

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA**



**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO:  
“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE FRACCIONES ÁCIDAS PROVENIENTES DE  
CRUDOS VENEZOLANOS SOBRE ASFALTENOS”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Rohonald Lorenzo González para optar al título de Licenciado en Química.

Tutor. Dra. María Antonieta Ranaudo

Caracas, Septiembre de 2009

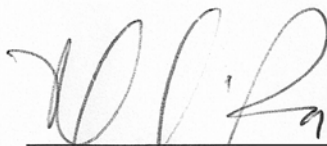
Yo Profesora, María Antonieta Ranaudo, Profesor - Investigador del Laboratorio de Físico Química de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE FRACCIONES ÁCIDAS PROVENIENTES  
DE CRUDOS VENEZOLANOS SOBRE ASFALTENOS”.**

Que presenta el Br. Rohonaldo Lorenzo González, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Físico Química de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizo su presentación.

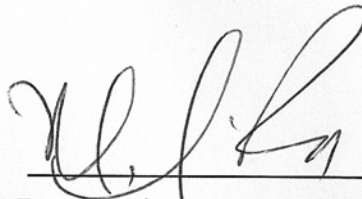
Caracas, 3 de Septiembre de 2009



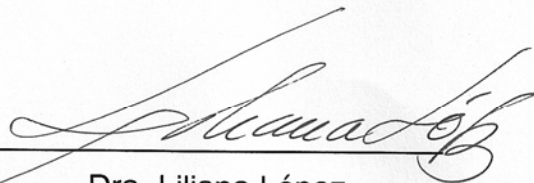
---

Prof. María Antonieta Ranaudo  
(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **"ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE FRACCIONES ÁCIDAS PROVENIENTES DE CRUDOS VENEZOLANOS SOBRE ASFALTENOS."** Presentado por el Br. Rohonald Lorenzo González, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dra. María Antonieta Ranaudo  
(Director)



Dra. Liliana López  
(Jurado)



Dr. Manuel Martínez  
(Jurado)

## RESUMEN

En el presente Trabajo Especial de Grado se estudiaron los fenómenos de adsorción y desorción por parte de la fracción ácida soluble en heptano (FASH) extraída de dos crudos con diferencias de acidez sobre superficies asfálticas provenientes de crudos con diferentes características de estabilidad. Luego de la adsorción por parte de la FASH en una interfase hexano-asfaleno, se construyeron las isothermas de adsorción y desorción para las FASH, empleando la espectrometría de absorción molecular UV-Visible a 230,4 nm, para la cuantificación de la adsorción. Se evidenció una gran tendencia a la adsorción a medida que se aumentó la concentración de FASH (Carabobo y Lagunilla) en solución. Las isothermas de adsorción resultaron del tipo IV, característico de superficies mesoporosas.

Los estudios de desorción demostraron que la adsorción de FASH sobre asfalenos es “irreversible”, sugiriendo la incorporación de estos compuestos en el sólido asfáltico, logrando establecer interacciones efectivas con centros básicos de los asfalenos. La interacción que se corresponde con el hecho de la nula desorción de FASH a partir del sólido es del tipo ácido-base.

También se estudió el efecto de la FASH adsorbida en asfalenos sobre su floculación inducida con n-heptano, hecho que no mostró ninguna evidencia que pueda explicar la incongruencia de los valores negativos de estabilización obtenidos con los altos valores de adsorción y bajos valores de desorción, esto se debe a la baja relación FASH/asfalenos que permita modificar positivamente el umbral de floculación de asfalenos. Sin embargo, y de acuerdo a resultados cualitativos de los ensayos de adsorción de FASH en solución de n-heptano sobre asfalenos es posible asegurar que los componentes que constituyen la FASH, tienen características de surfactantes naturales de alta compatibilidad con crudo y con un alto potencial para su empleo como dispersantes de asfalenos en solución

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por iluminarme y darme la fortaleza necesaria en todos los momentos de mi vida para realizar mis estudios en la Licenciatura de Química, y sobreponerme a las distintas adversidades que se presentaron en el camino.

A mi familia en especial a mis padres Anselmo Lorenzo y Teresa González por haberme apoyado en los momentos buenos y malos de mi vida, los cuales siempre me brindaron los mejores valores y la mejor educación haciendo grandes sacrificios para lograr mi preparación profesional, además de ser dos personas dignas de admiración por su perseverancia en la vida, honestidad y de ser mis dos ejemplos a seguir como seres humanos por todo su amor dado a mi persona.

A mi tutora del Trabajo Especial de Grado Dra. María Antonieta Ranaudo por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto de investigación, prestándome su ayuda y apoyo en el entendimiento del área de Físicoquímica de Hidrocarburos, además de ser una excelente persona y profesional por su dedicación al área científica de manera ética y profesional.

Al Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos por haberme dado la oportunidad de realizar mi TEG, prestándome sus instalaciones, materiales y equipos necesarios para culminar con éxito dicho proyecto, como también a darme la oportunidad de realizar mi trabajo de pasantía. Especiales agradecimientos a las personas que forman parte de él y que de alguna u otra forma han ayudado o compartido información y puntos de vistas en el tema y en la realización del presente T.E.G: Dra. María Antonieta Ranaudo, Dra. Lola De Lima, Dr. Socrates Acevedo, Lic.

Omar Ocanto, Lic. Edgardo Vásquez, Lic. Betilde Segovia, Lic. Francia Marcano, Lic. Alexandra Castro.

Y por último a la universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras por ser mi Alma Máter y segundo hogar, prestándome la oportunidad de tener una excelente educación como además de brindarme la oportunidad de hacer futbol como disciplina deportiva para así complementarme y desarrollarme como un profesional integral.

## INDICE DE CONTENIDO

1.- INTRODUCCIÓN .....	5
2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1.-ASFALTENOS .....	5
2.2.-RESINAS.....	8
2.3- NATURALEZA COLOIDAL DE LOS ASFALTENOS.....	10
2.4.- INTERACCIÓN ASFALTENO - AGENTE DISPERSANTE.....	13
3.-JUSTIFICACIÓN .....	26
4.-OBJETIVOS .....	27
4.1.- OBJETIVO GENERAL.....	27
4.2.- OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	27
5.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	29
5.1.- Reactivos.....	29
5.2- Separación de la Fracción Ácida por cromatografía de adsorción.....	30
5.2.1. Preparación de la fase estacionaria.....	31
5.2.2. Preparación de la muestra.....	31
5.2.3. Extracción de la fracción básica-neutra.....	31
5.2.4. Extracción de la fracción ácida general (F.A.G.).....	32
5.2.5. Fraccionamiento de la F.A.G.....	32
5.3. Precipitación y Obtención de asfaltenos.....	34
5.5. Soluciones para los estudios de adsorción.....	35
5.6. Isotermas.....	35
5.6.1. Evaluación de los tiempos de contacto.....	35
5.6.2. Isotermas de adsorción de F.A.S.H sobre Asfaltenos en heptano.....	35
5.6.4. Isotermas de Desorción de Ácidos a partir de superficies de asfaltenos pre adsorbidas.....	36
5.6.5. Tratamiento de datos a obtener para el cálculo de la cantidad de F.A.S.H. adsorbidos.....	36
5.7. Equipos Empleados.....	38
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	40
6.1. Obtención de la fracción ácida y subfracciones de los crudos Carabobo y Lagunillas.....	40
6.2. Condiciones de trabajo para los estudios de adsorción de la FASH Carabobo ... y Lagunillas mediante la técnica de espectroscopía UV-Visible.....	41
6.3. Isotermas de adsorción de la FASH sobre Asfaltenos y efecto de la concentración.....	42
6.3.1. Isotherma de adsorción FASH-Lagunillas sobre asfaltenos Carabobo.....	43
6.3.2. Isotherma de adsorción FASH-Lagunillas sobre asfaltenos Furrial.....	44
6.3.3. Isotherma de adsorción FASH-Carabobo sobre asfaltenos Carabobo.....	46

6.3.4. Isotherma de adsorción FASH-Carabobo sobre asfaltenos Furrial.....	48
6.4. Estudios de Desorción de la FASH previamente adsorbidos sobre asfaltenos...	50
6.4.1. Desorción de la FASH-Lagunillas en n-hexano a partir de asfaltenos Carabobo.....	50
6.4.2. Desorción de la FASH-Lagunillas en n-hexano a partir de asfaltenos Furrial.....	52
6.4.3. Desorción de la FASH-Carabobo en n-hexano a partir de asfaltenos Carabobo.....	54
6.4.4. Desorción de la FASH-Carabobo en n-hexano a partir de asfaltenos Furrial.....	56
6.5. Efecto de la FASH adsorbida sobre asfaltenos sobre su floculación inducida...	58
7. CONCLUSIONES.....	60
8. RECOMENDACIONES.....	61
9. BIBLIOGRAFIA.....	62
10. ANEXOS.....	65



## 1.- INTRODUCCIÓN

El petróleo es una de las principales fuentes de energía, que luego de ser procesado genera diversos productos de alto valor agregado, que posteriormente son usados como combustibles y materia prima para la industria petroquímica. Se puede definir como una mezcla compleja de moléculas, las cuales tienen una diversidad de estructuras muy amplias, que van desde moléculas sencillas como las aromáticas y parafínicas hasta macromoléculas complejas de gran peso molecular constituidas por un gran número de átomos de carbono y de heteroátomos (O, N, S). De esta manera la composición del petróleo se ha agrupado en cuatro diferentes fracciones según su estructura principal, estos son: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA).

A nivel mundial la principal industria que genera y mueve la mayor cantidad de dinero es la Petrolera, por esta razón, Venezuela por ser un País productor de petróleo, basa su economía en la industria de este recurso natural no renovable. Nuestro País posee una de las mayores reservas a nivel mundial, constituidas primordialmente de crudos pesados y extrapesados.

Cuando se habla que un crudo es pesado o extra pesado se refiere a la alta viscosidad del fluido debido al alto contenido de asfaltenos, y resinas. Estos crudos tienen menor valor comercial en el mercado mundial, debido a que su procesamiento o refinación requiere de una mayor inversión industrial. Por consiguiente, la industria petrolera ha enfocado su atención en el estudio, mejoramiento y desarrollo de nuevas técnicas para la explotación, transporte y refinación de estos tipos de crudos con el fin de obtener productos que posean mayor valor agregado.

Los asfaltenos son la principal causa de las pérdidas que se presentan en la industria petrolera, por lo general son capaces de bloquear el flujo de petróleo en los pozos de donde se extrae, debido a la agregación y posterior precipitación promovida principalmente por los cambios de presión y temperatura entre el yacimiento petrolífero y el pozo entre otras causas. Por otro lado se encuentra que causan la obstrucción de tuberías de transporte y la sedimentación en tanques de almacenamiento de crudos provocando taponamientos y además generan envenenamiento de los catalizadores usados en los procesos de refinación, por formación de coque disminuyendo así la actividad catalítica por la adsorción de asfaltenos o de los metales presentes.

Para tratar de solventar algunos de estos problemas descritos, se han empleado agentes dispersantes que logren ayudar en la estabilización de los coloides de asfaltenos, a fin de inhibir o disminuir su tendencia a la floculación y, en el caso en que la precipitación haya tenido lugar, promover la dispersión de estas partículas. Con la finalidad de dar aportes a la búsqueda de una medida económica y eficiente para aliviar los problemas de precipitación de asfaltenos, en uno de los trabajos realizados recientemente en el grupo de fisicoquímica de hidrocarburos, se estudió el efecto de las fracciones ácidas aisladas a partir de crudos ácidos venezolanos, como modificadores de la floculación de asfaltenos en muestras de crudos venezolanos inestables. El potencial empleo de estas fracciones radica en su fácil manejo, menor daño ambiental en comparación al que ocasionan los dispersantes comerciales y solventes, además de la alta compatibilidad de estas fracciones con el crudo. Los resultados demuestran una capacidad modificadora de floculación de estas fracciones que se encuentra alrededor de 20% y permiten usarlos como aditivos en crudos inestables. Los beneficios que aportan el uso de fracciones ácidas extraídas de crudos es la compatibilidad química

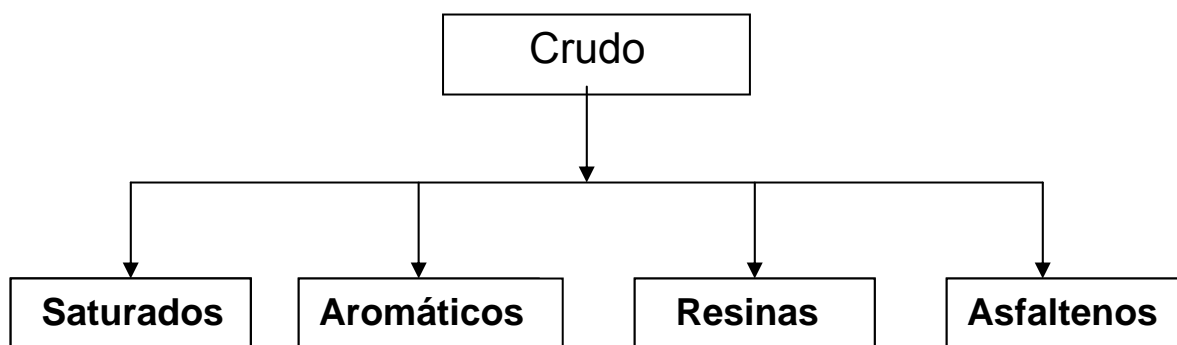
entre esta fracción y los componentes del crudo, siendo de gran atractivo para la industria petrolera.

Para complementar los resultados encontrados de dicho trabajo se requiere conocer el mecanismo a través del cual actúan los ácidos extraídos del crudo sobre la agregación y floculación de asfaltenos, así como la reversibilidad de estas interacciones, por lo que en el presente trabajo se propone estudiar la adsorción y desorción de fracción ácida soluble en heptano sobre asfaltenos, como vía para entender la relación asfaltenos-ácidos y sus implicaciones sobre la capacidad inhibidora de floculación de asfaltenos en crudos.

## 2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El crudo es una fracción tan compleja en cuanto a su composición química y es usualmente caracterizado por fraccionamiento SARA, donde la fase dispersa (asfaltenos) es aislada o separada por precipitación con solventes parafínicos. La fase dispersante (maltenos) es la fracción remanente del crudo, insoluble en hidrocarburos livianos y que contiene una serie de compuestos que pueden ser separados por cromatografía de adsorción en tres clases de componentes como se muestra en la figura 1; saturados, aromáticos y resinas (fracción SAR).

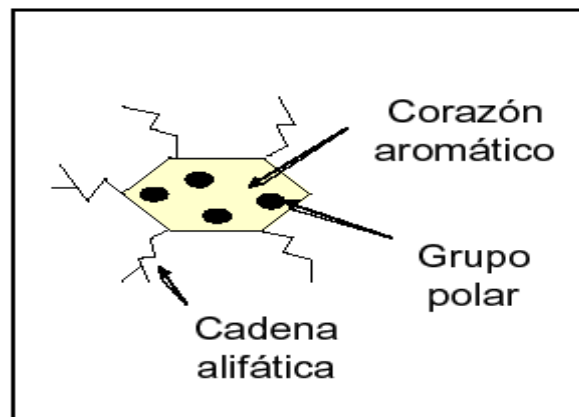
La proporción de las diferentes fracciones y compuestos presentes en ellas, varía considerablemente de un crudo a otro y dependen del agente precipitante empleado. El crudo conforma una matriz compleja que al sufrir cualquier alteración en sus condiciones de temperatura, presión ó composición activan la floculación y posterior precipitación de los asfaltenos, que son uno de los constituyentes más reactivos.



**Figura 1.** *Fracciones presentes en el crudo (SARA)*<sup>[1]</sup>

## 2.1.-ASFALTENOS

Los asfaltenos<sup>[2]</sup> son la fracción de mayor tamaño y polaridad presentes en el crudo. Pueden ser definidos en cuanto a su solubilidad como la parte del crudo insoluble en parafinas de bajo peso molecular (n-alcanos) tales como heptano, hexano, pentano y otros, pero soluble en compuestos orgánicos con cierta polaridad tales como tolueno y tetrahidrofurano entre otros. En cuanto a su estructura podrían definirse como una mezcla de compuestos con sustituciones alifáticas y alicíclicas y con un contenido apreciable de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre y de metales como níquel y vanadio, una estructura muy general de asfalteno se puede apreciar en la figura 2.



**Figura 2.** Representación General de una molécula de asfalteno <sup>[4]</sup>.

No son compuestos puros, ni son moléculas idénticas, poseen una carga eléctrica y son polidispersos en peso molecular, grupos funcionales y estructura, lo que los hace presentar una alta complejidad macromolecular y, por tanto, sólo se conocen sus estructuras químicas promedio.

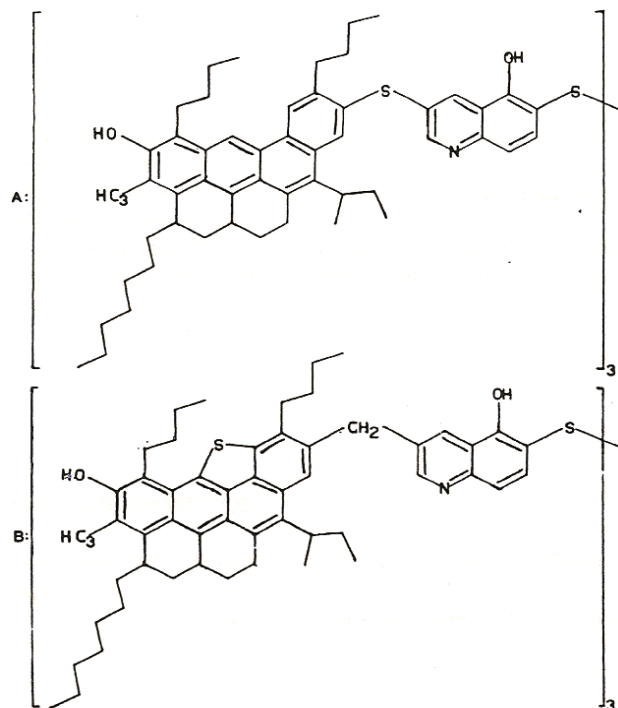
Dentro de sus características<sup>[5,3]</sup> pueden mencionarse:

- .-Son sólidos de color marrón y negro.
- .-Constituyen del 0 % al 20% de la masa total del crudo.
- .- Poseen una relación H/C promedio de 1,15.
- .-Poseen alto peso molecular.
- .-Son polidispersos ( $M_w/M_n > 1$ ); su peso molecular promedio en masa es mayor que el peso molecular en número.
- .-Poseen naturaleza coloidal, lo que indica que tienden a formar agregados en solución.
- .-Contienen moléculas policíclicas con múltiples anillos aromáticos policondensados y que a su vez contienen cadenas alifáticas y heteroátomos.

Se han realizado gran cantidad de investigaciones acerca de la estructura de los asfaltenos, debido a la complejidad de los crudos, sus diferencias en composición y características según su ubicación geográfica y otros factores, hasta ahora solo han permitido hacer propuestas de estructuras promedio.

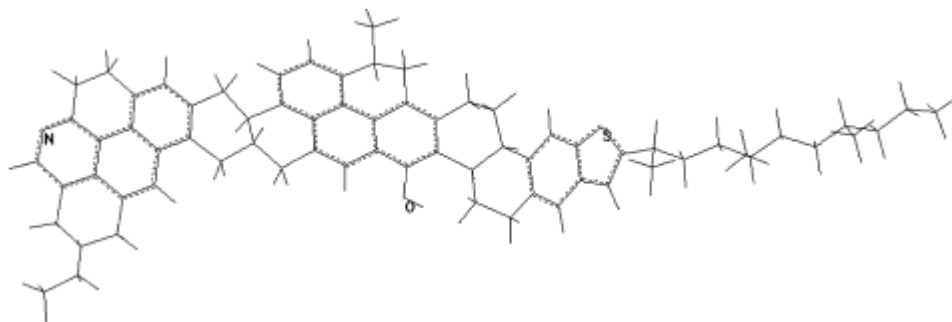
Acevedo y colaboradores en 1982,<sup>[6]</sup> basándose en los resultados obtenidos del análisis elemental y determinación de pesos moleculares para asfaltenos del crudo Pao, propusieron dos estructuras moleculares promedio en las cuales establecen que, los asfaltenos, se encuentran formando moléculas de naturaleza polimérica y además concluyen que la determinación del peso molecular de los asfaltenos depende de la polaridad del solvente empleado para tal propósito

En la figura 3 se presenta una estructura promedio para los asfaltenos de el crudo El Pao, *propuesta por Acevedo y colaboradores en 1992,*<sup>[6]</sup> la cual refleja muchas de las características mencionadas anteriormente mostradas en la figura 3.

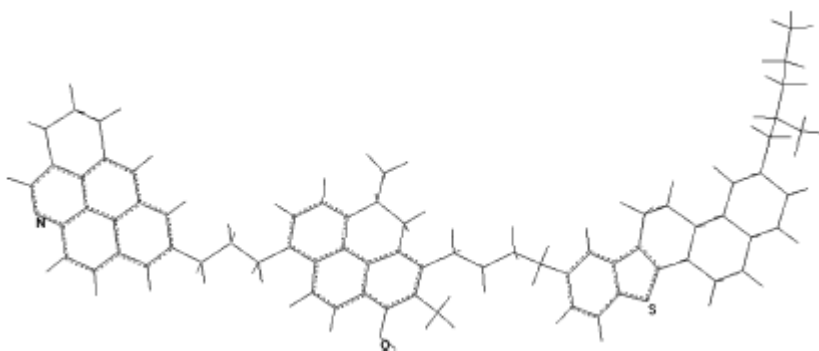


**Figura 3.** Estructuras promedio propuestas para asfaltenos de crudo El Pao <sup>[6]</sup>.

Actualmente se ha encontrado en la literatura <sup>[7]</sup> una nueva estructura promedio propuesta de los asfaltenos (ver figuras 4 y 5) conocida como estructura tipo rosario. Esta fue propuesta a partir de una serie de resultados obtenidos de estudios de propiedades físicas y químicas, donde por medio de un fraccionamiento con p-nitrofenol (PNP) se obtuvieron dos fracciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> respectivamente. La principal diferencia entre estas estructuras es que una presenta mayor flexibilidad debido a que sus núcleos de anillos están unidos por cadenas alifáticas (A<sub>2</sub>), mientras que la otra estructura es más rígida por no presentar esta característica (A<sub>1</sub>), lo que explica porqué A<sub>1</sub> es insoluble en solventes aromáticos como tolueno, cumeno entre otros, en los que comúnmente los asfaltenos son solubles.



**Figura 4.** Estructura rígida condensada, para la fracción de asfaltenos  $A_1$ .<sup>[7]</sup>



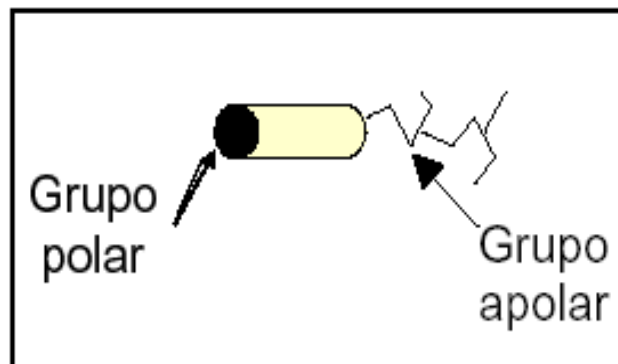
**Figura 5.** Estructura tipo rosario, para la fracción de asfaltenos  $A_2$ .<sup>[7]</sup>

## 2.2.-RESINAS

Como se mencionó anteriormente, la estabilidad de los asfaltenos como suspensión en el crudo está relacionada con la presencia de agentes dispersantes como lo son las resinas y los ácidos carboxílicos que contienen cadenas alifáticas. Su estudio y entendimiento puede dar a conocer resultados muy valiosos que permitan proponer distintos modelos para la formación de agregados moleculares de asfaltenos en el crudo, así como compuestos que se emplean como modificadores de estabilidad de crudos.



Las resinas<sup>[8]</sup> comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el crudo se disuelve en n-alcano, pero se adsorbe en un material activo superficialmente (asfaltenos), en la figura 6, se puede observar una estructura general propuesta para resinas. Dentro de sus características pueden mencionarse que son semisólidas, oscuras, muy adhesivas, de alto peso molecular, y su composición depende del precipitante empleado. Algunos autores hacen mención acerca de las resinas como las encargadas de proveer una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del crudo, por lo tanto inhiben su agregación.



**Figura 6.** Representación general de una molécula de resina<sup>[4]</sup>.

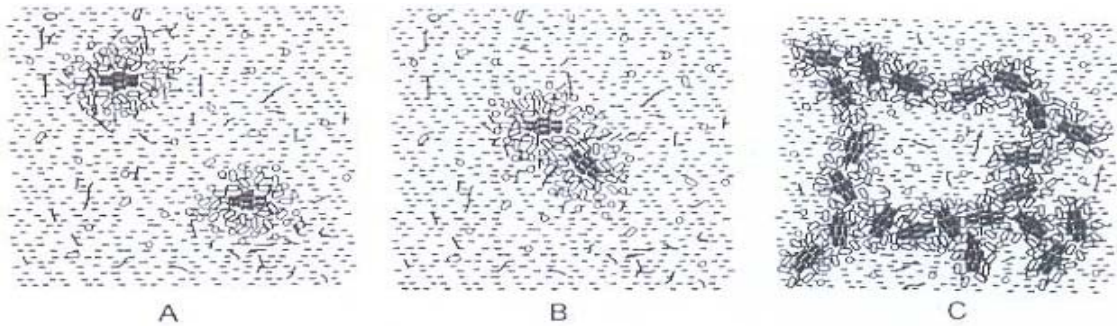
Hoy en día se conoce que la extracción de estas moléculas de resinas del crudo trae como consecuencia la posterior precipitación de los asfaltenos, pero este mecanismo sigue siendo objeto de estudio para poder profundizar su entendimiento ya que no está totalmente aclarado.

### 2.3- NATURALEZA COLOIDAL DE LOS ASFALTENOS.

Un coloide <sup>[8]</sup> es una mezcla en la que las partículas o fase dispersa se distribuyen de manera uniforme dentro de una fase continua o solvente. Según estudios previos se conoce que los asfaltenos poseen naturaleza coloidal y se encuentran dispersos en todo el volumen de crudo,<sup>[9,10]</sup> existen en la actualidad ciertas hipótesis que pretenden explicar la estabilidad de este coloide asfalteno-crudo.

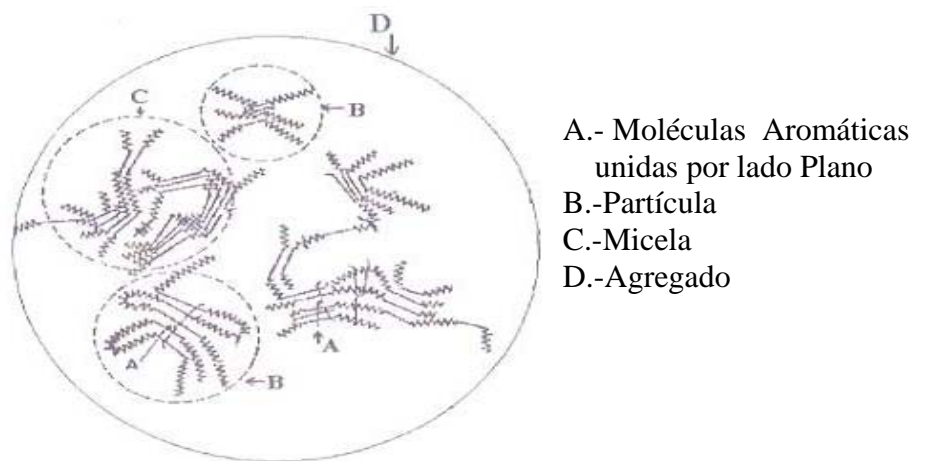
En 1939 Pfeiffer y Saal<sup>[11]</sup> trataron de desarrollar y demostrar la idea propuesta de que los asfaltenos deberían ser vistos como una dispersión coloidal en el crudo, dando origen así a una de las primeras teorías que trata de explicar la interacción resinas-asfaltenos y su naturaleza en un medio tan complejo como el crudo.

Estos autores propusieron un modelo de peptización en el cual los asfaltenos forman el centro de un núcleo micelar rodeado y estabilizado por las resinas y por otros constituyentes del crudo (figura 7.A). En dicho trabajo además se dio a conocer que existe una transición continua desde los compuestos más polares (asfaltenos), en el centro de la micela, a las especies menos polares formando el medio que los rodea. Cuando no existen o disminuyen en gran parte las resinas en el medio, da lugar a que se creen fuerzas de atracción que ocasionan la asociación entre las especies polares (figura 7.B), y finalmente, dan lugar a la formación de grandes agregados (figura 7.C).



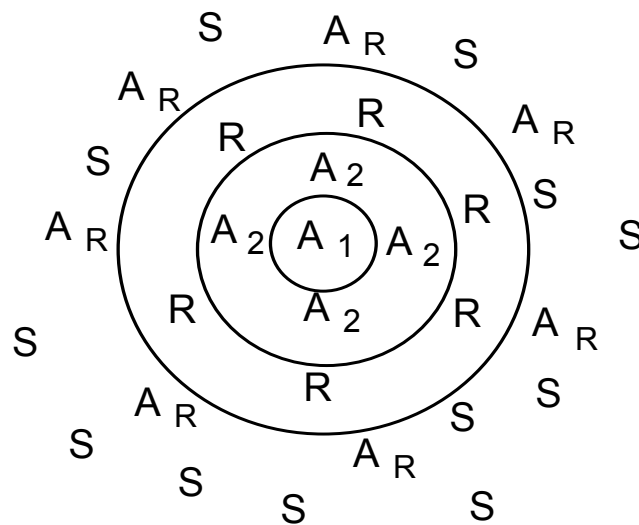
**Figura 7.** Modelo de peptización propuesto por Pfeiffer y Saal en 1940 <sup>[11]</sup>

Posteriormente, Yen y col. (1961) <sup>[12]</sup>, propusieron una estructura promedio para un agregado de asfaltenos en el cual se distinguen cuatro entidades: la molécula elemental, la partícula, la micela y el agregado (ver figura 8). La estructura de la molécula consiste, esquemáticamente, de una región aromática conectada a cadenas alifáticas. La partícula está formada por el agrupamiento de varias moléculas aromáticas, por asociaciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  o por enlaces de hidrógeno. Las partículas pueden asociarse en micelas, y las micelas pueden a su vez formar grandes agregados.



**Figura 8.** Estructura promedio para un agregado de asfalteno, propuesta por Yen y col., en 1961 <sup>[12]</sup>.

Acevedo (2001) <sup>[10]</sup>, propuso un modelo para coloides de asfaltenos en tolueno constituido por dos fracciones que presentan diferentes solubilidades (ver figura 9). La fracción  $A_1$ , la cual es insoluble en solventes aromáticos como tolueno, cumeno entre otros y se encuentra en mayor proporción y, una fracción minoritaria, llamada  $A_2$ , que es soluble y que actúa como dispersante de  $A_1$ . La capacidad de agregación de los asfaltenos como consecuencia de la fracción  $A_1$  es contrarrestada por la capacidad de la fracción  $A_2$  de penetrar y dispersar estos agregados, impidiendo un empaquetamiento eficiente y dando como resultado una superficie porosa, que puede ser penetrada por el solvente. Para que la floculación ocurra se requiere la desorción de la fracción soluble,  $A_2$ , y la pérdida de solvente de la periferia del coloide.



**Figura 9.** Estructura coloidal de un asfalto en el crudo <sup>[10]</sup>.

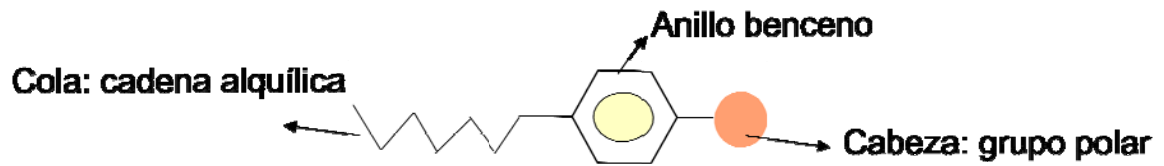
Haciendo una extensión de los argumentos de este modelo, es posible predecir el comportamiento coloidal en el crudo, suponiendo que las resinas juegan un papel muy similar (poder dispersante) al que presenta la fracción  $A_2$ . Se predice que la

adsorción se da en multicapas donde los componentes de las resinas con mayor afinidad por los asfaltenos se adsorberían primero y, aquellos componentes con mayor afinidad por el solvente se adsorberían luego. Esta adsorción consecutiva y selectiva conduce a la formación de un coloide fácilmente dispersado por el solvente o por los maltenos en el crudo.

Este trabajo se enfoca en las asociaciones entre asfaltenos para explicar su mecanismo de agregación y floculación en el crudo, a diferencia de los primeros trabajos reportados los cuales se basan en la micelización de asfaltenos, concepto que actualmente no es aceptado, debido a la polidispersidad que presentan los asfaltenos en el crudo.

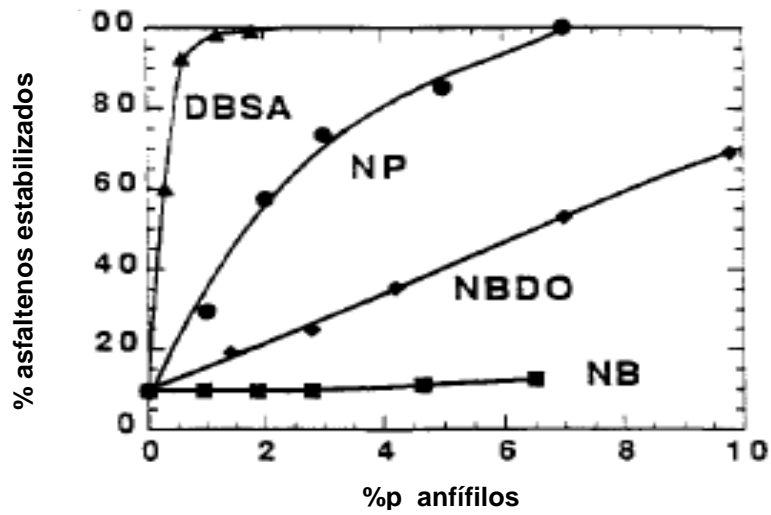
#### **2.4.- INTERACCIÓN ASFALTENO - AGENTE DISPERSANTE**

Diferentes estudios de los asfaltenos en cuanto a caracterización y a su comportamiento de agregación y posterior precipitación, han ayudado a dar muchos aportes en el área de investigación sobre los modelos propuestos de formación de agregados de asfaltenos en el crudo. Cuando se plantea un modelo con la finalidad de explicar el fenómeno de agregación de los asfaltenos en los crudos, se debe tener en cuenta el papel que juegan las resinas sobre las posibles interacciones asfaltenos-asfaltenos. Chang y Fogler (1994) <sup>[13]</sup>, estudiaron las interacciones asfaltenos-anfífilos, así como el comportamiento y la estabilidad de los asfaltenos en solución, en presencia de estos compuestos, por medio de espectroscopia de UV/Vis, en la figura 10, se observa el esquema de una estructura química de los derivados de alquil bencenos usados como anfífilos.



**Figura 10.** Esquema de la estructura química de los derivados de alquil benceno empleados en este estudio <sup>[13]</sup>.

Estos investigadores determinaron sistemáticamente el efecto de la estructura química de los anfífilos en la estabilización de los asfaltenos, empleando como estructura común un grupo alquil benceno, con diferentes grupos polares como cabeza, diferentes longitudes de la cadena alquílica y con otros grupos, tales como los grupos laterales y modificaciones en la cola, estas estructuras químicas se pueden observar en la tabla 1. Además, determinaron la adsorción de los anfífilos sobre superficies de asfaltenos, para relacionarla con la efectividad de éstos como estabilizadores y con la interacción existente entre ambas especies. Los resultados obtenidos indicaron que la capacidad estabilizadora de los anfífilos fue controlada inicialmente por la polaridad del grupo cabeza y la longitud de la cola alquílica. Específicamente observaron (ver figura 11) que un aumento en la acidez del grupo aumenta su actividad en la estabilización de asfaltenos por el incremento de las interacciones ácido-base entre ambos.



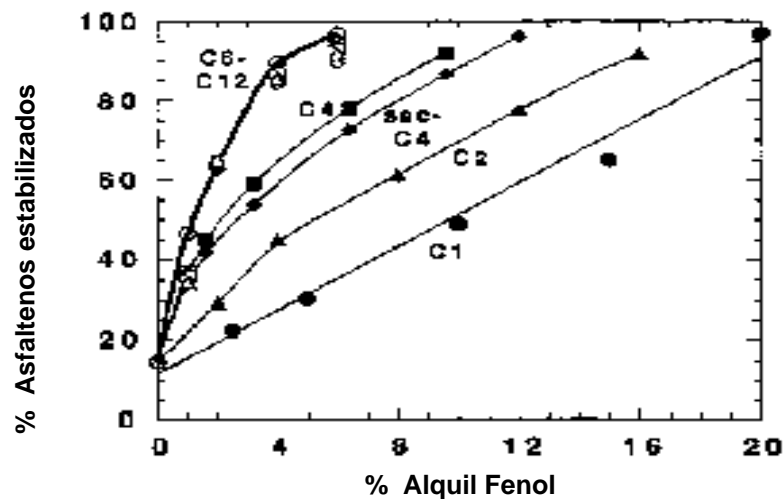
**Figura 11.** Porcentaje de asfaltos estabilizados en soluciones de heptano en presencia de anfífilos con diferentes grupos cabeza<sup>[13]</sup>.

**Tabla 1.** Estructura de los surfactantes empleados en el trabajo de Chang y Fogler (1994)<sup>[13]</sup>.

Nombre	Abreviación (siglas en inglés)	Estructura Química
nonilbenceno	NB	$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ —
p-nonilfenol dietoxilado	NBDO	$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ —  — $(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$
p-nonilfenol	NP	$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ —  — OH
ácido p-dodecil bencensulfónico	DBSA	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ —  — $\text{SO}_3\text{H}$

Como conclusiones más importantes se destacan que el efecto de la polaridad del grupo cabeza, en la fase de estabilización como de adsorción, dieron a conocer que la efectividad de los anfífilos como estabilizadores sigue el orden DBSA > NP > NBDO > NB. Como se puede observar en la figura 11, el NB no presentó ninguna capacidad como estabilizador, ya que la concentración de asfaltenos solubilizados es prácticamente nula aún en soluciones de heptano con 6% de NB. Éste no posee grupo polar indicando que el grupo benceno por sí mismo no puede adsorberse sobre los asfaltenos y como consecuencia no interacciona significativa con ellos.

La figura 12; muestra el porcentaje de asfaltenos solubilizados en soluciones de heptano conteniendo diferentes p-alkilfenoles, de uno a doce átomos de carbono, en un rango de concentraciones utilizados por Chang y Fogler (1994)<sup>[13]</sup> en su trabajo. Para alkilfenoles con cadena alquílica menor de seis átomos de carbono, la capacidad como estabilizador disminuye significativamente a medida que la longitud de la cola decrece, mientras que aquellos con colas mayores de seis átomos de carbono ejercen prácticamente el mismo efecto.

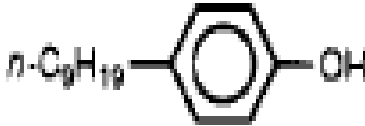
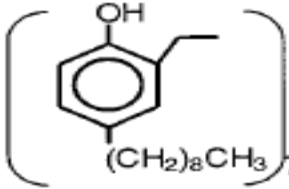


**Figura 12.** Porcentaje de asfalteno estabilizado en solución de heptano en presencia Anfífilos de tipo p-alkilfenol con diferentes longitudes de cola.<sup>[13]</sup>

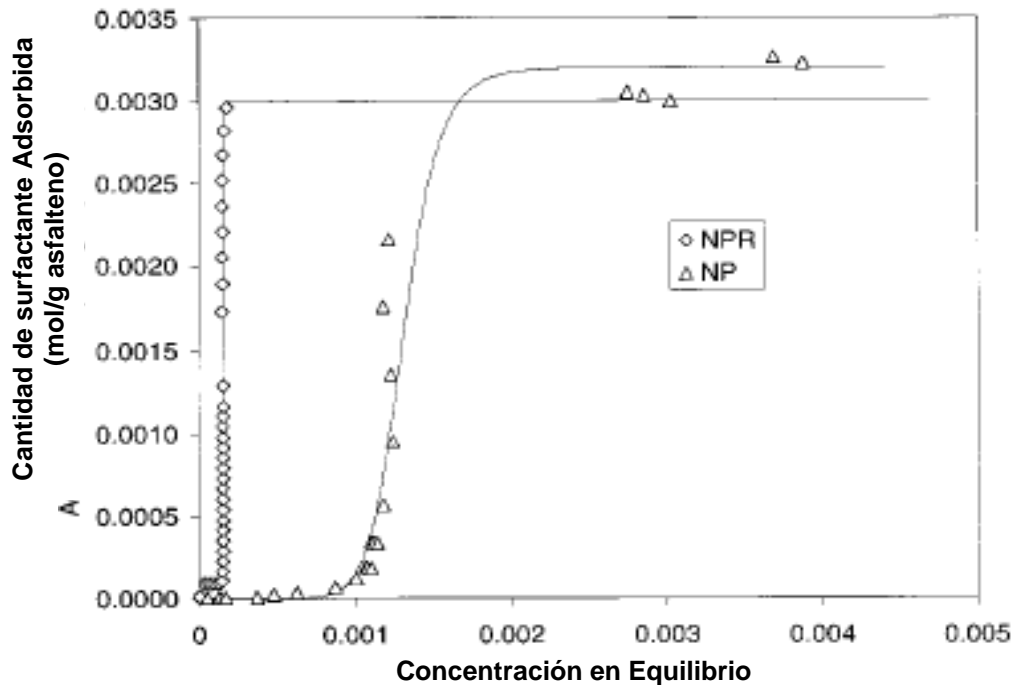


León y col. (2001) <sup>[14]</sup>, realizaron un estudio comparativo entre las interacciones de surfactantes comerciales y el de las resinas como estabilizadores de asfaltenos, mediante isotermas de adsorción de surfactantes comerciales y de resinas.

**Tabla 2.** Estructura química de los surfactantes empleados en los estudios de estabilización de asfaltenos por León y col. (2001) <sup>[14]</sup>.

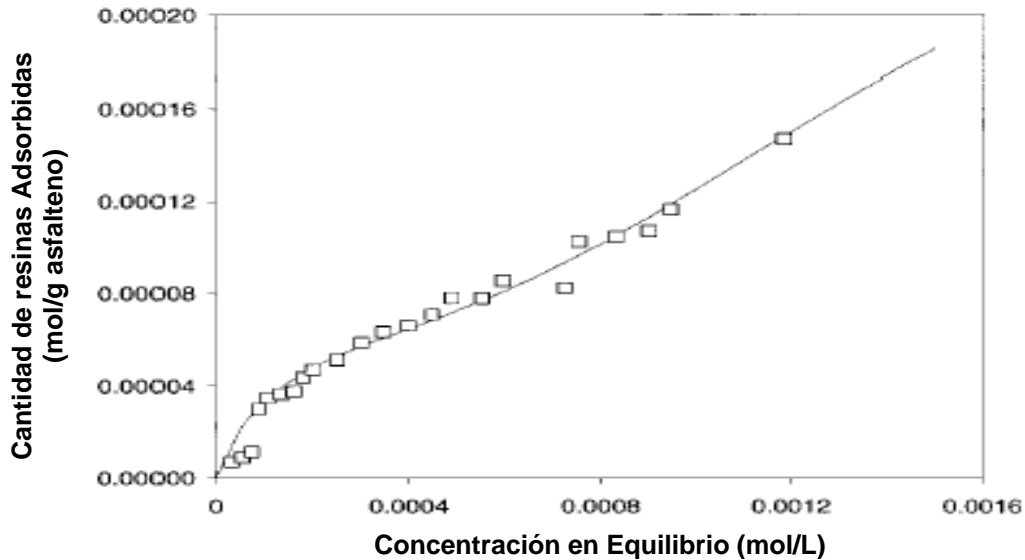
Nombre	Abreviación (siglas en inglés)	Estructura Química
p-nonilfenol	NP	
Resina nonilfenólica	NPR	

Las isotermas de adsorción obtenidas para ambos surfactantes fueron clasificadas del tipo LS (Figura 13) las cuales se caracterizan por presentar dos cambios de pendiente bien definidos, relacionados con un mecanismo de adsorción en el cual las moléculas de surfactante son inicialmente adsorbidas por la interacción con la superficie de los asfaltenos y por un segundo efecto de la interacción con las moléculas de surfactante ya adsorbidas. El marcado incremento en la adsorción que se observa después del primer paso corresponde a la formación de agregados de surfactantes en la interfase sólido/líquido.



**Figura 13.** Isotermas de adsorção de (NP) y resina nonilfenólica (NPR) en n-heptano sobre asfaltos a 25°C <sup>[14]</sup>.

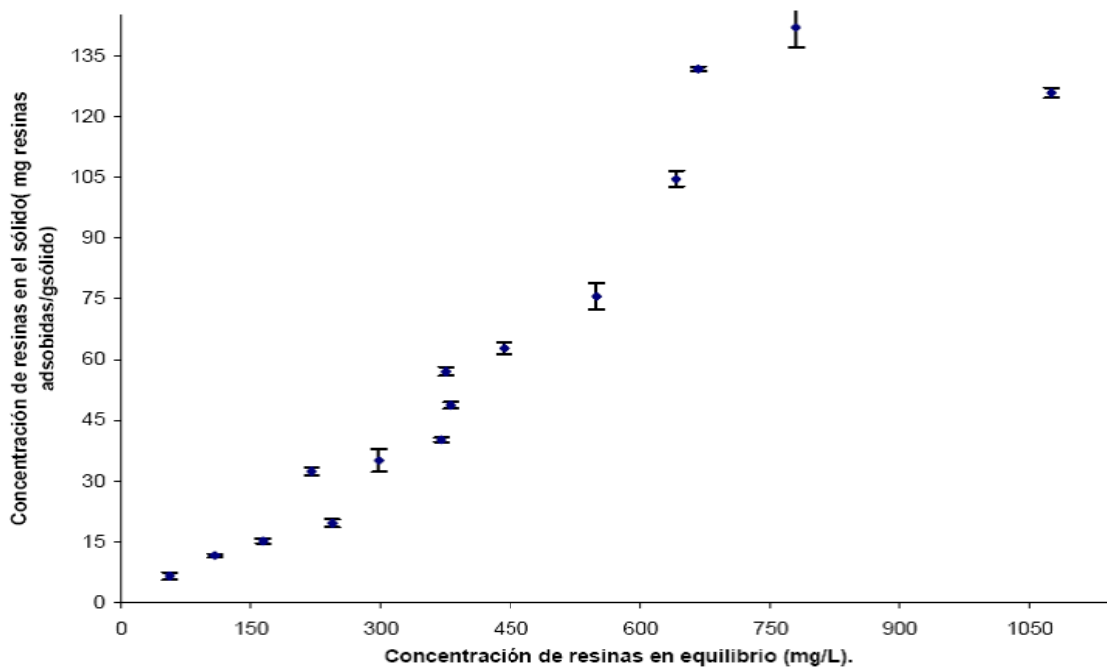
La cantidad de NP y de NPR adsorbida sobre los asfaltos en n-heptano es bastante similar, sin embargo, la formación de agregados de surfactantes sobre la interfase sólido/líquido comienza a menores concentraciones para NPR (0,00015 mol/L) en comparación del NP (0,0012 mol/L) debido a una mayor afinidad del NPR por la superficie de los asfaltos y por ende a presentar una mayor adsorción que el NP.



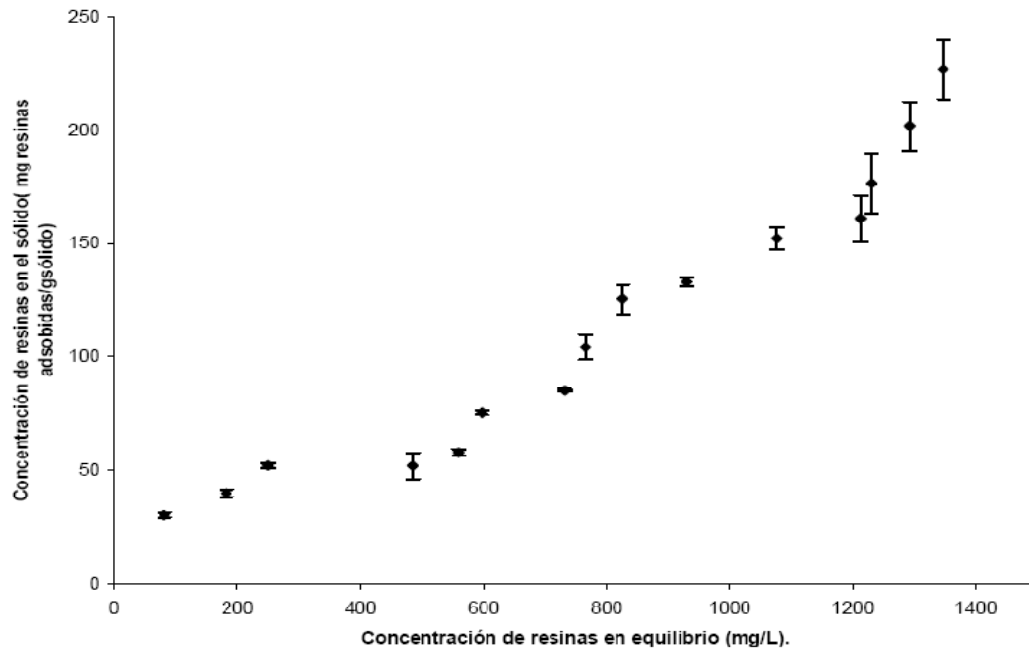
**Figura 14.** Isotermas de adsorción de resinas (NR) en n-heptano sobre asfaltenos a 25°C <sup>[14]</sup>.

Comparando la figura 13 con la figura 14, se observa que las tres isotermas de adsorción presentan una diferencia significativa entre el comportamiento de adsorción de surfactantes y de resinas. Para las resinas, la isoterma se caracteriza por un continuo incremento en la cantidad adsorbida ya que no ocurre cambio de pendiente similar al que mostraron las otras especies analizadas. De acuerdo a estas características particulares, la isoterma de adsorción de resinas fue clasificada como clase-C, la cual se explica por la penetración de las resinas en los microporos del sólido con o sin solvente. Tal penetración conduce a un colapso parcial de la estructura, permitiendo así que nueva superficie quede disponible para una adsorción adicional de soluto.

Ranaudo<sup>[15]</sup> en el 2006, realizó estudios de adsorción y desorción de resinas sobre asfaltenos, donde pudo establecer una relación entre la estabilidad coloidal de los asfaltenos con la características porosas del sólido provenientes de dos tipos de crudos diferentes (Hamaca y Furrrial), observando que a mayor penetración por parte de las resinas produce una mayor dispersión del coloide y por ende este tiende a aumentar su estabilidad, este es el caso del crudo Furrrial, efecto contrario se observó en el crudo Hamaca, donde la penetración del agente dispersante fue mucho mayor, esto se puede apreciar en la figura 16 y 17.



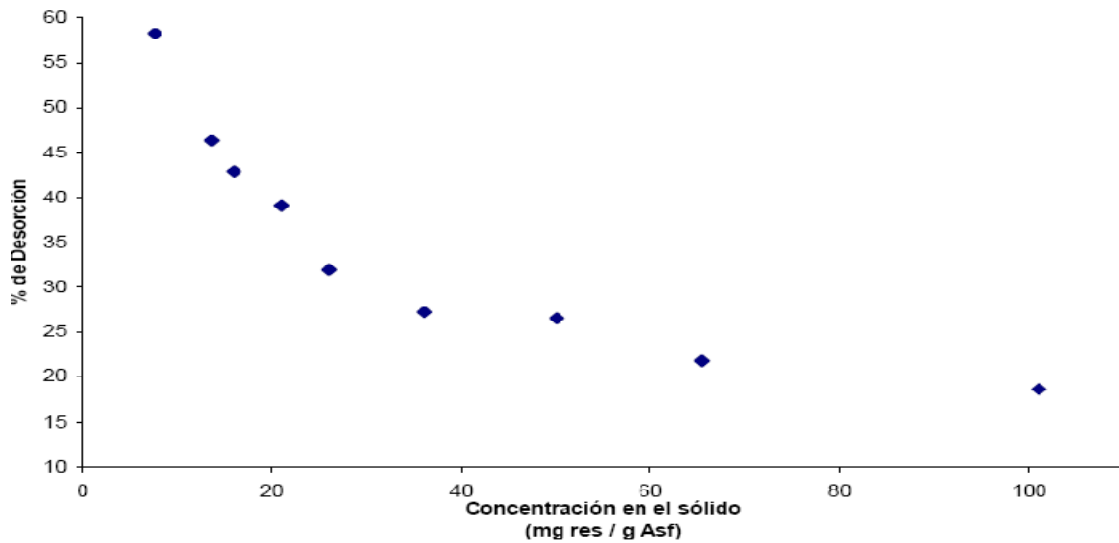
**Figura 16.** Isoterma de adsorción de resinas Hamaca en solución con heptano sobre asfaltenos Hamaca<sup>[15]</sup>.



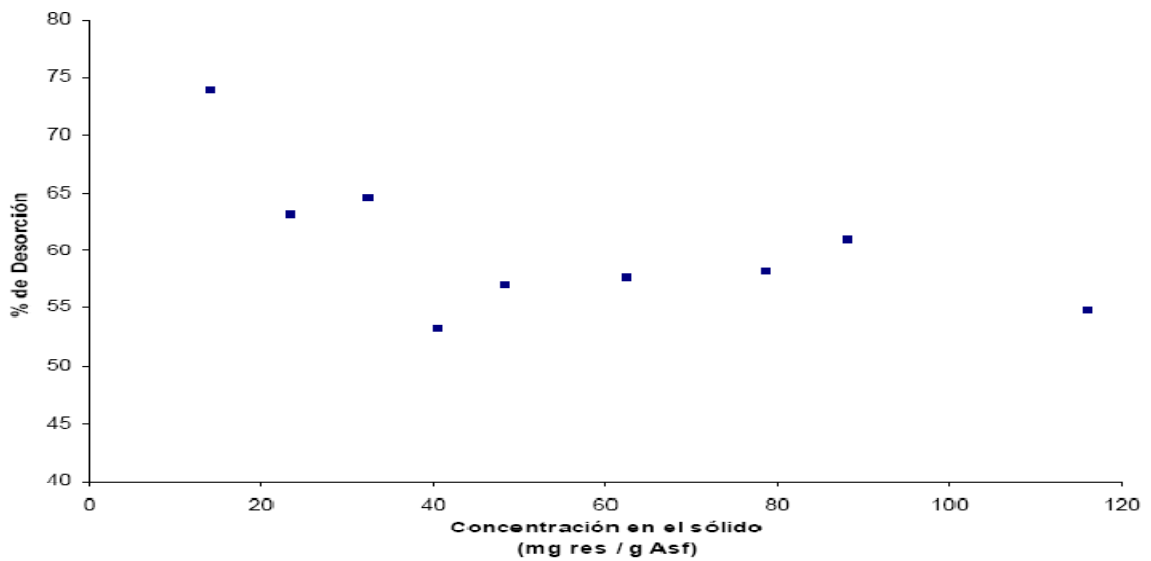
**Figura 17.** Isotermas de adsorción de resinas Furrial en solución con heptano sobre asfaltenos Furrial<sup>[15]</sup>.

Otro aspecto importante que se evaluó en dicho trabajo, fue la desorción de las resinas previamente adsorbidas sobre asfaltenos Hamaca y Furrial, para así tratar de conocer la reversibilidad de la interacción resina-asfalto y complementar el entendimiento del mecanismo de adsorción, en la figura 18 y 19 se muestran los resultados obtenidos para los estudios de desorción, estos muestran que la cantidad de resinas desorbida es mayor para el caso de Furrial, siendo inversamente proporcional con la concentración en el sólido. Los resultados indicaron que el fenómeno de adsorción que experimento Furrial no involucra la penetración eficiente e incorporación de resinas al asfalto en comparación a los asfaltenos Hamaca, concluyendo así que a mayor desorción menor será la capacidad de las resinas para la estabilización coloidal de los asfaltenos, ya que solo se logran incorporarse a la periferia del sólido,

siendo fácilmente removidas por el solvente que las rodea promoviendo así la floculación.



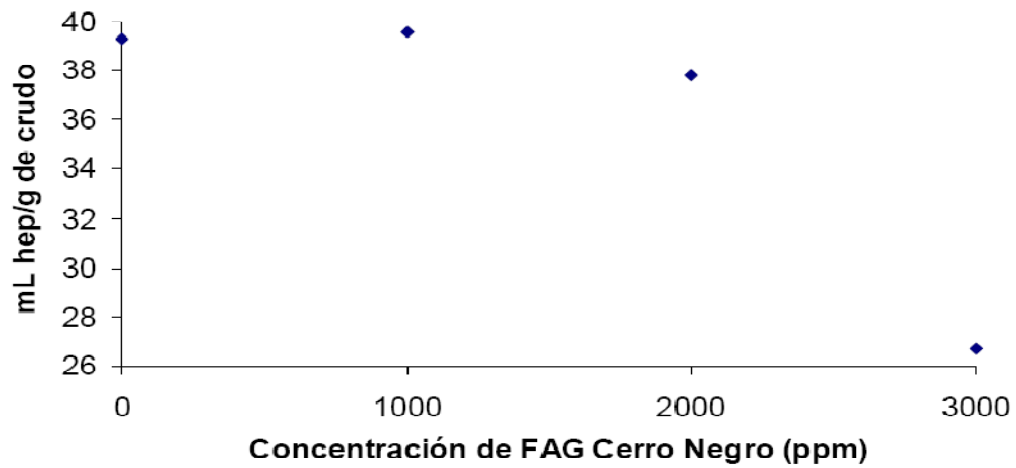
**Figura 18.** Desorción de resinas en función de su concentración de asfalteno de crudo Hamaca<sup>[15]</sup>.



**Figura 19.** Desorción de resinas en función de su concentración de asfalteno de crudo Furrial<sup>[15]</sup>.

Marcano <sup>[16]</sup> en el 2007, en su Trabajo Especial de Grado estudio el efecto de algunos ácidos grasos como el mirístico, palmítico, esteárico y oleico como modificadores de floculación de asfaltenos provenientes de crudos Venezolanos (Furrial y Hamaca). Para ello se determinó el umbral de floculación de asfaltenos en solución con tolueno, en presencia y ausencia de modificador, empleando un equipo de dispersión de luz laser, dando como resultado una modificación positiva en la floculación en el crudo inestable y en las soluciones de asfaltenos de ambos crudos afirmando así la actividad de los ácidos grasos como estabilizadores de asfaltenos en crudo mostrando diferencias de esta actividad entre los ácidos grasos empleados.

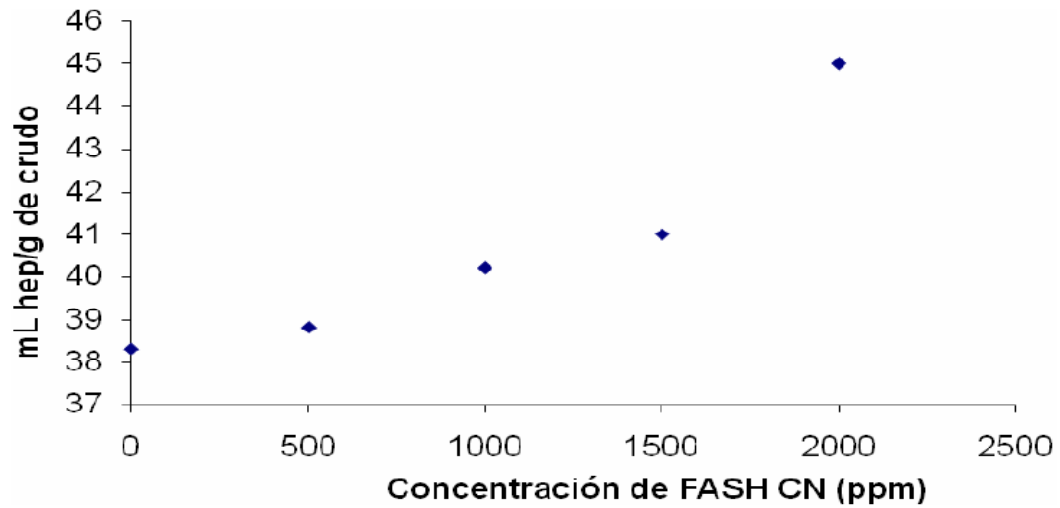
Por último, Vasquez <sup>[17]</sup> en el 2008, en su Trabajo Especial de Grado logra extraer las fracciones ácidas generales (FAG), provenientes de crudos Venezolanos (Cerro Negro y Lagunillas) y fraccionarlos en insolubles y solubles en heptano (F.A.I.H y F.A.S.H respectivamente) para posteriormente estudiar el efecto de inhibición de floculación de cada fracción sobre asfaltenos. En la figura 20, se observa el efecto negativo que tiene la F.A.G proveniente del crudo Cerro Negro y el aumento de su concentración sobre la floculación de asfaltenos lo que indica que no existe una estabilización en el umbral de floculación, este mismo efecto se observó cuando se estudio la F.A.I.H.



**Figura 20.** Volumen de heptano añadido por gramo de crudo Furrial para alcanzar el umbral de floculación Vs la concentración de la F.A.G Cerro Negro añadido<sup>[17]</sup>.

La F.A.S.H si mostró un efecto positivo sobre la floculación en el mismo crudo empleado (ver tabla 3 y figura 21) además de que es proporcional al aumento de concentración, favoreciendo así a la estabilización de asfaltenos frente a la floculación por adición de agente precipitante, esta conclusión además la soporta con la ayuda de técnicas espectroscópica empleadas sobre dicha fracción, con lo que demuestra que esta fracción FASH presenta una gran similitud estructural a la que presenta los agentes dispersantes denominados resinas. Además muestran que la interacción asfalteno-aditivo es una interacción tipo ácido-base a través de enlaces coordinados.





**Figura 21.** Volumen de heptano añadido por gramo de crudo Furrial para alcanzar el umbral de floculación Vs la concentración de F.A.S.H. Cerro Negro añadida<sup>[17]</sup>.

**Tabla 3.** Valores del punto de floculación en ausencia y presencia de F.A.S.H y sus correspondientes % de estabilización con relación a la solución de crudo sin F.A.S.H Cerro Negro<sup>[17]</sup>.

Muestra	mL de heptano/g de crudo	% de estabilización
Crudo Furrial	38,3	-
Crudo Furrial + 500ppm FASH CN	38,6	0
Crudo Furrial + 1000ppm FASH CN	40,2	5
Crudo Furrial + 1500ppm FASH CN	41,0	7
Crudo Furrial + 2000ppm FASH CN	45,0	17

### **3.-JUSTIFICACIÓN**

Los trabajos de Marcano y Vasquez corroboran la presencia y actividad de estructuras ácidas como surfactantes naturales, y de su similitud estructural con las resinas. A partir de los resultados obtenidos con ácidos grasos y fracciones ácidas solubles en heptano sobre el efecto positivo de floculación, en los cuales afirman que un grupo polar ácido, promueve la habilidad de éstos para estabilizar asfaltenos, se propone el estudio de adsorción para complementar los resultados encontrados en estos dos trabajos, para así conocer el mecanismo por el cual actúan los ácidos extraídos del crudo sobre la agregación y floculación de asfaltenos así como la reversibilidad de estas asociaciones.

## 4.-OBJETIVOS

### 4.1.- OBJETIVO GENERAL

Estudiar la adsorción y desorción de la fracción ácida aislada a partir del crudo Carabobo y Lagunilla sobre asfaltenos como vía indirecta para conocer las características de asociación asfaltenos-fracción ácida y sus implicaciones sobre la capacidad inhibidora de floculación de asfaltenos.

### 4.2.- OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Obtener la fracción ácida de los crudo Carabobo y Lagunilla usando el método de cromatografía de adsorción<sup>[18]</sup>.
- Fraccionar mediante reflujo con n-heptano la fracción acida general en soluble e insoluble.
- Establecer las condiciones de trabajo para los estudios de adsorción de la F.A.S.H. empleando la técnica de espectroscopía de absorción molecular UV-Visible.
- Estudiar el fenómeno de adsorción y desorción de la F.A.S.H. sobre asfaltenos provenientes de crudos estables e inestables, mediante isothermas de adsorción .
- Establecer el efecto de la concentración de la fracción ácida soluble en heptano sobre el fenómeno de adsorción y desorción sobre asfaltenos.

- Correlacionar el umbral de floculación obtenido, así como la cantidad de n-heptano requerido para inducir la floculación, en presencia y ausencia de la fracción ácida soluble.

## 5.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 5.- Materiales.

#### 5.1.- Reactivos:

- ❖ Acido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ). Grado PA, Merck.
- ❖ Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ). Grado HPLC, Allied Signal.
- ❖ Hidróxido de Potasio ( $\text{KOH}$ ).Grado PA, Riedel-de Haen
- ❖ Isopropanol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ).Grado PA, Fluka
- ❖ n-Heptano ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ). Grado HPLC, Allied Signal.
- ❖ Nitrógeno ( $\text{N}_2$ )
- ❖ Sílica gel para cromatografía. 60Å, 0,06-0,2 mm, Sharlau
- ❖ Sulfato de Magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ )
- ❖ Tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ), Grado HPLC, Allied Signal.
- ❖ Hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Grado HPLC, Allied Signal
- ❖ Pentano ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ). Grado HPLC, Allied Signal.

#### 5.1.2.- Muestras

Las muestras de asfaltenos y fracciones ácidas empleadas en el presente trabajo se obtuvieron de crudos Venezolanos llamados: Carabobo, Furrial y Lagunillas, los cuales presentan diversas características mostradas a continuación.

**Tabla 4.** Características de los crudos empleados

<b>Crudos</b>	<b>°API</b>	<b>% Asf.</b>	<b>Acidez (mg. KOH / g.)</b>	<b>Origen</b>
<b>Carabobo</b>	9	10,1	3,2	Faja Petrolífera del Orinoco
<b>Furrial</b>	21	3,9	—	Cuenca Oriental, Monagas
<b>Lagunillas</b>	9	12,8	5,13	Cuenca de Maracaibo, Zulia

## 5.2- Separación de la Fracción Ácida por cromatografía de adsorción.

El método empleado para la separación de la fracción ácida es el reportado por Arpino <sup>[18]</sup>, el cual consiste en un sistema cromatográfico con recirculación de solvente, utilizando como fase estacionaria sílica gel modificada con potasa cáustica y empleando como fase móvil cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) para la obtención de la primera fracción (básica-neutra), posteriormente se hizo un cambio de la fase móvil a una mezcla ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) al 20%, para obtener la fracción ácida general.

### **5.2.1. Preparación de la fase estacionaria.**

Se preparó una solución saturada de KOH en isopropanol, en una proporción 1/25 p/v, en caliente y con agitación. Luego se mezcló esta solución con una suspensión de sílica gel (70-230 mesh) en  $\text{CHCl}_3$  en una relación de 1:2 p/v y se mantuvo en agitación durante 15 minutos.

Se transfirió la mezcla a un sistema similar al de una columna cromatográfica pero con recirculación de solvente, y se lavó la columna con 300 mL. de  $\text{CHCl}_3$  durante 20 minutos para eliminar el exceso de isopropanol y KOH.

### **5.2.2. Preparación de la muestra.**

Se diluyó el crudo en la menor cantidad de cloroformo para disminuir su viscosidad y se mezcló con sílica gel en una proporción 1:1, posteriormente se colocó en el tope de la columna.

### **5.2.3. Extracción de la fracción básica-neutra.**

Luego de sembrar la muestra en el lecho de la columna, se agregaron 500 mL. de  $\text{CHCl}_3$  en el balón ubicado debajo de la columna, éste se calentó moderadamente para hacer recircular el solvente por la columna hasta que se observó que el solvente eluido al final de la columna era incoloro. Seguidamente, a la fracción recolectada en el balón se le procedió a evaporar el solvente a presión reducida y luego se secó al vacío para ser cuantificado.

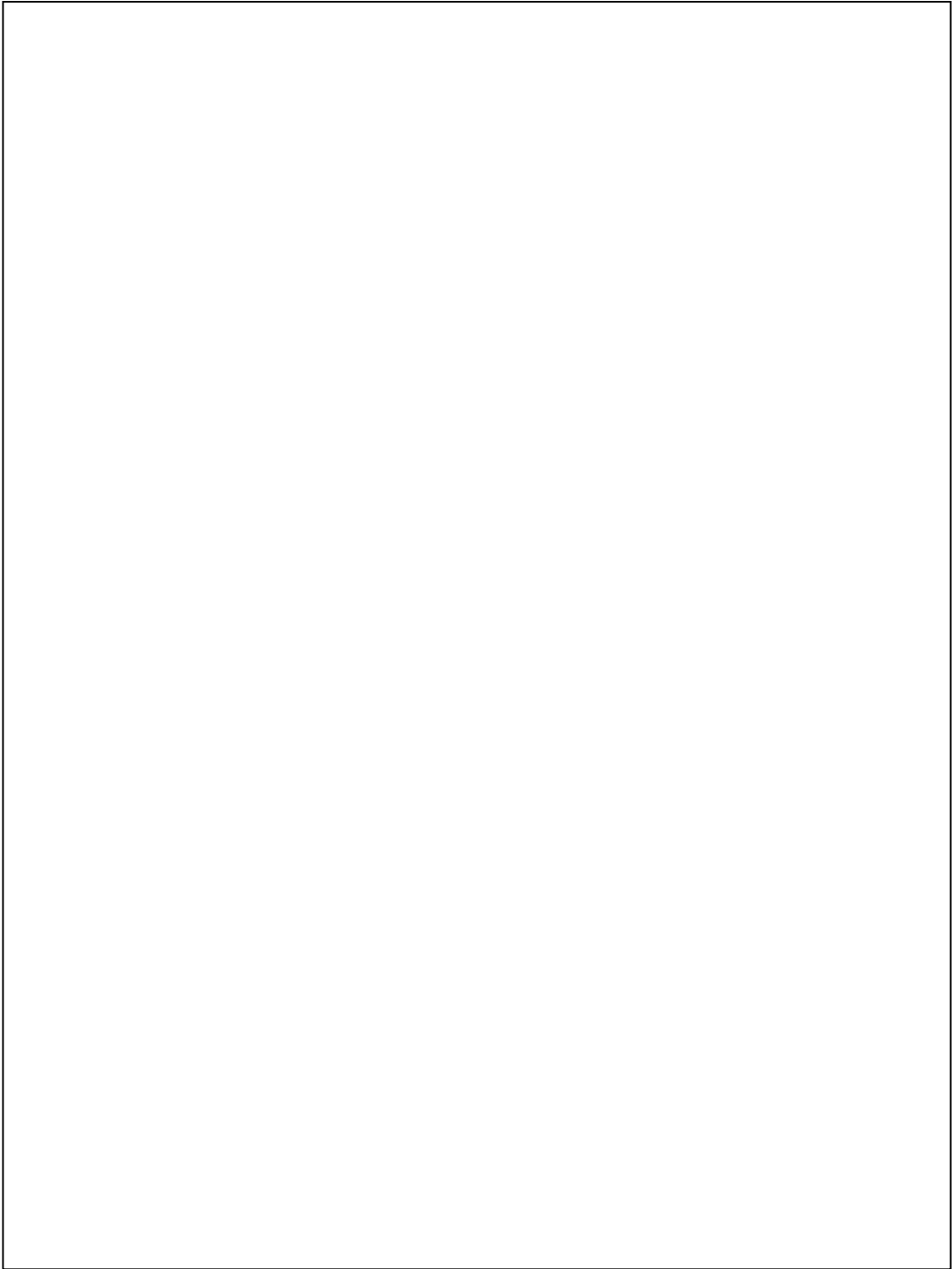
#### **5.2.4. Extracción de la fracción ácida general (F.A.G.).**

Se colocó un nuevo balón debajo de la columna, esta vez con 500 mL. de una solución al 20% de HCOOH/CHCl<sub>3</sub>, repitiendo el procedimiento anterior. Una vez obtenida la fracción ácida se procedió a evaporar aproximadamente 80% del solvente y luego se le realizaron lavados sucesivos con agua destilada hasta pH≈5 a fin de eliminar el exceso de HCOOH. Se separó la fase orgánica y se secó con MgSO<sub>4</sub>, se filtró por gravedad, luego se centrifugó por 30 min, se decantó y se evaporó el solvente a presión reducida. El residuo obtenido es la fracción ácida general. (FAG)

#### **5.2.5. Fraccionamiento de la F.A.G.**

La fracción obtenida anteriormente se transfirió a un balón de 250 mL y se le adicionaron 125 mL. de n-heptano y se colocó en reflujo por un tiempo aproximado de 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo, se dejó reposar y se procedió a centrifugar, en pequeñas porciones, esta solución para obtener finalmente dos fracciones, la de interés de este estudio que es la ácida soluble en heptano (FASH.) y la fracción insoluble en heptano. En la figura 22 se resume de forma esquemática el procedimiento empleado para la obtención de la FASH.

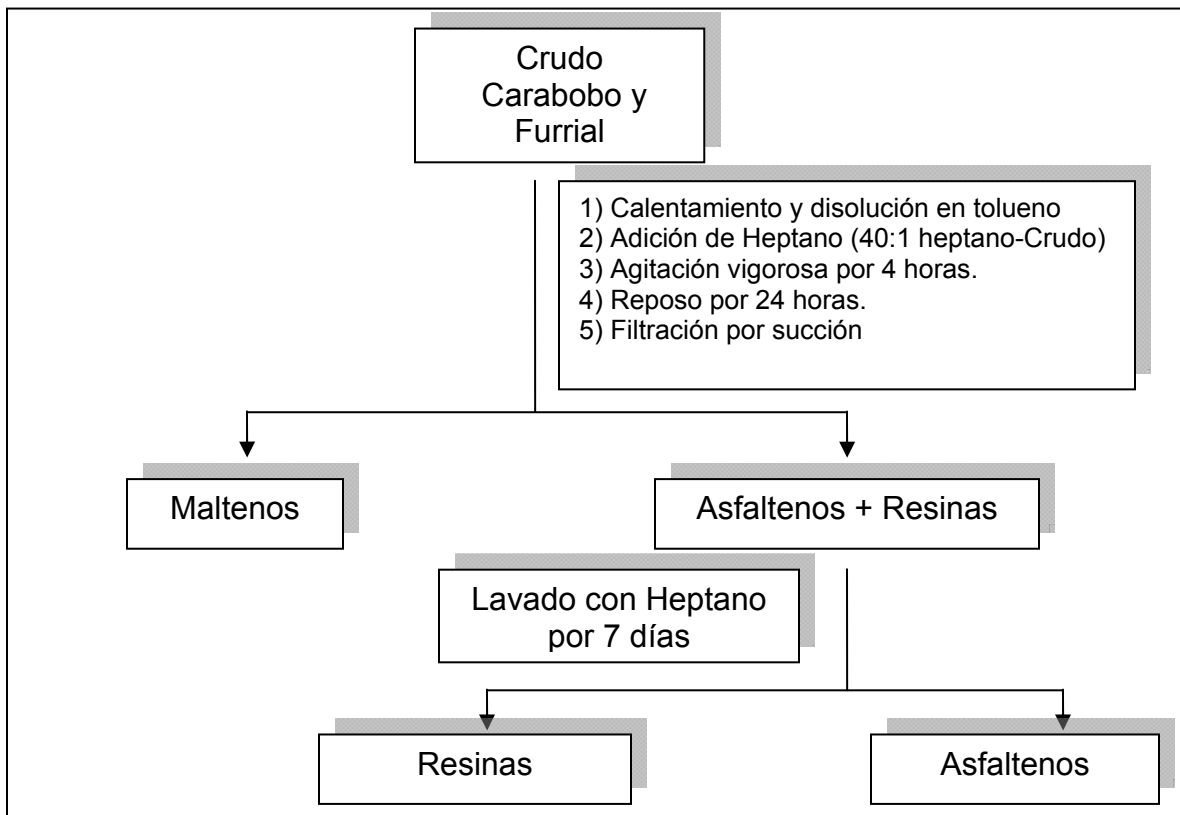




**Figura 22.** Esquema de obtención y tratamiento de muestras

### 5. 3. Precipitación y obtención de asfaltenos.

Empleando la metodología reportada <sup>[19]</sup>, se tomaron 100mL de crudo Carabobo y Furrrial por separado y se calentó moderadamente en una plancha de calentamiento, se le adicionaron 50mL de tolueno caliente y se transfirió la mezcla resultante a una fiola de 6L, se adicionaron 4L de heptano re-destilado agitándose vigorosamente por 4 horas. La mezcla resultante (heptano-crudo) se dejó reposar por 24 horas y se filtró por succión. El filtrado obtenido se lavó con heptano re – destilado por 7 días en un sistema Soxhlet con la finalidad de eliminar las resinas que co – precipitan con los asfaltenos, ya que éstas son solubles en heptano; mientras que el sólido obtenido (asfaleno) se secó al vacío para su posterior uso. A continuación en la figura 23 se muestra de forma esquemática la metodología experimental empleada para la precipitación y obtención de los asfaltenos.



**Figura 23.** Esquema para la Precipitación y Obtención de Asfaltenos<sup>[19]</sup>.

#### **5.4. Soluciones para los estudios de adsorción.**

Se prepararon soluciones de la FASH comprendido en un intervalo de concentración entre 500-5000 ppm, proveniente de los crudos Carabobo y Lagunilla utilizando como solvente hexano.

#### **5.6. Isotermas**

##### **5.6.1. Evaluación de los tiempos de contacto.**

Dado que el proceso de adsorción de la FASH puede ser dependiente del tiempo y a fin que el sistema alcance una situación cercana al equilibrio se planteo evaluar la dependencia de la adsorción con el tiempo de contacto. Para esto se estudio las soluciones anteriores colocándolas a tiempos de contacto de 5 días (3 días en agitación y 2 en reposo), esto debido a la pequeña cantidad de muestra obtenida mediante el proceso de obtención de la fracción ácida. El tiempo de 5 días fue establecido ya que se encontró en el trabajo de Ranaudo M. <sup>[15]</sup> que estudios similares de adsorción, pero por parte de las resinas del crudo sobres sus mismos asfatenos y fracción insoluble A<sub>1</sub> no mostraron diferencias significativas en la adsorción para tiempos de contacto de 2 y 7 días y por esta razón la escogencia de un tiempo intermedio de 5 días.

##### **5.6.2. Isotermas de adsorción de F.A.S.H sobre asfaltenos en heptano.**

Para evaluar el tipo de asociación existente entre los asfaltenos y la FASH que permita justificar el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo como además el efecto que presenta sobre el umbral de floculación, se procedió una vez determinado el tiempo de contacto óptimo para el estudio propuesto siendo este de 5 días y a partir de las

soluciones de F.A.S.H en hexano de concentración conocida, se colocaron 5 mL de cada solución en contacto con 40 mg de asfaltenos Carabobo y Furrrial previamente tamizados (250-125 micrones). Posterior al tiempo de contacto se tomó el sobrenadante para medir su absorbancia mediante espectrometría de absorción molecular UV-Visible y a través de curvas de calibración se determinó la cantidad de ácidos adsorbidos a partir de la ecuación 3 del apartado 5.6.5.

#### **5.6.4. Isotermas de desorción de ácidos a partir de superficies de asfaltenos pre adsorbidas.**

Con el objetivo de evaluar la reversibilidad del proceso, una vez completada la fase de adsorción de los ácidos sobre los asfaltenos mencionados respectivamente, se realizó experimentos de desorción. Para esto, luego de la adsorción ya mencionada en la sección anterior, la superficie de asfaltenos cubierta de ácido se colocó en contacto con hexano por un tiempo y volumen igual al empleado en los estudios de adsorción. Luego de este tiempo se midió la absorbancia de las soluciones y se calculó la cantidad de ácidos desorbidos expresados como % de ácidos desorbidos en función de la concentración de ácidos en el sólido.

#### **5.6.5. Tratamiento de datos a obtener para el cálculo de la cantidad de F.A.S.H. adsorbidos.**

Se realizó curvas de calibración a partir de soluciones patrones en hexano de la F.A.S.H. donde se midió la absorbancia y así construir la curva para obtener la ecuación

de la recta correspondiente para las dos F.A.S.H (Carabobo y Lagunillas). La forma general de la ecuación de la recta viene dado por:

$$[1] \quad \text{Abs} = A \times [\ ] + B$$

**Abs:** Señal de absorbancia.  
**A:** Pendiente de la recta.  
**B:** Punto de corte de la recta en el eje Y.  
**[ ]:** Concentración de ácido en solución.

Midiendo la absorbancia de las soluciones remanentes a estudiar luego de dejarlas en contacto el tiempo requerido con los asfaltenos se calculó la concentración de ácido en solución.

$$[2] \quad [\ ]_{\text{ácido}} = (\text{Abs} - B) / A$$

Conociendo la concentración inicial de la solución ( $[ ]_{\text{inici.}}$ ) y la concentración luego de la adsorción ( $[ ]_{\text{acid.}}$ ), se calculó la cantidad de ácidos adsorbidas o concentración de ácidos en el sólido, la cual se expresará como miligramos de ácidos ( $mg_{\text{Acido.}}$ ) por gramo de sólido ( $g_{\text{soli.}}$ ). La ecuación mostrada a continuación resume la forma de cálculo.

$$[3] \quad mg_{\text{ácido}} / g_{\text{soli.}} = ([ ]_{\text{inici}} - [ ]_{\text{acid}}) \cdot V_{\text{Soluc.}} / g_{\text{soli}}$$

## **5.7. Equipos Empleados.**

### **5.7.1. Espectroscopia de absorción Molecular UV-Vsible.**

Genesys 6 de Thermo

Características:

- 1)-Lámpara de Xenón.
- 2)-Intervalo de longitudes de onda de medición entre 190 y 1100 nm.
- 3)-Porta muestra conformado por un carril giratorio para 6 soluciones.
- 4)-Celdas de de cuarzo de 0,2 cm

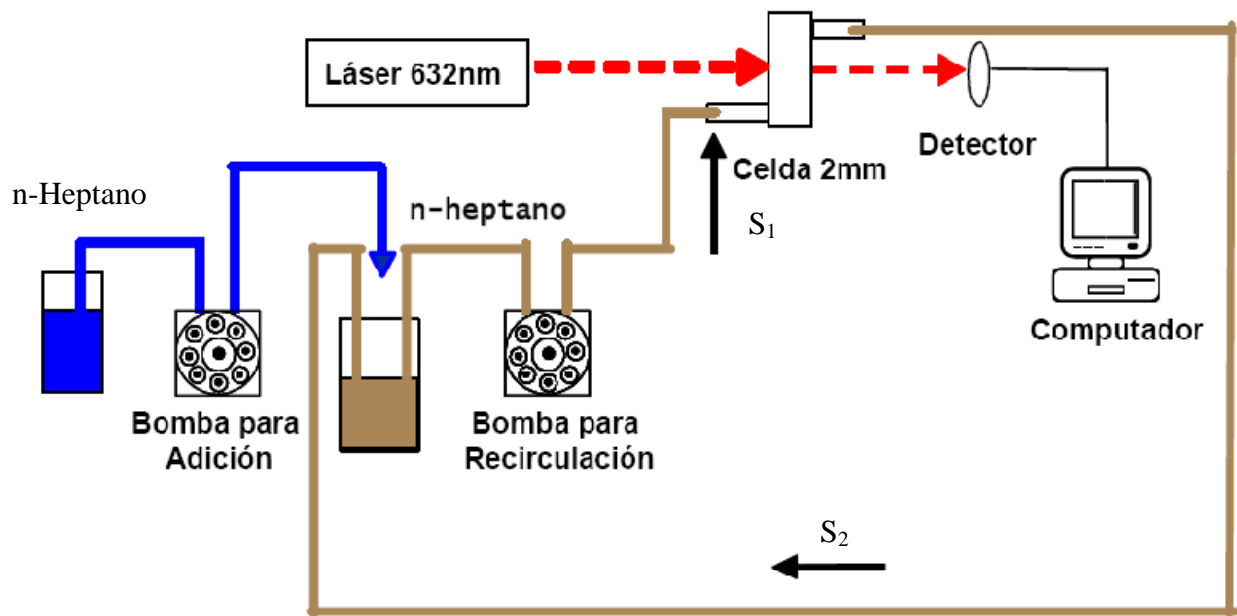
### **5.7.2. Umbral de floculación.**

El equipo óptico utilizado con el que se determinó el umbral de floculación tanto para las soluciones de asfaltenos como para las soluciones de asfaltenos modificados con F.A.S.H de los crudos ya mencionados, es el mostrado en la figura 22, el cual fue diseñado por Reyes (2002)<sup>[20]</sup> y posteriormente modificado y optimizado por el Laboratorio de Laser y el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la escuela de Química de la Facultad de Ciencias UCV. Las características y variables de operación de este sistema se enumeran a continuación.

- 1.- Sistema de adición de Heptano.
- 2.- Sistema óptico ( $S_1$ ).
- 3.- Fuente de láser continuo que emite a una longitud de onda de 632nm.
- 4.- Celda cerrada de cuarzo de 2mm de paso óptico.
- 5.- Detector (fotoiodo).
- 6.- Dispositivo de adquisición de datos Software FlocRD.
- 7.- Sistema de recirculación ( $S_2$ ) con caudal de recirculación de 14,14 ml/min.

8.- Celda de reacción.

9.- Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones normales de presión y temperatura.



**Figura 24.** Esquema del equipo de dispersión de luz.

## 6.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 6.1.- Obtención de la fracción ácida y sub-fracciones de los crudos Carabobo y Lagunillas.

En la primera fase de este trabajo el enfoque se centro en la obtención de las fracciones y sub-fracciones ácidas de los crudos ácidos Carabobo y Lagunillas, esto se llevo a cabo mediante cromatografía de adsorción descrita en la sección anterior reportada por Arpino y colaboradores<sup>[18]</sup>. Esta fase resulto extensa ya que el tiempo aproximado para la obtención de la fracción ácida general para cada crudo fue de 4-5 semanas, además es un proceso que demanda una gran cantidad de reactivos y solventes lo que lo hace un proceso costoso y poco eficiente ya que se obtiene pocas cantidades de muestras. En la tabla 5, se muestra el porcentaje de muestras de FAG y FASH obtenidas por la metodología empleada. Cabe destacar que la fracción de interés para el presente trabajo fue la FASH, ya que en trabajos previos ésta es la que presenta mayor efecto dispersante de asfaltenos frente a su floculación en heptano.

**Tabla 5.** Composición promedio de las fracciones y sub-fracciones de los crudos Cerro Negro y Lagunillas.

Crudo	%FBN <sup>(a)</sup>	%FAG <sup>(a)</sup>	%FASH <sup>(b)</sup>
Carabobo	94,7	2,3	78,9
Lagunillas	94,4	3,0	73,4

<sup>(a)</sup> Composición en relación a la cantidad de crudo pesado, <sup>(b)</sup> Composición en relación a la FAG.

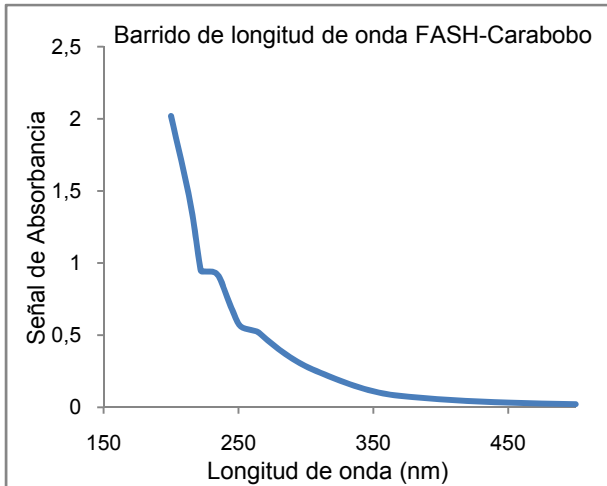


Al evaluar la composición en fracción ácida obtenida para ambos crudos se puede observar que para el caso de Lagunillas se encontró una mayor proporción de ésta, con una diferencia con Carabobo cercana a la unidad, correspondiéndose con la diferencia en número ácido reportada para estos crudos (Tabla 4).

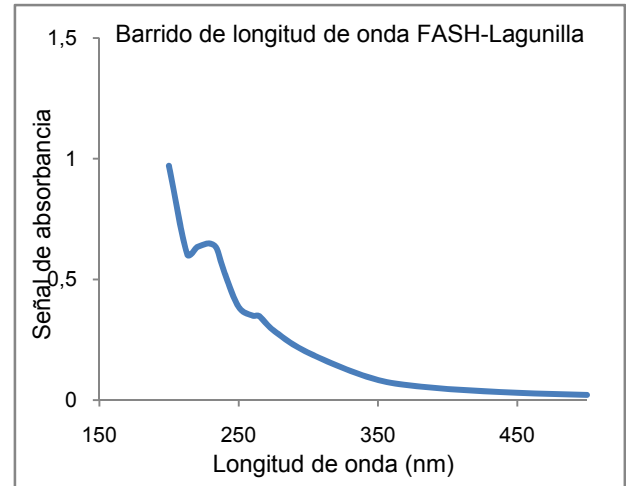
Cabe resaltar que la metodología empleada de cromatografía presentó algunos problemas, ya que para ambos crudos se observó pérdida de la materia, atribuyéndole este hecho a que existen fuertes interacciones entre las especies presentes en la matriz del crudo con la columna adsorbente, llegando a ser algunas de carácter irreversible dando como resultado que el balance de masa sea inferior a la masa inicial de crudo empleado.

## **6.2.- Condiciones de trabajo para los estudios de Adsorción de la F.A.S.H Carabobo y Lagunillas mediante la técnica de espectroscopia molecular UV-Visible**

Previo a los estudios de adsorción de FASH sobre asfaltenos, se planteó evaluar las condiciones de trabajo mediante la técnica de espectroscopia molecular UV-Visible. Lo primero fue conocer los espectros de absorción de la FASH a fin de determinar la longitud de onda óptima de trabajo para la cuantificación de la adsorción de este material sobre asfaltenos. Para esto se realizaron los barridos de longitud de onda correspondientes para ambas FASH utilizadas en este trabajo (Carabobo y Lagunilla) mediante un espectrofotómetro UV-Visible. Se utilizaron celdas de cuarzo de 0,2 cm de paso óptico, esto para evitar aplicar altas diluciones de las soluciones para obtener las medidas de absorbancia con la misma curva de calibración. En las figuras 25 y 26 se muestran los espectros de absorción de las FASH, notándose un máximo a 230,4 nm, lo que permitió escogerla como la longitud de onda de trabajo para la determinación de la absorbancia de las soluciones y la posterior cuantificación de la adsorción.



**Figura 25.** Espectro de absorción UV-Visible de FASH-Carabobo.



**Figura 26.** Espectro de absorción UV-Visible de FASH-Lagunillas.

### 6.3.- Isotermas de adsorción de la F.A.S.H sobre Asfaltenos y efecto de concentración.

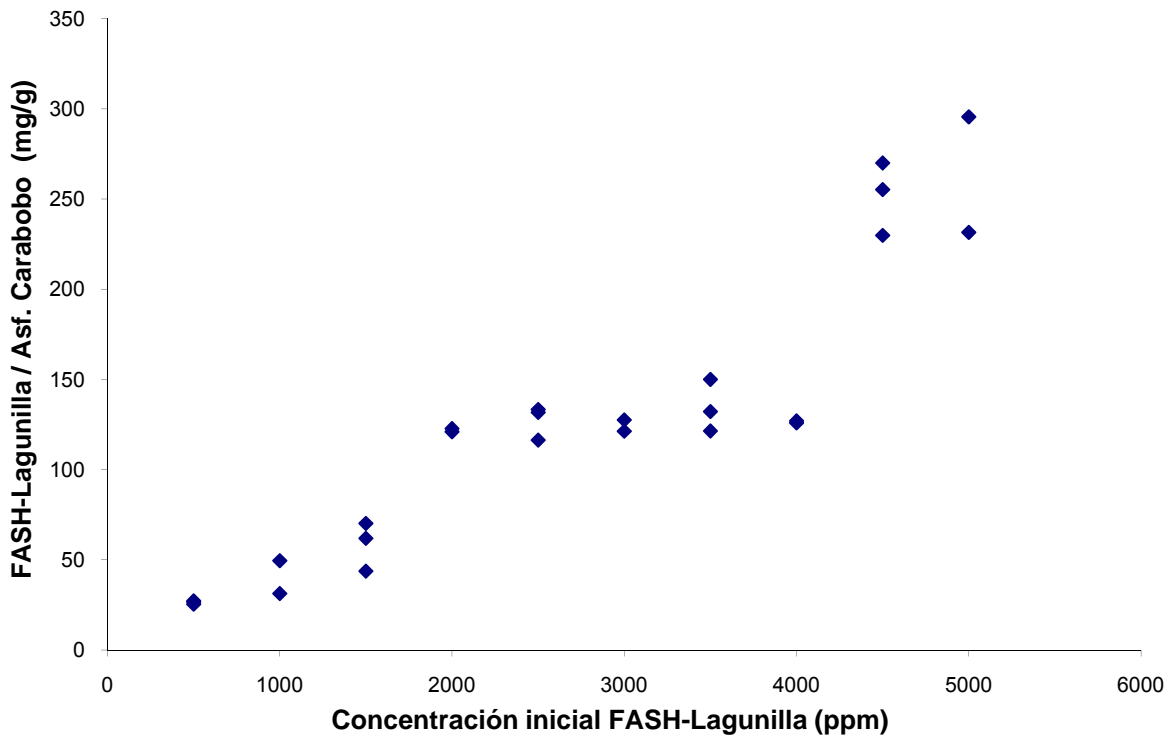
El objetivo de este estudio se planteó a fin de conocer la interacción entre los compuestos presentes en la FASH y los asfaltenos como se mencionó en la parte introductoria de este trabajo, la FASH mostró en el retardo de la floculación de asfalto en presencia de agente precipitante como n-heptano. Dado que el mecanismo de estabilización no se conoce del todo, se procedió a realizar los estudios de adsorción y desorción para tratar de proponer el mecanismo que mejor se ajuste al hecho experimental.

A continuación se presentarán los resultados de adsorción de las FASH obtenidas a partir de los crudos Lagunillas y Carabobo sobre asfaltenos de crudos Carabobo y Furrial. Para la construcción de las isotermas de adsorción se realizaron soluciones de FASH comprendidas en un rango de concentración entre 500-5000 mg/L.

El solvente utilizado fue hexano, ya que en pruebas preliminares con n-heptano y n-pentano, fue el que presentó mejores resultados en cuanto a los valores de los blancos y en la reproducibilidad de la adsorción. Una observación importante a destacar es que las soluciones de FASH en heptano y en contacto con asfaltenos se tornaban, con el tiempo de contacto, más oscuras indicando que ocurría la dispersión y hasta disolución de asfaltenos en estas soluciones, por lo que fue imposible realizar los estudios de adsorción en este solvente. Esta observación será retomada más adelante en la discusión de resultados.

### **6.3.1.- Isotherma de adsorción FASH-Lagunillas en solución de n-hexano sobre asfaltenos Carabobo.**

En la figura 27 se muestra las isotermas de adsorción de FASH-Lagunillas sobre asfalteno Carabobo. Se observa que la adsorción es proporcional con la concentración de la FASH en solución entre 500 y 2000 mg/L. A partir de esta concentración se nota claramente una constancia en la adsorción, indicando una saturación aparente hasta una concentración en solución cercana a 4000 mg/L. A partir de esta se encontró aumento de la adsorción con la concentración alcanzando valores de adsorción 275 mg de FASH por gramo de asfaltenos. Los altos valores de adsorción así como la forma que presenta la isoterma se corresponden a procesos de adsorción en multicapas o a la posible penetración por parte del adsorbato (FASH) en el sólido, modificando así la superficie asfáltica. Esta hipótesis podrá comprobarse con los estudios de desorción, los cuales serán mostrados más adelante. La isoterma obtenida es denominada, bajo la nueva nomenclatura como isoterma tipo IV, característica de superficies mesoporosas<sup>[21]</sup>, las cuales presentan tamaño de poro entre 2-50 nm, y esto depende del método de preparación o obtención del sólido, en este caso de la precipitación siendo este un proceso irregular donde las partículas precursoras forman un aglomerado.



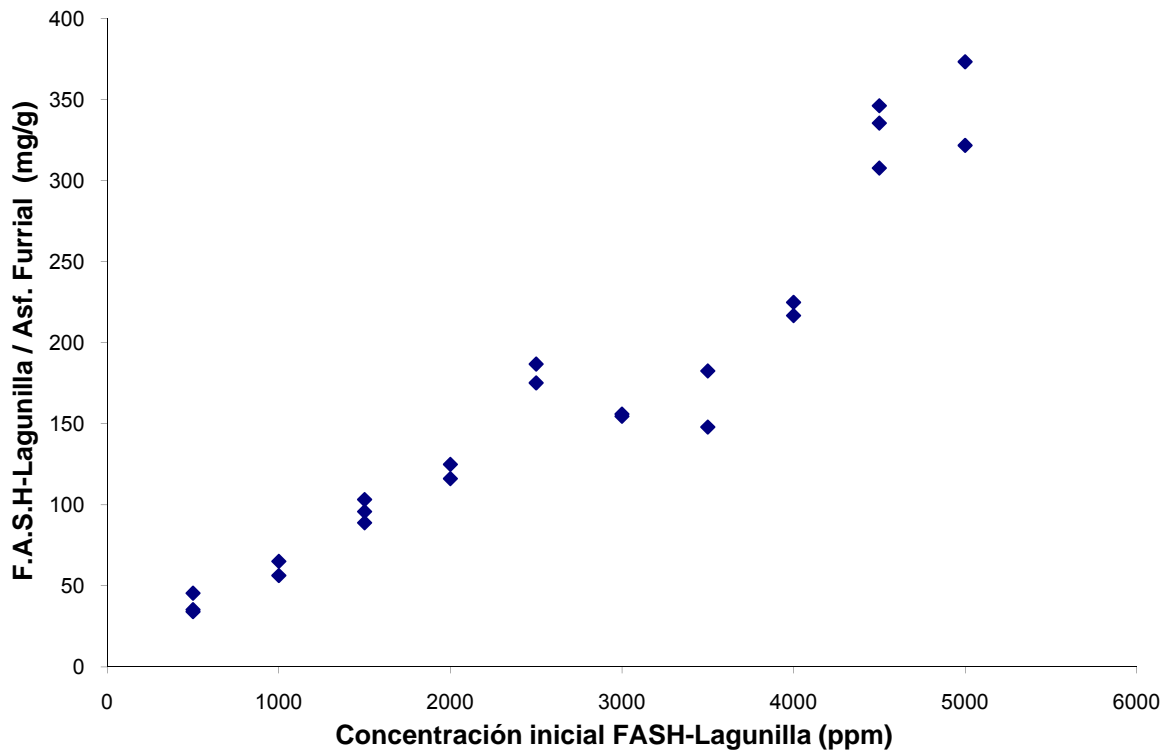
**Figura 27.** Isotherma de adsorción FASH-Lagunillas sobre asfaltenos Carabobo

### 6.3.2.- Isotherma de adsorción FASH-Lagunillas en solución de n-hexano sobre asfaltenos Furrial.

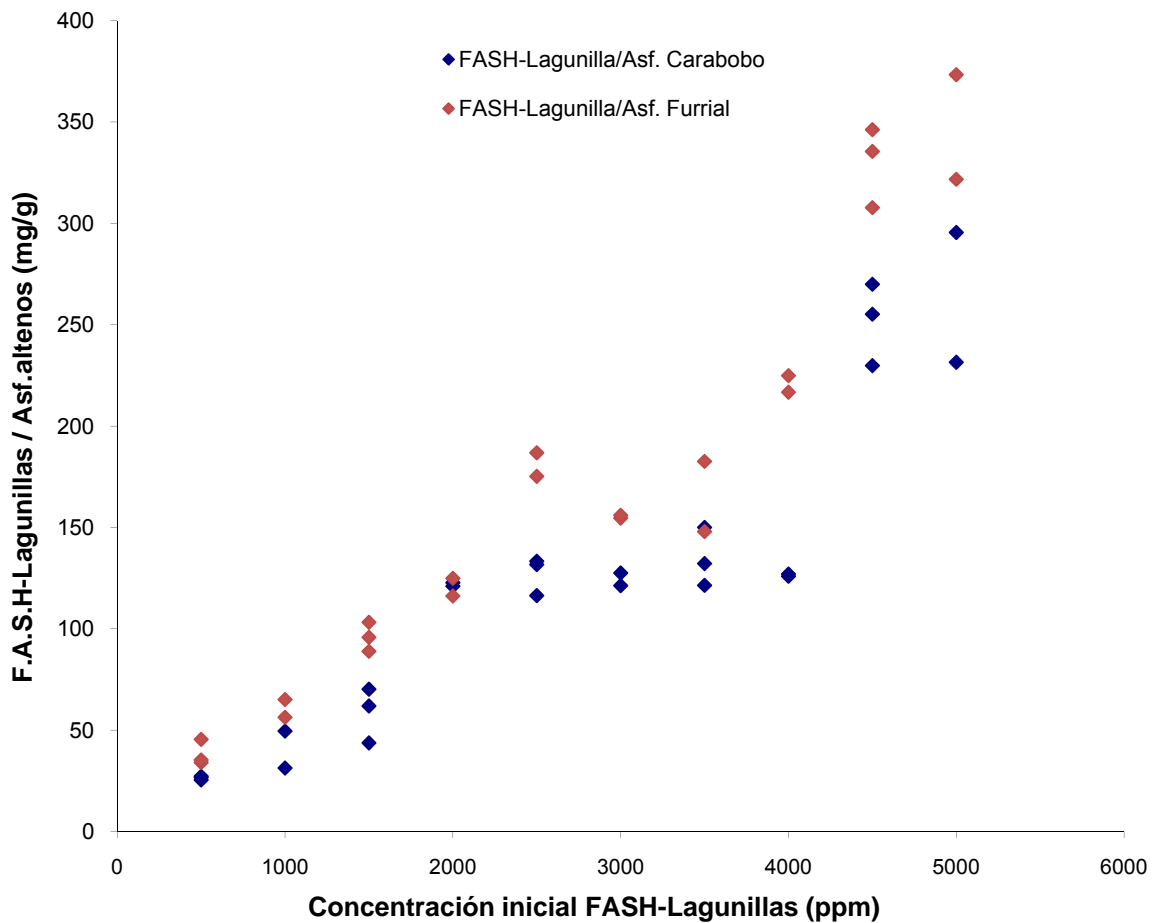
Con el fin de evaluar y comparar las isothermas de adsorción de FASH sobre asfaltenos provenientes de crudos estables e inestables se realizó la isoterma sobre asfaltenos de Furrial. Los resultados se muestran en la figura 28, en la cual se puede apreciar una tendencia de adsorción muy similar encontrada empleando asfaltenos de Carabobo. La isoterma es del tipo IV, donde se observan tres zonas bien diferenciadas. La primera muestra una adsorción directamente proporcional a la concentración de la FASH en solución hasta cerca de 2500 mg/L; la segunda zona, la cual muestra una saturación aparente hasta aproximadamente 4000 mg/L y por último un ascenso

pronunciado de la adsorción alcanzando valores de 375 mg de FASH por gramo, evidenciándose la adsorción en todo el rango de concentración estudiado.

En la figura 29, se observa que al comparar la adsorción de la FASH-Lagunillas sobre ambas superficies de asfaltenos (Furrial y Carabobo) no se encontraron diferencias importantes en un rango idéntico de concentración FASH en solución mostrando así una misma tendencia, a pesar de que la adsorción máxima sobre Furrial es ligeramente mayor mostrando una diferencia aproximada de 9%.



**Figura 28.** Isoterma de adsorción FASH-Lagunillas sobre asfaltenos Furrial.

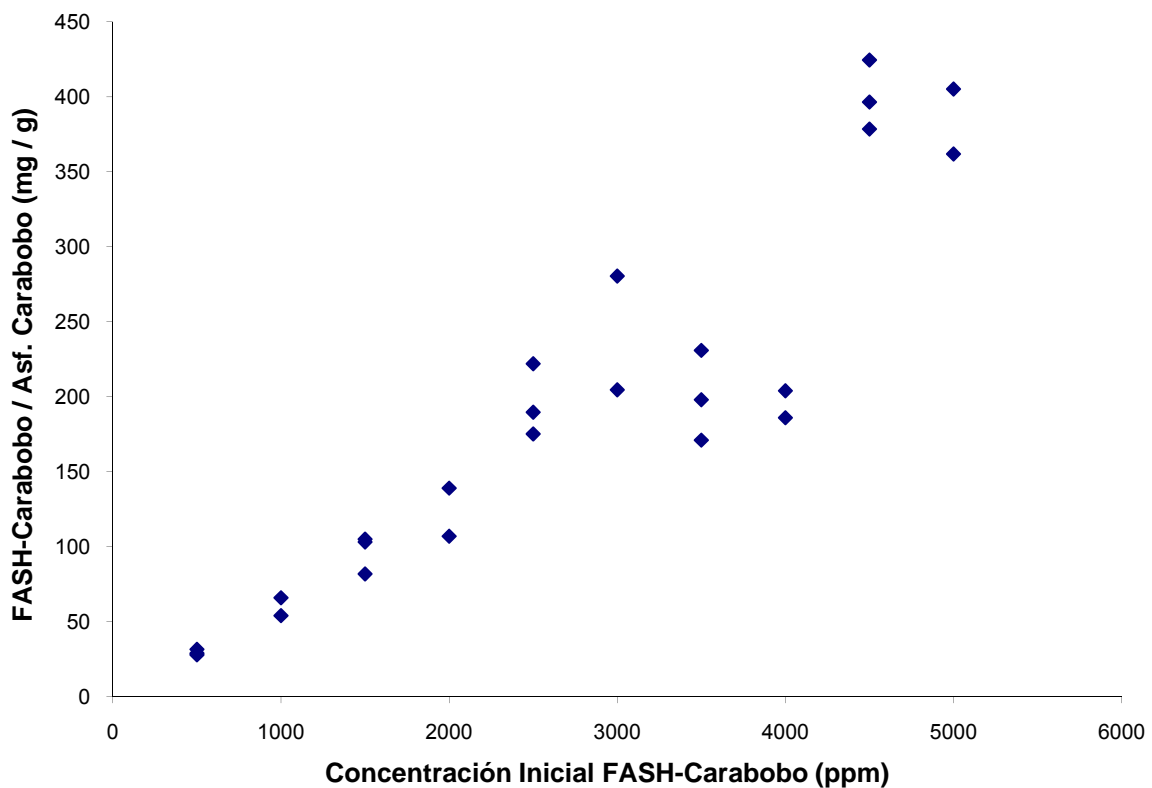


**Figura 29.** Comparación de isotermas de adsorción FASH-Lagunillas sobre asfaltenos Carabobo y Furrial.

### 6.3.3.- Isotherma de adsorción FASH-Carabobo en solución de n-hexano sobre asfaltenos Carabobo.

El objetivo de este estudio se planteó con la finalidad de conocer el tipo de interacción entre los compuestos presentes en la FASH de un crudo estable como lo es Carabobo, para tratar de conseguir evidencias que se puedan asociar a la estabilidad o inestabilidad de los asfaltenos empleados. En la figura 30 se muestra la isoterma de adsorción de la FASH-Carabobo sobre sus mismos asfaltenos. Nuevamente se observa

que la adsorción es proporcional con la concentración de la FASH entre 500 y 2500 mg/L. Seguidamente, se observa adsorción constante indicando una saturación aparente hasta alcanzar valores de concentración en solución de 4000 mg/L. A partir de esta zona se encontró un aumento brusco de la adsorción con la concentración llegando a alcanzar valores de adsorción de 425 mg de FASH por gramo de asfaltenos, lo que corresponde a un 68% aproximado con respecto a la masa inicial de adsorbato en contacto con la superficie asfáltica. Los altos valores de adsorción mostrados, como además la forma de la isoterma se corresponden a procesos de adsorción en multicapas o a la posible penetración por parte de la FASH en el sólido promoviendo una superficie asfáltica modificada. Esta hipótesis se corresponde con los resultados de los estudios de desorción por parte de la FASH correspondiente, los cuales serán mostrados más adelante.



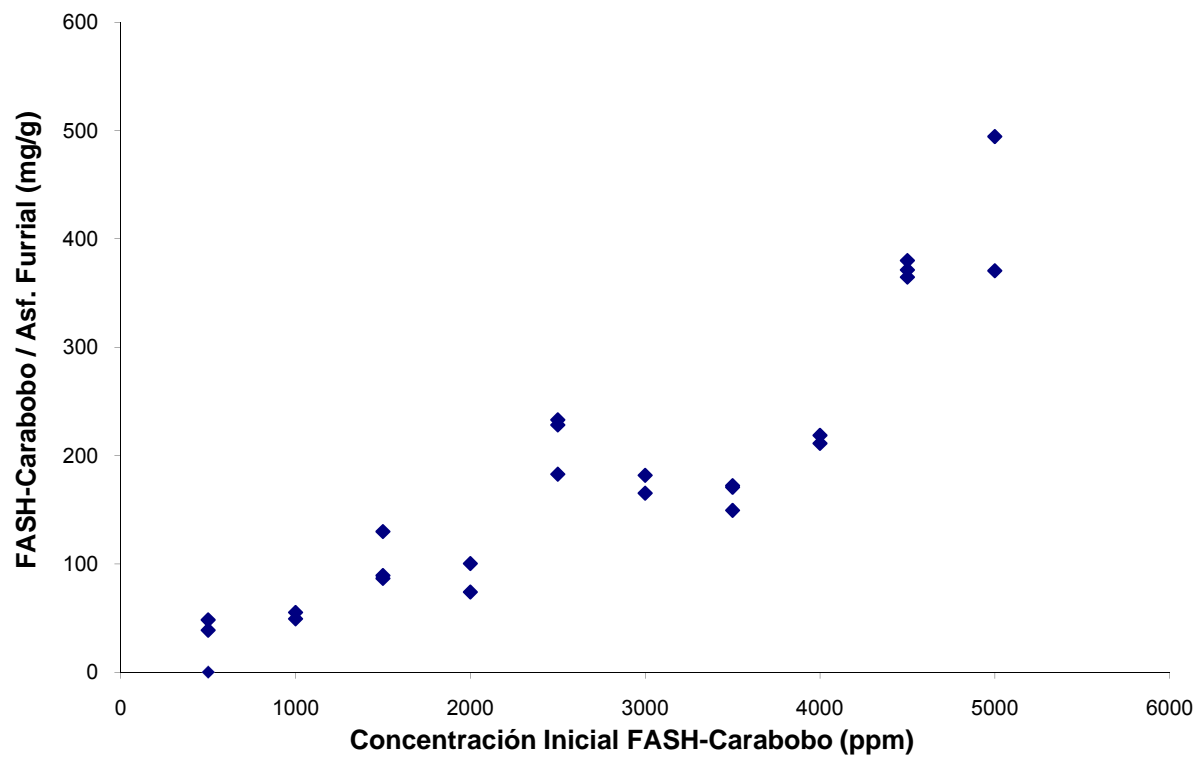
**Figura 30.** Isotherma de adsorción FASH-Carabobo sobre asfaltenos Carabobo.

#### **6.3.4.- Isotherma de adsorción FASH-Carabobo en solución de n-hexano sobre asfaltenos Furrial.**

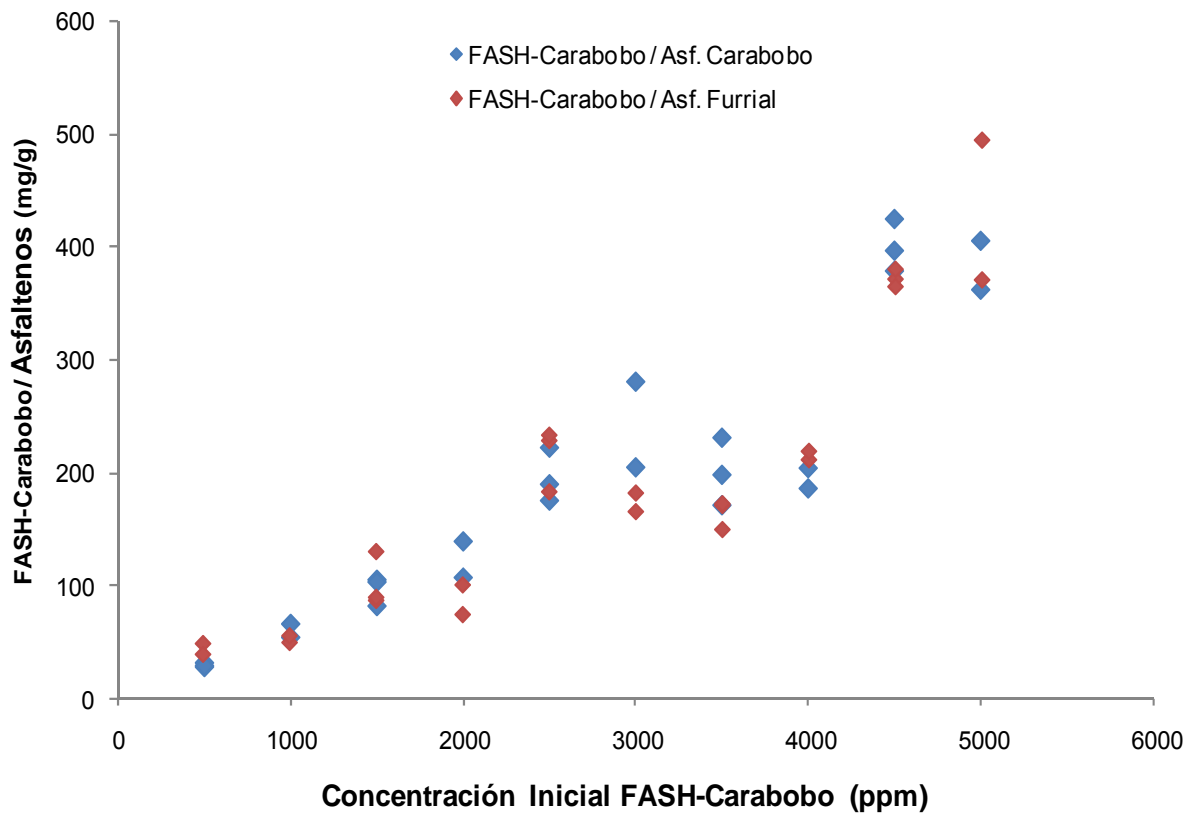
Con el fin de evaluar y comparar las isotermas de adsorción de FASH sobre asfaltenos provenientes de crudos estables e inestables se realizó la isoterma de adsorción sobre asfalteno Furrial. Los resultados se muestran en la figura 31 en la cual se puede apreciar una tendencia muy similar a la encontrada empleando asfaltenos Carabobo. La isoterma es del tipo IV donde se observan tres zonas bien diferenciadas. La primera muestra una adsorción directamente proporcional a la concentración de FASH en solución hasta llegar a un valor de 2000 mg/L; una segunda zona la cual muestra una saturación aparente hasta lograr un valor de 4000 mg/L y por ultimo un aumento pronunciado de la adsorción logrando alcanzar valores de hasta 495 mg de FASH por gramo de asfalteno lo que corresponde a un 80% de la masa inicial del adsorbato colocado en contacto, evidenciándose así la adsorción en todo el rango de concentración estudiado.

Comparativamente se presentan en la figura 32 las isotermas de FASH de Carabobo sobre asfaltenos de Carabobo y de Furrial, en la cual se observa claramente que no existen diferencias significativas de la adsorción en el rango de concentración estudiado. Tanto los altos valores en la adsorción, así como la similitud en la forma y valores en las isotermas para ambos asfaltenos, permiten afirmar la gran afinidad entre los compuestos presentes en la FASH y los asfaltenos. Esta gran tendencia a la adsorción encontrada a partir de soluciones de n-hexano, permiten explicar la observación mencionada en los ensayos de adsorción de FASH en solución de n-heptano sobre asfaltenos, en las cuales se encontró un incremento en la absorbancia de las soluciones después del tiempo de contacto para la adsorción. Es evidente que este aumento sólo puede atribuirse a la participación de la FASH en la dispersión o redisolución de asfaltenos en la solución.





**Figura 31.** Isotherma de adsorción FASH-Carabobo sobre asfaltenos Furrrial.



**Figura 32.** Comparación de isotermas de adsorción FASH-Carabobo sobre asfaltenos Carabobo y Furrrial.

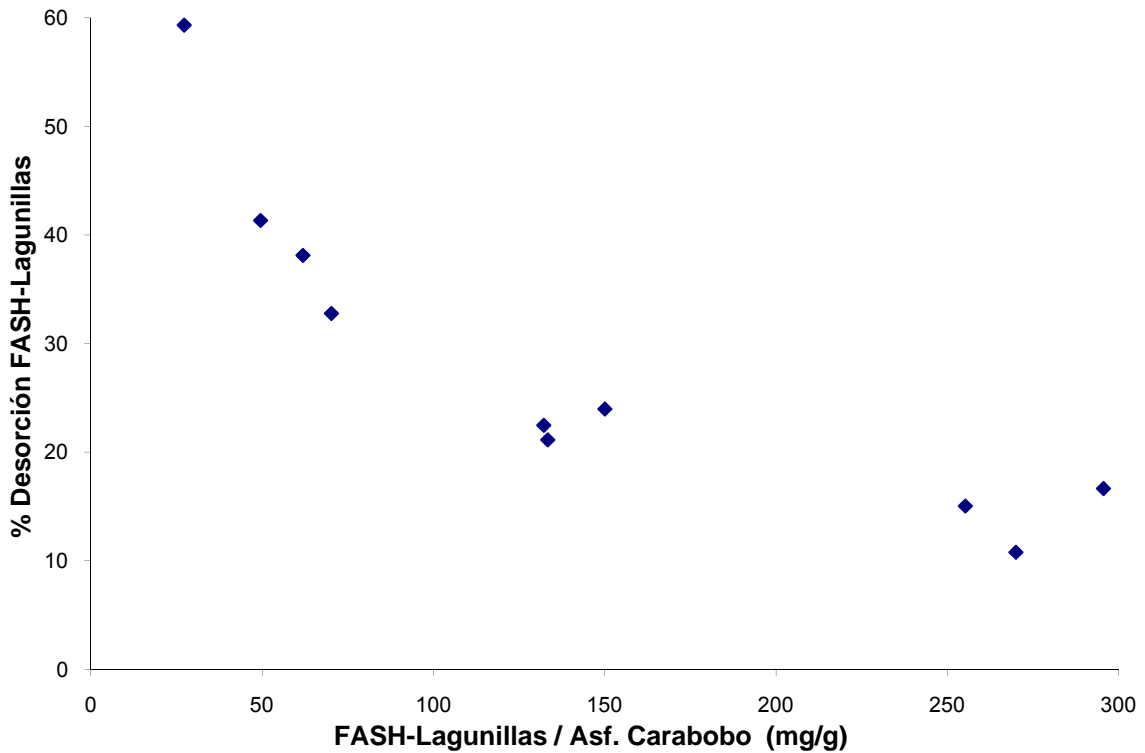
#### 6.4- Estudios de desorción de la FASH previamente adsorbida sobre asfaltenos.

##### 6.4.1.- Desorción de la FASH-Lagunillas en n-hexano a partir de asfaltenos Carabobo.

Un aspecto importante que se estudio en el presente trabajo fue la reversibilidad del proceso de adsorción mediante experimentos de desorción. Esto permite conocer de forma directa el tipo de interacción o asociación presente entre la FASH-asfaltenos. utilizados, como además evaluar si la adsorción de la FASH se llevó a cabo en la

periferia del sólido asfáltico y formando mono-capas o multicapas, ó si por el contrario la fracción ácida logra penetrar e incorporarse en el sólido. Para esto una vez completados los estudios de adsorción, se realizó la desorción de la FASH empleando hexano como solvente y dejando en contacto por el mismo tiempo empleado para la adsorción. Los resultados se mostrarán en función del porcentaje de desorción a partir de la concentración FASH en la superficie asfáltica, calculada en los experimentos de adsorción, mostrados en las secciones anteriores.

La figura 33 muestra los resultados obtenidos para la desorción de la FASH-Lagunilla a partir de asfalto Carabobo. Se puede observar que el porcentaje de desorción de FASH disminuye con el aumento de su concentración en el sólido, esto a consecuencia que para las concentraciones más bajas el proceso de adsorción ocurre solo superficialmente o en la periferia del sólido alcanzando valores de desorción entre 60 y 30%. Para concentraciones más altas de FASH en asfaltos mayores a 150 mg/g la desorción se ubicó entre 10 y 15%. Esta disminución con el aumento de la concentración en el sólido indica dos aspectos: (1) que la adsorción no ocurre en la periferia de la superficie, sino que logra penetrar el sólido; (2) el sólido muestra un comportamiento no ideal ya que el proceso de adsorción a altas concentraciones ocurre de forma "irreversible". Además indica que la asociación entre adsorbato y adsorbente es muy alta, por lo que deben considerarse asociaciones de alta energía como las tipo puente de hidrógeno, hecho posible ya que se conoce que los asfaltos presentan centros básicos los cuales pueden establecer este tipo de asociación con los grupos ácido, tipo ácido carboxílico y fenólico.

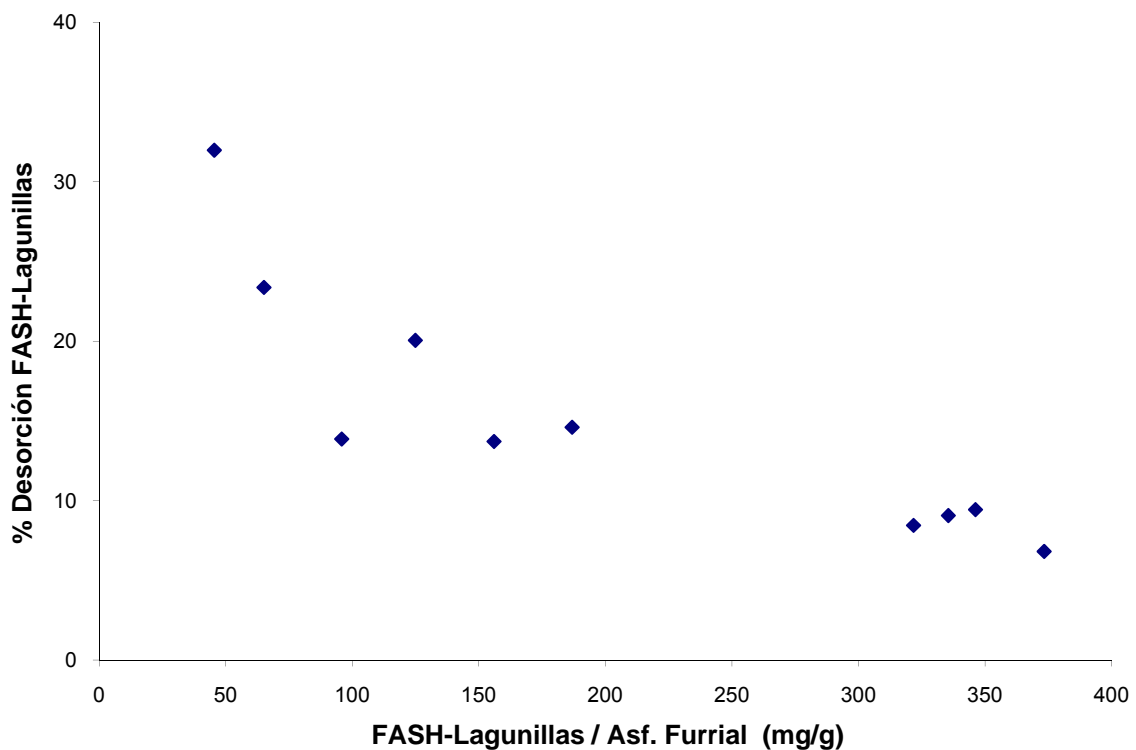


**Figura 33.** Desorción de FASH-Lagunillas en función de su concentración en la superficie asfáltica Carabobo.

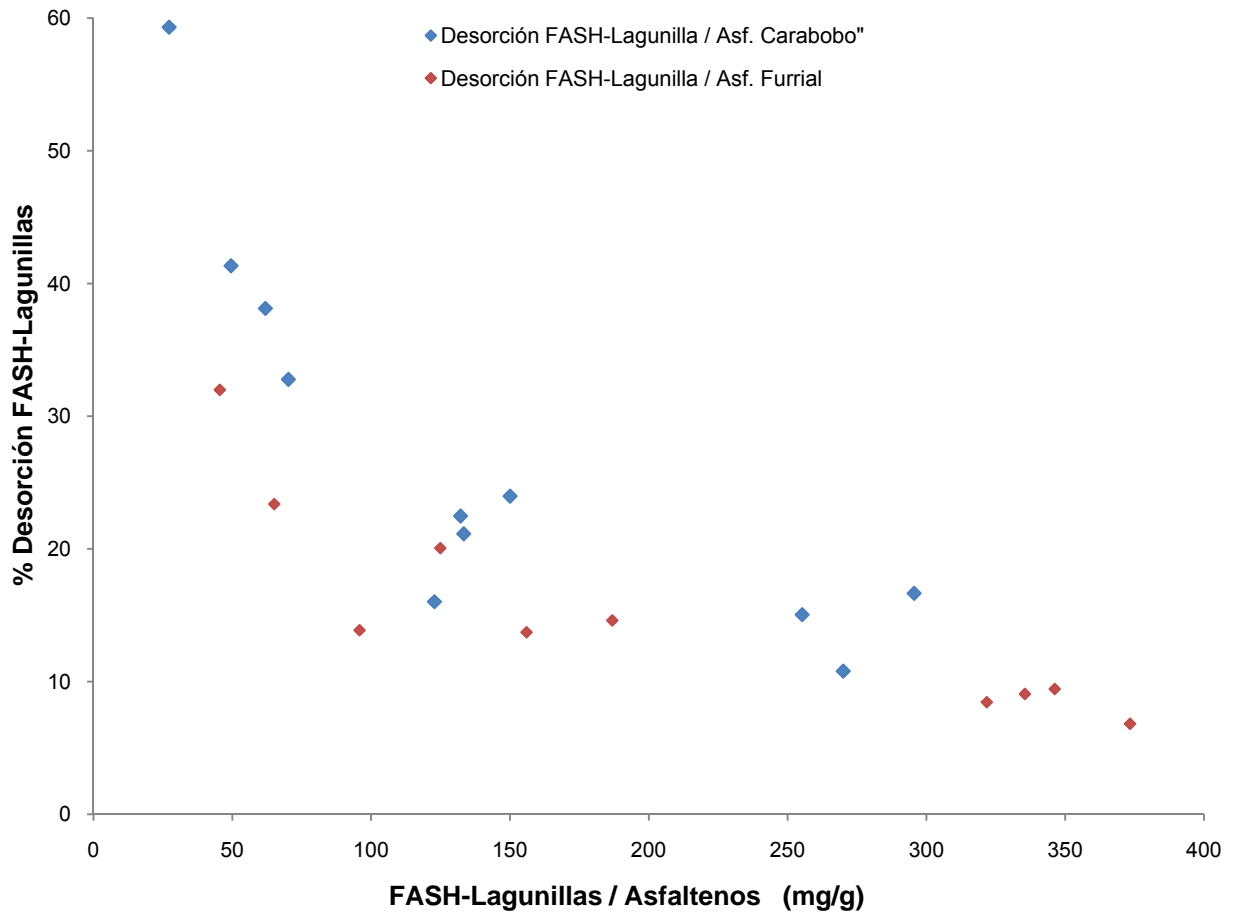
#### **6.4.2.- Desorción de la FASH-Lagunillas en n-hexano a partir de asfaltenos Furrial.**

Con el fin de evaluar y comparar la desorción de la FASH-Lagunillas sobre asfaltenos provenientes de crudos estables e inestables se realizó el ensayo de desorción a partir de asfaltenos Furrial. Los resultados se muestran en la figura 34, en la cual se puede observar nuevamente que el porcentaje desorbido de FASH disminuye con el aumento de de su concentración en el sólido. Este comportamiento puede atribuirse al hecho que a bajas concentraciones de FASH en solución, la adsorción ocurre en la periferia del sólido por lo que la desorción se ubica entre 40 y 20 %. Para el caso de concentraciones de FASH en el sólido mayores a 200 mg/g la desorción la

desorción se ubicó en valores entre los 5 y 10%, correspondiendo estos bajos valores de desorción a los dos aspectos mencionados en la sección anterior, es decir a la incorporación en el sólido de los compuestos de la FASH. Al comparar las curvas de desorción de la FASH-Lagunilla a partir de los asfaltenos Carabobo y Furrial (ver figura 35), se observa que para el caso de asfalteno Furrial el porcentaje es más bajo tanto en la zona de menor concentración como en la de mayor concentración en el sólido, siendo en esta zona determinante por una mayor concentración de FASH en el sólido, lo que se traduce como una mayor capacidad de penetración en el sólido y de asociación FASH-Asfalteno, de manera “irreversible”, lo que podría significar una alta eficiencia dispersante sobre los asfaltenos. Los resultados en su conjunto permiten proponer que el tipo de interacción o asociación presente entre ambas fracciones para ambos casos debe ser una asociación de alta energía como la que se establece en puentes de hidrógeno del tipo ácido-base.



**Figura 34.** Desorción de FASH-Lagunilla en función de su concentración en la superficie asfáltica Furrial.

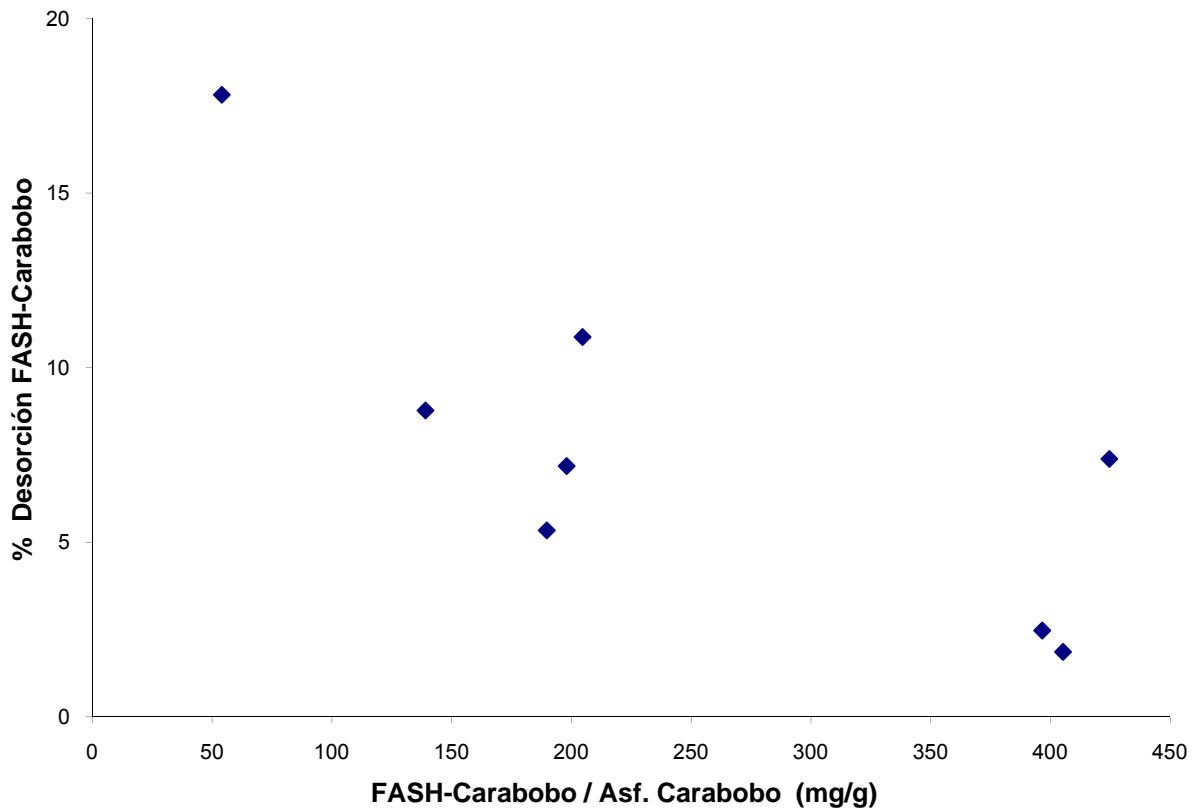


**Figura 35.** Comparación de desorción de FASH-Lagunillas en función de su concentración en la superficie asfáltica Carabobo y Furrial.

#### 6.4.3.- Desorción de la FASH-Carabobo en n-hexano a partir de asfaltenos Carabobo.

Con la finalidad de estudiar la reversibilidad del proceso de adsorción por parte de la FASH proveniente de un crudo menos ácido y estable como lo es Carabobo se realizaron estudios de desorción sobre asfaltenos de diferentes procedencias para evaluar los aspectos mencionados en las secciones anteriores. En la figura 36 se muestran los resultados en función del porcentaje de desorción en hexano, a partir de la

concentración de FASH en la superficie asfáltica, calculada en los experimentos de adsorción. Se puede observar nuevamente que el porcentaje de desorción disminuye con el aumento de su concentración en el sólido, aunque su desorción solo alcanzó valores de 18%. Para concentraciones mayores de 250 mg de FASH en el sólido la desorción logró ubicarse entre 0 y 10%, proponiendo así que al aumentar la concentración de FASH en el sólido se logra una penetración por parte de esta fracción en el sólido (asfaltenos), siendo además una asociación característica de un comportamiento no ideal.



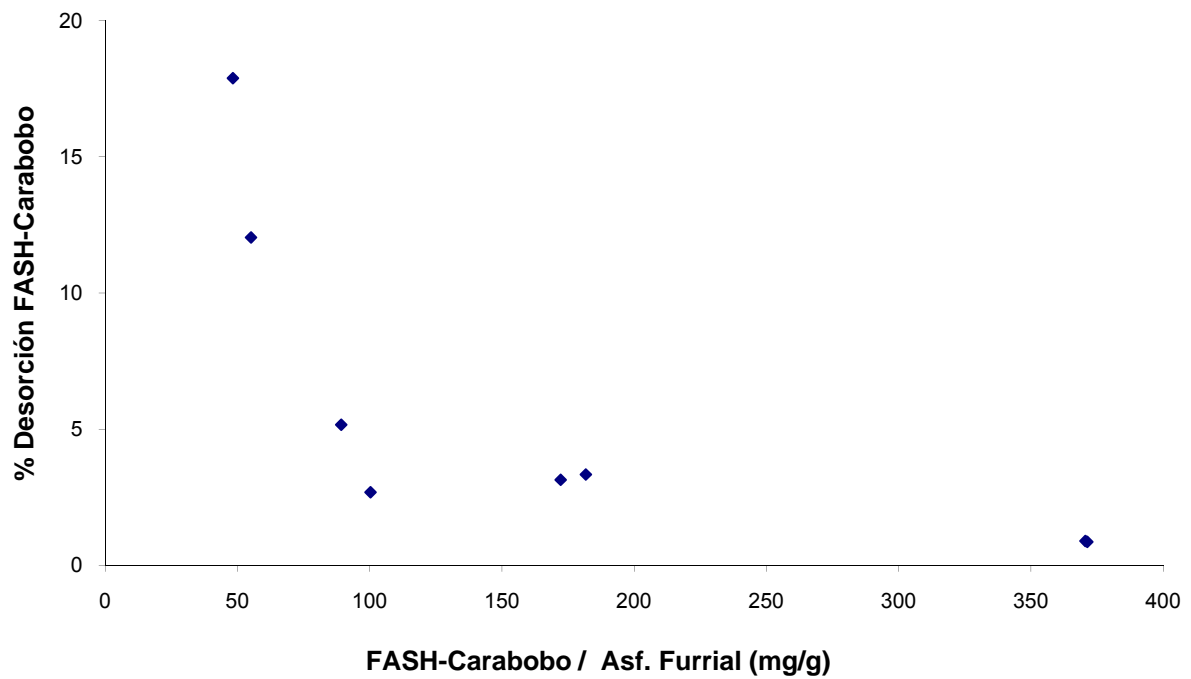
**Figura 36.** Desorción de FASH-Carabobo en función de su concentración en la superficie asfáltica Carabobo.

#### **6.4.4.- Desorción de la FASH-Carabobo en n-hexano a partir de asfalteno Furrial.**

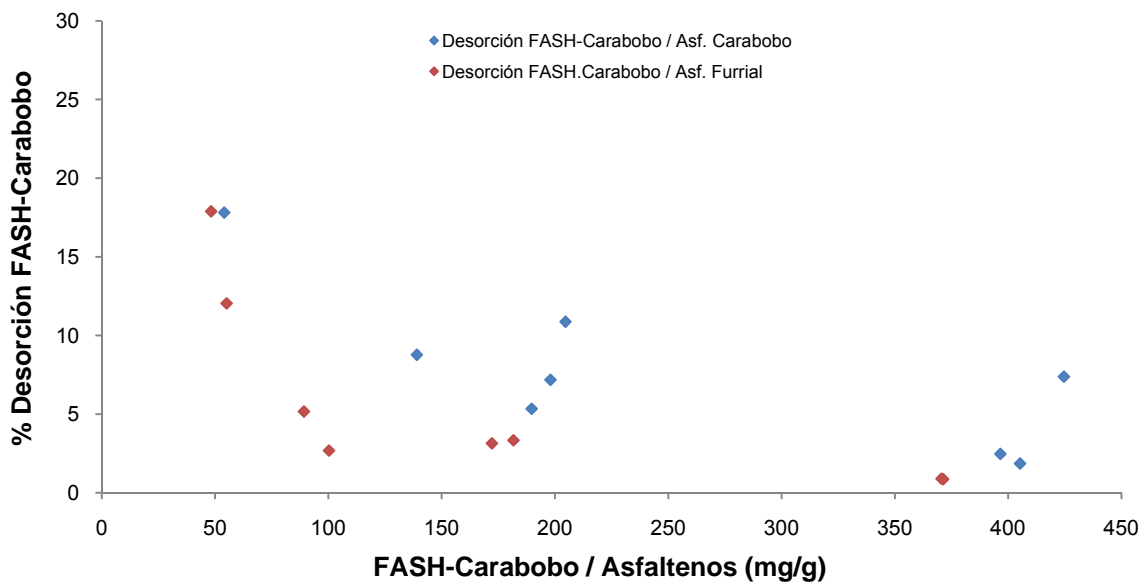
Para evaluar posibles diferencias en cuanto a la desorción por parte de la FASH-Carabobo sobre asfaltenos que provienen de crudos con diferente estabilidad se realizó desorción de dicha fracción sobre los asfaltenos Furrial. La figura 37 se muestra los resultados obtenidos para la FASH-Carabobo a partir de asfaltenos Furrial. Los resultados mostraron de igual forma la gran tendencia que presenta la FASH-Carabobo de quedar adsorbidos sobre los Asf. Furrial a medida que aumenta la concentración por parte de la FASH en el sólido, logrando alcanzar valores de desorción menores al 1% a concentraciones en el sólido mayores a 200 mg de FASH por gr de asfalteno. Estos valores de desorción tan insignificantes valores permiten confirmar la hipótesis que la FASH es capaz de penetrar e incorporarse de forma “irreversible” en el sólido, logrando establecer una fuerte asociación con los asfaltenos, aspecto que repotencia el uso de estos compuestos como dispersantes efectivos de asfaltenos en el crudo, tal y como se encontró en los ensayos de adsorción de FASH en solución de n-heptano, comentado en secciones anteriores.

Al igual que en los casos anteriores se realizó la comparación de la desorción de FASH-Carabobo a partir de asfaltenos de Carabobo y de asfaltenos de Furrial, la cual se muestra en la figura 38. Las diferencias en la desorción observadas no resultan significativas por lo que el proceso de adsorción es del tipo “irreversible”, permitiendo asegurar que ambos asfaltenos logran establecer fuertes asociaciones con los compuestos presentes en la FASH, incorporándose al sólido más allá de la periferia del mismo.





**Figura 37.** Desorción de FASH-Carabobo en función de su concentración en la superficie asfáltica Furrial.



**Figura 38.** Comparación de desorción de FASH-Carabobo en función de su concentración en la superficie asfáltica Carabobo y Furrial.

### **6.5.- Efecto de la fracción ácida soluble en heptano adsorbida sobre asfaltenos sobre su floculación inducida por adición de n-heptano.**

Los múltiples problemas que conlleva la precipitación de asfalteno en la matriz del crudo ha generado un sin fin de estudios, para proponer aditivos naturales, que logren disminuir estos problemas en la industria petrolera. Por esta razón se evaluó en el presente trabajo la capacidad estabilizadora de la FASH adsorbida sobre asfaltenos Carabobo y Furrial frente a su floculación por adición de n-heptano con la intención de establecer alguna correlación existente con los estudios de adsorción y desorción, para esto se realizaron los estudios tomando dos muestras que presentaron la mayor adsorción y la menor desorción para cada estudio correspondiente. En las tablas 6 y 7, se muestran los resultados obtenidos para los estudios de la capacidad modificadora de la FASH-Lagunillas y FASH-Carabobo sobre los asfaltenos Carabobo y Furrial expresados en términos de porcentaje en relación a la composición en el sólido. Los resultados encontrados indicaron un efecto modificador negativo, es decir el umbral de floculación de asfaltenos disminuyó en presencia de la FASH adsorbida. Al observar la cantidad de FASH presente se evidencia que la relación FASH/asfaltenos está muy por debajo a aquella reportada por Vásquez en su TEG, en la cual reporta una modificación positiva del umbral de floculación de asfaltenos en solución. Estos resultados no son comparativos a los reportados anteriormente ya que la relación FASH/asfaltenos se encuentra muy por debajo a la requerida para observar el efecto modificador de floculación de asfaltenos en solución. La modificación encontrada puede considerarse dentro del error de la determinación, el cual se encuentra entre 0,5 y 1 % de volumen de heptano.

Asfaltenos	Concentración FASH-Lagunillas/Asf. (mg/g)	% Des.	Relación FASH-Lagunillas / Asf.	Volumen n-heptano (%)	% Estabilizador
Carabobo	—	—	—	62	—
Carabobo	126	—	1/9	57	-9
Carabobo	230	—	1/4	58	-7
Furrial	—	—	—	58	—
Furrial	217	—	1/4	57	0
Furrial	373	7	2/3	57	0

\* % Des= % Desorción

**Tabla 6.** Porcentaje de estabilización de la FASH-Lagunillas sobre Asf. Carabobo y Furrial.

Asfaltenos	Concentración FASH-Carabobo/Asf. (mg/g)	% Des.	Relación FASH-Carabobo/Asf.	Volumen n-heptano (%)	% Estabilizador
Carabobo	—	—	—	62	—
Carabobo	379	—	3/7	55	-13
Carabobo	405	2	3/7	50	-24
Furrial	—	—	—	56	—
Furrial	371	1	2/3	54	0
Furrial	365	0	2/3	54	0

\* % Des= % Desorción

**Tabla 7.** Porcentaje de estabilización de la FASH-Carabobo sobre Asf. Carabobo y Furrial.

## **7. –CONCLUSIONES**

**7.1.-** El contenido de fracción ácida para los crudos Carabobo y Lagunilla se encuentra entre 2-3% en peso, siendo el crudo Lagunilla ligeramente más rico en su contenido ácido.

**7.2.-** El contenido de fracción ácida soluble en heptano (FASH) para los crudos Carabobo y Lagunilla es alrededor de 70-80% en peso en relación a la fracción ácida general (FAG).

**7.3.-** Los altos valores de adsorción aunados a los bajos valores de desorción de FASH Carabobo y Lagunilla sobre asfaltenos Carabobo y Furrial permiten confirmar que el proceso no solo se llevó en la superficie asfáltica, sino que ésta presenta una cierta porosidad como para permitir la incorporación de FASH en el sólido.

**7.4.-** El tipo de isoterma de adsorción que presentan las FASH Lagunilla y Furrial sobre los asfaltenos empleados es de tipo IV, característica de superficies mesoporosas que presentan tamaños de poro entre 2-50 nm.

**7.5.-** El tipo de interacción o asociación presente entre la FASH y los asfaltenos es tipo puente de hidrógeno, como el que se establecen entre especies ácido-base.

**7.6.-** El efecto por parte de ambas FASH adsorbidas en asfaltenos sobre su floculación inducida con n-heptano es negativo y no muestra ninguna correlación con los estudios de adsorción ni con la estabilidad de los crudos de los asfaltenos empleados, no correspondiéndose con lo esperado de acuerdo a trabajos anteriores, ya que no se logra la relación de masas necesaria para la modificación efectiva del umbral de floculación de asfaltenos en solución.

## **8.- RECOMENDACIONES**

**8.1.-** A partir de las observaciones resultantes de los ensayos de adsorción de FASH en solución en n-heptano sobre asfaltenos, se predice que los componentes que constituyen la FASH tienen características de surfactantes naturales de alta compatibilidad con el crudo y con un alto potencial para su empleo como dispersante de asfaltenos en solución, por esta razón se recomienda la realización de los estudios de adsorción en solventes parafínicos de menor peso molecular en comparación a n-heptano tales como n-hexano y n-pentano.

**8.2.-** Realizar los estudios de adsorción y desorción de ambas FASH empleadas sobre asfaltenos Carabobo y Furrial, en un rango de concentración por encima de 5000 mg./L; para establecer diferencias o semejanzas con dichos estudios realizados en el presente trabajo.

## 9.- BIBLIOGRAFIA

- [1] Delgado, J. G. "Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Cuaderno FIRP S369-A. ULA. Mérida, Venezuela.2006.
- [2] Wieke, A. and Lian, K., "Fluid Phase Equilibrium, 1996, 201, 117.
- [3] Snyder, L.R., "Determination of asphalt molecular weight distributions by gel permeation chromatography", *Analytical Chemistry*, 1969, 14, 1223.
- [4] Alayon, M. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales "Asfaltenos Ocurrencia y Floculación". Cuaderno Firp S369-pp. ULA. Mérida, Venezuela, 2004.
- [5] Hasan, M. U.; ALI, M. F.; Bukhari, A., "Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by RMN spectroscopy, *Fuel*, 1983, 62, 581.
- [6] Acevedo S., Gutiérrez L., Escobar G. "Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la faja petrolífera del Orinoco". *Acta Científica Venezolana* ,1982, 33, 440-444.
- [7] Acevedo, S.; Castro, A.; Fernandez, A.; Negrín. J,G.; Escobar, G.; Piscitelli, V. "Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties:the rosary-type structure. *Energy and Fuel*. En prensa. 2007.
- [8] Joesten, M.,Kots, J.,Moore, J., Stanitski, C.,WOOD, J., "El mundo de la Química, Conceptos y Aplicaciones", 2000, 16, 754.

- [9] Espinat D., Rosemberg E., Scarella M., Barré L., Fenistein D. And Broseta D., "Colloidal Structural Evolution From Stable To Flocculated Stated Of Asphaltene Solutions And Heavy Crudes", Structures and Dynamics of Asphaltenes, 1998, 145-201.
- [10] Acevedo S. "Peso Molecular, Solubilidad y Propiedades Coloidales de los Asfaltenos", S.V.Q., 2001, V24, 3, 33-43.
- [11] Pfeiffer, J. P.; Saal, R. N. "Asphaltic bitumen as colloid system. Journal of Physical Chemistry", 1939, 44, 139-148.
- [12] Yen, T. F. "Enciclopedia of Polimer Science and Engineering". Edited by Grayson M. and Krachwitz J., Second Edition, 1998.
- [13] Chang, C. y Fogler, H. "Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene – derived amphiphiles". 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization. Langmuir, 1994, 10, 1749-1757.
- [14] León, O., Contreras, E., Rogel, E., Dambakli, G., Espidel, J. y Acevedo, S. "The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation. Energy & Fuel", 2001, 15, 1028-1032.
- [15] Ranaudo, M. "Estudio de agregación de asfaltenos participación de las resinas en el estado coloidal", Trabajo Especial de ascenso, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV, 2006.

- [16] Marcano, F. "Efecto de ácidos grasos como modificadores de floculación de asfaltenos provenientes de crudos Venezolanos". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV. 2007.
- [17] Vasquez, E. "Efecto sobre la fracción ácida extraída de crudos sobre la floculación de asfaltenos". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV. 2008.
- [18] Arpino, P.; Schmitter, J.M.; Guichon, G.; Ramljak, Z.; Solc, A. "Separation of acids from asphalts". *Anal. Chem*, 1977, 49, 1222.
- [19] Angle, Chandra W.; Long, Yicheng; Hamza, Hassan; Lue, Leo. "Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions". *Fuel*, 85 (2006) 492 - 506.
- [20] Reyes A. "Estudio de la dinámica de Floculación de los Asfaltenos". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV. 2008.
- [21] Leofanti, G.; Padovan M.; Tozzola G.; Vrenturelli B. "Surface area and pore texture of catalysts". *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.



## 10.- ANEXOS

**Tabla #8.** Datos y resultados para la construcción de la isoterma de adsorción de la FASH-Lagunillas sobre asfalto. Carabobo.

#Exp.	Asf. Carabobo (mg)	Concentración inicial FASH-Lagunillas (mg/L)	Concentración equilibrio FASH-Lagunillas (mg/L)	FASH-Lagunillas/Asf. Carabobo (mg/g)
1	40,2	500	285,6	26,7
2	40,2	500	295,3	25,4
3	40,2	500	281,0	27,2
4	40,3	1000	600,7	49,5
5	40,2	1000	748,1	31,3
6	40,3	1500	1001,0	61,9
7	40,2	1500	1148,4	43,7
8	40,3	1500	934,1	70,2
9	40,3	2000	1024,5	121,0
10	40,0	2000	1017,7	122,8
11	40,1	2500	1566,5	116,4
12	40,0	2500	1446,3	131,7
13	40,1	2500	1430,4	133,4
14	40,1	3000	1977,0	127,5
15	40,2	3000	2024,6	121,3
16	40,1	3500	2296,8	150,0
17	40,1	3500	2439,7	132,2
18	40,2	3500	2523,6	121,4
19	40,2	4000	2978,7	127,0
20	40,1	4000	2990,1	126,0
21	40,2	4500	2651,9	229,9
22	40,2	4500	2447,8	255,2
23	40,1	4500	2334,4	270,0
24	40,3	5000	3133,9	231,5
25	40,2	5000	2623,6	295,6

**Tabla 9.** Datos y Resultados para la construcción de la curva de desorción de la FASH-Lagunillas a partir de asfaltenos Carabobo.

#Exp.	FASH-Lagunillas /Asf. Carabobo (mg/g)	Mg. FASH-adsorbidos	Concentración Desorbida FASH-Lagunillas (mg/L)	FASH-Lagunillas desorbida (mg)	% Desorción
3	27,2	1,1	129,9	0,6	59,3
4	49,5	2,0	165,0	0,8	41,3
6	61,9	2,5	190,2	1,0	38,1
8	70,2	2,8	185,4	0,9	32,8
13	133,4	5,3	226,0	1,1	21,1
16	150,0	6,0	288,4	1,4	24,0
17	132,2	5,3	238,3	1,2	22,5
22	255,2	10,3	308,6	1,5	15,0
23	270,0	10,8	233,5	1,2	10,8
25	295,6	11,9	395,7	2,0	16,7

**Tabla #10.** Datos y resultados para la construcción de la isoterma de adsorción de la FASH-Lagunillas sobre asfaltenos Furrial.

#Exp.	Asf. Furrial (mg)	Concentración inicial FASH-Lagunillas (mg/L)	Concentración equilibrio FASH-Lagunillas (mg/L)	FASH-Lagunillas/Asf. Furrial (mg/g)
1	40,1	500	135,4	45,5
2	40,2	500	226,2	34,1
3	40,0	500	217,7	35,3
4	40,0	1000	479,3	65,1
5	40,2	1000	547,1	56,3
6	40,2	1500	729,7	95,8
7	40,0	1500	674,1	103,2
8	40,2	1500	785,2	88,9
9	40,0	2000	1000,8	124,9
10	40,0	2000	1070,8	116,2
11	40,1	2500	1001,6	186,8
12	40,1	2500	1094,9	175,2
13	40,2	3000	1757,1	154,6
14	40,2	3000	1746,0	156,0
15	40,2	3500	2310,4	148,0
16	40,0	3500	2039,3	182,6
17	40,1	4000	2196,4	224,9
18	40,2	4000	2257,5	216,7
19	40,1	4500	2031,7	307,8
20	40,1	4500	1809,4	335,5
21	39,9	4500	1737,2	346,2
22	40,2	5000	1998,3	373,3
23	40,0	5000	2426,1	321,7

**Tabla 11.** Datos y Resultados para la construcción de la curva de desorción de la FASH-Lagunillas a partir de asfaltenos Furrial.

#Exp.	FASH-Lagunillas /Asf. Furrial (mg/g)	FASH-Lagunillas adsorbida (mg)	Concentración Desorbida FASH-Lagunillas (mg/L)	FASH-Lagunillas desorbida (mg)	% Desorción
1	45,5	1,8	116,6	0,6	32,0
4	65,1	2,6	121,7	0,6	23,4
6	95,8	3,9	106,8	0,5	13,9
7	124,9	5,0	200,4	1,0	20,1
9	186,8	7,5	218,8	1,1	14,6
12	156,0	6,3	171,9	0,9	13,7
15	335,5	13,5	243,9	1,2	9,1
22	346,2	13,8	260,8	1,3	9,4
23	373,3	15,0	204,6	1,0	6,8
24	321,7	12,9	217,5	1,1	8,4
25	45,5	1,8	116,6	0,6	32,0

**Tabla #12.** Datos y resultados para la construcción de la isoterma de adsorción de la FASH-Carabobo sobre asfaltenos Carabobo.

#Exp.	Asf. Carabobo (mg)	Concentración inicial FASH-Carabobo (mg/L)	Concentración equilibrio FASH-Carabobo (mg/L)	FASH-Carabobo/Asf. Carabobo (mg/g)
1	40,2	500	246,0	31,6
2	40,2	500	275,4	27,9
3	40,2	500	267,1	29,0
4	40,2	1000	469,4	66,0
5	40,2	1000	565,3	54,1
6	40,1	1500	657,2	105,1
7	40,3	1500	668,3	103,2
8	40,2	1500	841,7	81,9
9	40,2	2000	1139,4	107,0
10	40,2	2000	881,7	139,1
11	40,1	2500	718,9	222,1
12	40,2	2500	974,4	189,7
13	40,1	2500	1094,4	175,3
14	40,2	3000	1354,4	204,7
15	40,1	3000	750,0	280,5
16	40,0	3500	1652,2	231,0
17	40,2	3500	1907,8	198,0
18	40,1	3500	2127,8	171,1
19	40,2	4000	2504,2	186,0
20	40,2	4000	2359,7	204,0
21	40,1	4500	1319,4	396,6
22	40,2	4500	1086,1	424,6
23	40,1	4500	1463,9	378,6
24	40,1	5000	2097,2	361,9
25	40,2	5000	1741,7	405,3

**Tabla 13.** Datos y Resultados para la construcción de la curva de desorción de la FASH-Carabobo a partir de asfaltenos Carabobo.

#Exp.	FASH-Carabobo/Asf. Carabobo (mg/g)	FASH-Carabobo adsorbida (mg)	Concentración Desorbida FASH-Carabobo (mg/L)	FASH-Carabobo desorbida (mg)	% Desorción
6	105,1	4,2	239,4	1,2	28,4
10	139,1	5,6	98,1	0,5	8,8
12	189,7	7,6	81,4	0,4	5,3
14	204,7	8,2	179,0	0,9	10,9
17	198,0	8,0	114,3	0,6	7,2
21	396,6	15,9	78,6	0,4	2,5
22	424,6	17,1	252,1	1,3	7,4
25	405,3	16,3	60,6	0,3	1,9

**Tabla #14.** Datos y resultados para la construcción de la isoterma de la FASH-Carabobo sobre asfaltenos Furrial.

#Exp.	Asf. Furrial (mg)	Concentración inicial FASH-Carabobo (mg/L)	Concentración equilibrio FASH-Carabobo (mg/L)	FASH-Carabobo/Asf. Furrial (mg/g)
1	40,2	500	112,1	48,2
2	40,1	500	189,5	38,7
3	40,1	1000	605,1	49,2
4	40,1	1000	558,0	55,1
5	40,2	1500	804,2	86,5
6	40,2	1500	456,5	129,8
7	40,2	1500	782,7	89,2
8	40,1	2000	1195,8	100,3
9	40,2	2000	1405,4	74,0
10	40,2	2500	665,5	228,2
11	40,1	2500	1034,5	182,7
12	40,2	2500	627,4	232,9
13	40,1	3000	1675,0	165,2
14	40,2	3000	1539,3	181,7
15	40,0	3500	2134,5	170,7
16	40,0	3500	2122,6	172,2
17	40,3	3500	2296,4	149,3
18	40,2	4000	2302,1	211,2
19	40,2	4000	2242,6	218,6
20	40,2	4500	1514,9	371,3
21	40,2	4500	1568,5	364,6
22	40,3	4500	1437,5	380,0
23	40,0	5000	1044,6	494,4
24	40,2	5000	2020,8	370,5

**Tabla 15.** Datos y Resultados para la construcción de la curva de desorción de la FASH-Carabobo a partir de asfaltenos Furrial.

#Exp.	FASH-Carabobo/Asf. Furrial (mg/g)	FASH-Carabobo adsorbida (mg)	Concentración Desorbida FASH-Carabobo (mg/L)	FASH-Carabobo desorbida (mg)	% Desorción
1	48,2	1,9	69,4	0,3	17,9
5	55,1	2,2	53,2	0,3	12,0
8	89,2	3,6	37,0	0,2	5,2
9	100,3	4,0	21,5	0,1	2,7
15	181,7	7,3	48,7	0,2	3,3
17	172,2	6,9	43,2	0,2	3,1
21	371,3	14,9	25,6	0,1	0,9
25	370,5	14,9	26,5	0,1	0,9



