

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA EN CRUDOS DE LA CUENCA APURE-BARINAS Y LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO EN UN RANGO DE FRECUENCIAS INTERMEDIAS

JOSÉ JORGE ¹, GERARDO JAIMES ², DAVID OLIVA ³, JOSÉ ANTONIO NAVIA ³

¹ Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Laboratorio de Magnetismo.

² Dirección Ejecutiva de Exploración y Estudios Integrados de Yacimientos de PDVSA PETROLEO, S.A.

³ Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física.

e-mail: josejorgea@gmail.com / jaimesgt@pdvsa.com / avilod12@gmail.com / naviajosea@gmail.com

Recibido: mayo 2018

Aprobado para publicación: mayo 2019

RESUMEN

A modo general, una caracterización rápida y no destructiva de las propiedades eléctricas de fluidos del petróleo se facilita por medio de la integración de la espectroscopia de impedancia y la espectroscopia dieléctrica en un rango amplio de frecuencias. A través de estas técnicas se observan efectos de relajación dieléctrica, atribuidas a la complejidad molecular de los crudos, que pueden ser descritos por el modelo de relajación de Cole-Cole. En este trabajo se realizó un estudio de espectroscopia de impedancia y de espectroscopia dieléctrica en cuatro muestras de crudo extraídas de los pozos SNW-8 y TOR-17, de los campos Silvan y Torunos, ubicados en la cuenca Apure-Barinas; MFD-93 y MFD-112 ubicados en el campo Dobokubi de la Faja Petrolífera del Orinoco. Se midió el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia utilizando un analizador de impedancia, luego se determinó la permitividad eléctrica compleja y la conductividad, en un rango de frecuencias entre 500 kHz y 6,1 MHz, usando una celda de electrodos de placas planas y paralelas de acero inoxidable. Se realizó un ajuste de los datos experimentales al modelo Cole-Cole que arrojó los valores de los tiempos de relajación τ para cada muestra.

Palabras Claves: Espectroscopia, impedancia, dieléctrica, relajación, crudo

IMPEDANCE SPECTROSCOPY IN CRUDE OIL SAMPLES FROM THE APURE-BARINAS BASIN AND THE ORINOCO PETROLEUM BELT IN A RANGE OF INTERMEDIATE FREQUENCIES

ABSTRACT

A quick and non-destructive electrical characterization of petroleum fluids is easily done by integrating impedance and dielectric spectroscopy in a broadband of frequencies. Effects of dielectric relaxation are observed through this technique; given that the samples show a complex molecular structure, those effects are described by the Cole-Cole relaxation model. In this work studies of impedance spectroscopy and dielectric spectroscopy were made on four crude oil samples from SNW-8 and TOR-17 wells, fields Silvan and Torunos in the Apure-Barinas basin; MFD-93 and MFD-112 wells from the Dobokubi field in the Orinoco Petroleum Belt. Frequency-dependent impedance magnitude and phase angle were measured in a range from 500 kHz to 6.1 MHz with a stainless steel parallel plates cell and an impedance analyzer in order to calculate complex dielectric permittivity and conductivity. Relaxation times τ were obtained through an experimental data fitting to the Cole-Cole model.

Keywords: Spectroscopy, impedance, dielectric, relaxation, oil

INTRODUCCIÓN

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; caracterización de cerámicas para baterías de combustible de óxidos sólidos, sensores

biomédicos, mediciones en semiconductores, estudios de cinética, reacciones en procesos electroquímicos así como en crudos y fracciones de los crudos para relacionarlos con la permitividad eléctrica, conductividad eléctrica y porcentaje de agua de los mismos (Lvovich, 2012).

EIS es ampliamente usada en los estudios de mecanismos de conducción electrónica, iónica, semiconductor, y principalmente en fenómenos de relajación, cuyas constantes de tiempo varían en varios órdenes de magnitud desde minutos hasta nanosegundos (Lvovich, 2012). La espectroscopia de impedancia consiste en aplicar una diferencia de potencial alterna $V(j\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ a una celda de placas conductoras planas y paralelas, usada frecuentemente para bajas frecuencias, donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular y f la frecuencia en Hz. Midiendo las partes real e imaginaria de la corriente $I(j\omega) = I_0 \exp[j(\omega t + \theta)]$ que circula por la celda, se puede determinar la impedancia $Z(j\omega)$ a través de la ley de Ohm $Z(j\omega) = V(j\omega) / I(j\omega)$. El espectro de frecuencia se obtiene al cambiar la frecuencia angular. Varios factores intrínsecos al material dentro de la celda, como la composición química (Chow, 2004), las estructuras moleculares o cristalinas, la homogeneidad, la presencia de portadores de carga y sus tipos, pueden afectar la respuesta del espectro (Casari, Mastelari, Spano, Bizott & de Assis, 2013).

Un importante estudio como la espectroscopia dieléctrica (DS) puede determinarse a partir de la espectroscopia de impedancia. El análisis dieléctrico 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 están relacionados con la actividad molecular. Dependiendo del material investigado y la frecuencia de la aplicación del campo eléctrico, la polarización determinada puede ser: electrónica y atómica (pequeño desplazamiento de la nube electrónica en el rango de frecuencias THz), dipolar (rotación de momentos dipolares permanente en el rango de frecuencia de kHz-MHz) e iónica (desplazamiento de iones en la región de frecuencia Hz-kHz). (Kremer & Schoenhals, 2003)

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'' (Goual, 2009). 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'' . Moléculas grandes no polares típicamente pierden su orientación con el campo a bajas 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 (Lvovich, 2012).

En la descripción de las propiedades dieléctricas dependientes de la frecuencia se suelen emplear funciones dieléctricas complejas como la impedancia (Z^*), la permitividad eléctrica (ϵ^*) o el modulus eléctrico (M^*) con tiempos de relajación τ_z , τ_e y τ_M respectivamente. Un particular proceso físico puede ser representado por varios tiempos de relajación, dependiendo de cuál función dieléctrica se elija; cada tiempo de relajación describe el mismo proceso físico.

La gráfica de la parte real de la permitividad en función de la frecuencia mostrará una línea recta, una curva continuamente decreciente o una curva de forma sigmoidal dependiendo de la intensidad de la relajación, es decir, la relación $r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$, donde ϵ_s es el valor de la parte real de la permitividad a bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$) y ϵ_∞ el valor de la parte real de la permitividad a altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$). Si el rango de frecuencia experimental disponible es lo suficientemente amplio como para mostrar más que una línea recta en la parte real, entonces la parte imaginaria correspondiente mostrará un pico. La relación $r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$ juega un papel muy importante en la determinación del valor del tiempo de relajación para una función dieléctrica particular y por lo tanto, determina a qué frecuencia la parte imaginarias de una función dieléctrica particular tendrán un pico (donde $\omega\tau = 1$) (Gerhardt, 1994).

La cuenca Apure-Barinas se ubica en la parte suroccidental de Venezuela y abarca una extensión de 87.000 km². Dentro de ella existen 11 campos petroleros que producen principalmente crudo mediano (gravedad API 24°, densidad 0,92-0,87g/cm³, asfaltenos 0,1 – 12%), cuyas rocas recipientes son cretáceas y eocenas. Se tomaron muestras de los campos Torunos y Silvan, encontrándose ambos en las Formaciones Gobernador (eoceno medio) y Fortuna (cretácico tardío); los hidrocarburos se localizan en trampas estructurales formadas por anticlinales y monoclinales rodeadas por fallas normales (Galvis, Abud & González, 2013).

La Cuenca Oriental de Venezuela se encuentra en la zona centro-este del país. Cubre un área aproximada de 153.000 km². Cuenta con 2.606 pozos activos que producen principalmente crudo pesado y extra pesado (gravedad API de entre 10-21,9, densidad 0,92-1,00 g/cm³, asfaltenos 30%). La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) representa el borde meridional de la cuenca, ocupa una superficie aproximada de 54.000 km², y se divide en cuatro grandes bloques: Boyacá, Junín, Carabobo y Ayacucho. Se tomaron muestras del campo Dobokubi, ubicado en la Formación Cretácica del Grupo Temblador. Por acuñaamientos regionales de las formaciones y a estructuras de mayor escala se favorece la acumulación de hidrocarburos (Galvis et al., 2013) (Lopez & Lo Monaco, 2010).

Este trabajo propone realizar un estudio de espectroscopia de impedancia y de espectroscopia dieléctrica a cuatro muestras de crudo, dos de ellas extraídas de los pozos SNW-8 y TOR-17 de los campos Silvan y Torunos, ubicados en la cuenca Apure-Barinas, en estado deshidratado; las dos restantes tomadas de los pozos MFD-93 y MFD-112 ubicados en el campo Dobokubi, bloque Ayacucho de la

FPO, en estado emulsionado. Para ello se mide el modulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia utilizando un analizador de impedancia, luego se determina la permitividad y conductividad eléctrica compleja, en un rango de frecuencia de 500 kHz a 6,1 MHz, usando una celda de electrodos de placas planas y paralelas de acero inoxidable.

ASPECTOS TEORICOS

La impedancia, permitividad, modulus y conductividad eléctrica complejas están descritas por:

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (1)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2)$$

$$\epsilon^* = \frac{1}{j\omega C_0 Z} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3)$$

$$M^* = \frac{1}{\epsilon} = M' + jM'' \quad (4)$$

$$\sigma^* = j\omega\epsilon_0\epsilon^* = \sigma' + j\sigma'' \quad (5)$$

Donde: $j = \sqrt{-1}$, ω es la frecuencia angular; Z' , Z'' , ϵ' y ϵ'' son las partes reales e imaginarias de la impedancia y permitividad; σ' la parte real de la conductividad y M'' la parte imaginaria del modulus.

$$\epsilon' = \frac{-Z''}{|Z|^2 \omega C_0} \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{|Z|^2 \omega C_0} \quad (7)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = \omega C_0 Z' \quad (8)$$

$$\sigma' = \omega\epsilon_0\epsilon'' = \frac{t}{A} \frac{Z'}{|Z|^2} \quad (9)$$

Donde: $C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{t}$ es la capacitancia de la celda con aire, ϵ_0 es la permitividad en el vacío (8.854×10^{-12} F/m), A es el área de sección transversal de las láminas del capacitor, t es la separación entre los electrodos.

Debido a la complejidad de la composición del crudo, el modelo que posiblemente se acerque más al comportamiento dieléctrico es el modelo de relajación de Cole-Cole, tal como lo propone Folgero (1995, 1998) para muestras de crudos del Mar del Norte, así como para crudos pesados.

El petróleo puede ser visto como un sistema disperso donde los asfaltenos están en estado coloidal. Las moléculas de asfaltenos se encuentran en el centro de la estructura del líquido de petróleo, los otros componentes se organizan alrededor de la capa de asfaltenos en orden decreciente de polarización: resinas, hidrocarburos aromáticos y saturados.

Los asfaltenos se definen como la fracción más compleja de petróleo que es insoluble en alcanos normales tales como n-pentano, n-hexano o n-heptano, pero solubles en benceno o tolueno. Son los compuestos más polares y más pesados en el crudo. Estos generan una amplia distribución de estructuras moleculares que pueden variar mucho de un crudo a otro (Velásquez & Pereira, 2014).

Para este trabajo se emplea el modelo de relajación de Cole-Cole, el cual está descrito por la ecuación (10). Las partes real e imaginaria de la permitividad se describen en las ecuaciones (11) y (12)

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{1 + (j\omega\tau_{\text{ColeCole}})^{1-\alpha}} - j\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (10)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})[1 + (\omega\tau_{\text{ColeCole}})^{1-\alpha}\sin(\frac{\alpha\pi}{2})]}{1 + 2(\omega\tau_{\text{ColeCole}})^{1-\alpha}\sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau_{\text{ColeCole}})^{2(1-\alpha)}} \quad (11)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})(\omega\tau_{\text{ColeCole}})^{1-\alpha}\cos(\frac{\alpha\pi}{2})}{1 + 2(\omega\tau_{\text{ColeCole}})^{1-\alpha}\sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau_{\text{ColeCole}})^{2(1-\alpha)}} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (12)$$

Donde: τ_{colecole} es el tiempo de relajación de Cole-Cole, ϵ_s y ϵ_∞ representan la permitividad eléctrica a bajas y altas frecuencias, σ es la conductividad eléctrica y α la constante de distribución de tiempos de relajación (Kremer y Schönhals, 2003).

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Equipos: Se utilizó el analizador de impedancia HP 4193A Vector Impedance Meter, el cual posee un rango de frecuencia desde 400 kHz a 110 MHz.

Celda: La celda consiste en un bloque rectangular de teflón, con un sistema de refrigeración y con electrodos de acero inoxidable en su interior de área $52 \times 105 \text{ mm}^2$ separados por 5.5 mm . La capacidad del condensador C_0 es $8,8 \text{ pF}$.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Figura 1 se grafica el módulo de la impedancia del condensador, o celda, en función de la frecuencia para un

rango entre 400 kHz y 10 MHz; la celda se comporta como un condensador ideal hasta una frecuencia de 6,1 MHz. El módulo de la impedancia decae como $1/\omega C_0$ y el ángulo de fase es aproximadamente $-\pi/2$. Por encima de 4,7 MHz el ángulo comienza a disminuir debido a efectos inductivos.

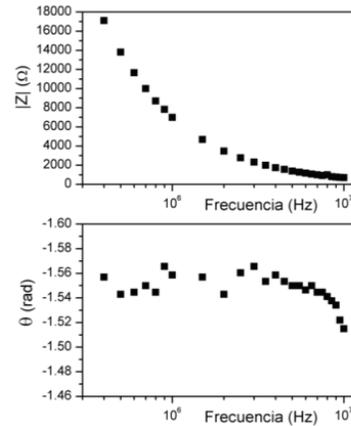


Figura 1. Diagramas de Bode de la celda con aire. Módulo de la impedancia y ángulo de fase en función de la frecuencia

El módulo de la impedancia y el ángulo de fase se grafican en los diagramas de Bode mostrados en las Figuras 2 y 3, se observa como el módulo de la impedancia decae a medida que incrementa la frecuencia. En las gráficas de la fase en función de la frecuencia (Figura 3) se aprecia un mínimo para las cuatro muestras, los cuales se encuentran en: 5,5 MHz para SNW-8, 4,9 MHz para TOR-17, 5,1 MHz para MFD-93 y MFD-112. Aunque las frecuencias se encuentran cercanas al límite de medida de la celda empleada, el hecho de que existe un mínimo y luego un aumento de la fase se puede atribuir al comportamiento eléctrico de los crudos.

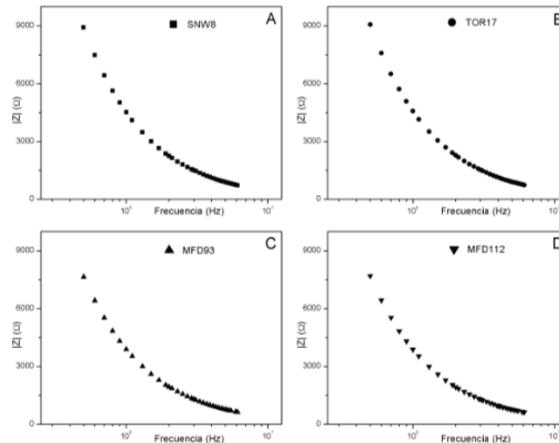


Figura 2. Módulo de la impedancia de las cuatro muestras de crudo SNW-8, TOR-17, MFD-93 y MFD-112

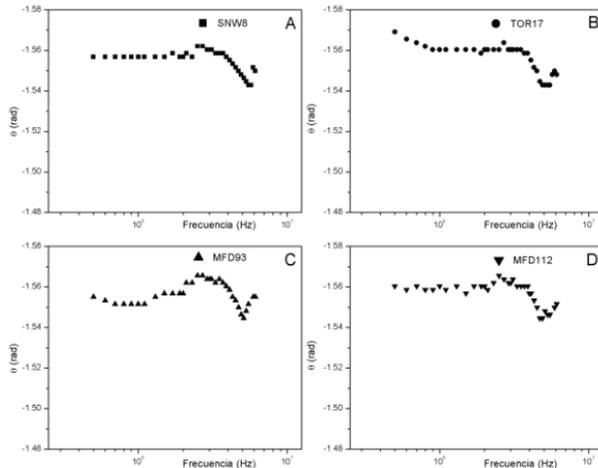


Figura 3. Ángulo de fase en radianes de las muestras de crudo

A partir de la ecuación (6) se obtiene el gráfico de la parte real de la permitividad ϵ' en función de la frecuencia, como se muestra en la Figura 4. Para las cuatro muestras se observa un comportamiento casi constante en el rango estudiado de 500 kHz hasta 6.1 MHz. Las muestras de la FPO poseen mayor permitividad que las muestras de Barinas, como se muestra en la tabla 1, esto puede ser debido a un mayor porcentaje de agua contenida en las muestras de la FPO. Puede observarse un ligero aumento de la permitividad real a partir de los 4 MHz, lo cual puede ser atribuido a los efectos inductivos de la celda, sin embargo a medida que aumenta la frecuencia se observa una disminución obteniéndose un mínimo atribuible a la muestra y luego de nuevo un aumento el cual es dominado por los efectos inductivos de la celda.

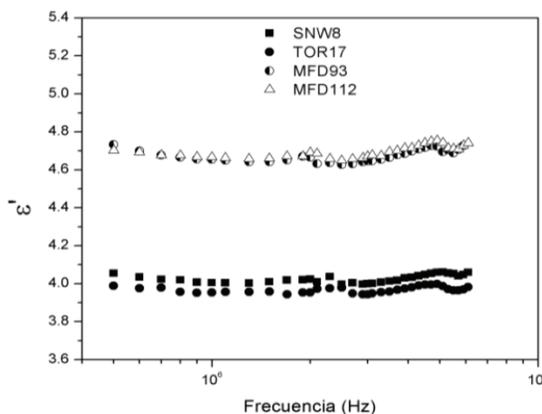


Figura 4. Parte real de la permitividad eléctrica de las cuatro muestras de crudo

Tabla 1. Valores de ϵ_s de las muestras de crudo a 500 KHz.

Muestra	ϵ_s
SNW-8	4,05
TOR-17	3,98
MFD-93	4,73
MFD-112	4,70

En la Figura 5 se gráfica la parte imaginaria de la permitividad ϵ'' (dielectric loss) en función de la frecuencia, de acuerdo a la ecuación (7). Para la muestra SNW-8 se obtiene un máximo en 5,5 MHz, para la muestra TOR-17 en 4,9 MHz, mientras que para las muestras MFD-93 y MFD-112 se encuentra un máximo en 5,1 MHz y 4,9 MHz respectivamente.

La ubicación de éste valor máximo representa el tiempo de relajación para la función dieléctrica ϵ^* , se define como el inverso de la frecuencia angular en el máximo de la parte imaginaria, es decir:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \quad (13)$$

Un máximo en la permitividad imaginaria ϵ'' va relacionado a una disminución de la parte real de la permitividad eléctrica ϵ' debido al proceso de relajación de los diferentes mecanismos de polarización de la muestra. De acuerdo al modelo de relajación Cole-Cole, el comportamiento de ϵ'' puede modelarse por medio de la ecuación (12). Fijando el valor de la conductividad eléctrica σ' a 500 kHz de acuerdo la ecuación (9), se realizó un ajuste de los datos experimentales por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose los parámetros ϵ_s , ϵ_∞ , τ_0 y α reportados en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de ajuste del modelo Cole – Cole.

Muestra	ϵ_s	ϵ_∞	$\tau_{\text{colecoble}} \text{ (ns)}$	α
SNW-8	4.0653	3.9673	25.364	-0.3578
TOR-17	4.0207	3.9473	29.946	-0.5518
MFD-93	4.6937	4.6123	28.029	-0.5275
MFD-112	4.7089	4.6571	30.536	-0.6642

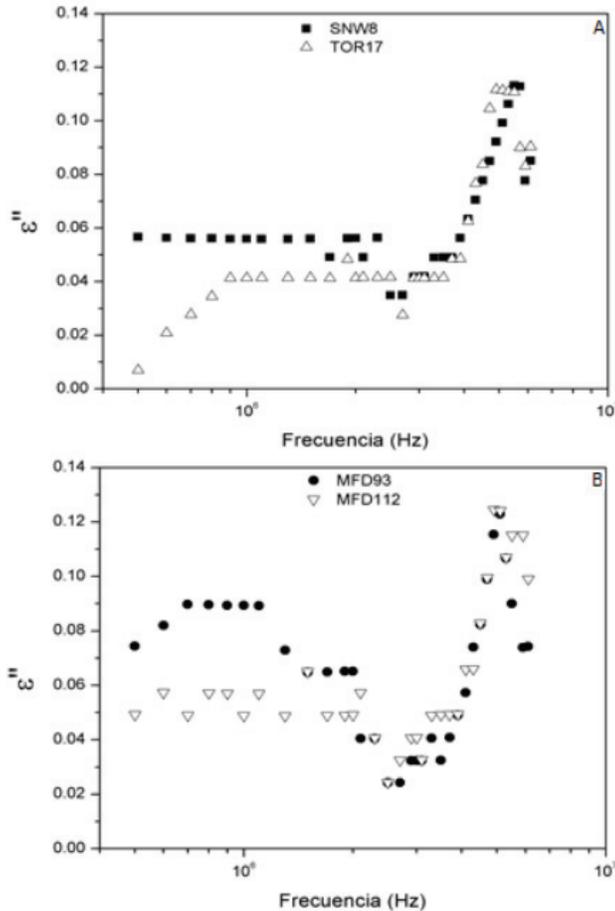


Figura 5. Parte imaginaria de la permitividad eléctrica ϵ'' de las muestras de crudo de los pozos SNW-8, TOR-17, MFD93 y MFD112

En la Figura 6 se muestran los datos experimentales de ϵ'' y las líneas continuas representan las gráficas del ajuste obtenido. Se aprecia como el ajuste muestra máximos muy próximos a los datos experimentales, con los cuales se obtienen los valores de los tiempos de relajación τ para cada muestra como se indica en la tabla 2. Los valores experimentales de los tiempos de relajación experimental y los del ajuste se reportan en la tabla 3. Puede observarse como los valores de ϵ_s obtenidos por el ajuste están en buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente en la gráfica de la Figura 4. Los valores de la constante α representan una distribución de tiempos de relajación debido a los diferentes mecanismos de polarización de la muestra. Generalmente estos valores están entre 0 y 1, sin embargo el ajuste arroja valores de α negativos, lo cual puede deberse a la complejidad molecular de la muestra, producto de los diferentes componentes polares del crudo (Nobre & Lanfredi, 2003).

La línea continua en las graficas de la permitividad real ϵ' se obtiene a partir de la ecuación (11) con los datos obtenidos

por el ajuste, indicados en la Tabla 2, puede observarse una muy buena coincidencia entre los datos experimentales y el modelo propuesto.

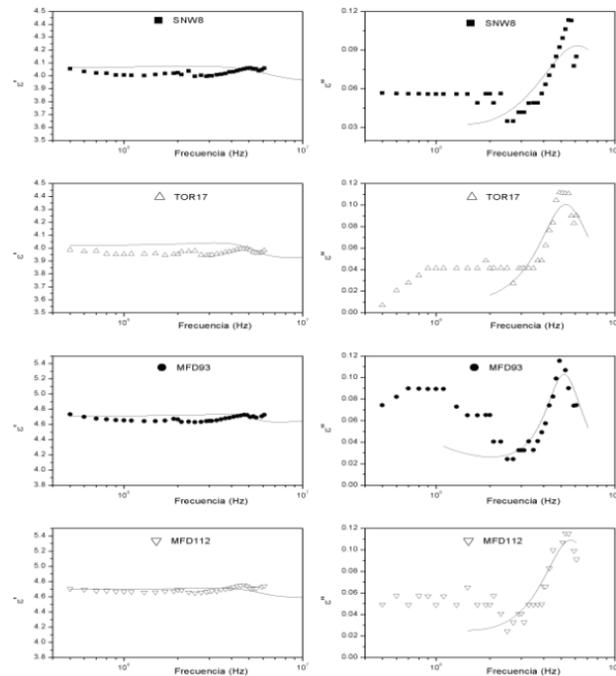


Figura 6. Permitividad real e imaginaria experimentales de las muestras SNW-8, TOR-17, MFD-93 y MFD-112. La línea continua en la permitividad imaginaria representa el ajuste de acuerdo al modelo Cole – Cole

Tabla 3. Comparación entre los tiempos de relajación experimentales y los obtenidos por el ajuste.

Muestra	$\tau_{\text{colecoble exp}} \text{ (ns)}$	$\tau_{\text{colecoble ajuste}} \text{ (ns)}$
SNW-8	28.927	25.364
TOR-17	32.481	29.946
MFD-93	31.207	28.029
MFD-112	32.481	30.536

En las Figura 7 se grafica la conductividad σ' en función de la frecuencia de acuerdo a la ecuación (9). En las gráficas puede observarse un aumento de la conductividad eléctrica con el aumento de la frecuencia, obteniéndose un máximo para las mismas frecuencias que el comportamiento de la permitividad eléctrica imaginaria ϵ'' , debido a que un máximo en ϵ'' corresponde a un máximo en σ' de acuerdo a la ecuación (9). Un aumento de ϵ'' y por lo tanto de σ' significa que la muestra va perdiendo su capacidad dieléctrica a medida que aumenta la frecuencia, teniendo la parte imaginaria de la permitividad (dielectric loss) mayor contribución en las propiedades dieléctricas de la muestra.

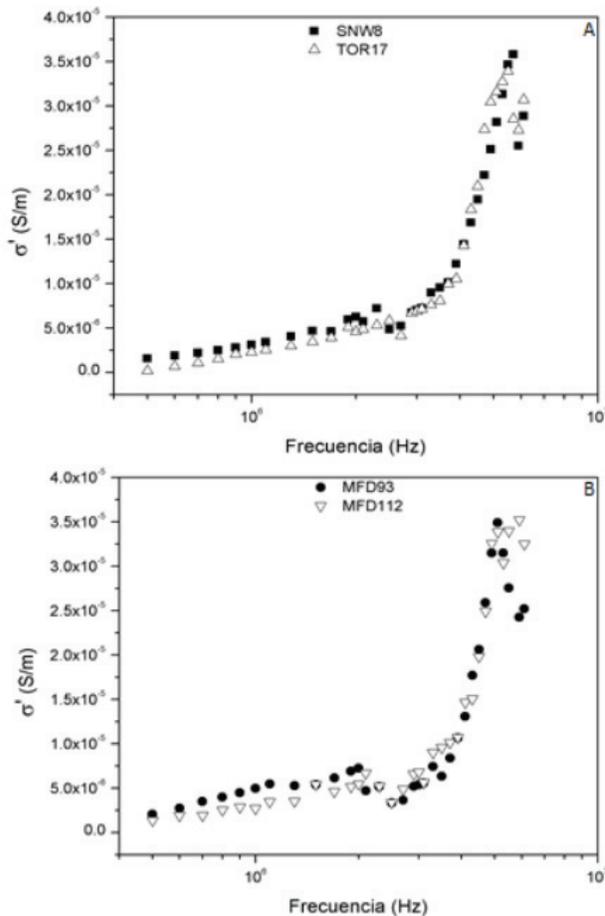


Figura 7. Conductividad eléctrica de las muestras SNW-8, TOR-17, MFD93 y MFD112

En la Tabla 4 se reportan los valores de conductividad para una frecuencia de 500 kHz, la mayor conductividad corresponde a la muestra MFD-112; esto puede deberse a que esta muestra posee un porcentaje de asfaltenos mayor que las demás muestras, tal como lo reportado por Goual (2009) y Perini, Prado, Sad, Castro & Freitas (2012), donde demuestran que para soluciones de asfaltenos en tolueno, la conductividad eléctrica aumenta con el porcentaje de asfaltenos. Los crudos pesados de la FPO tienen mayor porcentaje de asfaltenos que los crudos de la cuenca de Barinas (Lopez et al., 2010) (Lopez, Lo Monaco & Richardson, 1998).

Tabla 4. Valores de conductividad a 500 KHz.

Muestra	σ' ($\mu\text{S/m}$)
SNW-8	1,575
TOR-17	0,194
MFD-93	2,068
MFD-112	1,370

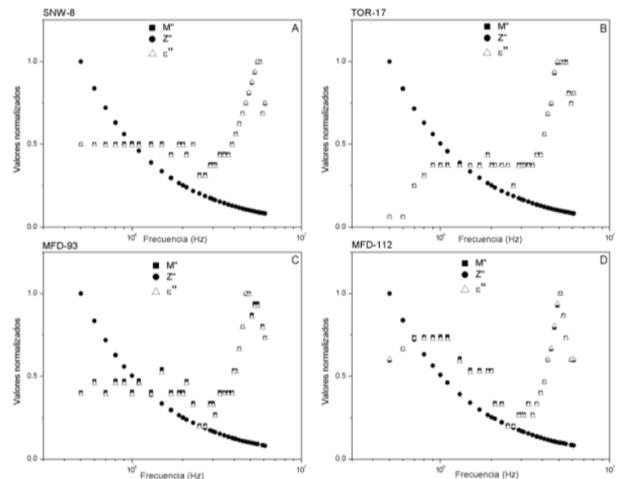


Figura 8. Valores normalizados de M'' , Z'' y ϵ'' para las muestras SNW-8 (A), TOR-17 (B), MFD-93 (C) y MFD112 (D)

La respuesta eléctrica de materiales de conducción iónica es generalmente reportada en términos de impedancia y/o modulus eléctrico donde domina una conductividad de largo alcance, mientras que para materiales dieléctricos está dada en términos de permitividad real e imaginaria, debido a que domina un mecanismo de relajación localizada. La relación $r = \frac{\epsilon'_S}{\epsilon'_\infty}$ juega un papel muy importante en la determinación del valor del tiempo de relajación para una función particular dieléctrica.

La representación gráfica normalizada de las partes imaginarias de las funciones dieléctricas puede exhibir valores máximos en forma de picos para un mismo proceso físico. Generalmente el modulus muestra una frecuencia más alta mientras que la parte imaginaria de la permitividad una frecuencia más baja, cumpliéndose la relación $\tau_\epsilon \geq \tau_y > \tau_{\tan\delta} > \tau_Z \geq \tau_M$, donde cada tiempo de relajación corresponde a una función dieléctrica particular, tales como permitividad, admitancia, factor de disipación, impedancia y modulus. La relación r determina que tan cercanos o separados se encontrarán estos máximos; para r pequeño, por ejemplo $r=3$, los máximos estarán muy juntos y para $r = 200$ estarán separados (Gerhardt, 1994) (Cao & Gerhardt, 1990).

En la Figura 8 se grafican los valores normalizados de las funciones dieléctricas permitividad, modulus e impedancia. Se observa para las cuatro muestras que los máximos de las funciones modulus y permitividad están prácticamente solapados y en la impedancia no se observa un máximo. Esto se debe a que para nuestro caso el valor de la intensidad de la relajación r es muy próximo a 1, de acuerdo al ajuste realizado de los datos experimentales con

el modelo Cole-Cole, como puede observarse de los valores ϵ_s y ϵ_∞ reportados en la tabla 2. Este resultado es similar al reportado por Folgero (1998) para muestras del Mar del Norte, donde la intensidad de la relajación r también tiene un valor muy próximo a la unidad.

CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades dieléctricas de fluidos del petróleo, a través de la espectroscopia de impedancia, permite observar efectos de relajación dieléctrica de acuerdo al modelo Cole-Cole debido a los diferentes mecanismos de polarización presentes en las muestras como consecuencia de la complejidad molecular de los crudos, la cual conlleva a una distribución de tiempos de relajación. El rango de frecuencias empleado fue determinado de acuerdo a las características del analizador de impedancia HP 4193A y de la celda, resultando un rango de 500 kHz a 6,1 MHz. Dentro del rango de frecuencias empleado se encontró un comportamiento casi constante de la parte real de permitividad ϵ' hasta alrededor de una frecuencia de 5 MHz donde se observa un pequeño decaimiento, así como un máximo en las partes imaginarias de la permitividad ϵ'' para las cuatro muestras de crudo. Se logra encontrar un buen acuerdo entre los tiempos de relajación obtenidos de los picos de la parte imaginaria de la permitividad ϵ'' con los encontrados por el ajuste; se tiene una buena coincidencia entre la gráfica de la permitividad real ϵ' obtenida con los datos del ajuste y la gráfica obtenida de los datos experimentales.

La conductividad eléctrica de las muestras aumenta junto con la frecuencia, obteniéndose un máximo en las mismas frecuencias que para la permitividad eléctrica imaginaria ϵ'' debido a que las muestras van perdiendo su capacidad dieléctrica a medida que aumenta la frecuencia, teniendo la parte imaginaria de la permitividad ϵ'' o dielectric loss (perdida dieléctrica) mayor contribución en las propiedades dieléctricas de la muestra. La muestra MFD-112 tiene mayor conductividad a 500 kHz que las otras muestras; este comportamiento posiblemente se atribuye a un mayor porcentaje de asfaltenos que las demás muestras, tal como lo reportado por Goual, donde demuestran que para soluciones de asfaltenos en tolueno, la conductividad eléctrica aumenta con el porcentaje de asfaltenos. Encontramos que para las cuatro muestras los máximos de las funciones modulus y permitividad están prácticamente solapados mientras que en la impedancia no se observa un máximo. Esto se debe a que para nuestro caso el valor de la intensidad de la relajación r es muy próximo a 1. De acuerdo al ajuste realizado de los datos experimentales con el modelo Cole-Cole, los valores de ϵ_s y ϵ_∞ son muy próximos.

REFERENCIAS

- CAO, W., GERHARDT, R. (1990). Calculation of various relaxation times and conductivity for a single dielectric relaxation process. *Solid State Ionics*, 42, 213 - 221.
- CASARI, M., MASTELARI, N., SPANO ROSA, E., BIZOTT, V., & DE ASSIS PERRECHIL, F. (Noviembre 2013). Determination of water concentration in water in oil emulsions by the impedance spectroscopy method. 22nd International Congress of Mechanical Engineering. COBEM 2013, Sao Paulo, Brasil.
- CHOW, R., TSE, D. L., TAKAMURA, K. (2004). The Conductivity and Dielectric Behaviour of Solutions of Bitumen in Toluene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 82, 840 – 844.
- FOLGERO, K. (1995). A broad-band and high-sensitivity dielectric spectroscopy measurement system for quality determination of low-permittivity fluids. *Meas. Sci. Technol.* 6 (1995) 995-1008.
- FOLGERO, K. (1998). Broad-band dielectric spectroscopy of low-permittivity fluids using one measurement cell. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 47 (4), 881 - 885.
- GALVIS, L., ABUD, J., GONZÁLEZ, L. (2013). 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 (60), 35 - 41.
- GERHARDT, R. (1994). Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55 (12), 1491-1506.
- GOUAL, L. (2009). Impedance spectroscopy of petroleum fluids at low frequency. *Energy & Fuels*, 23, 2090-2094.
- KREMER, F., SCHOENHALS, A. (2003). *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Nueva York: Editorial Springer – Verlag Berlin Heidelberg. 59 – 64.
- LOPEZ, L., LO MONACO, S. (2010). Geoquímica de crudos de la faja petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 25 (2), 41 - 50.

- LOPEZ, L., LO MONACO, S., RICHARDSON, M. (1998). Use of molecular parameters and trace elements in oil – oil correlation studies, Barinas sub – basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*, 29, 613 – 629.
- LVOVICH, V. F. (2012). *IMPEDANCE SPECTROSCOPY Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. Nueva Jersey: Editorial John Wiley & Sons, Inc. 1 – 32.
- NOBRE, M.A.L., LANFREDI, S. (2003). Dielectric spectroscopy on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramic: an approach based on the complex impedance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2457–2464.
- PERINI, N., PRADO, A.R., SAD, C.M.S., CASTRO, E.V.R., FREITAS, M.B.J.G. (2012). Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. *Fuel*, 91, 224–228.
- VELÁSQUEZ, INGRID; PEREIRA, JUAN C. (2014) Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales. *Revista INGENIERÍA UC*, vol. 21, núm. 3, septiembre-diciembre, 2014, pp. 45-54 Universidad de Carabobo Carabobo, Venezuela

