

Analysis of interfacial properties in samples of resins I, associated with a heavy crude oil, hydrotreated under distinct operative conditions

B. Gutiérrez, H. Labrador*

*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (Lab. PHD). Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología.
Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.*

Abstract.- In this work several samples of resins I, associated to Mora crude oil, enhanced by hydrotreating (HT) under distinct conditions were considered, with the main objective of analyzing their interfacial properties with the pendant drop method. First, it was evaluated the variation of interfacial tension on solutions from resins I in saturated toluene, as a function of their concentration and it was calculated their critical micelle concentration (CMC); plus, as innovation, selected samples were purified through column elution chromatography, then their interfacial tension was measured and their CMC was calculated. As main results, it was verified that resins I associated to Mora crude oil, with or without enhancing it, didn't show any relevant changes between their interfacial tension, however, there were differences in their CMC; besides, through the purification process carried out in this work, it was proved the hypothesis of resins I, with its operative definition, contains saturated, aromatics and resins; plus, resins I samples, once purified, decreased their interfacial tension and CMC, which points out that the other sub fractions present within resin I, particularly in the case of Mora crude oil, represented modifications in tensoactive properties of the fraction under analysis.

Keywords: interfacial tension; critical micelle concentration (CMC); dispersants; resins; surfactants.

Análisis de las propiedades interfaciales en muestras de resinas I, asociadas a un crudo pesado, hidrotratado bajo distintas condiciones de operación.

Resumen.- En esta investigación se consideraron muestras de resinas I, asociadas al crudo Mora, mejorado por hidrotratamiento (HT) bajo distintas condiciones, con el objetivo general de analizar sus propiedades interfaciales, usando el método de la gota colgante. Inicialmente, se evaluó la variación de la tensión interfacial de disoluciones de resinas I en tolueno saturado, como función de su concentración y se determinó su concentración micelar crítica (CMC); adicionalmente y como innovación, varias muestras seleccionadas se purificaron, aplicando una cromatografía de elución en columna, se evaluó su tensión interfacial y se determinó su CMC. Como resultados más relevantes, se verificó que las resinas I asociadas al crudo Mora, con o sin mejoramiento, no presentaron cambios significativos en su tensión interfacial, pero se apreciaron diferencias en su CMC; en el proceso de purificación, se comprobó la hipótesis de que la fracción de resinas I, dada su definición operacional, contiene saturados, aromáticos y resinas; adicionalmente, las muestras de resinas I purificadas, disminuyeron su tensión interfacial y CMC, con lo cual se demuestra que la presencia de las sub fracciones antes mencionadas, particularmente en el crudo bajo análisis, representaron modificaciones a las propiedades tensoactivas de la fracción bajo estudio.

Palabras claves: tensión interfacial; concentración micelar crítica (CMC); dispersantes; resinas; surfactantes.

Recibido: 29 agosto 2018

Aceptado: 02 febrero 2019

1. Introducción

El petróleo es una mezcla compleja, formada por hidrocarburos de varios tipos, con presencia

de heteroátomos como azufre (S), oxígeno (O) y nitrógeno (N), además de ciertos metales, principalmente níquel (Ni) y Vanadio (V); su elevada complejidad, hace que sea muy común la división en pseudo familias de compuestos, con el objeto de facilitar el análisis y estudio de sus propiedades y estructuras [1]. Estas pseudo familias son: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

*Autor para correspondencia:

Correo-e: hjlalbrad@uc.edu.ve (H. Labrador)

La precipitación de asfaltenos constituye uno de los problemas operativos más documentados en la industria petrolera, tanto en las etapas de extracción, transporte y almacenamiento [2], como en los procesos de refinación [3], pudiendo generar grandes pérdidas e interrupciones en las operaciones. Por esta razón, se han realizado estudios que buscan describir las propiedades de los asfaltenos [4, 5], además del tipo y características de las interacciones que tienen éstos en el seno del crudo, las cuales son responsables de su estabilización en el mismo [6, 7, 8, 9].

Dentro de esta división del crudo en pseudo familias de compuestos, se ha identificado que las sustancias responsables de estabilizar a los asfaltenos son las resinas [10], debido a su estructura, la cual presenta varios núcleos aromáticos (grupos polares), con sustituyentes laterales de grupos alifáticos y nafténicos (con menor polaridad), con presencia de ciertos grupos funcionales con heteroátomos, lo que hace que tengan propiedades tensoactivas [11, 12]. Sin embargo, la definición más formal que se tiene sobre las resinas asociadas al petróleo es que son la fracción de crudo que es soluble en alcanos livianos como el n-pentano o el n-heptano y que puede adsorberse sobre ciertos materiales activados como arcillas (bentonitas), sílice gel, alúmina, siendo insolubles en propano líquido [10, 13]. Adicionalmente, la pseudo familia de resinas puede dividirse en las resinas I, que son aquellas que coprecipitan con los asfaltenos en la separación primaria del crudo, siguiendo la norma ASTM D-6560-12 [14] y las resinas II, que en dicha etapa, permanecen en la fase líquida conocida como maltenos [15, 16].

Andersen y Speight [10] señalan que la fracción de resinas tiene gran importancia en el crudo, puesto que, éstas son las encargadas en formar las micelas, estabilizando a las moléculas de los asfaltenos, manteniéndolos dispersos en el sistema coloidal – molecular que representa al crudo.

A nivel industrial y de investigación, se han desarrollado varios métodos, tanto correctivos como preventivos, para solucionar los problemas relacionados con la precipitación de asfaltenos [17, 18]; dentro de estos métodos, uno de los

más empleados consiste en la aplicación de sustancias dispersantes, con objeto de estabilizar las moléculas de asfaltenos, evitando la asociación entre éstas con la consecuente formación de agregados sólidos. En los crudos inestables o con tendencia a precipitar asfaltenos, la aplicación de inhibidores o dispersantes busca reforzar la acción peptizante que naturalmente ejercen las resinas, por lo cual la composición en los productos comerciales está basada en la mayor parte de los casos en emplear moléculas con núcleos polares y extremos de baja polaridad, como por ejemplo los alquil fenoles, compuestos etoxilados, sulfonatos, aminas, amidas, en distintas combinaciones [13, 10]. La formulación de estos dispersantes e inhibidores representa un área de alta complejidad, pues cada crudo tiene características y propiedades distintas y el desempeño de estos aditivos es función de su composición, de las características y los parámetros estructurales del crudo y sus asfaltenos, de la tasa de adición, aparte de las variables operativas: temperatura, presión [19].

En atención a los retos en complejidad que representa el desarrollo de productos sintéticos como dispersantes de asfaltenos, unido a la necesidad de disminuir costos en esta materia y disminuir la generación de pasivos ambientales por manejo de sustancias contaminantes, la industria ha evaluado la utilización de sustancias naturales como posibles dispersantes de asfaltenos [20], así como el empleo de resinas provenientes de distintos crudos [21, 22, 23, 24, 25, 16, 13], aprovechando así las características antes mencionadas que éstas presentan, gracias a su estructura. La presente investigación desarrolla entonces la evaluación de las propiedades tensoactivas de varias muestras de resinas I, asociadas a un crudo pesado, el Mora (colombiano), previamente mejorado por hidrotreamiento (HT), a través de mediciones de tensión interfacial en disoluciones de resinas I en tolueno saturado, sobre medio acuoso y del cálculo de su concentración micelar crítica (CMC), ambos parámetros típicamente estudiados y calculados en el análisis de surfactantes, para describir la capacidad dispersante de una sustancia. Adicionalmente y como innovación, se presenta el sub fraccionamiento o purificación de las muestras

de resinas I, empleando una cromatografía de elución en columna, de acuerdo a la norma ASTM D-2007-11 [26], con lo cual se obtuvieron sus saturados, aromáticos y resinas, por muestra; finalmente, se midió la tensión interfacial y se calculó el CMC de las resinas purificadas, para realizar los análisis y comparaciones respectivas.

2. Reactivos y metodología

2.1. Reactivos

Se emplearon muestras de un crudo pesado, el Mora (colombiano), hidrotratado y no hidrotratado, pertenecientes al Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (Lab. PHD – Facyt) de la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología, de la Universidad de Carabobo (Venezuela). Dichas muestras, mejoradas bajo distintas condiciones, como parte de otra investigación [21], se indican en la Tabla 1, para la posterior identificación de las resinas I correspondientes.

Tabla 1: Identificación de las muestras de crudo empleadas en la investigación

Muestra	Descripción
0	Crudo Mora sin mejorar (patrón)
1	Crudo Mora HT a 230°C, 1000psig, catalizador de Ni ₂ B/γ – Al ₂ O ₃
2	Crudo Mora HT a 270°C, 1000psig, catalizador de Ni ₂ B/γ – Al ₂ O ₃
3	Crudo Mora HT a 310°C, 1000psig, catalizador de Ni ₂ B/γ – Al ₂ O ₃
4	Crudo Mora HT a 270°C, 1000psig, catalizador de Ni ₂ B
5	Crudo Mora HT a 270°C, 1000psig, catalizador de Ni–Mo/γ – Al ₂ O ₃
6	Crudo Mora HT a 270°C, 1000psig, s/c

En cuanto a los disolventes empleados, todos fueron de grado analítico: n-hexano, tolueno, metanol. Como fase estacionaria para la cromatografía de elución en columna, se empleó sílice gel grado analítico.

2.2. Metodología

2.2.1. Separación de las muestras de resinas I del crudo

Se realizó partiendo de los ensayos estandarizados ASTM D-6560-12 (IP-143) [14] y ASTM

D-2007-11 [26] modificados, empleando en este caso n-hexano como disolvente de separación. Inicialmente se precalentó el crudo a 50°C para disminuir su viscosidad y facilitar su manejo; posteriormente se indujo la precipitación con n-hexano, a una relación crudo:disolvente de 1:30 en volumen, bajo agitación constante, durante 6 h; seguidamente, se dejó en reposo para favorecer la decantación, durante 12 h. Una vez transcurrido este tiempo, se realizó la filtración atmosférica del sistema y el sólido asfáltico obtenido fue pesado y secado, para pasar a una extracción en caliente Soxhlet, empleando n-hexano, con la finalidad de remover la fracción de resinas I, que habían coprecipitado con los asfaltenos; el proceso culminó al observar el disolvente incoloro en la cámara de extracción de la unidad Soxhlet. Posterior a esta etapa, la disolución obtenida se sometió a rotoevaporación, para obtener la muestra de resinas I correspondiente, para su cuantificación y almacenaje.

2.2.2. Medición de la tensión interfacial por el método de la gota colgante

Todas las mediciones se realizaron en un tensiómetro de gota colgante, construido en la Universidad Central de Venezuela, el cual cuenta con un software para procesamiento de las imágenes y resolución de los cálculos correspondientes. Antes de tomar las lecturas de tensión interfacial, se prepararon disoluciones madre, partiendo de todas las muestras de resinas I, en tolueno previamente saturado con agua destilada, a una concentración de 4000 mg/L, para el caso de las muestras iniciales, mientras que en el caso de las muestras ya purificadas, la concentración de las disoluciones madre fue de 8500 mg/L. Seguidamente se hizo un barrido preliminar de concentraciones, para las medidas piloto, con las cuales se quería ubicar el intervalo de concentraciones que permitiesen apreciar los cambios en la tensión interfacial de las distintas muestras. Para ello se prepararon 2 disoluciones, partiendo de la inicial, en cada caso se midió su densidad, usando un picnómetro, finalmente se procedió a medir su tensión interfacial, en medio acuoso. Con estos valores se precisó el intervalo

de concentraciones de trabajo, se prepararon todas las disoluciones por dilución de la inicial y en cada uno de los casos se midió también su densidad, usando el picnómetro. Posteriormente, al igual que en el caso de las disoluciones piloto, se evaluó la tensión interfacial de cada una de las disoluciones en el medio acuoso, siguiendo el procedimiento del equipo.

2.2.3. Purificación o sub fraccionamiento de las muestras de resinas I por cromatografía de elución en columna.

El proceso se llevó a cabo usando columnas cromatográficas de vidrio, de 860mm de longitud y un diámetro interno de 14mm, con sílice gel como fase estacionaria, en una relación másica de sílice gel:muestra de 30:1. Inicialmente se realizó la activación del sílice gel, manteniéndolo a 140°C durante 24h; posteriormente, se llenó cuidadosamente la columna cromatográfica con la fase estacionaria, eliminando burbujas y posibles espacios vacíos, recirculando n-hexano en esta etapa, para evitar fenómenos de canalización durante el proceso de separación, los cuales entorpecerían el fenómeno de transferencia de masa; además, la válvula de descarga se mantuvo en una apertura aproximada del 50 %, que permitió un tiempo de residencia suficiente para obtener la elución de las fracciones correspondientes. Se pesó (0,5000 ± 0,0001)g de la muestra de resinas I correspondiente, se solubilizó en n-hexano debido a su alta viscosidad y se inyectó en el tope de la columna; posterior a la inyección de la muestra, se comenzó a recolectar el disolvente eluído por el fondo de la misma. Durante la recolección de la primera pseudo familia de componentes, se verificó constantemente con la ayuda de una lámpara de rayos UV-vis, para detectar el cambio hacia la fracción de aromáticos y empezar la recolección de éstos en forma separada; esta distinción entre fracciones se hizo empleando la capacidad de absorción de luz en el espectro UV-vis que tienen los aromáticos. Al iniciar la recolección de éstos por el fondo de la columna, se empezó a alimentar el tope de la misma con mezclas n-hexano/tolueno, a objeto de no generar cambios bruscos de disolvente en su interior y a medida que se avanzó en el

proceso, las mezclas se enriquecieron en tolueno, hasta inyectar solamente este último disolvente. La última fracción, de resinas, se comenzó a recolectar al visualizar el cambio de coloración en el solvente eluído al fondo de la columna, hacia un tono marrón oscuro, asociado típicamente con las resinas del petróleo; a partir de esa etapa se comenzó a alimentar el tope de la columna cromatográfica con mezclas de tolueno y metanol, enriqueciendo poco a poco en este último, para generar la desorción de las resinas desde la fase estacionaria de sílice gel hasta el final del proceso. Luego, todas las fracciones separadas fueron concentradas por rotoevaporación, recuperados los disolventes correspondientes, cuantificadas y almacenadas, especialmente la sub fracción de resinas, la cual fue empleada posteriormente durante la investigación.

3. Análisis y discusión de resultados

Inicialmente se elaboraron las curvas de tensión interfacial en función de la concentración, para las disoluciones de cada una de las muestras de resinas I, con la finalidad de evaluar el comportamiento de éstas y realizar las comparaciones necesarias. La Figura 1 presenta la variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I, en función de su concentración.

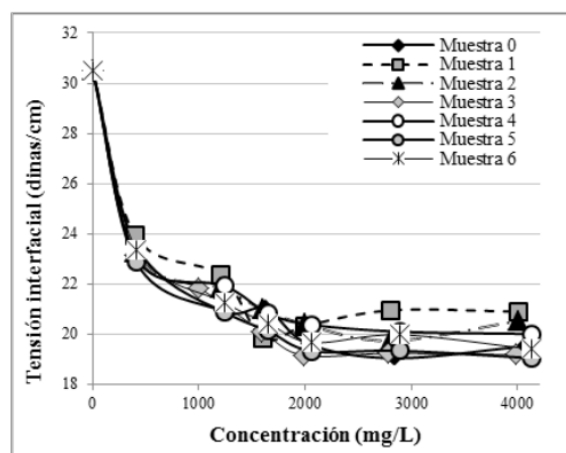


Figura 1: Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I en función de su concentración.

En la Figura 1 puede apreciarse que las distintas curvas presentan tendencias similares,

con disminución de la variable tensión interfacial, a medida que aumenta la concentración de las disoluciones, hasta alcanzar mínimos en torno a las 19 dinas/cm. Esta tendencia en las curvas experimentales, se ajusta a aquella que presentan normalmente las curvas de tensión interfacial frente a la concentración, en moléculas tensoactivas, debido al fenómeno superficial que ocurre: a bajas concentraciones, las moléculas del surfactante se adsorben en la interfase de las dos fases líquidas inmiscibles, o en la superficie, cuando una de las dos fases es gaseosa; con esta acumulación del surfactante en la interfase, la variable tensión interfacial disminuye hasta alcanzar un valor a partir del cual, no hay más variaciones en esta variable, debido a que la interfase se encuentra saturada, con lo cual se identifica la concentración micelar crítica, identificada como CMC [27]. De manera específica, el menor valor experimental de tensión interfacial se obtuvo con la muestra 5.

Por otra parte, las leves diferencias halladas en las distintas curvas experimentales mostradas en la Figura 1, correspondientes a las muestras 1 a la 6, con respecto a la muestra 0 (patrón sin mejorar), sugieren que los procesos de mejoramiento por HT que se aplicaron sobre el crudo Mora, podrían haber tenido algunos efectos sobre las propiedades dispersantes de las muestras de resinas I bajo análisis.

La generación de estas curvas de tensión interfacial, particularmente en su forma logarítmica, mostrada en la Figura 2, fue la herramienta para calcular la concentración micelar crítica (CMC) en cada una de las muestras de trabajo, ya que a través de esta variable, como se ha mencionado anteriormente, se puede evidenciar y cuantificar el carácter dispersante presente en las mismas, además de poder establecer las diferencias entre sus posibles propiedades tensoactivas.

Así, se presenta la Tabla 2, con los resultados del CMC calculado por cada muestra, junto con la tensión interfacial estimada, correspondiente a dicho punto.

En la Tabla 2 puede apreciarse que los valores de concentración micelar crítica (CMC) de las muestras, presentaron diferencias sustanciales,

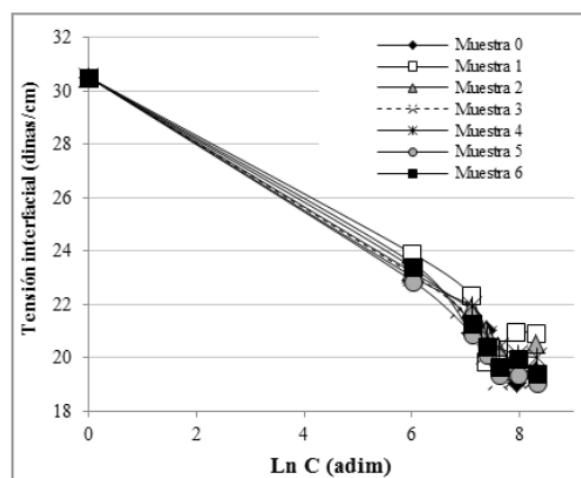


Figura 2: Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I, en función de su concentración (logarítmica).

Tabla 2: Concentración micelar crítica (CMC) calculada para las disoluciones de resinas I

Muestra	CMC (mg/L)	Tensión interfacial (dinas/cm)
0	6488	19,29
1	2579	20,66
2	3682	20,28
3	5481	19,22
4	4621	19,93
5	4841	19,04
6	4963	19,48

siendo que en todas las muestras provenientes del crudo mejorado (HT), se obtuvieron valores menores en su CMC (muestras 1 a la 6), con respecto a la muestra de resinas I proveniente del crudo sin mejorar (0), lo cual indica que el mejoramiento por HT significó una alteración en sus propiedades surfactantes, para todos los casos de esta investigación. Sin embargo, la tensión interfacial calculada en el CMC para las distintas muestras, se mantuvo sin variaciones significativas, con lo cual se puede inferir que, las micelas formadas por las resinas analizadas, presentan distintos tamaños, variando entonces la cantidad requerida de éstas para saturar la interfase tolueno-agua, hecho que es notable a través de las diferencias observadas en su CMC.

El estudio del comportamiento surfactante en

las sustancias ha permitido relacionar un mayor valor de CMC con una mejor actividad surfactante (fuente); en base a esta aseveración, la muestra 1 tuvo un menor CMC (2579 mg/L), mientras que el patrón o muestra 0 reflejó el mayor valor del conjunto (6488 mg/L), con lo que se puede concluir a través de este análisis que la muestra de resinas I proveniente del crudo Mora sin mejorar, presentó una menor actividad tensoactiva con respecto a las muestras provenientes del crudo mejorado. Sin embargo, las concentraciones de CMC calculadas en la presente investigación, pueden considerarse elevadas al comparar con resultados de otras investigaciones similares [25], donde los valores de CMC en disoluciones de resinas II asociadas a un crudo pesado y mejorado por HT, fueron en todos los casos menores a 1000 mg/L, lo que sugiere que las muestras analizadas en este caso, podrían no tener una actividad dispersante suficientemente apreciable, o que dentro de las mismas habría presencia de especies que interfieren con las propiedades dispersantes esperadas en las resinas asociadas al crudo.

Para analizar mejor este fenómeno, se recuerdan las definiciones operacionales que permiten distinguir típicamente las llamadas resinas I, con respecto a las resinas II: las resinas I representan la fracción que queda atrapada en el precipitado asfáltico cuando se agrega un exceso de parafina al crudo [28], mientras que las llamadas resinas II, constituyen la fracción de resinas que está presente en los maltenos separados por esta precipitación inducida [24]. Con base en estas definiciones, se presenta la hipótesis de que las resinas I, son esencialmente maltenos que han quedado atrapados entre los sólidos asfálticos durante el fraccionamiento primario del crudo, debido a la precipitación [21], por lo cual esta fracción contendría internamente las mismas pseudo familias de compuestos asociadas típicamente a los maltenos: saturados, aromáticos y resinas.

De acuerdo a las definiciones anteriores, de tipo operacional, las resinas I son esencialmente maltenos que quedan atrapados dentro de los sólidos asfálticos, en el fraccionamiento primario del crudo, debido a la precipitación, por

lo cual esta fracción contendría internamente las mismas pseudo familias de compuestos que se asocian a los maltenos: saturados, aromáticos y resinas. Así, la presencia de fracciones de saturados y aromáticos en las muestras de resinas I, podría ser entonces un posible factor clave, que afecte negativamente las propiedades dispersantes encontradas en dichas muestras, lo que se apreció en los valores determinados de sus CMC. Para verificar esta hipótesis, se realizó el proceso de purificación por cromatografía de elución en columna, planteado en la sección 2.2, sobre las muestras 0, 2 y 5, por considerarlas representativas dentro del conjunto analizado: el blanco o muestra patrón (muestra 0), la muestra proveniente del crudo HT con catalizador $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (muestra 2) y la muestra proveniente del crudo HT con catalizador comercial (muestra 5). Los resultados de esta purificación se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados del proceso de purificación en muestras seleccionadas de resinas I por cromatografía de elución en columna

Muestra	Composición másica (Comp \pm 1)		
	% m/m		
	Saturados	Aromáticos	Resinas
0	10	58	32
2	18	32	50
5	24	47	29

A través de los resultados presentados en la Tabla 3, se puede apreciar que en todas las muestras de resinas I, que fueron purificadas por cromatografía de elución en columna, se encuentran presentes los saturados, los aromáticos y las resinas, en composiciones apreciables y variables en todos los casos. Además, la fracción de resinas purificadas no excedió el 50 % másico, mientras que en el caso de los aromáticos, se alcanzó un máximo para el conjunto de 58 % en el caso de la muestra 2. A la luz de estos resultados, mas la definición y la naturaleza de las fracciones de saturados y aromáticos, puede inferirse que las complejas interacciones de estas pseudo familias en las muestras de resinas I afectarían el comportamiento surfactante natural

que presentan las resinas en un crudo.

Las mediciones de tensión interfacial de las resinas sub fraccionadas se llevaron a curvas en función de la concentración de las disoluciones, con el objeto de calcular nuevamente el CMC. La Figura 3 presenta la variación de la tensión interfacial en las muestras analizadas: patrón (muestra 0), HT con catalizador $\text{Ni}_2\text{B}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (muestra 2) y HT con catalizador comercial $\text{Ni}-\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (muestra 5).

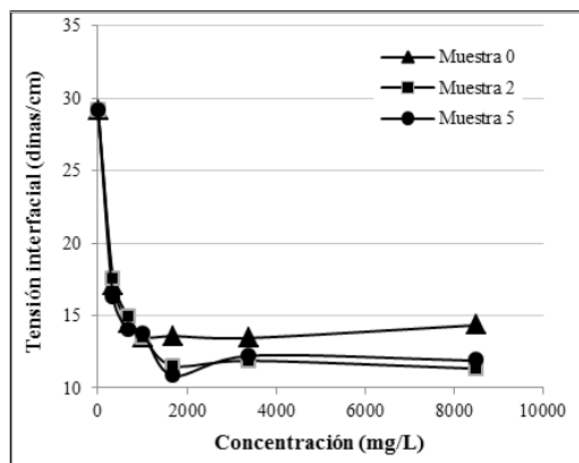


Figura 3: Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I en función de la concentración, para las muestras sub fraccionadas 0, 2 y 5.

En la Figura 3 puede apreciarse que en todas las curvas se registró un descenso de la tensión interfacial a concentraciones más bajas que el observado en las curvas de la Figura 1, además, la tensión interfacial tuvo convergencia hasta valores en el intervalo de 10 a 15 dinas/cm, a diferencia de la primera fase de mediciones, donde la convergencia obtenida fue en el intervalo de 19 a 20 dinas/cm. Ambos hechos son indicadores de cambios en el comportamiento dispersante de las muestras de resinas, producto del proceso de purificación aplicado sobre éstas; el cambio de pendiente en la recta a concentraciones más bajas ayuda a inferir menores valores del CMC, lo cual también se asocia a un mejor comportamiento dispersante [27].

Las Figuras 4, 5 y 6 presentan las curvas de variación de la tensión interfacial como función

de la concentración de las disoluciones, para las muestras 0, 2 y 5 respectivamente, colocando en cada caso las dos mediciones: las resinas I sin purificar y muestras de resinas I luego de la purificación o sub fraccionamiento, con el objeto de visualizar mejor los cambios en la tensión interfacial, producto de esta purificación.

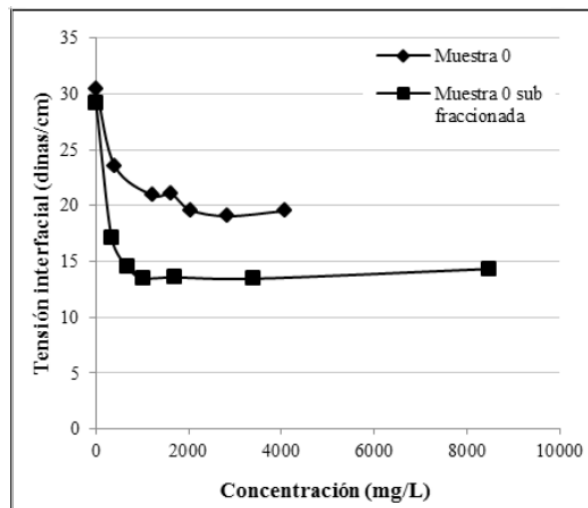


Figura 4: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 0 (patrón) antes y después de la purificación.

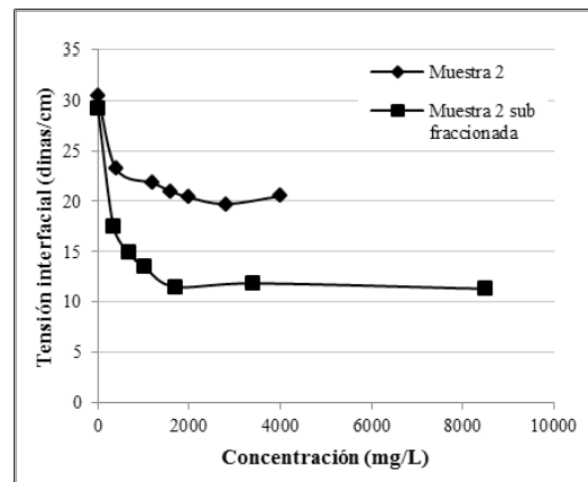


Figura 5: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 2 antes y después de la purificación.

En las Figuras 4, 5 y 6 puede apreciarse que hay grandes variaciones entre la variable tensión interfacial para las disoluciones de resinas I antes y

después del sub fraccionamiento; el mayor cambio lo reflejaron las muestras 2 y 5, con diferencias de hasta 10 dinas/cm entre ambas curvas, para una misma concentración de disoluciones. Por otra parte, las muestras purificadas alcanzaron valores de equilibrio en su tensión interfacial, a concentraciones más bajas que en las muestras correspondientes sin purificar, lo cual hizo inferir sobre cambios favorables en su CMC.

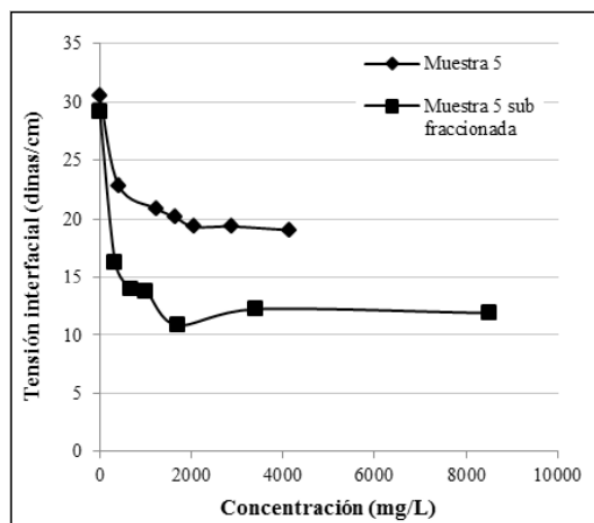


Figura 6: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 5 antes y después de la purificación.

Por otra parte, al comparar las muestras 2 y 5 purificadas, con respecto a la muestra 0, también purificada, se observó que la tensión interfacial que alcanzaron las muestras 2 y 5 en el equilibrio, fue menor que el valor alcanzado por la muestra patrón (0), hecho que indica entonces, que los procesos de mejoramiento a que fueron sometidas las muestras de crudo Mora, pudieron haber tenido incidencia positiva sobre las propiedades tensoactivas de las resinas I sub fraccionadas.

Posteriormente se procedió a calcular gráficamente el CMC para cada una de las muestras de resinas purificadas, el cual se presenta en la Tabla 4.

Los resultados de la Tabla 4 muestran disminución frente a los CMC correspondientes de la Tabla 2, reforzando el comportamiento observado en las curvas de tensión interfacial en función de la concentración, con lo cual la purificación o sub fraccionamiento de las muestras

Tabla 4: Concentración micelar crítica para las muestras de resinas sub fraccionadas

Muestra	CMC (mg/L)	Tensión interfacial (dinas/cm)
0	1335	13,28
2	3280	11,59
5	2559	11,42

de resinas I significó una mejora en sus propiedades dispersantes observadas por medio de los ensayos de tensión interfacial, debido a que fueron separados sus saturados y aromáticos asociados a la fracción de resinas I. Con estos resultados se prueba entonces que, para el crudo Mora, la pseudo familia de resinas I, de acuerdo a su definición operacional, presenta un comportamiento similar a los maltenos en cuanto a su composición, con presencia de saturados, aromáticos y resinas, las cuales modifican notablemente sus propiedades interfaciales, punto que ha sido evidenciado a través de la medición y análisis de su tensión interfacial y la determinación de sus CMC para las distintas muestras. Como nota adicional, se pudo evidenciar, por medio de estos ensayos de tensión interfacial sobre disoluciones de las resinas I purificadas, que éstas mostraron excelentes propiedades interfaciales y una menor concentración requerida para llegar al equilibrio.

4. Conclusiones

De acuerdo al primer ciclo de evaluación de tensión interfacial, las muestras de resinas I no presentaron cambios significativos al comparar las distintas curvas de tensión interfacial en función de la concentración de las disoluciones correspondientes. Sin embargo, los valores calculados de CMC para las muestras de resinas I, provenientes del crudo Mora mejorado por hidrotreamiento (HT), presentaron valores menores que la muestra patrón, proveniente del crudo sin mejorar (muestra 0). En base al comportamiento de la tensión interfacial en función de la concentración, para las muestras purificadas pudo evidenciarse que los procesos de hidrotreamiento incidieron sobre el comportamiento tensoactivo registrado por

las muestras de resinas I, consideradas en esta investigación. Las muestras de resinas I analizadas, al pasar por procesos de purificación con el método de cromatografía de elución en columna, presentaron composiciones de saturados, aromáticos y resinas, comprobando, para el caso del crudo Mora, la hipótesis de que las llamadas resinas I, dada su definición operacional, se comportan como maltenos en cuanto a su composición. Finalmente, la comparación de la variable tensión interfacial y el CMC en las muestras antes y después de la purificación, permitió comprobar que el proceso de subfraccionamiento por cromatografía de elución en columna, mejoró notablemente las propiedades tensoactivas de las muestras evaluadas.

5. Referencias

- [1] J. Ancheyta and J. Speight. *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. CRC Press, Florida, USA, 2017.
- [2] K. Leontaritis, J. Amaefule, and R. Charles. A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition. *SPE Production & Facilities*, 9(3):157–164, 1994.
- [3] M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, and D. Trimm. Coke formation on catalyst during the hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis*, 72(2):193–215, 1991.
- [4] B. Borges, E. Del Carpio, C. Urbina de Navarro y N. Ortega. Caracterización morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de diferentes crudos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34(2):218–229, 2014.
- [5] B. Zhao, M. Becerra, and J.M. Shaw. On asphaltene and resin association in Athabasca bitumen and Maya crude oil. *Energy Fuels* 2009, 23(9):4431–4437, 2009.
- [6] L. Alcázar-Vara, L. Zamudio-Rivera, and E. Buenrostro-González. Effect of asphaltenes and resins on asphaltene aggregation inhibition, rheological behavior and waterflood oil recovery. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(11):1544–1554, 2016.
- [7] P. Spiecker, K. Gawrys, C. Trail, and P. Kilpatrick. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220(1):9–27, 2003.
- [8] O. León, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, J. Espidel, and S. Acevedo. The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation. *Energy Fuels*, 15(5):1028–1032, 2001.
- [9] J. Douda, M. Llanos, R. Alvarez, and J. Navarrete. Structure of Maya asphaltene-resin complexes through the analysis of Soxhlet extracted fractions. *Energy Fuels*, 18(3):736–742, 2004.
- [10] S. Andersen and J. Speight. Petroleum resins: separation, character and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology*, 19(1):1–34, 2001.
- [11] J. Speight. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press, Florida, USA, fourth edition, 2007.
- [12] A. Firoozabadi. *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*. McGraw-Hill, Washington, USA, 1999.
- [13] A. Firoozabadi and L. Goual. Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 50(2):470–479, 2004.
- [14] ASTM International. ASTM D-6560-12. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products, 2012.
- [15] V. Valbuena, L. De Lima y M. Ranaudo. Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos. *Revista Ingeniería UC*, 19(2):25–34, 2012.
- [16] L. Navarro, M. Alvarez, J. Grosso y U. Navarro. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2(5):53–67, 2004.
- [17] D. Padilla y K. Watt. Precipitación de asfaltenos: técnicas de predicción y control. Trabajo de grado no publicado, Universidad de San Buenaventura, Cartagena, 2015.
- [18] S. Pinzón y J. Rojas. Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos de petróleo. Trabajo de grado no publicado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2006.
- [19] E. Ghouloum, M. Al-Qahtani, and A. Al-Rashid. Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70(1):99–106, 2010.
- [20] A. Rodríguez y S. Gaspar. Evaluación de la resina de aceite de árbol (*Copaifera Officinalis*) como agente dispersante de asfaltenos. Trabajo de grado no publicado, Universidad de Oriente, Venezuela, 2012.
- [21] B. Gutiérrez. Evaluación de las propiedades dispersantes de las resinas (I) modificadas, provenientes del crudo Mora hidrotratado sobre los asfaltenos a nivel de laboratorio. Trabajo de maestría no publicado, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2017.
- [22] Y. Villard, F. Fajardo, and A. Milne. Enhanced oil recovery using innovative asphaltene inhibitors in East Venezuela. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiana, USA, February 2016.

- [23] F. Llanos y M. Pirona. Evaluación de los efectos dispersantes de las resinas modificadas obtenidas del crudo Ayacucho hidrotratado a diferentes temperaturas. Trabajo de grado no publicado, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2014.
- [24] E. Medina. Estudio del efecto de las resinas I y II como agente estabilizante de los asfaltenos en solución. Trabajo de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, 2009.
- [25] D. Secuiiu. Estudio de las resinas modificadas producto del hidrotratamiento del crudo Carabobo como posible dispersante de los asfaltenos. Trabajo de grado no publicado, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2008.
- [26] ASTM International. ASTM D-2007-11. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel adsorption chromatographic method, 2011.
- [27] M. Rosen and J. Kunjappu. *Surfactants and interfacial phenomena*. JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, 4th edition, 2012.
- [28] N. Carnahan, J. Salager, R. Antón, and A. Dávila. 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, 1999.