

# Interacciones resinas-asfaltenos: correlación con la precipitación de asfaltenos

*Juan Pereira\* e Isbet López*

*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Apartado 3336. Valencia, Venezuela.*

Recibido 21-01-05 Aceptado: 27-03-06

## Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio de la adsorción de resinas en n-heptano, del crudo Furrial, sobre siete tipos de sustratos: asfalteno, asfalteno soportados sobre sílice gel, fracciones coloidales  $A_1$  y  $A_2$  (fraccionadas con p-Nitrofenol), fracción  $A_1$  y  $A_2$  sobre sílice gel. La técnica empleada fue la espectrofotometría UV-visible a 400nm. Los resultados de la adsorción sobre las fracciones coloidales, respectivamente, mostraron que las resinas tuvieron mayor afinidad por la fracción  $A_1$  que por  $A_2$ . En cuanto a resinas- $A_1$ /sílice gel mostró una sola etapa, mientras que resinas- $A_2$ /sílice gel se observó una isoterma del tipo S o multicapa y según los valores de adsorción obtenidos, éstos indican que la interacción de las resinas fue mayor para la fracción  $A_1$ /sílice gel que para  $A_2$ /sílice gel. La tendencia de cada isoterma refleja la complejidad del comportamiento de las resinas y asfaltenos provenientes del crudo Furrial en los estudios de adsorción, el cual presenta problemas de precipitación durante su producción.

**Palabras clave:** Adsorción; asfaltenos; resinas.

## Resins-asphaltenes interactions: asphaltene precipitation correlation

### Abstract

The present work has as main objective the study of the resin adsorption in n-heptane, of the crude oil Furrial, on seven types of substrates: asphaltene, asphaltene supported on silica gel, fractions  $A_1$  and  $A_2$  (fractionation with p-Nitrophenol), fraction  $A_1$  and  $A_2$  on silica gel. The used technique were the UV-visible spectrophotometric to wavelength of 400nm. The results of the adsorption on the fractions  $A_1$  and  $A_2$ , respectively, showed that the resins had high affinity by the  $A_1$  fraction that by  $A_2$ . As far as you draw resin from  $A_1$ /silica showed a single stage, whereas you draw resin from  $A_2$ /silica it was observed an isotherm of the S type or multilayers and according to the obtained values of adsorption, these indicate that the interaction of resins was greater for the  $A_1$ /silica fraction that stops  $A_2$ /silica. The tendency of each isotherm reflects the complexity of the behavior of originating resins and asphaltene of the crude oil Furrial in the adsorption studies, and have flocculation problems during oil production.

**Key words:** Adsorption; asphaltenes; resins.

\* Autor para la correspondencia: E-mail: jcpereir@uc.edu.ve

## Introducción

Es generalmente aceptado que el crudo es un sistema coloidal de un sólido (asfaltenos) que se encuentra dispersado por las resinas (1). Generalmente las investigaciones se focalizan en el estudio de la fracción de asfaltenos. Esta fracción constituye la parte más polar y de mayor peso molecular del crudo, son una clase compleja de compuestos cuya tendencia es precipitar durante las operaciones de explotación y producción del petróleo, causando serios problemas en todas las facetas relacionadas a dicho proceso. Las resinas juegan un papel muy importante en la estabilidad del petróleo y evita la separación de los constituyentes de los asfaltenos o parte de esta fracción como una fase separada. De aquí la importancia del estudio referente al comportamiento entre los asfaltenos y las resinas en la formación de agregados, cuando las interacciones son debidas a un medio tan heterogéneo como el petróleo.

Las resinas son solubles en los solventes que precipitan los asfaltenos, como n-pentano o n-heptano, y son insolubles en propano, butano, acetona y alcoholes de bajo peso molecular. Mientras que, la fracción asfaleno se define como el material que precipita del crudo luego de agregarle un exceso de 40 o 60 volúmenes de una parafina de bajo peso molecular (n-heptano la más usual). Más que una definición ella constituye la descripción general de un método de separación. No obstante, la propia separación sugiere que los asfaltenos, más que una familia de compuestos sería una clase de solubilidad. Es decir, cualquier compuesto de solubilidad parecida, pudiera ser clasificado como asfaleno sobre esta base. En efecto, la ausencia de la fracción resinas (producida por una variedad de condiciones) en los maltenos, influye en la capacidad de mantener los asfaltenos ya sea en solución o en un sistema coloidal estable. Los elementos constituyentes de las resinas aisladas, muestran que las proporciones de carbono e hidrógeno son muy parecidas a los asfaltenos. Estos

intervalos pueden variar de la siguiente manera: Carbono  $85 \pm 3\%$ , Hidrógeno  $11 \pm 1\%$ , Nitrógeno  $0,50 \pm 0,15\%$  y oxígeno  $1,0 \pm 0,2\%$ .

Si embargo existe un notable incremento en la proporción H/C de las resinas en comparación con los asfaltenos, los cuales muestran una proporción en el intervalo de 0,9 a 1,2. La diferencia estructural conduce a un comportamiento diferente en los solventes. Por ejemplo, un pequeño cambio en la estructura hace soluble o insoluble a los constituyentes en el pentano. La oxidación de la estructura hidrocarbonada puede convertir la asociación intramolecular a asociación intermolecular a través del enlace hidrógeno (2), y representa entonces al constituyente soluble o insoluble en pentano.

Investigaciones recientes (3) sugieren que los asfaltenos en general son una mezcla de dos fracciones principales, una de ellas denominada  $A_1$ , que representa cerca del 70% de la mezcla, tiene una baja solubilidad en tolueno (90mg/L). La otra llamada  $A_2$ , tiene una alta solubilidad (57g/L), la cual es muy similar a la solubilidad de la mezcla total. En atención a esta definición, cabe destacar que la fuerte tendencia de agregación de los asfaltenos es debida a la presencia de la fracción insoluble ( $A_1$ ), la cual esta presente en mayor cantidad.

Propiedades como solubilidad y capacidad agregativa de la fracción  $A_1$ , influyen notablemente en la estabilidad coloidal de los asfaltenos. La dispersión e inhibición de la agregación de la fracción  $A_1$ , dependerá de la presencia de la fracción  $A_2$  en los alrededores de la partícula coloidal (3).

Dada la importancia de las resinas en la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo, en el presente trabajo se pretende indagar en la interacción de las resinas sobre  $A_1$  y  $A_2$  del asfaleno del crudo Furrial, que tiene problemas de precipitación. Para ello, se van a estudiar la adsorción de resinas sobre  $A_1$  y  $A_2$ , en heptano a  $25^\circ\text{C}$ . Se pretende em-

plear la metodología propuesta por Carrasqueño (4), la cual consiste en depositar una capa de asfalteno sobre sílice gel, con la finalidad contribuir en la comprensión del mecanismo de la precipitación de los asfaltenos.

## Materiales

Los asfaltenos y resinas fueron extraídos del Crudo Furrial: las características y propiedades generales del asfalteno se muestran en la Tabla 1. El crudo es del oriente de Venezuela, se encuentra en la zona norte del Estado Monagas, vecina al campo de Jusepín, 35 Km al suroeste de la ciudad de Maturín.

## Reactivos

Todos estos reactivos, son de pureza analítica de reconocidas marca, sílice de gel, 70-230 Mesh, 60 Å para cromatografía de columna.

## Equipos

Los espectros de UV-Visibles fueron tomados con un Espectrómetro de arreglo de diodos, modelo # 8452 A, marca HP. El ancho de la celda es de 1 cm. Baño con agitación termostataado, Corporación ANN Arbor, Michigan. 6250

## Metodología

### Separación y purificación de las muestras de asfaltenos

Se midió aproximadamente 10 mL de muestra de crudo Furrial, luego se adicionaron 40 volúmenes de n-heptano, se agitó por espacio de seis horas y se dejó en reposo durante un día. Se procedió a filtrar los asfalte-

nos, utilizando papel de filtro y separando de esta forma la fracción maltenos, soluble en n-heptano. Se extraen las resinas presentes en los asfaltenos a través de un extractor Soxhlet utilizando n-heptano como solvente hasta transparencia del mismo. Los asfaltenos en n-heptano fueron sometidos a reflujo durante 24 horas para eliminar cualquier traza de resinas y se secaron al vacío por 4 horas. Una parte de estos asfaltenos obtenidos fueron usados para su fraccionamiento empleando la molécula de p-Nitrofenol.

### Separación y purificación de las muestras de resinas

A los maltenos se le eliminó el solvente con ayuda de un rotavaporador para poder concentrar la muestra, luego se empacó una columna con sílice gel, previamente activada a 100°C durante 24 horas, y se uso como fase móvil n-heptano, tomando en cuenta una relación de 1:25 muestra/sílice. Seguidamente se sembró la muestra en lo alto de la columna y se comenzó la elución con n-hexano, después se cambió gradualmente el solvente por una mezcla de hexano/tolueno en una relación de 25, 50, 75% y finalmente tolueno, la muestra se dejó eluir hasta que la prueba de residuo dio negativa. Luego se cambió el solvente por una mezcla de tolueno/metanol en relación 70:30 para la obtención de la fracción resinas. A esta fracción se le extrae todo el solvente proveniente de la columna con el rotavaporador. Se diluyó la fracción resina en 5 mL de n-heptano y se filtró por gravedad para la eliminación del resto de asfaltenos que aún pudiera contener la muestra. Esta fracción se concentró evaporando el n-heptano. Finalmente se pesó y guardó en recipiente ámbar bajo atmósfera inerte.

Tabla 1  
Características generales del asfalteno Furrial (4)

API	%asfalteno	%C	%H	%O	%N	%S	H/C
21,0	7,6	85,50	6,90	2,50	1,70	3,40	0,97

### **Separación de las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> con PNF (p-nitrofenol) (3)**

Se prepararon soluciones de asfalto y de PNF en tolueno por separado y luego se mezclaron en balones volumétricos de 100mL para obtener soluciones de PNF y asfalto de aproximadamente 8000mg/L. Las soluciones se dejaron en reposo por 3 días y luego se filtraron, para obtener un precipitado y su respectivo filtrado. El precipitado, llamado complejo PNF, se lavó con tolueno, se secó, se pesó y luego se disolvió en cloroformo. La solución de cloroformo obtenida en el paso anterior, se lavó con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5%p/v, para extraer el PNF, el cual se determinó como fenolato por UV. La capa orgánica de dicha extracción se filtró con sulfato de magnesio y se evaporó, el solvente para la obtención de la fracción A<sub>1</sub>. Para obtener la fracción A<sub>2</sub> se utilizó el filtrado obtenido en el paso 2, en este caso se evaporó el tolueno y el sólido se disolvió en cloroformo, posteriormente se realizó la extracción con hidróxido de sodio tal como se describió en el paso anterior.

### **Formación de capa de asfaltos sobre la superficie de sílice gel**

Luego de haber separado y purificado los asfaltos, el siguiente paso consistió en depositar una capa de asfaltos sobre la superficie de sílice gel, para ser usado como material adsorbente. El procedimiento se describe a continuación:

Se preparó una solución de 200 mg/L de asfalto en tolueno en un matraz aforado de 50 mL. Se toma en cuenta una relación de asfalto/sílice gel de 1:25, por lo tanto, se pesó 0,25 g de sílice gel y se colocó en agitación con la solución de asfaltos por espacio de 8 horas. Después de finalizada la agitación, esta solución se filtró por gravedad para recuperar el sólido, el cual se lavó con suficiente tolueno, hasta que la solución de lavado quedó incolora. Esto último se realizó con el propósito de eliminar el ex-

ceso de asfalto no adsorbido. El sólido obtenido de esta forma constituyó ahora el nuevo material adsorbente para las resinas. El mismo procedimiento también se empleó para las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de los asfaltos, pero para A<sub>1</sub> se utilizó cloroformo como solvente.

### **Preparación de soluciones de resinas en n-heptano**

Se pesó una cantidad determinada de resina (aprox. 50 mg) en un beaker, y luego se disolvió toda la cantidad de resina posible en 10 mL de n-heptano. La solución se trasladó a un tubo de centrifuga para separar el material no disuelto (que se presume sea asfalto), y se centrifugó por 10 minutos a 3000 rpm en tubo de centrifuga con tapa para evitar evaporación del n-heptano. Se separó todo el sobrenadante con pipeta Pasteur y se llevó a un matraz aforado de 50 mL. Se pesó previamente el tubo de centrifuga para determinar la cantidad de sólido no disuelto. El peso real de resinas se obtuvo de restar la cantidad inicial pesada menos el peso del sólido contenido en el tubo de centrifuga. Con este peso y aforando la solución madre al rase, se determinó la concentración real de resinas en el matraz aforado.

### **Experimentos de adsorción de resinas sobre distintos sustratos**

Una vez conocida la concentración real de resinas en la solución madre, ésta se trasladó a una bureta de 25 mL para preparar soluciones de distintas concentraciones (10, 30, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L) de resinas. Estos valores de concentraciones se escogieron tomando en cuenta la dificultad en la obtención de las resinas, así como la capacidad de disolución que tienen las resinas sobre los asfaltos. Se tomaron alícuotas de 10 mL de cada solución y se trasladaron a un tubo de ensayo con tapa, el cual contenía un peso aproximado de 10 mg del adsorbente. Estos tubos se colocaron en un baño con agitación a temperatura ambiente, por un lapso de 18 horas a presión

atmosférica. Se dejaron reposar por espacio de 24 horas, y luego se determinó la absorbancia por espectrofotometría UV-visible a 400 nm de longitud de onda. Previamente se realizó una curva de calibración con las distintas soluciones. Para el caso de las muestras no absorbidas sobre gel de sílice el procedimiento es el mismo, pero tomando en cuenta la preparación de un blanco.

### **Preparación de un blanco para la corrección de los valores de absorbancias**

Se pesó una cantidad determinada de sustrato (asfalteno,  $A_1$  y  $A_2$ ) y se colocó en contacto con una alícuota de 10 mL de n-heptano, en un tubo de ensayo con tapa. Seguidamente éste se colocó con el resto de los tubos en un baño con agitación a temperatura ambiente, por un lapso de 18 horas. Se dejó reposar por espacio de 24 horas, y luego se midió su absorbancia por espectrofotometría UV-visible a 400 nm de longitud de onda. Este valor de absorbancia se restó a los valores de las soluciones en estudio para conocer el valor real en la absorbancia.

## **Resultados**

Las isotermas obtenidas responden a sistemas difíciles de interpretar, ya que aquí las interacciones vienen dadas por mezclas cuyas características principales son de estructura y comportamiento complejo.

Un ejemplo concreto de lo planteado en el párrafo anterior es el caso de los experimentos realizados con aquellos sistemas de resinas y asfaltenos, donde la absorbancia de las soluciones aumentaba, en lugar de disminuir, lo que claramente indicaba la disolución de un material que traía como consecuencia el incremento de la absorbancia. Es importante resaltar que este fenómeno debe observarse es a partir de concentraciones mayores a 500 mg/L, debido a que las resinas poseen un efecto de cosolubilización sobre los asfaltenos (5).

Ahora bien, de acuerdo con lo ya establecido, las resinas tienen más afinidad por

los solventes parafínicos que los asfaltenos (6), es razonable pensar que este material disuelto corresponde con la fracción de resina. En vista de lo ocurrido se procedió a seguir lo planteado por Carrasqueño (4) en su investigación, quién resolvió el problema empleando un blanco, que contenía solamente el asfalteno en contacto con n-heptano y luego se midió su absorbancia a 400 nm, este valor se restó a los demás valores de absorbancias para obtener el valor real. Dicho procedimiento fue tomado de un trabajo publicado por González y colaboradores (7).

El primer sistema es referido a la adsorción de resinas sobre la superficie de asfalteno. En este caso, se observó un aumento en las absorbancias en las soluciones de resinas luego de la adsorción, por lo que fue necesario utilizar un blanco para su corrección, que consistió en colocar el sustrato (asfalteno) con n-heptano puro.

Tomando en cuenta el blanco, se procedió a realizar el estudio de adsorción de resina sobre asfalteno. La isoterma mostró un continuo incremento en la cantidad de resinas adsorbidas, y en ningún momento se observó indicio de un plateau o saturación (Figura 1).

Debido a que en la experiencia anterior se observó cierto material disuelto, entonces se procedió a realizar la adsorción de resinas sobre asfalteno soportado en sílice gel. Este procedimiento consistió en adsorber con una capa de asfaltenos con una solución 200 mg/L en contacto con sílice gel, en tolueno. Según Acevedo y colaboradores (8) a esta concentración se asegura la adsorción de una capa de asfaltenos de espesor intermedio sobre la sílice gel. De manera que se obtuvo un material inorgánico totalmente cubierto de asfalteno, y que por lo tanto no hay forma que la resina interactúe con la superficie de sílice, así pues que este material pasó a ser el sustrato sobre el cual se adsorbieron las resinas. Aquí también se realizó un blanco, donde se colocó este tipo de sus-



trato con n-heptano puro y no se observó material disuelto.

De acuerdo con lo planteado anteriormente se procedió a realizar el estudio de adsorción de las resinas sobre el asfalto soportado sobre sílice gel, y en la Figura 2 se

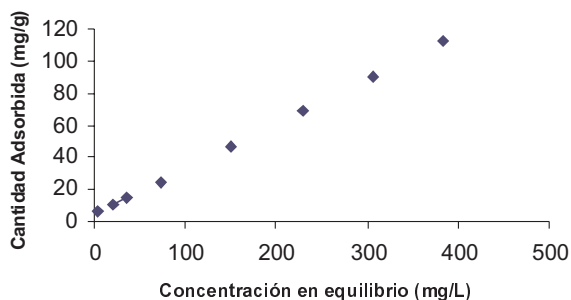


Figura 1. Isoterma de adsorción de soluciones de resinas en n-heptano sobre la superficie de asfalto.

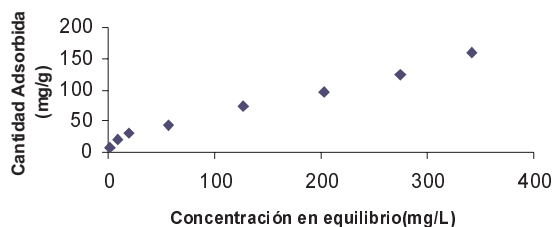


Figura 2. Isoterma de adsorción de resinas en n-heptano sobre la superficie asfalto/sílice gel.

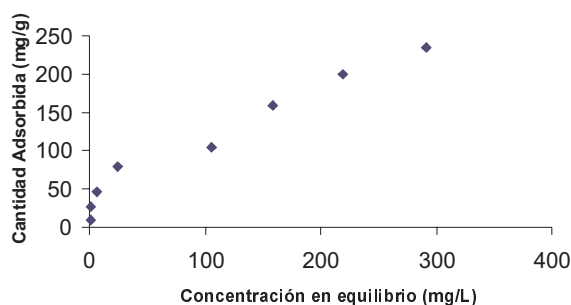


Figura 3. Isoterma de adsorción de resinas en n-heptano sobre la superficie fracción A<sub>1</sub>/sílice gel.

puede apreciar la isoterma obtenida. Este tipo de curva se clasifica al igual que la anterior, como una isoterma tipo C. Aunque la tendencia es semejante, se puede observar, a través de los resultados obtenidos, que para el sistema resina-asfalto/sílice los miligramos adsorbidos de resinas por sustrato, fueron mayores que para el sistema resina-asfalto, es decir las resinas mostraron mayor afinidad por el asfalto/sílice que por el asfalto sin soporte.

Los siguientes sistemas están representados por: la adsorción de resinas sobre la fracción A<sub>1</sub> soportada sobre sílice gel y la adsorción de resinas sobre la fracción A<sub>2</sub> soportada sobre sílice gel. En las Figuras 3 y 4 se observan las isotermas obtenidas.

Las isotermas obtenidas, para ambas fracciones soportadas sobre sílice gel, presentaron el siguiente comportamiento:

En el sistema resina- A<sub>1</sub>/sílice gel se observó solo una etapa de saturación, la cual fue a 24mg/L y luego un incremento continuo de la adsorción. Este tipo de isoterma muestra que las resinas sí pudieron penetrar la estructura de los microporos del asfalto pero a altas concentraciones (Figura 3).

El sistema resina- A<sub>2</sub>/sílice gel mostró dos etapas de saturación, la primera a una concentración de 42 mg/L y la segunda a 216 mg/L. Este tipo de isoterma es clasificada como tipo II o multicapa. Las dos mesetas

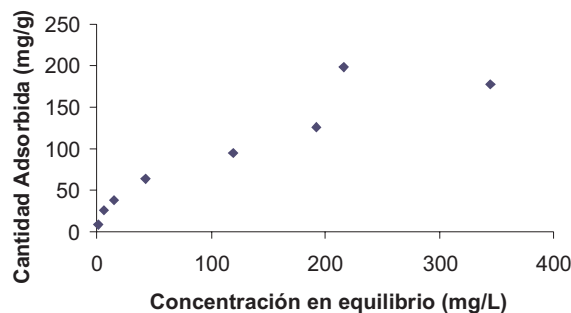


Figura 4. Isoterma de adsorción de resinas en n-heptano sobre la superficie fracción A<sub>2</sub>/sílice gel.

están relacionadas con dos pasos en el mecanismo de adsorción, donde en el primer paso las resinas interactúan con la superficie del asfalteno y luego en el segundo con las resinas ya adsorbidas (Figura 4).

Otro aspecto importante a considerar es que para la fracción A<sub>2</sub>/sílice gel a una concentración de 345mg/L la saturación disminuyó a 177mg/g, mientras que para A<sub>1</sub>/sílice gel a una concentración cercana a los 300mg/L, la adsorción mostró su máximo valor de 233mg/g. En tal sentido, se observa que la afinidad de las resinas es mayor para la fracción A<sub>1</sub>/sílice gel que para la fracción A<sub>2</sub>/sílice gel.

La adsorción de las resinas sobre las dos fracciones coloidales del asfalteno resultó ser un interesante estudio al respecto. Como puede observarse, en las Figuras 5 y 6, la diferencia entre ambas isotermas es muy notable, lo cual puede esquematizarse de la siguiente manera:

Las resinas mostraron mayor afinidad por la fracción A<sub>1</sub> que por A<sub>2</sub>. En la Figura 5, se observa que a una concentración de 384 mg/L, la adsorción fue de 119 mg/g, mientras que para A<sub>2</sub> la adsorción a 432 mg/L resultó en 65mg/g (Figura 6).

A bajas concentraciones la diferencia entre ambas isotermas, fue muy poca, en comparación con lo que sucedió a altas concentraciones. De hecho los tres primeros puntos, en las dos isotermas, parecen mostrar una meseta o etapa de saturación.

El último sistema es referido a la adsorción de resinas sobre sílice gel. En la Figura 7 se puede observar la isoterma obtenida, la cual corresponde con una isoterma tipo Langmuir. La adsorción va aumentando a medida que se incrementa la concentración en equilibrio de la solución y luego termina con una etapa de saturación a los 180mg/L.

## Discusión

Como ya se mencionó anteriormente, el sistema correspondiente a la adsorción de

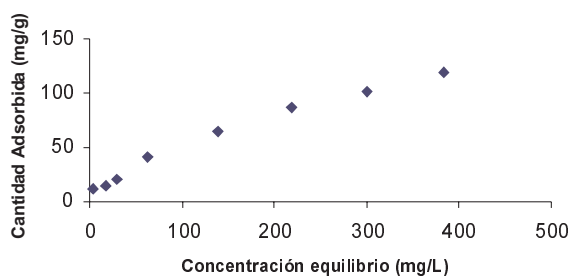


Figura 5. Isoterma de adsorción de resinas en n-heptano sobre la fracción A<sub>1</sub>.

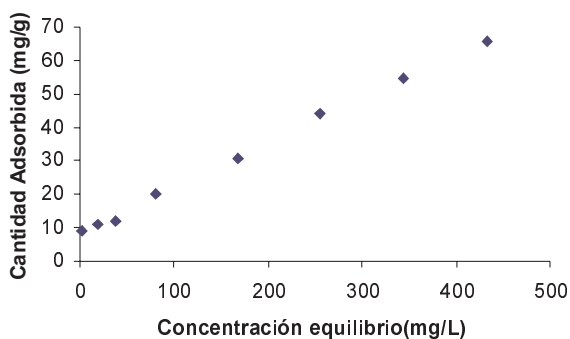


Figura 6. Isoterma de adsorción de resinas en n-heptano sobre la fracción A<sub>2</sub>.

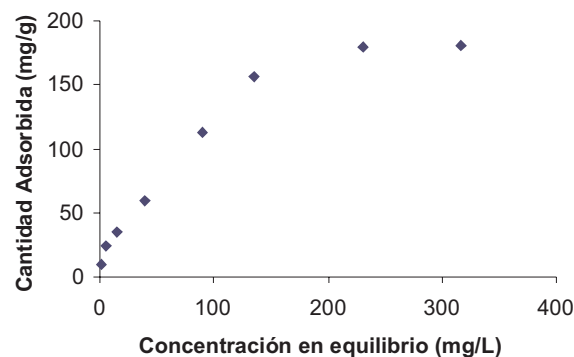


Figura 7. Isoterma de adsorción de resinas en n-heptano sobre sílice gel.

resinas sobre la superficie de asfalteno mostró, un aumento en las absorbancias en las soluciones de resinas luego de la adsorción. León y col. (9), hacen mención de este tipo de isotermas, las cuales son clasificadas como

tipo C. Este es un tipo de isoterma clasificada de esta manera por dichos investigadores y no corresponde con la nomenclatura del sistema gas-sólido. Así mismo, dichos investigadores exponen que este tipo de comportamiento puede ser explicado por la penetración de los microporos del sustrato con o sin solvente (10), y que dicha penetración del soluto (resinas) en la estructura de los microporos puede conducir a un fraccionamiento parcial de la estructura del asfalto, la cual queda expuesta como una nueva superficie interna entre las moléculas de resinas disponibles para una adsorción adicional.

Las isotermas del tipo C son consistentes en cuanto al hecho que el número de sitios disponibles para la adsorción permanece constante (11). Esto significa que la superficie disponible para la adsorción es proporcional con la cantidad de soluto adsorbido. Los análisis teóricos y experimentales atribuyen la forma de esta clase de isoterma a la penetración de la estructura de microporos por moléculas del soluto (10). Este comportamiento observado para solutos que tienen una mayor afinidad por el adsorbente que por el solvente. El mecanismo sugerido para este modelo es consistente con la observación de que aquellos solutos que dan isotermas tipo C causan la desintegración del adsorbente y su posterior disolución (10).

Este mismo tipo de curva se obtuvo para el sistema resina-asfalto/sílice (Figura 2). Sin embargo, las resinas mostraron mayor afinidad por el asfalto/sílice que por el asfalto sin soporte.

Este fenómeno puede estar relacionado con el hecho que la estructura de la sílice gel es altamente organizada, la cual impone un acomodo igualmente ordenado de las moléculas de asfaltos sobre su superficie, y esto a su vez permite un mejor acceso a los sitios disponibles para la adsorción. En síntesis, las resinas se adsorben con mayor eficiencia sobre el asfalto soportado sobre

sílice gel, debido a que en esta superficie los sitios probables para la adsorción se encuentran ordenados de tal manera que facilitan la ubicación de las moléculas de resinas sobre dicha superficie.

Es importante mencionar que en este mismo tipo de sistema, Carrasqueño (4) obtuvo una isoterma con dos etapas de saturación, mientras que en la presente investigación se observó una isoterma con un incremento continuo. La diferencia mostrada entre las dos isotermas, es debida al tipo de asfaltos con el cual se trabajó en cada investigación. En este sentido, cabe destacar que los asfaltos del Furrial presentan mayor tendencia a la agregación en comparación con los de Hamaca, lo que lleva a pensar que la capa de asfaltos depositada sobre la superficie de sílice gel es de mayor grosor para el crudo Furrial, así que las resinas no muestran una meseta, debido a que la capa del asfalto es suficiente como para que ocurra la penetración de la estructura.

En cuanto a los sistemas de adsorción sobre las fracciones coloidales  $A_1$  y  $A_2$  soportadas sobre sílice gel, se observó que las resinas mostraron mayor afinidad para la fracción  $A_1$ /sílice gel que para la fracción  $A_2$ /sílice gel (Figuras 3 y 4, respectivamente). En efecto a bajas concentraciones, se observó una pendiente bastante inclinada para  $A_1$ /sílice gel, lo que significa que las resinas muestran una gran afinidad por este sustrato. Un incremento tan agudo en la isoterma es típico de aquellos sistemas que están próximos a la disolución del sustrato (11).

Dentro de esta perspectiva, se sugiere lo ya establecido por Carrasqueño (4), al señalar que  $A_1$  al ser adsorbida sobre sílice gel adquirió un ordenamiento bastante uniforme sobre todo el material que incrementó el número de sitios activos para que se lleve a cabo el fenómeno de adsorción, mientras que la fracción  $A_2$  no tendría la suficiente capacidad de ordenamiento sobre el material inorgánico. En tal sentido, Gutiérrez y colaboradores (3), exponen que la fracción inso-



luble A1 está constituida por un núcleo bien empaquetado que es estabilizado como fase coloidal mediante la adsorción de A2 en la superficie del coloide, dando lugar así a una superficie porosa, permeable al solvente.

Con referencia a lo anterior y que para el sistema A<sub>1</sub>/sílice gel las resinas mostraron mayor afinidad, resulta necesario revisar la estructura molecular de A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

Una reciente publicación de Acevedo y colaboradores (12), revela datos bien interesantes en relación a la estructura molecular de las fracciones coloidales del asfalto Furril. Los investigadores demostraron que A<sub>1</sub> es una fracción conformada por la unión de anillos aromáticos y alifáticos, que sugieren un núcleo formado por unidades aromáticas policíclicas y nafténicas (PANU siglas en inglés), fusionadas en un gran núcleo plano. En cuanto a la fracción A<sub>2</sub> se observó una gran cantidad de carbonos aromáticos, y se sugiere la presencia de pequeñas cantidades PANU unidas por cadenas alifáticas. Esto conduce a los modelos propuestos (M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>) mostrados en la Figura 8.

De esta manera y desde un punto de vista cualitativo, se puede esperar que un material representado por el modelo M<sub>2</sub> debiera tener mayor solubilidad que el modelo M<sub>1</sub> (12).

Conforme con estas ideas, cabe destacar que los agregados de A<sub>1</sub> se forman aún a muy bajas concentraciones (13, 14) y la adsorción de A<sub>2</sub> sobre estos agregados previenen su crecimiento más allá del tamaño coloidal, es decir mantiene a las moléculas A<sub>1</sub> en dispersión (3).

Resumiendo este conjunto de planteamientos, se puede establecer que existe una relación entre el ordenamiento dispuesto por la fracción A<sub>1</sub> sobre la sílice y su estructura molecular, ya que unas moléculas tan rígidas y planas parecen tener mayor organización sobre una estructura igualmente ordenada desde el punto de vista molecular, como lo es la sílice gel.

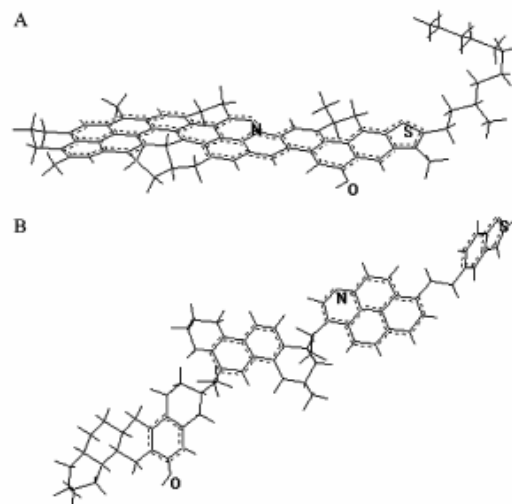


Figura 8. Modelos moleculares M<sub>1</sub> (A) y M<sub>2</sub> (B) usados para representar a las fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, respectivamente (12).

Ahora bien, con respecto al estudio de la adsorción de las resinas sobre las fracciones coloidales sin soporte y tomando como base los resultados en el apartado anterior, resulta obvio pensar que las resinas deben mostrar más afinidad por A<sub>2</sub> que por A<sub>1</sub>, ya que las moléculas de resinas son consideradas como unas especies con un desempeño similar al descrito para A<sub>2</sub> (6). Coincide con este planteamiento Carrasqueño (4), al señalar que las interacciones resina-A<sub>2</sub>, son más favorables que las mismas interacciones A<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>. Tal señalamiento es debido al resultado que obtuvo en su investigación, donde las resinas disolvieron prácticamente a la fracción A<sub>2</sub>, mientras que para la fracción A<sub>1</sub> la adsorción fue casi nula.

Ha podido observarse que los resultados obtenidos (Figuras 5 y 6) difieren con lo que debería ocurrir, ya sea por razonamiento lógico, ya que las resinas presentan similitud en la estructura molecular con la fracción A<sub>2</sub> o por antecedente, de acuerdo a lo obtenido por Carrasquero. Sin embargo conviene destacar que el Furril, presenta problemas de precipitación durante su pro-

ducción. Dentro de esta perspectiva, es interesante y al mismo tiempo difícil relacionar tales características del crudo Furrial y los resultados obtenidos.

La repulsión estérica, permite entender las interacciones que están sucediendo en el seno del crudo, entre  $A_1$ ,  $A_2$  y las resinas. Al inicio las moléculas de  $A_2$  mantienen en dispersión a los agregados de  $A_1$ , por un efecto estérico, sin embargo, luego que las resinas comienzan a ingresar a la superficie de  $A_1$ , provocan una competencia por sus sitios activos junto con  $A_2$ , lo cual genera una desestabilización interfacial de la dispersión que termina en la unión de los flóculos de  $A_1$  y la sucesiva agregación. En síntesis, puede decirse que las moléculas de  $A_1$  se encuentran rodeadas ahora por otro tipo de moléculas (resinas) que aunque son capaces de solvatarlas, no les proporciona la máxima estabilidad que sí tendrían con las moléculas de  $A_2$  a su alrededor.

El último sistema (ver Figura 7), la adsorción de resinas sobre sílice gel, mostró una isoterma tipo Langmuir. El incremento al inicio se debe a que el adsorbato cubre los sitios disponibles para la adsorción y una vez ocupada toda la superficie del sustrato entonces ya no hay sitios vacantes para la adsorción, y ésta termina por hacerse constante.

Si se compara la isoterma resina-sílice y las obtenidas para el sistema resina-asfalteno y resina asfalteno/sílice, se puede observar que la cantidad de resinas adsorbidas siempre se mantuvo por encima de los valores con respecto a los sistemas antes mencionados.

En síntesis, puede decirse que las resinas mostraron mayor afinidad por el material inorgánico que por el orgánico, en efecto para el sistema resina-sílice y a una concentración de equilibrio de 316mg/L, se obtuvo una adsorción de 180mg/g, mientras que para el sistema resina-asfalteno/sílice a una concentración de 342mg/L la adsorción

fue de a 159mg/g y en cuanto al sistema resina-asfalteno, la adsorción fue mucho menos, donde para llegar a 114mg/g se necesitó la concentración de 385mg/L.

Ahora bien, con el planteamiento anterior y los resultados obtenidos, se pueden entonces entender los problemas asociados a la precipitación del crudo Furrial y es que la presencia de material inorgánico puede provocar la floculación de los asfaltenos, debido que se ve afectada la acción dispersante que ejercen las resinas en el crudo. Un flóculo de asfalteno se dispersa o se agrega (15), dependiendo de la interacción de las resinas adsorbidas con el medio si es más fuerte o más débil que con ellas mismas. De esta manera se dice que el material inorgánico actúa como un núcleo para la floculación.

### Referencias Bibliográficas

1. MURGICH J., STRAUZ, O.P. **Petroleum Science and Technology** 19(1,2): 231-243, 2001.
2. MOSCHOPEDIS S.E., SPEIGHT J.G. **Fuel** 57:25-28, 1978.
3. GUTIÉRREZ L.B., RANAUDO M.A., MÉNDEZ B., ACEVEDO S. **Energy & Fuels** 15: 624-628, 2001.
4. CARRASQUERO E. Contribución en el estudio de las interacciones de las resinas y su efecto en la floculación y/o precipitación de asfaltenos del crudo Hamaca. (Tesis de Pregrado). Universidad de Carabobo, Valencia (Venezuela), pp. 100, 2003.
5. PORTE G., ZHOU H., LAZZERI V. **Langmuir** 19:40-47, 2003.
6. ACEVEDO S. **Revista de la Sociedad Venezolana de Química** 24:33-43, 2001.
7. GONZÁLEZ G., NEVES G., SARAIVA S.M., LUCAS E.F., SOUSA M. **Energy & Fuels** 17(4):879-886, 2003.
8. ACEVEDO S., RANAUDO M.A., GARCÍA C., CASTILLO J., FERNÁNDEZ A. **Energy & Fuels** 17(2):257-261, 2002.

9. LEÓN O., CONTRERAS E., ROGEL E., DAMBAKLI G. ESPIDEL J., ACEVEDO S. **Energy & Fuels** 15:1028-1032, 2001.
10. GILES C.H., SMITH D., HUITSON A.J. **Colloid Interface Sci** 47:755-765, 1974.
11. LEÓN O., CONTRERAS E., ROGEL E., DAMBAKLI G., ACEVEDO S., CARBOGNANI L., ESPIDEL J. **Langmuir** 18(13):5106-5112, 2002.
12. ACEVEDO S., ESCOBAR O., ECHEVARRIA L., GUTIÉRREZ L.B., MÉNDEZ B. **Energy & Fuels** 18:305-311, 2004.
13. ACEVEDO S., RANAUDO M.A., PEREIRA J.C., CASTILLO J., FERNÁNDEZ A., CAETANO P.M. **Fuel** 78:997-1003, 1999.
14. NORINAGA K., WARGARDABLAM S., TAKASUGI S., LINO M., MATSKAWA S. **Energy & Fuels** 15:1317-1318, 2001.
15. ACEVEDO S., RANAUDO M., GASTÓN E., GUTIÉRREZ L., ORTEGA P. **Fuel** 74: 595-598, 1995.