado empleando Microscopía Electrónica de Barrido y en forma complementaria Microscopía Óptica, la cual nos permite una interpretación adecuada y racional de las imágenes de MEB.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon disoluciones de asfaltenos utilizando tres tipos de solvente (*Tolueno*, *Cumeno* ó *Isopropilbenceno* y *Tetrahidrofurano* (THF)) a diferentes concentraciones (3000 y 300 ppm), para la obtención del asfalteno se calentó el crudo proveniente de la faja de ayacucho a 40 – 50 centígrados, se le adicionó *n-hexano* en una relación 1:20, luego de ser agitado por 4 horas se le deja reposar por 24 horas, posteriormente se filtra al vacío y se reposa por 48 horas, se extraen las resinas adsorbidas de los asfaltenos en el extractor *Soxhlet* y se somete a reflujo en *n-heptano* durante 8 horas y ya al filtrar y secar se obtienen el asfalteno.

Proceso de formación de las películas: se realizó a través de la técnica del *Spin Coating* [3], en la cual la deposición se hace a través de un movimiento giratorio del sustrato. Como sustrato se utilizó latón recubierta con oro en polvo. El proceso de la formación de la película se describe en la figura 1.

Finalmente para su observación en el microscopio electrónico de barrido cada muestra fue cubierta en el *System Sputtering modelo HUMMER 6.2*. Cubridor iónico, este recubrimiento se realizó durante 45 minutos.

Los espesores de las películas se obtuvo mediante las variaciones de altura de un escalón producido por un rayado tolueno que se realizó sobre la muestra recubierta, la punta de diamante de un rugosímetro marca *MITUTOYO Modelo SJ-201P*, va desplazándose sobre la superficie hasta encontrar el surco o raya midiendo la

variación de altura entre la superficie y el fondo del surco, coincidiendo así con el espesor de la película.

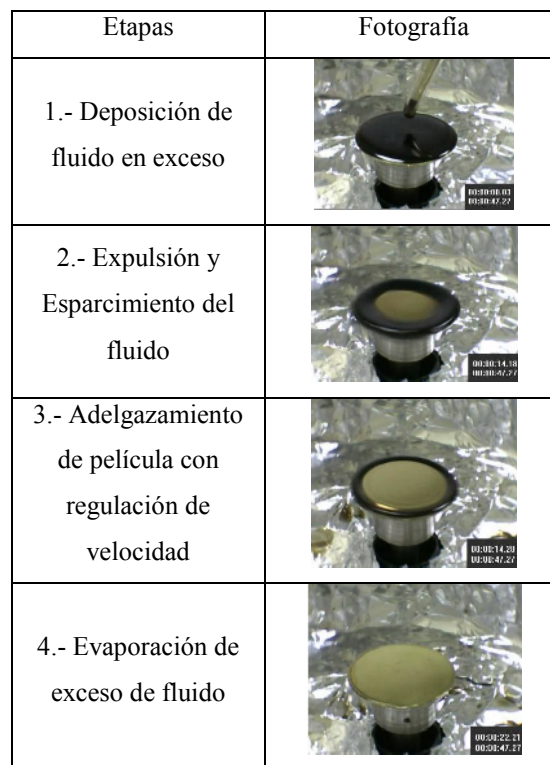


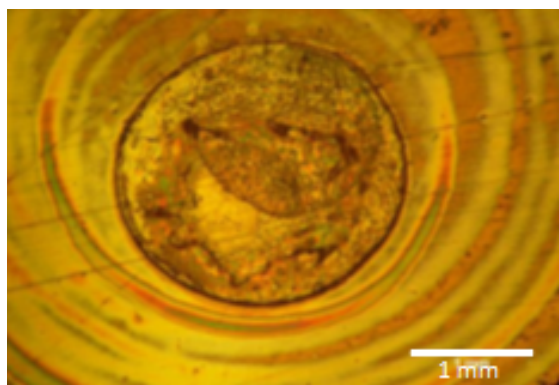
Fig 1. Proceso de Deposición de la película de asfalteno por la técnica de *Spin Coating*.

Finalmente las micrografías fueron obtenidas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de INTEVEP, empleando *Microscopio Electrónico de Barrido* marca *JEOL* Modelo *JSM-6490LV* con un voltaje acelerador de 18kV.

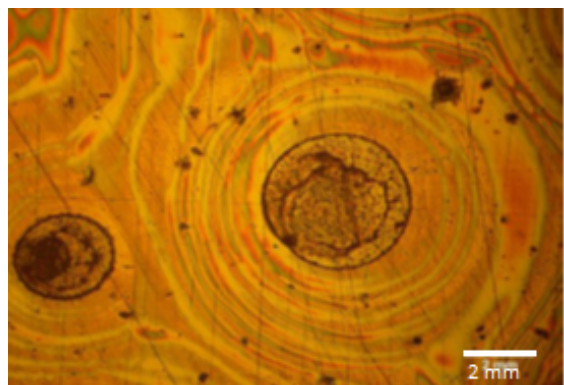
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 2(a) y 2(b) muestran las micrografías de las películas de asfaltenos preparadas a 3000ppm en tolueno obtenidas con el microscopio óptico en ellas se observa la formación de anillos concéntricos, este fenómeno es motivo de estudio en deposición de películas orgánicas con solventes volátiles y es conocido como *anillos de café* [4]. Por otra parte, se puede observar que la película no exhibe homogeneidad en cuanto al color y

distribución de agregados mostrando más bien macro-agregaciones, lo que es consecuencia de la tendencia de los asfaltenos a formar agregados en solventes aromáticos. En cuanto al área de cubrimiento el fluido se distribuye uniformemente la superficie del sustrato, finalmente la película mostró una rugosidad de $0,16\mu\text{m}$ y un espesor de $1,55\mu\text{m}$.



(a)



(b)

Fig 2. (a) Película de asfaltenos a 3000ppm en tolueno a 400X. y (b). Película de asfalteno a 3000ppm en tolueno a 100X.

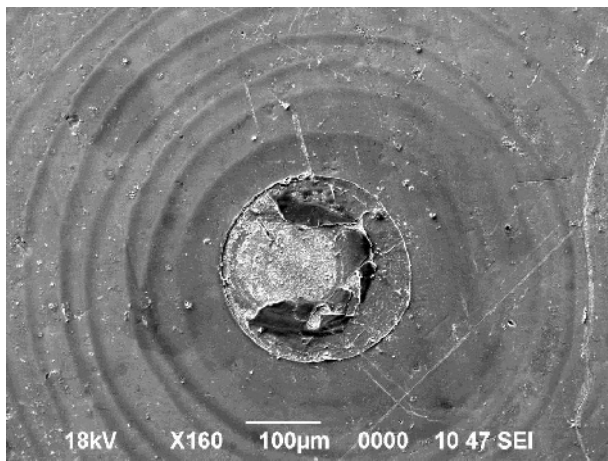
La Figura 3 muestran la micrografía de la película de asfalteno preparada a 300ppm en tolueno, en ella se observa homogeneidad en cuanto al color de la película, existe una distribución uniforme de agregados y ligeramente se aprecian las rayas del sustrato debido a detalles de fabricación. Este resultado, es razonable, ya que la tendencia a formar agregados disminuye con la

concentración de asfaltenos. En cuanto al área de cubrimiento el fluido cubrió en su totalidad el sustrato dejando una fina capa depositada sobre la superficie del mismo. La película presentó una rugosidad de $0,19\mu\text{m}$ y $1,47\mu\text{m}$ de espesor.

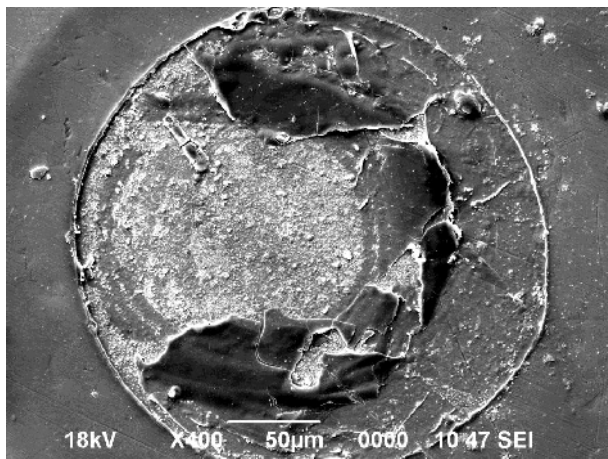


Fig. 3. Película de asfaltenos a 300ppm en tolueno a 100X.

En las Figuras 4(a) y 4(b) se observa la formación de anillos concéntricos de anchura desigual que rodean un círculo central cuyo radio es de $125\mu\text{m}$. Las Figuras 5(a) y 5(b) muestran micrografías a aumentos de 5500X y 15000X que permiten observar agregaciones de asfaltenos a escalas micrométricas logrando de esta manera estimar el tamaño de los agregados presentes en la película, la mayor parte de agregados mostraron formas esféricas. La estructura y propiedades del solvente influyen en la formación de los agregados de asfaltenos. Para el caso de los aromáticos, ambos tienen buena solvencia para los asfaltenos. Sin embargo, los asfaltenos poseen menor solubilidad y mayor tendencia agregativa en cumeno, quizás debido al grupo isopropil que le resta movilidad y difusión. Para el caso del tetrahidrofurano, es mejor solvente que los dos anteriores, es por ello que los agregados de asfaltenos sean de menor tamaño y diferente morfología. Esto se podría explicar debido a la presencia del grupo éter y la estructura cíclica de este solvente.

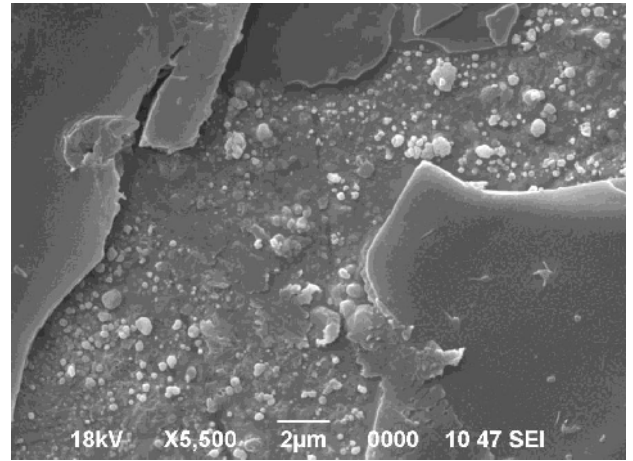


(a)

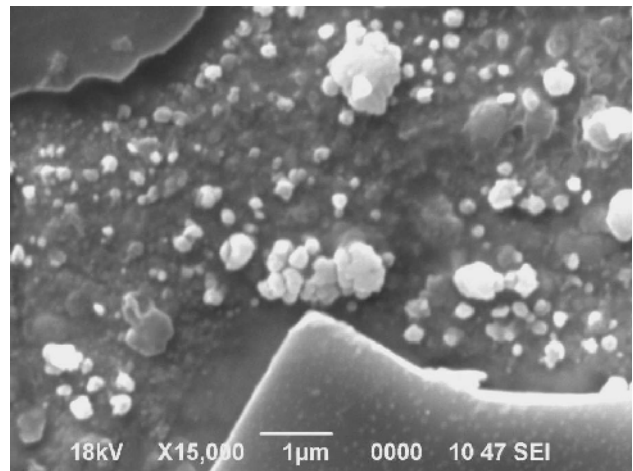


(b)

Fig 4. (a) Micrografía a 160X (b) 400X obtenida en el microscopio electrónico de barrido de la Película de asfalto a 3000ppm en tolueno.



(a)



(b)

Fig. 5. (a) Micrografía a 5500X (b) 15000X obtenida en el microscopio electrónico de barrido de la Película de asfalto a 3000ppm en tolueno.

Luego de analizar las micrografías se determinó el tamaño de los agregados empleando el programa *ImageJ* [5], el cual indica que el 70% de agregados presentan tamaños comprendidos entre 0,28 μm y 0,46 μm . En la Figura 6 se observa una distribución uniforme de agregados, los cuales exhiben formas esféricas, alargadas e irregulares.

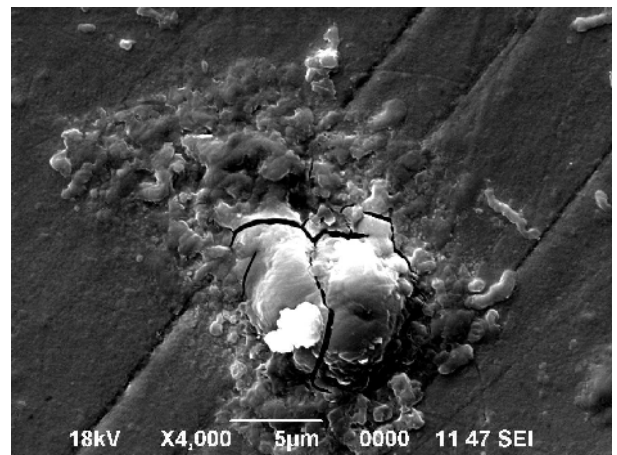


Fig. 6. Micrografía películas de asfaltos preparadas a 300ppm en tolueno.

CONCLUSIÓN

Mediante un análisis de microscopía óptica y electrónica de barrido se estudiaron las características morfológicas de las películas de asfaltenos preparadas mediante la técnica de *Spin Coating* a iguales condiciones de velocidad y tiempo de giro en tolueno, cumeno (isopropilbenceno) y tetrahidrofurano (THF). Los defectos en la formación de las películas preparadas a concentraciones de 3000ppm se evidenciaron tanto en el microscopio óptico como electrónico. En el caso de la película de asfalto preparada en cumeno se produjo el defecto tipo “estría laminar”, con tolueno se observaron patrones circulares tipo “anillos de café” y con tetrahidrofurano se presentó discontinuidad en la superficie (escamaciones). Para el caso de las películas de asfaltenos elaboradas a 300ppm en tolueno y cumeno presentaron homogeneidad en cuanto a los parámetros morfológicos establecidos tales como: textura, área de cubrimiento, espesor y distribución uniforme de los agregados.

REFERENCIAS

- [1] Vivas E., Chávez G., Bravo B., Ysambertt F., Márquez N., (2002). “Estudio de las fracciones ácidas y básicas extraídas de asfaltenos de un crudo pesado”, *Rev. Ciencia* 10(4):419-428.
- [2] Labrador H., Fernández Y., Tovar J., Muñoz R., Pereira J., (2007). “Ellipsometry Study of the Adsorption of Asphaltene Films on a Glass Surface” *Energy & Fuels*, 21:1226-1230.
- [3] Ya-Yu Huang, Kan-Sen Chou (2003) “Studies on the spin coating process of silica films”, *Ceramics International* 29:485–493.
- [4] Hu, H., Larson R. G. (2006) “Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions”, *J. Phys. Chem. B*, 110 (14):7090–7094.

- [5] Collins T.J. (2007), “ImageJ for microscopy” *BioTechniques* 43:25-30.