

EFFECTO ESTABILIZANTE DE LAS RESINAS I Y II EN LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EN SOLUCIÓN, A PARTIR DE CRUDOS VENEZOLANOS

STABILIZING EFFECT OF RESINS I AND II ON THE PRECIPITATION OF ASPHALTENES IN SOLUTION, FROM VENEZUELAN CRUDE OILS

Evencio Joel Medina-Villamizar^(1,2), Rocio Cecibel Jimenez Paute⁽¹⁾, María Antonieta Ranaudo⁽²⁾

⁽¹⁾Universidad Regional Amazónica Ikiam, Tena, Ecuador. evencio.medina@ikiam.edu.ec.

⁽²⁾Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas, Venezuela maria.ranaudo@ciens.ucv.ve

Resumen: Se realizó el estudio del efecto dispersante de resinas I y resinas II sobre la floculación de asfaltenos en solución de tolueno. A partir de muestras de crudos venezolanos de diferente estabilidad, como crudo Furrial (inestable) y Carabobo (estable), se obtuvieron las muestras de asfaltenos, resinas I y resinas II. Los resultados mostraron diferencias en el poder de estabilización de asfaltenos con el tipo y concentración de resinas en la solución siendo las resinas II más eficientes en la estabilización de los asfaltenos, en particular las provenientes del crudo estable. La estabilización de asfaltenos se alcanzó a partir de una relación másica resinas / asfaltenos superior a 1. El estudio cinético realizado con el fin de evaluar las diferencias de la velocidad de agregación aparente de los asfaltenos en solución con tolueno, en presencia de las resinas I y II, mostró que la constante de velocidad de agregación es mayor para el sistema resinas II – asfaltenos. La diferencia en la velocidad de agregación permite proponer mecanismos de estabilización, por parte de los dos tipos de resinas, por lo que se plantea que la diferencia debe estar relacionada con el tamaño y número de flóculos, donde una fracción de resinas modifica el mecanismo de agregación retardando la formación de flóculos de gran tamaño y el otro grupo de resinas interactúan con los asfaltenos produciendo sobre sus agregados un efecto estérico, estabilizándolos aún en presencia de mayor proporción de agente precipitante.

Palabras claves: efecto dispersante, floculación de asfaltenos, estudio cinético, asfaltenos, resinas.

Abstract: The study of the dispersing effect of resins and resins II on the flocculation of asphaltene in toluene solution was carried out. From samples of Venezuelan crude oil of different types: Furrial (unstable) and Carabobo (stable), samples of asphaltene resin I and resins II were obtained. The results found differences in the stabilizing power of asphaltene with the type and concentration of resins in the solution. Resins II proved to be more efficient in the stabilization of asphaltene, with resins II coming from stable crude. The stabilization of asphaltene is achieved from a resins / asphaltene ratio higher than 1. The kinetic study carried out in order to evaluate the differences in the apparent aggregation velocity of the asphaltene in the solution with toluene, in the presence of the resins II, showed that the aggregation speed constant is greater for the resins II - asphaltene system. The difference in the speed of aggregation allows to propose mechanisms of stabilization, on the part of the types of resins. Why was it proposed that the difference should be related to the size and number of flocs, where a fraction of resin modifies the aggregation mechanism delaying the formation of large flocs and the other group of resins interacts with the asphaltene producing on their aggregates a steric effect, stabilizing them even in the presence of a greater proportion of precipitating agent.

Keywords: dispersing effect, asphaltene flocculation, kinetic study, asphaltene, resins.

Recibido: 9 de abril de 2018
Aceptado: 30 de mayo de 2018

Publicado como artículo científico en Revista de Investigación Talentos V(1) 75-83

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente la química designa al petróleo como una mezcla de dos grandes fracciones que actualmente se conocen como fracción C6- (también conocida como gas) y fracción C6+ (conocida como crudo)(Mullins, Sheu, Hammami, & Marshall, 2007). La fracción C6- está muy bien definida, ya que en su mayoría está compuesta por hidrocarburos sencillos en cuanto a su estructura, composición y comportamiento. La fracción C6+ está constituida por compuestos saturados, nafténicos y aromáticos, así como también de macromoléculas complejas de alto peso molecular, constituidas por un gran número de carbonos, hidrógenos y de hete roátomos (O, N, S). Para esta segunda gran fracción se platearon 4 diferentes sub-fracciones según su estructura, las cuales se conocen como: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA)(Mullins et al., 2007).

La industria petrolera invierte grandes cantidades de dinero debido a los múltiples inconvenientes causados por la agregación y posterior precipitación de asfaltenos en los diferentes procesos de tratamiento de crudo. Algunos de los inconvenientes que se presentan son: la obstrucción de oleoductos, la sedimentación en tanques de almacenamiento, entre otros (Carnahan, Salager, Antón, & Dávila, 1999).

Por lo tanto, en los últimos años se han incrementado los estudios acerca de la estabilidad coloidal de los asfaltenos en el crudo para así poder encontrar solución a tales problemas. A pesar de esto, aún no está del todo claro el mecanismo de estabilización y el papel que cumplen las resinas y el resto de los componentes del crudo en la estabilidad coloidal de los asfaltenos.

Se conoce que el crudo es un sistema coloidal en el cual los asfaltenos son la fase dispersa y los maltenos (saturados, aromáticos, y resinas) la fase continua. Sin embargo algunas resinas quedan adheridas a los asfaltenos al separarlas por método SARA, a partir de esto se propone que las resinas que se encuentran adheridas a los asfaltenos son de características físicas y químicas diferentes a las resinas presentes en la fase continua. Las primeras se conocen como resinas I, las cuales se obtienen por una simple extracción Soxhlet con n-heptano después de la precipitación de asfaltenos. Las resi-

nas remanentes en los maltenos se conocen como resinas II y se obtienen a través de una separación por cromatografía de adsorción en columna (Carnahan et al., 1999)(Murzakov, Sabanenkov, & Syunyaev, 1980).

Tanto las resinas I como las resinas II podrían proporcionar efectos estabilizantes a los asfaltenos en solución, lo cual es de alto interés debido a que se podría minimizar la precipitación de asfaltenos durante los diferentes tratamientos del crudo.

En este sentido, el objetivo de este trabajo se basó en el estudio del efecto estabilizante de las resinas I y II en la floculación de asfaltenos en solución con tolueno.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Muestras de crudo y materiales.

Las muestras de los crudos venezolanos utilizados presentan diferentes procedencias y estabilidad operacional; en la Tabla I se muestran las características de los mismos a fin de tenerlas en cuenta en futuras discusiones.

Los asfaltenos y las resinas I fueron obtenidos según la metodología experimental reportada por (Acevedo, Mendez, Rojas, Layrisse, & Rivas, 1985), en la cual se añadió un exceso de n-heptano para la obtención de resinas I y asfaltenos y posteriormente se llevó a cabo un proceso de extracción Soxhlet también con n-heptano a fin de remover las resinas tipo I.

B. Obtención de asfaltenos y resinas tipo I

Los asfaltenos y las resinas I fueron obtenidos según la metodología experimental reportada por (Acevedo, Mendez, Rojas, Layrisse, & Rivas, 1985), en la cual se añadió un exceso de n-heptano para la obtención de resinas I y asfaltenos y posteriormente se llevó a cabo un proceso de extracción Soxhlet también con n-heptano a fin de remover las resinas tipo I.

C. Obtención de las resinas tipo II.

Las resinas tipo II se separaron de los maltenos de cada crudo mediante un proceso de cromatografía de adsorción en columna utilizando gel de sílica

TABLA I.
CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS ESTUDIADOS (Vázquez-Luna, Pérez-Flores, & Díaz-Sobac, 2007)(Marcano, 2007)

Crudos	Estabilidad operacional	°API	%Asfaltenos ^(a)	Procedencia
Furrial	Inestable	21	3,9	Cuenca Oriental, Monagas
Carabobo (Cerro Negro)	Estable	9	10,1	Faja Petrolífera del Orinoco

Determinado por gravimetría.

TABLA II.
REACTIVOS EMPLEADOS

REACTIVOS	TIPO Y MARCA
n-Heptano	Grado HPLC (Allied Signal)
Tolueno	Grado HPLC (Allied Signal)
Cloroformo	Grado HPLC (Allied Signal)
Metanol	Grado PA (Riedel-de Haën)
Silica gel	60A; 0,006-0,2mm (Sharlau)

como fase estacionaria y realizando extracciones sucesivas con n-heptano, tolueno y mezclas cloroformo-metanol (80:20, 50:50, 20:80), para extraer la fracción de saturados, aromáticos y resinas tipo II, respectivamente (Karlsen & Larter, 1991) (Wang et al., 2010).

D. Estudio de floculación de las soluciones de asfaltenos en presencia de resinas tipo I y tipo II.

Los estudios de floculación de asfaltenos en solución de tolueno en presencia de ambos tipos de resinas; se realizaron preparando soluciones manteniendo una concentración aproximada de 2000 mg/L de asfaltenos y variando la concentración de resinas en el rango de 0 a 9000 mg/L. Las concentraciones empleadas en estos análisis, fueron optimizadas de tal manera que su densidad óptica fuese adecuada para el registro de señal de transmisión de radiación, en la realización de experimentos de dispersión de luz. Los sistemas evaluados fueron resinas I y resinas II de crudo Furrial sobre asfaltenos de Furrial; resinas I y resinas II de crudo Carabobo sobre asfaltenos de Carabobo y resinas I y resinas II de crudo Carabobo sobre asfaltenos de Furrial. Este último sistema permitió evaluar el efecto de estabilización de resinas provenientes de crudo estable sobre asfaltenos de crudo inestable.

E. Estudios cinéticos de floculación.

Se realizó un estudio cinético de floculación de asfaltenos en mezclas de asfaltenos y resinas en una relación masica 2:5; relación a la cual se observa la mejor estabilización de asfaltenos en presencia de resinas para los diferentes sistemas evaluados mencionados en el punto anterior. Para la preparación de estas mezclas se midió la masa en gramos necesarios para obtener la relación masica 2:5 de asfaltenos y resinas-respectivamente, se disolvieron en cloroformo y se colocaron en reflujo con el fin de asegurar que la mezcla se encuentre totalmente homogénea; finalmente se eliminó el disolvente por evaporación hasta sequedad. Luego se midió una masa de 0,7 g de estas mezclas y se diluyó en 100 mL con el fin de mantener una concentración de 2000 mg/L de asfaltenos y 5000 mg/L de resinas.

A continuación se evaluaron dos sistemas, se tomó 10 mL de la solución y se adicionaron volúmenes correspondientes al 50 y 75 % de n-heptano necesario para alcanzar el punto de floculación. La transmisión de luz se registró en función del tiempo por un espacio de 2 horas.

F. Evaluación del efecto estabilizante de las resinas I y II sobre la floculación de asfaltenos.

Para evaluar el efecto estabilizante de las resinas I y las resinas II sobre la floculación de los asfaltenos de crudos con diferente estabilidad, se uti-

lizó el equipo Orinoco (Vasque, 2008) siguiendo la metodología que se describe a continuación. Para cada determinación de umbral de floculación se colocaron 10 mL de la solución inicial (asfaltenos/resinas) en la celda de mezcla y se recirculó a través del sistema óptico a una velocidad de 14,14 mL/min; al mismo tiempo que se adicionaba n-heptano a la solución a una velocidad controlada de 0,73 mL/min. La intensidad transmitida se registró por un fotodiodo como volumen en mL de n-heptano añadido, obteniendo así el perfil de intensidad para la floculación de los asfaltenos en solución. La velocidad de recirculación y de adición fueron determinadas en trabajos anteriores (Vasque, 2008).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Estudios del efecto estabilizador en la floculación de asfaltenos en solución por parte de las resinas tipo I y tipo II.

En la literatura se encuentran trabajos en los que se afirma el efecto estabilizador que poseen las resinas sobre los asfaltenos (Murzakov et al., 1980) (Carnahan et al., 1999), por lo que resultó interesante evaluar el umbral de floculación de los asfaltenos en presencia y ausencia de ambos tipos de resinas.

En las Fig.1 y Fig.2 se muestran los resultados encontrados al evaluar los sistemas resinas - asfaltenos provenientes de crudo Furrial.

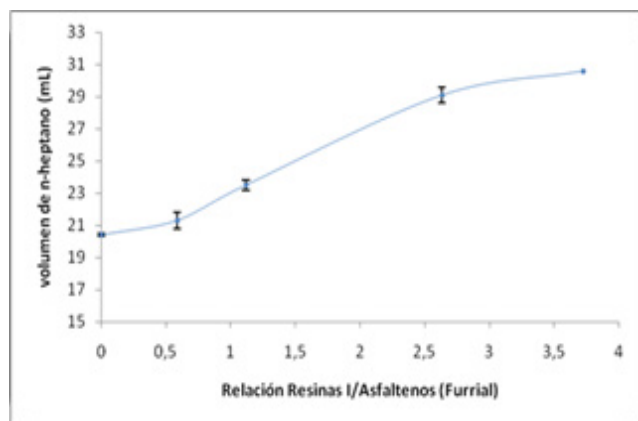


Fig. 1. Efecto de la relación resinas I/asfaltenos del crudo Furrial sobre el umbral de floculación de asfaltenos.

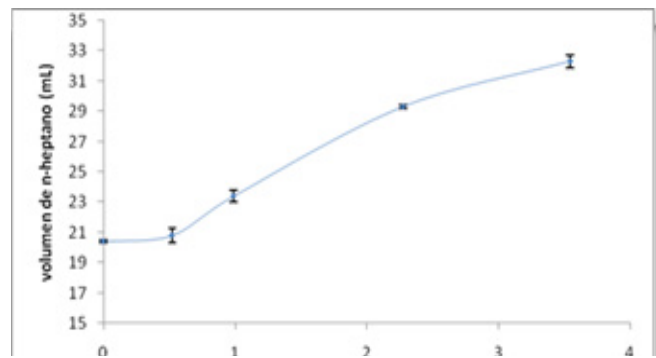


Fig. 2. Efecto de la relación resinas II/asfaltenos del crudo Furrial sobre el umbral de floculación de asfaltenos.

En las figuras anteriores, se observa que las resinas I y II de crudo Furrial presente un aumento del umbral de floculación para el intervalo correspondiente de 0 y 2,5 de relación resinas/asfaltenos. Este resultado coincide con lo reportado por Murzakov en el año 1981(Murzakov et al., 1980)(Al-Sahhaf, Fahim, & Elkilani, 2002), en el cual afirma que el poder estabilizante de las resinas sobre los asfaltenos aumenta con su concentración en solución. Al calcular el efecto estabilizante proporcionado por las resinas I y las resinas II en función de la diferencia entre el volumen de n-heptano requerido para la floculación en ausencia y presencia de resinas, este resultó 10 mL, siendo este valor muy significativo si se recuerda que se trata de muestras de asfaltenos proveniente de un crudo con problemas de precipitación de asfaltenos.

Con el fin de evaluar, el comportamiento de floculación de asfaltenos obtenidos a partir de crudos estables en presencia de resinas provenientes del mismo crudo, se realizó el estudio empleando muestras obtenidas a partir de crudo Carabobo, el cual es un crudo estable. En las Fig.3 y 4 se muestran los resultados obtenidos.

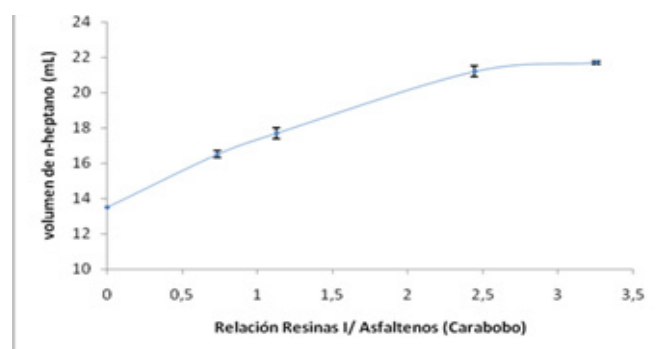


Fig. 3. Efecto de la relación resinas I/asfaltenos del crudo Carabobo sobre el umbral de floculación de asfaltenos.

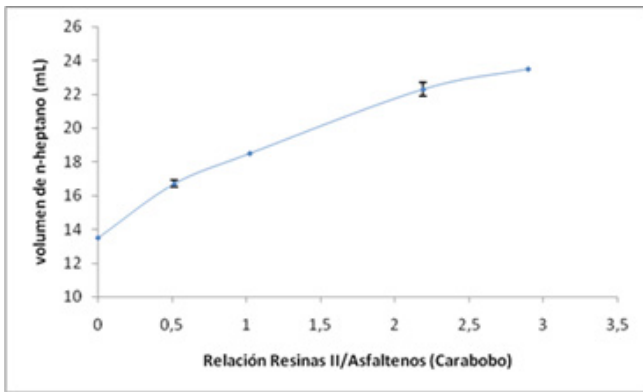


Fig. 4.- Efecto de la relación resinas II /asfaltenos del crudo Carabobo sobre el umbral de floculación de asfaltenos.

Como se observa en las figuras 3 y 4, el umbral de floculación de los asfaltenos de crudo Carabobo también aumenta al incrementa la concentración de sus resinas, con la diferencia, que este aumento está de manifiesto desde relaciones resinas/asfaltenos cercanas a 0,5. En cuanto al aporte en estabilización por parte de las resinas, este resultó ser igual al encontrado para la serie de Furrial, es decir 10 mL, sin embargo cabe que destacar la tendencia al aumento que parecen exhibir las muestras de resinas del crudo estable, sobre todo para el caso de las resinas II, aun para relación mayor a 2,5.

A fin de evaluar las diferencias entre los 2 tipos de resinas I y II sobre la floculación de asfaltenos, se realizaron gráficos comparativos para cada sistema estudiado los cuales son mostrados en las Fig.5 y 6.

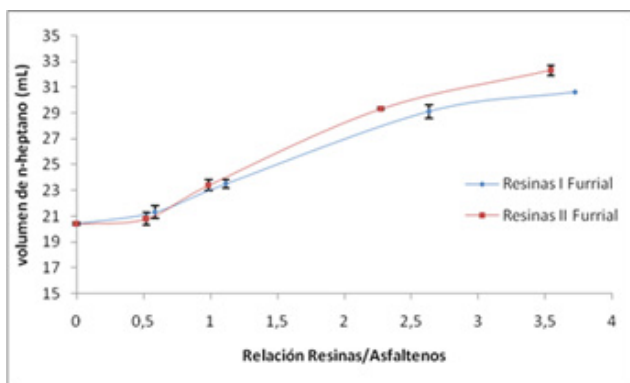


Fig. 5. Gráfico comparativo del efecto de las resinas I y II, sobre asfaltenos de Furrial.

Como se puede observar en la Fig.5, donde se presenta el comportamiento para ambos tipos de resinas de Furrial sobre la floculación sus asfaltenos, las resinas tipo II resultan ser más eficientes que las resinas tipo I como estabilizadoras o retardadoras de la floculación de asfaltenos en solución

con una relación resinas/asfaltenos superior a 1,5. Resultado similar fue el mostrado por el sistema proveniente del crudo Carabobo, los cuales se muestran de forma comparativa en la Fig.6.

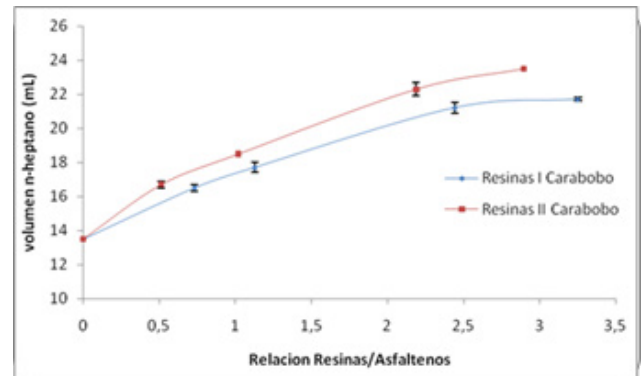


Fig. 6. Gráfico comparativo del efecto de las resinas I y II del crudo Carabobo sobre asfaltenos provenientes del mismo crudo.

Tal y como puede apreciarse en la Fig.6, la diferencia del efecto estabilizador entre las resinas tipo I y tipo II de Carabobo sobre los asfaltenos del mismo crudo, es ligeramente más marcada en este sistema que en el crudo Furrial. Las resinas tipo II, las cuales quedan remanentes en los maltenos luego de la precipitación de los asfaltenos, resultan más eficientes como retardadoras de la floculación de asfaltenos en solución.

Adicionalmente y con el fin de explicitar las diferencias encontradas se procedió a calcular el porcentaje de estabilización de resinas para las diferentes relaciones másicas resinas/asfaltenos a partir de la ecuación:

$$\text{Estabilización} = \frac{F_A - F_0}{F_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde, FA corresponde al punto de floculación de soluciones en presencia de modificador y, FO el punto de floculación de las soluciones en ausencia de aditivos. En esta definición, un valor positivo indica que el aditivo estabiliza el sistema evaluado y, por el contrario, un valor negativo indica que el modificador desestabiliza tal sistema. La magnitud, representa el grado de estabilización o desestabilización; en la tabla II se encuentran los valores arrojados por estos cálculos(Murzakov et al., 1980).

TABLA III.
ESTABILIZACIÓN RESINAS I Y RESINAS II DE FURRIAL Y DE CARABOBO SOBRE SUS ASFALTENOS EN SOLUCIÓN.

Relación másica resinas/asfaltenos	Estabilización en función de la relación Resinas/Asfaltenos*			
	RI Furrial (%)	RII Furrial (%)	RI Carabobo (%)	RII Carabobo (%)
0	0	0	0	0
0,5	4	2	22	24
1,0	15	15	31	37
2,4	43	44	57	65
3,6	50	58	61	74

*El porcentaje de estabilización se calculó empleando la ecuación 1, y haciendo uso de los valores del punto de floculación, reportados como volumen de n-heptano.

Los valores dados en la Tabla III, indican que tanto las resinas Furrial como las resinas Carabobo estabilizan a sus asfaltenos; ahora bien, si se compara la estabilización que brindan las resinas I y las resinas II de Furrial sobre sus asfaltenos, se encuentra que esta comienza a ser mayor por parte de las resinas II a partir de una relación cercana a 1,5; mientras que la estabilización por parte de las resinas I y las resinas II de Carabobo sobre los asfaltenos, Carabobo comienza a ser importante a partir de relación resinas/asfaltenos inferior a 0,5.

Los resultados demuestran un mayor poder estabilizante de las resinas provenientes de un crudo estable. Con base en dichos resultados, se planteó el estudio de floculación de asfaltenos de Furrial, en presencia de resinas de Carabobo. En la Fig.7 se muestra el umbral de floculación de asfaltenos de Furrial, en presencia de ambos tipos de resinas de crudo Carabobo:

En la Fig.7 se puede observar que las resinas provenientes de crudo Carabobo producen la estabilización de asfaltenos Furrial para relación resinas/

asfaltenos mayor a 1, siendo las resinas II más eficientes en la estabilización. Los resultados de los cálculos de estabilización para dicho sistema se presentan en la tabla IV.

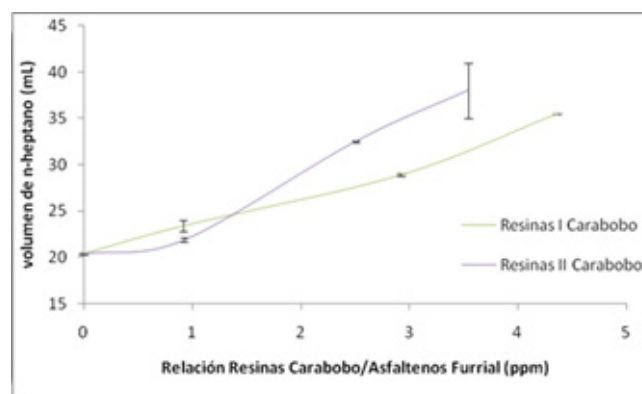


Fig. 7. Gráfico comparativo del efecto de las resinas I y II del crudo Carabobo sobre asfaltenos Furrial.

En la Fig.7 se puede observar que las resinas provenientes de crudo Carabobo producen la estabilización de asfaltenos Furrial para relación resinas/asfaltenos mayor a 1, siendo las resinas II más eficientes en la estabilización. Los resultados de los cálculos de estabilización para dicho sistema se presentan en la tabla IV.

TABLA IV
ESTABILIZACIÓN DE RESINAS DE CARABOBO SOBRE ASFALTENOS FURRIAL EN SOLUCIÓN.

Relación másica aproximada Resinas/Asfaltenos	Estabilización en función de la relación Resinas/Asfaltenos	
	RI Carabobo	RII Carabobo
0	0	0
1,0	15	7
2,5	42	59
4,0	74	86

*El porcentaje de estabilización se calculó empleando la ecuación 1, empleando los valores del punto de floculación, reportados como volumen de n-heptano.

Los resultados mostrados en la Tabla IV indican de forma clara la estabilización que aportan las resinas de Carabobo sobre los asfaltenos de Furrial, siendo inclusive mayor a la estabilización mostrada por parte de las resinas de mismo crudo Furrial.

Al comparar los resultados mostrados hasta ahora con los reportados en la literatura (León et al., 2002) (Carnahan et al., 1999), se encuentra una gran correspondencia entre ellos, ya que ambos trabajos reportan mejor estabilización por parte de las resinas provenientes de crudo estable sobre la floculación de asfaltenos en solución. En otras palabras, a mayor contenido de resinas en solución, mayor es el volumen de agente precipitante requerido para la floculación de asfaltenos.

Con el objeto de complementar la información sobre la estabilización de las resinas tipo I y resinas tipo II sobre la floculación de asfaltenos, se planteó realizar estudios cinéticos de floculación, a fin de conocer las posibles diferencias entre las constantes calculadas a partir de las medidas de transmisión en función del tiempo.

B. Cinética de floculación de asfaltenos en solución, en presencia de resinas I y resinas II.

Para evaluar la cinética de formación de flóculos de asfaltenos en solución se procedió a preparar disoluciones siguiendo el procedimiento descrito en la sección F, con una relación resinas/asfaltenos cercana a 2,5, ya que es la relación en la cual se observó la mejor estabilización para todos los sistemas estudiados. Para un volumen correspondiente al 50 y 75 % del volumen de n-heptano requerido para alcanzar el umbral de floculación de asfaltenos, se midió la transmisión de luz en función del tiempo, para así conocer el comportamiento de la solución y a partir de los datos calcular la constante de velocidad de floculación, que no es más que la pendiente de la curva de transmisión en función del tiempo. En este punto, es necesario recordar que la transmisión de luz a través de la solución, dependerá de los cambios en absorbancia y dispersión, a medida que se forman los flóculos la transmisión de luz aumenta hasta un punto tal que el tamaño de éstos es comparable a la longitud de onda de la luz incidente, produciéndose la dispersión de la misma. Una vez alcanzada esta situación los flóculos comienzan a sedimentarse en el fondo del recipiente, ocasionando un nuevo incremento de la señal de transmisión. Los resultados de la constante de velocidad de floculación calculada se muestran en la Tabla V.

TABLA V.
CONSTANTE DE VELOCIDAD DE FLOCULACIÓN CALCULADA PARA LAS SOLUCIONES RESINAS/ASFALTENOS 2,5 ([RESINAS]=5000 PPM Y [ASFALTENOS]=2000 PPM) PROVENIENTES DE LOS CRUDOS FURRIAL Y CARABOBO.

% volumen de n-C7 para alcanzar el P.F.	Constantes de velocidad de Floculación para las distintas mezclas resinas-asfaltenos			
	RI/Asf Furrial	RII/Asf Furrial	RI/Asf Carabobo	RII/Asf Carabobo
050%	$-2,60 \times 10^{-4}$	$-2,50 \times 10^{-4}$	$-8,00 \times 10^{-4}$	$-1,50 \times 10^{-4}$
75%	$-3,15 \times 10^{-3}$	$-2,10 \times 10^{-3}$	$-3,55 \times 10^{-3}$	$-2,85 \times 10^{-3}$

De los resultados reportados, es evidente, que para volumen de heptano correspondiente al 50% del requerido para alcanzar el umbral de floculación de asfaltenos, la pendiente es muy pequeña, prácticamente cero, lo que no resultó de utilidad para fines comparativos, ya que la velocidad de formación de flóculos es casi nula. Para el sistema con 75 % de volumen de heptano añadido, se encontró para ambos asfaltenos, que la velocidad de floculación en presencia de resinas I es menor que la calculada

en presencia de resinas II. Esta diferencia pone de manifiesto que el mecanismo de participación de las resinas sobre la agregación-floculación de asfaltenos podría depender de las características estructurales de las resinas.

Al revisar en conjunto los resultados encontrados en este trabajo, en cuanto al poder estabilizante de las resinas sobre los asfaltenos, se encontró que las resinas II resultaron ser mejor estabilizantes de

asfaltenos en todos los casos, ya que el volumen requerido para alcanzar el umbral de floculación fue superior. En cuanto a la velocidad de floculación, la cinética mostró ser más lenta para los sistemas en presencia de resinas I. Esta diferencia en el comportamiento se puede atribuir a lo siguiente:

- El estudio del poder estabilizante de las resinas I y II sobre la floculación de asfaltenos debe considerarse un estudio dinámico, en el cual el poder de las resinas sobre la formación de flóculos de asfaltenos se hace de manera continua y aditiva del agente precipitante.
- El estudio cinético debe considerarse en este trabajo como un estudio estático, ya que se adiciona de una sola vez el volumen de precipitante y se evalúa el efecto de las resinas mediante la formación de flóculos de asfaltenos en el tiempo.

En ese orden de ideas, se puede justificar dicha diferencia en el comportamiento de estabilización de las resinas sobre los asfaltenos que existen 2 efectos que no necesariamente actúan en el mismo sentido. En otras palabras, existen 2 grupos de resinas que modifican la floculación de asfaltenos. Se presume que uno de ellos actúa modificando el mecanismo de agregación, quizás inhibiendo la formación de flóculos de mayor tamaño con el tiempo, y otro grupo de resinas, que presuntamente interactúan con los asfaltenos produciendo sobre sus agregados un efecto estérico, estabilizando a los asfaltenos aún en presencia de mayor proporción de agente precipitante. Lo que si queda en evidencia a partir de los resultados de este trabajo, es que existen diferencias en el comportamiento de estabilización de asfaltenos frente a su floculación con n-heptano, entre lo que se conoce como resinas tipo I y resinas tipo II, siendo las resinas provenientes de crudos estables las más

útiles en la estabilización de asfaltenos.

IV. CONCLUSIONES

Las resinas I y II proveniente de los crudos venezolanos Furrial y Carabobo mostraron ser eficientes como estabilizadoras de la floculación de asfaltenos en solución, por tanto las resinas II, son las que presentan un mayor efecto estabilizante.

Además, las resinas II provenientes de crudos estables resultaron más eficientes como dispersantes de asfaltenos en solución, ya que se requiere de mayor volumen de n-heptano para alcanzar su umbral de floculación.

Por otra parte, las diferencias encontradas en la velocidad de floculación de los asfaltenos, en presencia de ambos tipos de resinas, están relacionadas con diferencias en el mecanismo de estabilización por parte de ambos tipos de resinas, hecho que debe su justificación a las diferencias moleculares que existen entre estos dos tipos de muestras.

Ahora bien, al ser mayor la velocidad aparente de floculación de asfaltenos en presencia de resinas I que en resinas II, todo parece indicar que las primeras actúan inhibiendo la formación de flóculos de mayor tamaño con el tiempo.

V. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo y financiamiento de los proyectos del CDCH-UCV PG-03-7779.2009-1; PG-03.8205.2011-1 y FONACIT G-2005000430; PG-2001000874.

VI. REFERENCIAS

- Acevedo, S., Mendez, B., Rojas, A., Layrisse, I., & Rivas, H. (1985). Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. *Fuel*, 64(12), 1741–1747. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90402-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90402-8)
- Al-Sahhaf, T. A., Fahim, M. A., & Elkilani, A. S. (2002). Retardation of asphaltene precip-

- itation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 194–197, 1045–1057. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00702-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00702-6)
- Carnahan, N. F., Salager, J.-L., Antón, R., & Dávila, A. (1999). Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. *Energy & Fuels*, 13(2), 309–314. <https://doi.org/10.1021/ef980218v>
- Karlsen, D. A., & Larter, S. R. (1991). Analysis of petroleum fractions by TLC-FID: applications to petroleum reservoir description. *Organic Geochemistry*, 17(5), 603–617. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90004-4)
- León, O., Contreras, E., Rogel, E., Dambakli, G., Acevedo, S., Carbognani, L., & Espidel, J. (2002). Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles: A Correlation between Adsorption and Activity. *Langmuir*, 18(13), 5106–5112. <https://doi.org/10.1021/la011394q>
- Marcano, F. (2007). *Efecto de ácidos grasos como modificadores de floculación de Asfaltenos provenientes de crudos venezolanos*. Tesis de grado no publicada, Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela.
- Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (Eds.). (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6>
- Murzakov, R. M., Sabanekov, S. A., & Syunyaev, Z. I. (1980). Influence of petroleum resins on colloidal stability of asphaltene-containing disperse systems. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 16(10), 674–677. <https://doi.org/10.1007/BF00726261>
- Vásquez, E. (2008). *Efecto de la fracción ácida extraída de crudos sobre la floculación de asfaltenos*. Trabajo de grado no publicada, Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela..
- Vázquez-Luna, A., Pérez-Flores, L., & Díaz-Sobac, R. (2007). Biomoléculas con actividad insecticida: una alternativa para mejorar la seguridad alimentaria. *Ciencia Y Tecnología Alimentaria*, 5(4), 306–313. <https://doi.org/10.1080/11358120709487705>
- Wang, S., Guo, G., Yan, Z., Lu, G., Wang, Q., & Li, F. (2010). The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 1217(3), 368–374. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.022>