



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

ESTUDIO EXPERIMENTAL SOBRE LA INFLUENCIA DE LAS  
RESINAS EN LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE LOS  
ASFALTENOS EN ROCA DE YACIMIENTO DEL COMPLEJO  
PAUTO

**Magda Beatriz Arenas Bermúdez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía.  
Medellín, Colombia  
2016



ESTUDIO EXPERIMENTAL SOBRE LA INFLUENCIA DE LAS RESINAS  
EN LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE LOS ASFALTENOS EN ROCA  
DE YACIMIENTO DEL COMPLEJO PAUTO

**Magda Beatriz Arenas Bermúdez**

Trabajo final de maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:  
Magister en Ingeniería – Ingeniería de Petróleos

Director (a):

Farid B. Cortés, PhD

Línea de Investigación:

Fenómenos de Superficie

Grupo de Investigación:

Fenómenos de Superficie, Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía.

Medellín, Colombia

2016



*Para Javi.*

## Agradecimientos

A Daniel López, Juan Ricardo Alvarez, Sebastián Llanos, Leidy Alzate, Alejandra Muñoz y Tatiana Montoya; por su apoyo, enseñanzas y paciencia.

A los profesores Farid Cortés, Pedro Benjumea, Jose Maria Jaramillo y Camilo Franco por sus apreciadas asesorías.

A todos los integrantes del grupo de investigación en Fenómenos de Superficie y del Laboratorio de Yacimientos.

A EQUION Energía, GMAS y al ingeniero Alejandro Restrepo, por su soporte en la realización de este proyecto.

A mis compañeros de Maestría en EQUION, Julian y Harold.

A todos los que hicieron parte de esta experiencia. Muchas gracias. Aprendí un montón

## Resumen

Los asfaltenos son las fracciones más polares del crudo formados principalmente por hidrocarburos aromáticos policíclicos y grupos funcionales con presencia de heteroátomos. Las resinas, fracciones con polaridad intermedia y menor cantidad de especies aromáticas, actúan como agentes peptizantes de los asfaltenos. Considerando su estructura y componentes químicos, ambas especies orgánicas tienen la capacidad de adsorberse y agregarse sobre superficies minerales. A nivel de yacimiento, la adsorción de estas fracciones deriva en cambios de humectabilidad de la roca y/o debido a la naturaleza química se promueve la formación de agregados que reducen la permeabilidad del medio poroso.

El siguiente estudio experimental evalúa la adsorción de asfaltenos y resinas (Tipo II) provenientes de un crudo extra-pesado colombiano sobre polvo de roca yacimiento del complejo Pauto del Piedemonte llanero con el propósito estratégico de observar la fracción con mayor afinidad hacia el sustrato mineral.

Las isothermas de adsorción individuales de asfaltenos y resinas (Tipo II) y su modelamiento matemático con SLE revelaron mayor afinidad de adsorción hacia las resinas (Tipo II). Para evaluar la adsorción competitiva entre las fracciones se intentó construir isothermas colectivas a través de termogravimetría y punto de fusión sin éxito debido a la baja capacidad sortiva de la roca. Con estos resultados, se presume que los efectos auto-asociativos de las especies prevalecen sobre la afinidad adsorbato-adsorbente. De ser así, a nivel de reservorio se facilitan los fenómenos de depositación de agregados y taponamiento del espacio poroso.

**Palabras claves:** Adsorción, asfaltenos, resinas, Roca, auto-asociativos, depositación.

## Abstract

The asphaltenes are the most polar oil fractions mainly consisting of polycyclic aromatic hydrocarbons and functional groups containing heteroatoms. The resins have intermediate polarity and fewer aromatic species than asphaltenes and act as asphaltenes peptizing agents. Due to this structure and chemical compounds, these organic species possesses the ability to adsorb and aggregate onto mineral surfaces. At reservoir level, the fractions adsorbed result in rock wettability changes and/or its chemical structure facilitates aggregate growth increasing the probability to plug the porous media.

Current experimental study evaluates the adsorption of asphaltenes and resins (Type II) onto washed powdered rock. Extra heavy oil and Pauto Complex Rock were used as the adsorbate source and adsorbent respectively. The objective was to evaluate the affinity of differentiated organic species to the mineral substrate.

Individual adsorption isotherms of asphaltenes and resins (Type II) suggested that resins would have a higher affinity to the material according to the shapes of the isotherm and SLE model results. In order to evaluate the competitive adsorption between organic fractions, collective isotherms by thermogravimetry and melting point methodology were implemented but low rock sorptive capacity limited the experiments representativeness. According to results, it is presumed that the self-association property prevails over the adsorbate-adsorbent affinity. Therefore, problems at reservoir level could be dominated by aggregates deposition and plugging of the porous media.

**Keywords:** Adsorption, asphaltenes, resines, rock, self-associative, deposition



<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>4</b>
<b>CONTENIDO .....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>8</b>
<b>1. ASPECTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>10</b>
1.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	10
1.2 ESTADO DEL ARTE.....	12
<b>2. MATERIALES Y METODOLOGÍA .....</b>	<b>16</b>
2.1. SEPARACIÓN DE LAS FRACCIONES ORGÁNICAS Y CARACTERIZACIÓN. ....	16
2.2 OBTENCIÓN DEL POLVO DE ROCA PAUTO, LAVADO Y CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO MINERAL. ....	17
2.3 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS ASFALTENOS –RESINAS II .....	18
2.4 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.....	18
2.5 MODELAMIENTO MATEMÁTICO. ....	22
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>23</b>
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES Y DE LA SUPERFICIE .....	23
3.2. ISOTERMAS DE ASFALTENOS Y RESINAS II .....	30
3.3 MODELAMIENTO MATEMÁTICO .....	33
<b>4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>35</b>
<b>5. REFERENCIAS.....</b>	<b>38</b>
<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>41</b>
A 1.1 ECUACIONES DE ERROR .....	41
A 1.2 ÍNDICES FUNCIONALES A PARTIR DE FTIR Y CHONS.....	41
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>43</b>
A 2.1 RESULTADOS DE TERMOGRAVIMETRÍA PARA OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN COLECTIVAS ....	43

## Lista de Figuras

Pág

FIGURA 1.1: CLASIFICACIÓN SEGÚN LA IUPAC DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	11
FIGURA 2.4. DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE ASFALTENOS Y RESINAS II CRUDO AK19 SOBRE POLVO DE ROCA DEL COMPLEJO PAUTO. ....	21
FIGURA 3.1.1. ESPECTROS INFRAROJOS PARA ASFALTENOS Y RESINAS II DE CRUDO AK19 .....	26
FIGURA 3.1.2. DIFRACTOGRAMA MUESTRA DE POLVO DE ROCA PAUTO-LOS PICOS DIFRACTADOS CORRESPONDEN A CUARZO.....	29
FIGURA 3.1.3. MICROFOTOGRAFÍAS DE FRAGMENTO DE ROCA DEL COMPLEJO PAUTO .....	30
FIGURA 3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE ASFALTENOS Y RESINAS II CRUDO AK19 SOBRE POLVO DE ROCA DEL COMPLEJO PAUTO. LA LÍNEA SÓLIDA CORRESPONDE AL AJUSTE CON EL MODELO SLE .....	31
FIGURA A. 2.1 TERMOGRAMA POLVO DE ROCA DEL COMPLEJO PAUTO.....	44
FIGURA A. 2.2. TERMOGRAMAS DE ASFALTENOS + RESINAS II SOBRE POLVO DE ROCA PAUTO A)30% A- 70% R ; B) 50% A- 50% R Y C) 70% A- 30% R .....	46
FIGURA A. 2.3 FOTOGRAFÍA DE ASFALTENOS Y RESINAS II CRUDO AK19 ADSORBIDOS Y DEPOSITADOS SOBRE POLVO DE ROCA MEZCLA 70% A-30% R, 5000MG/L.....	47

## Lista de Tablas

Pág

TABLA 3.1.1 RESULTADOS ANÁLISIS ELEMENTALES ASFALTENOS Y RESINAS II CRUDO AK19 .....	24
TABLA 3.1.2 RESULTADOS DE LOS ESPECTROS PARA ASFALTENOS Y RESINAS II DE CRUDO AK19 Y SU CLASIFICACIÓN DE ACUERDO A LORENZO - VALBUENA .....	27
TABLA 3.1.3 ÍNDICES FUNCIONALES A PARTIR DE FTIR -METODOLOGÍAS DE LORENZO Y PERMANYER.....	28

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad
Nads máx exp	Máxima cantidad adsorbida experimental	mg/g
Nads	Cantidad adsorbida	mg/g
K	Constante de i-merización	mg/g
H	Parámetro de afinidad asociado a la constante de la ley de Henry	g/g
Nm	Máxima capacidad de adsorción	mg/g
RPM	Revoluciones por minuto	
a.u.	Unidades de absorbancia	
$\lambda$	Longitud de onda	Å
Co	Concentración inicial	mg/L
Ce	Concentración en el equilibrio	mg/L

### Abreviaturas

Abreviatura	Término
API	Instituto Americano del Petróleo
IUPAC	Máxima cantidad adsorbida experimental
SBET	Área superficial específica BET
KBr	Bromuro de Potasio
BET	Brunauer-Emmett-Teller
FTIR	Espectroscopía Infraroja
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopia electrónica de barrido
RMN	Resonancia magnética nuclear
SLE	Equilibrio sólido-líquido
A	Asfaltenos
R	Resinas

## Introducción

La precipitación y depositación de los asfaltenos, fracciones de alta densidad y polaridad presentes en el petróleo; causan problemas en las diferentes etapas de extracción y producción del hidrocarburo, dificultando el flujo desde yacimiento hasta su manejo en superficie a través de las facilidades de producción. Los cambios en presión, temperatura y composición química del fluido, generan la precipitación y potencial depositación de los asfaltenos, fenómeno que altera el comportamiento reológico del crudo y en el reservorio, impacta la productividad de los pozos por taponamiento del espacio poroso, reducción de permeabilidad a la fase oleosa y cambios en la humectabilidad de la roca. A nivel de tubulares y facilidades de producción, la adherencia de los depósitos reduce el área de flujo, obstruye equipos y genera problemas operativos [1-4]

Los efectos desfavorables de los asfaltenos, han promovido el desarrollo e implementación de tratamientos preventivos y remediales para evitar y mitigar su precipitación y/o depositación, incrementando en costos operativos. Particularmente, en los campos del Piedemonte Llanero; diferentes alternativas para prevención y/o remediación del daño de formación por la precipitación-depositación de compuestos orgánicos; han sido desarrolladas y desplegadas en cercanías de pozo y a nivel de yacimiento obteniendo resultados mixtos [5-7]

Con el objetivo de perfeccionar las opciones disponibles que contrarrestan los efectos negativos de los asfaltenos y /o desarrollar técnicas más eficientes para su inhibición y/o tratamiento; se hace valioso mejorar el entendimiento de la interacción entre los asfaltenos, las resinas como agentes peptizantes naturales que promueven la estabilidad de los asfaltenos, y las superficies de adsorción.

El siguiente estudio experimental, aborda la interacción entre asfaltenos y resinas (Tipo II) extraídos de un crudo extra-pesado colombiano (Pozo AK 19 -campo Akacias, API 7-9) y polvo de roca yacimiento procedente del Piedemonte Llanero (Complejo Pauto, >95% sílice). Para lograr este propósito, las fracciones orgánicas se aislaron del crudo y se caracterizaron junto con el polvo de roca yacimiento proveniente del Complejo Pauto como superficie de adsorción. Con estos insumos, se construyeron isothermas experimentales de adsorción cuyos resultados fueron modelados matemáticamente para mejor entendimiento de su comportamiento. Se resalta que el fluido del campo Pauto se clasifica como un gas condensado [8], y de acuerdo a análisis de su química de producción (SARA); la existencia de asfaltenos en el fluido se reporta en un bajo porcentaje. Para la práctica de laboratorio, el uso de asfaltenos extraídos de este condensado se hace inalcanzable considerando la gran cantidad de reactivo que se requiriera para lograr su precipitación.

El propósito estratégico de esta serie de ensayos, fue explorar el apropiado enfoque de los tratamientos preventivos y/o remediales, para remoción o inhibición de asfaltenos a nivel de yacimiento; al considerar que los asfaltenos son las fracciones que revelan mayor capacidad de adsorción sobre el sustrato mineral.

# 1. Aspectos Teóricos y Estado del Arte

El siguiente capítulo introduce aspectos básicos de las isotermas de adsorción y presenta resultados de estudios experimentales de adsorción en superficies de composición y/o área superficial similar a la exhibida por el polvo de roca procedente del complejo Pauto.

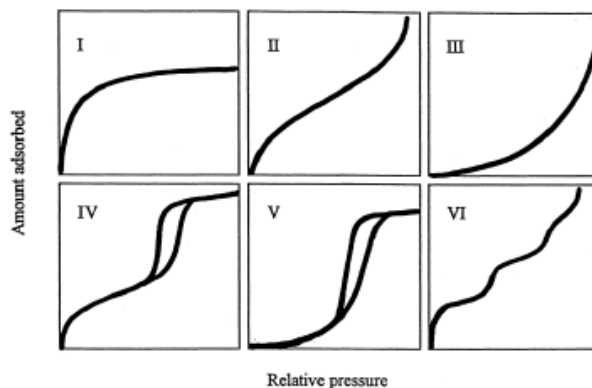
## 1.1 Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción describen la retención o liberación, a temperatura constante, de un fluido sobre una superficie sólida. El fenómeno de adsorción controla la movilidad de muchas sustancias en el ambiente.

La IUPAC define la *adsorción* como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región entre dos fases (interfase), gas- sólido o líquido- sólido. El compuesto que se concentra en la superficie se denomina *adsorbato* y la superficie donde se produce la acumulación se denomina *adsorbente*. Durante el proceso de adsorción, se produce una acumulación de soluto en la superficie del material adsorbente, que va acompañada por disminución de la concentración del adsorbato en solución (absorbible). Cuando ya no ocurre más acumulación en la superficie del sólido se ha alcanzado el *equilibrio de adsorción*. [9-11]

Las fuerzas entre moléculas que propician la adsorción determinan su naturaleza y la reversibilidad del fenómeno. Se denomina *fisisorción* a la adsorción física que se genera por fuerzas intermoleculares, por ejemplo tipo fuerzas de Van der Waals. Se denomina *quimisorción* o adsorción química cuando se genera por enlaces químicos. Este último es un proceso irreversible.

De acuerdo a la IUPAC 1985, las isotermas pueden clasificarse en seis tipos según su forma y comportamiento bien definido; clasificación que se presenta en la Figura 2.1.[11-13]



**Figura 1.1:** Clasificación según la IUPAC de las isothermas de adsorción

**Tipo I:** El adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme, hasta que se forma una monocapa y entonces el proceso se detiene. La gran mayoría de los procesos de quimisorción muestran este tipo de isoterma.

**Tipo II:** El adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas. Es un perfil frecuente en procesos de adsorción física en los cuales las interacciones son poco específicas. Para que se produzca este tipo de comportamiento es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo.

**Tipo III:** El adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual es una vez que se ha adsorbido una molécula ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa.

**Tipo IV:** El comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima  $P_0$ .

**Tipo V:** Al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

**Tipo VI:** La adsorción en escalones ocurre para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma es poco frecuente aunque se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

En esta clasificación, los cinco primeros tipos fueron propuestos inicialmente por Brunauer, Deming, Deming y Teller, denominada clasificación BDDT (1940) algunas veces también llamada clasificación Brunauer. La mayoría de esas isothermas resultan de fisisorción para gases. [11]

La adsorción sólido-líquido es más compleja que la adsorción sólido-gas, puesto que las fuerzas de interacción no son sólo adsorbente-adsorbato y adsorbato- adsorbato, sino que también intervienen fuerzas de interacción adsorbente-solvente y adsorbato -solvente. Este hecho motiva que la afinidad de un adsorbente por un adsorbato no dependa solo de la naturaleza de las interacciones entre ambos, sino también de la naturaleza del solvente en el que el adsorbato se encuentra disuelto. El carácter polar o no polar define la afinidad del soluto por el solvente, de manera que la adsorción se ve favorecida cuanto menor es la afinidad del adsorbato por el solvente y mayor lo es por el adsorbato [9, 11, 14]

## 1.2 Estado del Arte

La producción, transporte y refinación de crudo son afectados seriamente por la precipitación y depositación de los asfaltenos. Los asfaltenos son las fracciones más pesadas y polares de los hidrocarburos, insolubles en parafinas de bajo peso molecular, como el *n*-pentano y el *n*-heptano, y solubles en aromáticos livianos como el tolueno, la piridina o el benceno. Están constituidos por anillos aromáticos ligados a cadenas alquílicas y cicloalcanos, que contienen heterotoátomos como Nitrógeno (N), Azufre (S) y Oxígeno (O) en su estructura [1, 2, 15, 16]. Generalmente, es reconocido, que las resinas desempeñan un rol primordial en la estabilidad de los asfaltenos al adsorberse sobre su superficie y promover el equilibrio molecular de estas fracciones con el resto de los componentes del crudo. Las resinas exhiben polaridad intermedia y pueden ser precipitadas por propano y butano líquido, acetonas y alcoholes de bajo peso molecular. Su composición varía según el líquido precipitante [2, 17, 18].

Debido a su naturaleza polar; las fuerzas atractivas que permiten la agregación de los asfaltenos y su asociación con las resinas; promueven la interacción de las fracciones orgánicas con las superficies, y en el caso del yacimiento, promueven su adsorción sobre el sustrato mineral. La presencia de películas de agua sobre la superficie, la química y naturaleza estructural del sustrato mineral, las fracciones de saturados, aromáticos, asfaltenos y resinas contenidas en el crudo y cómo se encuentran asociadas, entre otros factores; son aspectos importantes que



determinan la adsorción de las especies orgánicas sobre la roca [19]. Numerosos investigadores han estudiado la adsorción de fracciones orgánicas sobre superficies minerales con el propósito de incrementar el entendimiento fenomenológico de este proceso.

**Franco et al. [20]** evaluaron la cinética de adsorción de asfaltenos extraídos de crudo HOCHA (19.2 API) sobre polvo de roca lavado y sin lavar de la formación Guadalupe-Llanos Orientales, en soluciones de tolueno. El área superficial del polvo de roca,  $S_{\text{BET}}$ , fue  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . Las isothermas de adsorción describieron comportamiento Tipo I con una máxima cantidad adsorbida experimental, *Nads máx exp.* de  $14.2 \text{ mg/g}$  para la roca sin lavar y  $13.3 \text{ mg/g}$  para la roca lavada. Los investigadores atribuyeron esta diferencia a la remoción con el lavado (tolueno-metanol 1:1) de materiales afines a los asfaltenos. Aunque no se reporta la composición del polvo de roca de Guadalupe; del entendimiento de la geología regional de la cuenca de los Llanos en el Piedemonte; la formación Guadalupe corresponde a areniscas muy cuarzosas, acumuladas en un ambiente marino, por lo cual se presume que el mayor componente es sílice (óxido de silicio) [17]. **Acevedo et. al [21]** estudiaron la adsorción de asfaltenos provenientes de tres diferentes crudos Cerro Negro (8.3 API), Ceuta (11 API), Furrial (21.3 API) en soluciones de tolueno sobre sustrato de  $\text{SiO}_2$  (97%) y área superficial de  $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . El sustrato era procedente de escamas inorgánicas depositadas en tubulares de superficie. La máxima cantidad adsorbida experimental de asfaltenos fue  $\sim 3 \text{ mg/g}$ ,  $\sim 22 \text{ mg/g}$  y  $13 \text{ mg/g}$  obtenida respectivamente para los tres crudos analizados. Los crudos con tendencia a mostrar mayor precipitación de asfaltenos en las facilidades de producción exhibieron la mayor *Nads máx exp.*; comportamiento que se asocia a las fuertes interacciones adsorbato-adsorbato y formación de agregados. **Dudasova et al. [22]**, **Dubey et al. [23]**, **Mendoza [24] et al.**; evaluaron la adsorción de asfaltenos en diferentes superficies, entre ellos sílice hidrofílica, roca Berea y Ottawa, sustratos que por su composición y área superficial reportada, resultan de interés para comparación con el presente estudio experimental. **Dudasova et al. [22]**. estimaron la máxima cantidad adsorbida a través del modelo de Langmuir para cinco tipos de asfaltenos adsorbidos sobre ocho sustratos entre los que se incluyó sílice hidrofílica, superficie que presentó un promedio de  $2.45 \text{ mg/m}^2$  como máxima cantidad adsorbida. De acuerdo a los parámetros de Langmuir obtenidos, los autores plantean la aparente correspondencia entre la afinidad por la superficie, representada por  $K$ , y la máxima cantidad adsorbida, *Nads máx.* **Dubey et al. [23]**, evaluaron la adsorción de asfaltenos derivados de

una arena TAR sobre diferentes superficies minerales incluyendo arena Ottawa y Berea con áreas superficiales de 1.69 y 1.48 mg/m<sup>2</sup> respectivamente, que en soluciones de tolueno revelaron una máxima cantidad adsorbida de 2.2 y 1.0 mg/m<sup>2</sup>. Los experimentos de adsorción describieron isothermas tipo Langmuir. En adición, los autores modelan los agregados de asfaltenos en base a estudios de DRX como estructuras tipo discos formados por lamelas compuestas de anillos aromáticos polinucleares condensados y cadenas alifáticas localizadas a sus lados; y proponen que estos agregados se adsorben al contacto entre las caras del disco con las superficies planas de las arcillas **Mendoza et al. [24]** estimaron la cantidad adsorbida en forma experimental para una arenisca Berea (93.13% SiO<sub>2</sub>). Los autores obtuvieron adsorción escalonada, y reportaron una cantidad adsorbida de 18.46mg/g en la concentración correspondiente a la transición de la monocapa a la multicapa, establecida en ~18,400 mg/L; aunque la aparente meseta aparece desde 8,500mg/L como concentración en equilibrio.

Es importante resaltar que las composiciones de las superficies minerales, el origen de los asfaltenos y los métodos de evaluación de adsorción usados, requieren de una comparación cuidadosa entre los diferentes estudios para evitar interpretaciones erradas de los resultados obtenidos [1]

Ensayos dedicados a la adsorción de resinas en superficies de sílice fueron adelantados por **Ranaudo [25], Pereira [26] et al.** El área superficial no fue reportada dentro de las publicaciones. **Ranaudo [25]** evaluó el comportamiento de adsorción de resinas del crudo Hamaca (8 API) y Furrial sobre gel de sílice usando tolueno como solvente. Ella trabajó en un rango de concentraciones entre 300-5000 mg/L y sugirió isothermas de *adsorción escalonada* para crudos venezolanos Hamaca y Furrial. Si bien la autora no clasifica las isothermas, la forma de las curvas presume afinidad entre las especies y la superficie. Ranaudo evaluó también el efecto del solvente en el comportamiento de adsorción usando *n*-heptano. Los valores de cantidad adsorbida incrementaron considerablemente con el cambio del solvente y presentan isothermas tipo I. **Pereira et al. [26]** observaron la adsorción de resinas provenientes de crudo Hamaca, Guafita (25 API) y Furrial sobre sílice de cromatografía. Los autores trabajaron en un rango de

---

bajas concentraciones 0-400 mg/L en soluciones de heptano. Para los tres crudos, se reportan isotermas tipo I asumiendo alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

El presente trabajo experimental de afinidad de adsorción sobre polvo de roca del complejo Pauto, puede considerarse una extensión de los estudios del grupo Michael Polanyi en Fenómenos de Superficie de la Universidad Nacional, para evaluar la competencia de adsorción de asfaltenos y resinas I provenientes de crudo AK19, en soluciones de tolueno; sobre nanopartículas de hematita y sílice fumarica, superficies que ostentan áreas superficiales,  $S_{BET}$ , de 107 m<sup>2</sup>/g y 389 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Los investigadores realizaron isotermas individuales y colectivas de asfaltenos y resinas I provenientes de crudo extra-pesado colombiano, Akacias 19 (AK19). Todas las isotermas experimentales fueron modeladas matemáticamente a través de SLE. En la adsorción sobre hematita, los autores encontraron mayor afinidad hacia los asfaltenos que por las resinas I, respuesta que coincidió con una mayor cantidad adsorbida de asfaltenos. Este desempeño se relaciona a los supuestos planteados por **Dudasova et al.** [22]. En los ensayos sobre sílice fumarica, **Franco et al.** [27] reportaron mayor afinidad de los asfaltenos por la superficie y menor cantidad adsorbida de esta fracción. Las resinas I exhibieron una isoterma tipo III y el carácter auto-asociativo, parámetro  $K$  del modelo SLE, fue bastante mayor que el de los asfaltenos; respuesta que podría atribuirse a una interacción preferencial entre la misma especie y menor hacia el sustrato; lo que condujo a una adsorción multicapa y una mayor cantidad adsorbida de resinas I en comparación a los asfaltenos.

## 2. Materiales y Metodología

La siguiente sección se enfoca en describir el procedimiento seguido para obtención y caracterización de los asfaltenos y resinas II de crudo Akacias 19 (AK19) usados como adsorbatos y el polvo de roca del complejo Pauto usado como adsorbente. Se introducen las técnicas empleadas para construcción experimental de las isothermas de adsorción y su modelamiento matemático.

### 2.1. Separación de las fracciones orgánicas y caracterización.

Con el propósito de obtener los asfaltenos y resinas desde crudo extra-pesado Colombiano, crudo AK19 con API entre 7-9 y que exhibe una relación gas petróleo 15-50 pce/bbl; se realizó un proceso de desasfaltado siguiendo un protocolo estándar de aislamiento de asfaltenos [20, 28, 29]. Se agregó *n*-heptano en exceso, a 20 gramos de crudo en una relación de volumen 40:1 (mililitros solvente/gramos de crudo). La solución se sometió a un baño ultrasónico por dos horas y agitación magnética a 300 RPM por 20 horas. Luego se centrifugó a 4500 RPM durante 45 minutos. Los agregados corresponden al material decantando post-centrifugación. En este estudio se denominará agregado al material precipitado compuesto por asfaltenos y resinas que resulta de la mezcla del crudo con el solvente de precipitación. Los agregados separados del sobrenadante se sometieron a lavados cíclicos con *n*-heptano en el equipo Soxhlet hasta transparencia del solvente. De estos lavados se extrajeron los asfaltenos y las resinas tipo I. El sobrenadante fue tratado con sílice, cloroformo y metanol para extraer las resinas tipo II. Considerando la poca cantidad de resinas I extraídas del lote; se optó por realizar los ensayos de adsorción con resinas tipo II.

La caracterización de los asfaltenos (A) y resinas II (R) ; se realizó a través de análisis elemental de Carbono (C) , Hidrógeno (H), Oxígeno (O), Nitrógeno (N) y Azufre (S) presentes en las fracciones

orgánicas A-R [30, 31] Se usó un equipo marca LECO modelo Truspec Micro, determinador del porcentaje de CHONS y se aplicó el método ASTM D-5373-08. El análisis de CHN se realizó a 1050°C y el de oxígeno a 1250°C ambos en un ambiente de helio. El de azufre se realizó a 1350°C en un ambiente de oxígeno. Los resultados se reportan en base húmeda. En este caso de estudio, los asfaltenos se analizaron por duplicado y las resinas II por sextuplicado para reproducibilidad.

Los grupos funcionales presentes en las fracciones orgánicas evaluadas, fueron determinados mediante el uso de la técnica de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) [12, 31]. Las muestras se maceraron y se mezclaron con Bromuro de Potasio (KBr) antes de ser ingresados en el portamuestras. Los espectros infrarrojos se adquirieron en un instrumento marca Shimadzu Modelo IRAffinity-1S (Japón) operado en modo transformada de Fourier. Se empleó un intervalo espectral de 400-5000 cm<sup>-1</sup>.

## **2.2 Obtención del polvo de roca Pauto, lavado y caracterización del sustrato mineral.**

La muestra de roca del complejo Pauto se obtuvo de un núcleo de la formación Mirador correspondiente a la escama Pauto Main. La muestra fue molida y a su vez se pasó a través de una malla 120 (tamaño promedio de partícula de 125 micrones) obteniéndose alrededor de 15 gramos de polvo de roca. Se seleccionó este tamaño de malla considerando análisis realizados a núcleos de Mirador del Complejo Pauto que sugieren un tamaño de grano entre 100-580micras[32].

Para eliminar presencia de material orgánico e inorgánico depositado en el sustrato mineral, se realizaron lavados con tolueno-metanol [20] en razón de 2mL de solvente por cada gramo de polvo de roca con el propósito de obtener suficiente lixiviado. Este procedimiento se realizó durante 24 horas y posteriormente se procedió a filtrar. Los lavados se realizaron por triplicado hasta observar ausencia de turbidez en el lixiviado el cual fue medido mediante un espectrofotómetro UV/Vis para asegurar que la absorbancia de entrada y salida de la muestra

fueran aproximadamente iguales. El sustrato se llevó a secado por 8 horas a 100°C y luego se dejó en el desecador por más de 48 horas.

Para su caracterización, se estimó el área superficial del polvo de roca mediante la adsorción – desorción de Nitrógeno a -196°C usando un equipo Autosorb 1 de Quantachrome (Estados Unidos). Las muestras se desgasificaron a 140°C bajo un flujo de Nitrógeno durante la noche antes de su análisis. Las áreas superficiales fueron calculadas usando el método de Burnauer-Emmett-teller (BET ) [12, 29]. En adición, el polvo de roca se sometió a difracción de rayos X (DRX) para la identificación de los compuestos cristalinos [24, 32]. Se usó un difractómetro Bruker D8 Advance –Serie I (Alemania) con detector VANTEC-1 PSD y tubo de rayos X de cobalto con  $\lambda = 1.799 \text{ \AA}$ .

## 2.3 Preparación de las mezclas asfaltenos –resinas II

Para obtención de las isothermas de las especies independientes, asfaltenos (A) y resinas II (R), se prepararon soluciones madres de 5,000 mg/L partiendo de la estabilidad de las fracciones orgánicas A y R en un solvente orgánico (tolueno). A partir de las soluciones madre se hicieron diluciones para obtener las concentraciones seleccionadas para evaluación correspondientes a 200, 500, 1000, 3000 y 5000 mg/L. Para las isothermas colectivas, tres razones de mezcla fueron preparadas: 30%A/70%R, 50%A/50%R, 70%A/30%R, en concentraciones de 200, 500, 1000, 3000 y 5000 mg/L. Los asfaltenos y resinas II fueron adicionados en una cantidad equivalente al porcentaje en peso requerido. Las soluciones fueron sometidas a agitación en baño ultrasónico por 2-4 horas.

## 2.4 Experimentos de adsorción

El procedimiento para obtener el equilibrio de adsorción fue el siguiente: A 20mL de cada solución preparada se adicionaron 200 mg de polvo de roca (relación 0.1L de solución/gramo de

adsorbente) Las mezclas se dejaron en agitación magnética a ~300 RPM por 24 horas para asegurar una mayor probabilidad de choque entre el adsorbato y el adsorbente.

En el caso de las isothermas de especies independientes, se realizaron isothermas de adsorción usando un espectrofotómetro Genesis 10S UV-vis (Thermo scientific, Waltham, MA). Antes de llevar a cabo los experimentos de adsorción se realizó una curva de calibración de absorbancia contra concentración de asfaltenos y de resinas II en solución. La longitud de onda para los asfaltenos fue de 305 a.u. y para las resinas II de 295 a.u. Cuando las soluciones fueron mayores a 100 mg/L se requirió una solución adicional con tolueno para conseguir un valor de absorbancia dentro de la curva de calibración. Con estos parámetros se realizaron las mediciones para las alícuotas extraídas de cada mezcla post- agitación de asfaltenos y resinas II con polvo de roca. Los experimentos de adsorción fueron realizados por duplicado a una temperatura cercana a los 25 °C.

La cantidad adsorbida ( **$N_{ads}$**  = unidades de miligramos de asfaltenos o resinas II / gramos de polvo de roca) se estimó de acuerdo a la ecuación:

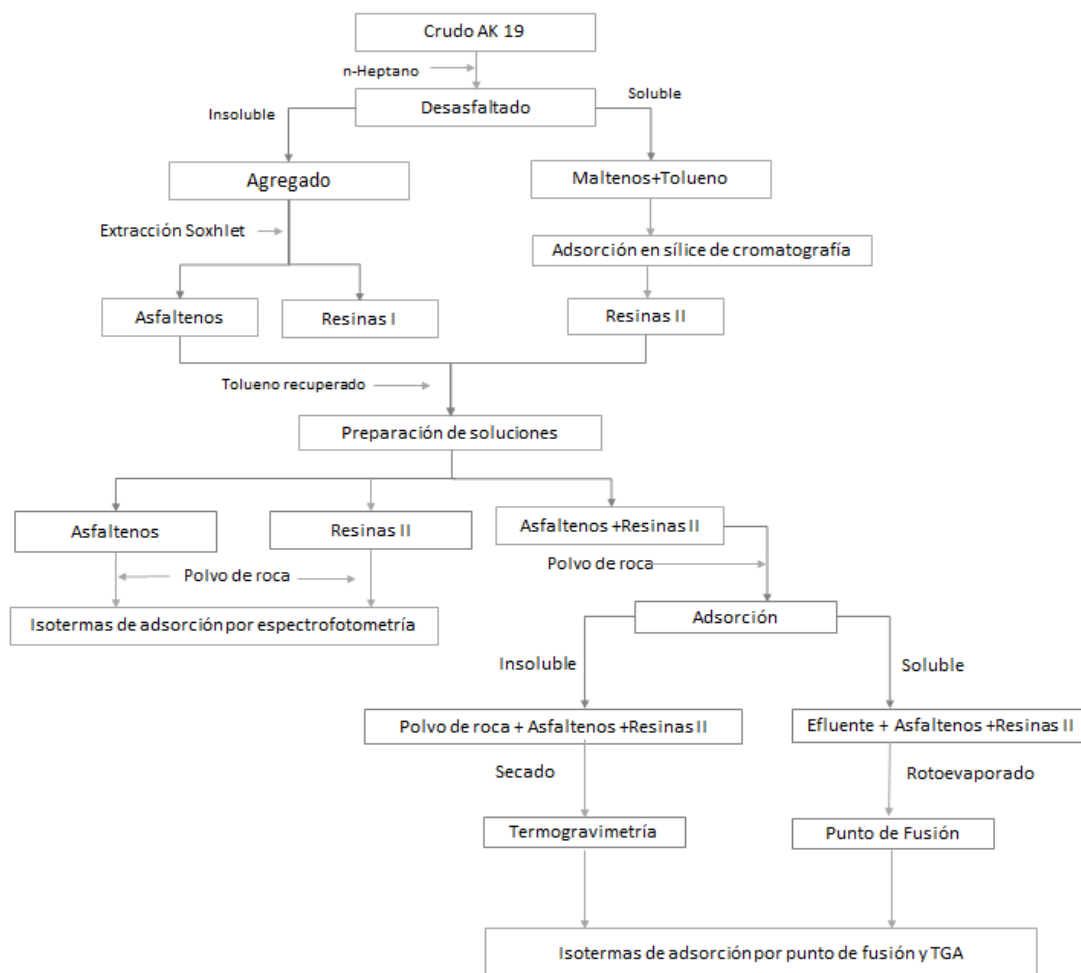
$$N_{ads} = \frac{C_o - C_E}{W} V \quad (2.1)$$

donde  **$C_o$  (mg/L)** y  **$C_E$  (mg/L)** es la concentración inicial y en equilibrio respectivamente,  **$V$  (L)** es el volumen de la solución y  **$W$  (g)** es la cantidad de polvo de roca (adsorbente) agregado a la solución.

Para las isothermas colectivas [27], tres razones de mezcla fueron preparadas usando tolueno como solvente: 30% Asfaltenos/ 70% Resinas II (30A/70R), 50% Asfaltenos/50% Resinas II (50A/50R), 70% Asfaltenos/30% Resinas II (70A/30R), en concentraciones de 200, 500, 1000, 3000 y 5000 mg/L. Los asfaltenos y resinas fueron adicionados en una cantidad equivalente al porcentaje en peso requerido. Cada mezcla fue disuelta en 20 mL de tolueno y agitada en baño ultrasónico por 2 horas. Luego de este periodo, a cada solución (20mL) se adicionó 200 mg de

roca lavada de Pauto (relación 0.1 mL solución/mg adsorbente) y se dejó en agitación magnética por 24 horas a 450 RPM para asegurar máxima adsorción. Finalizado este periodo, las soluciones fueron centrifugadas a 4500 RPM por una hora. El sobrenadante se llevó a evaporación (rota-evaporación) a 100°C. El agregado de asfaltenos-resinas II resultante de la rota-evaporación se sometió a medición de punto de fusión y fue comparado contra una curva base de calibración de composición (Temperatura de fusión vs Concentración de asfaltenos de AK19). El otro volumen de solución que contenía el material insoluble, se dejó evaporar a temperatura ambiente y una vez perceptible el material sólido, este se sometió a secado en la mufla antes de ser llevado a la termobalanza. Con base en este procedimiento, es posible determinar la pérdida de masa con temperatura y estimar la cantidad de asfaltenos y resinas II adsorbidos - depositados en el sustrato mineral. Una vez obtenida la masa adsorbida-depositada de fracciones orgánicas y conociendo la masa inicial de asfaltenos y resinas, se obtuvo por diferencia, la masa de asfaltenos y resinas II presentes en el sobrenadante. La concentración de cada especie, asfaltenos y resinas II, presente en el sobrenadante se estima usando una curva base de composición (%) contra punto de fusión (°C).





**Figura 2.4.** Diagrama de flujo para la obtención de isotermas de adsorción de Asfaltenos y Resinas II Crudo AK19 sobre polvo de roca del Complejo Pauto.

## 2.5 Modelamiento Matemático.

Se usó el modelo de tres parámetros SLE (solid-liquid equilibrium) [15, 33] desarrollado por el grupo de investigación en fenómenos de superficie Michael Polany, para modelar las isothermas experimentales individuales de asfaltenos y resinas II. El modelo está asociado a un marco teórico de adsorción de moléculas auto asociativas en superficies sólidas. La ecuación del modelo de Equilibrio Líquido (SLE) esta expresada como sigue:

$$C_e = \frac{\psi H}{1 + K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{q_m A}\right) \quad (2.2)$$

Donde

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K} \quad (2.3)$$

$$\xi = \frac{N_m N}{(N_m - N)} \quad (2.4)$$

$N$  (g/g) es la cantidad de asfaltenos adsorbidos en la superficie del adsorbente, y  $N_m$  (g/g) es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente,  $A$  es el área superficial del adsorbente estimada a través de BET,  $C_e$  (mg/g) es la concentración en el equilibrio en el sobrenadante,  $K$ (g/g) es la constante de  $i$ -merización o un indicador de que tan rápido se auto-asocian las moléculas una vez los sitios primarios han sido ocupados y  $H$  (mg/g) se relaciona con la constante de Henry y actúa como indicador de la afinidad de adsorción. Este parámetro da cuenta de la preferencia de las moléculas a estar en la fase líquida o en la fase adsorbida. Un valor de  $H$  bajo indica alta afinidad entre las moléculas y la superficie. Un valor de  $K$  alto indica un grado de auto asociación alto para las moléculas.[12, 15, 33]

## 3. Resultados y Discusión

La siguiente sección se enfoca en la caracterización de los asfaltenos, resinas II y el polvo de roca del complejo Pauto; la descripción y análisis de las isotermas individuales experimentales y su modelamiento matemático a través del modelo SLE. La obtención de las isotermas colectivas a partir de termogravimetría y medición de punto de fusión, no se desarrolló en forma exitosa por la baja capacidad de adsorción de la roca y pérdida de masa del material como se detalla en el Anexo 2.

A partir de la caracterización de las fracciones orgánicas se estimaron índices funcionales; los cuales pueden ser integrados a índices estructurales que se calculen a partir de técnicas de deconvolución de los espectros infrarojos. Esta información incorporada a otros análisis como determinación del peso molecular, difracción (DRX) y Resonancia Magnética nuclear (RMN) [30] son herramientas valiosas para entendimiento de las fracciones orgánicas y el fenómeno de adsorción que exhiben sobre diferentes superficies. La inclusión de esos análisis para la caracterización de las especies usadas como adsorbatos se recomienda para futuros proyectos pues exceden el alcance del actual trabajo experimental.

### 3.1 Caracterización de las fracciones y de la superficie

Los asfaltenos y las resinas se absorben sobre los minerales primariamente por interacciones entre sus grupos funcionales y los grupos polares presentes en la superficie mineral [1, 34]. En el caso de los asfaltenos, su comportamiento anfílico se atribuye a la presencia de moléculas polares, no polares y grupos funcionales con heteroátomos [1, 15]. Este comportamiento podría extrapolarse a las resinas considerando su naturaleza polar [17].

Para caracterización de las fracciones orgánicas se realizaron análisis elementales básicos, CHONS, y obtención de espectros a través de FTIR, valiosa información para evaluar aspectos relacionados con la capacidad de interacción de las especies [35]

En la tabla 3.1.1 se presenta la composición elemental obtenida a través de análisis CHONS. El contenido de heteroátomos de los asfaltenos y las resinas II, parecen ser similares particularmente, en el porcentaje de azufre. Sin embargo, el oxígeno presenta casi el doble de contenido en los asfaltenos que en las resinas II. De acuerdo a Alayon [2], el azufre (S), el nitrógeno (N) y el oxígeno (O) son los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos. El azufre existe predominantemente como heterociclos teofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfídicos. El oxígeno se relaciona con los grupos hidroxilo, carbonilo, carboxílico y éter. El oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal mientras que el nitrógeno, se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos y se relaciona con los grupos pirrolicos, piridinicos y quinolicos, siendo el grupo dominante el pirrolico. Adams [1] señala en referencia a sus fuentes bibliográficas, que si bien los heteroátomos son importantes para interacciones asfaltenos –adsorbentes, lo son en especial el nitrógeno, el oxígeno y el azufre. Sin embargo el mismo autor resalta que la adsorción de asfaltenos es un proceso multifacético que es altamente sensible a muchas variables.

Referente a la relación H/C de las muestras, a pesar de ser valores próximos, se observa una menor razón para los asfaltenos, indicador que se presume atribuible a su mayor carácter aromático y grado de instauración en comparación a las resinas tipo II [1, 30, 35]

**Tabla 3.1.1** Resultados análisis elementales asfaltenos y resinas II crudo AK19

<b>Fracción</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>O (Dif)</b>	<b>H/C</b>
Asf	81.70	0.33	7.80	6.60	3.57	1.15
Res II	82.10	0.54	9.00	6.10	2.26	1.32

En la Figura 3.1.1 y en la tabla 3.1.2 se presentan los espectros de Infrarrojo para ambas fracciones orgánicas. Los espectros fueron clasificados siguiendo la asignación usada por Lorenzo y Valbuena, autoras que analizaron resinas I y II extraídas de crudos venezolanos [31, 35] . En

general, se observan las mismas bandas características de grupos funcionales para asfaltenos y resinas II. Las principales diferencias identificadas fueron:

1. Presencia de bandas adicionales. En los asfaltenos, la región de  $3624\text{ cm}^{-1}$ , se atribuye a posible presencia de grupos de alcoholes y fenoles. En las resinas II, aparece la banda  $2353\text{ cm}^{-1}$ . La clasificación de este espectro no estaba disponible en los trabajos de Lorenzo-Valbuena[31, 35] y se realizó usando la clasificación de espectros presentada por Sócrates [36]. Considerando la presencia de azufre evidenciada por CHONS, la banda se asoció a componentes relacionados a azufre, ácidos sulfónicos de alquilo, que presentan bandas entre  $2500\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ .
2. Mayor área de los asfaltenos en las señales centradas en los grupos aromáticos, banda  $1600\text{ cm}^{-1}$
3. Mayor área de las resinas II en las regiones comprendidas en  $1024.2$  y  $1454.33\text{ cm}^{-1}$ , espectros que se asocian a presencia de sulfóxidos y alcanos respectivamente [31].

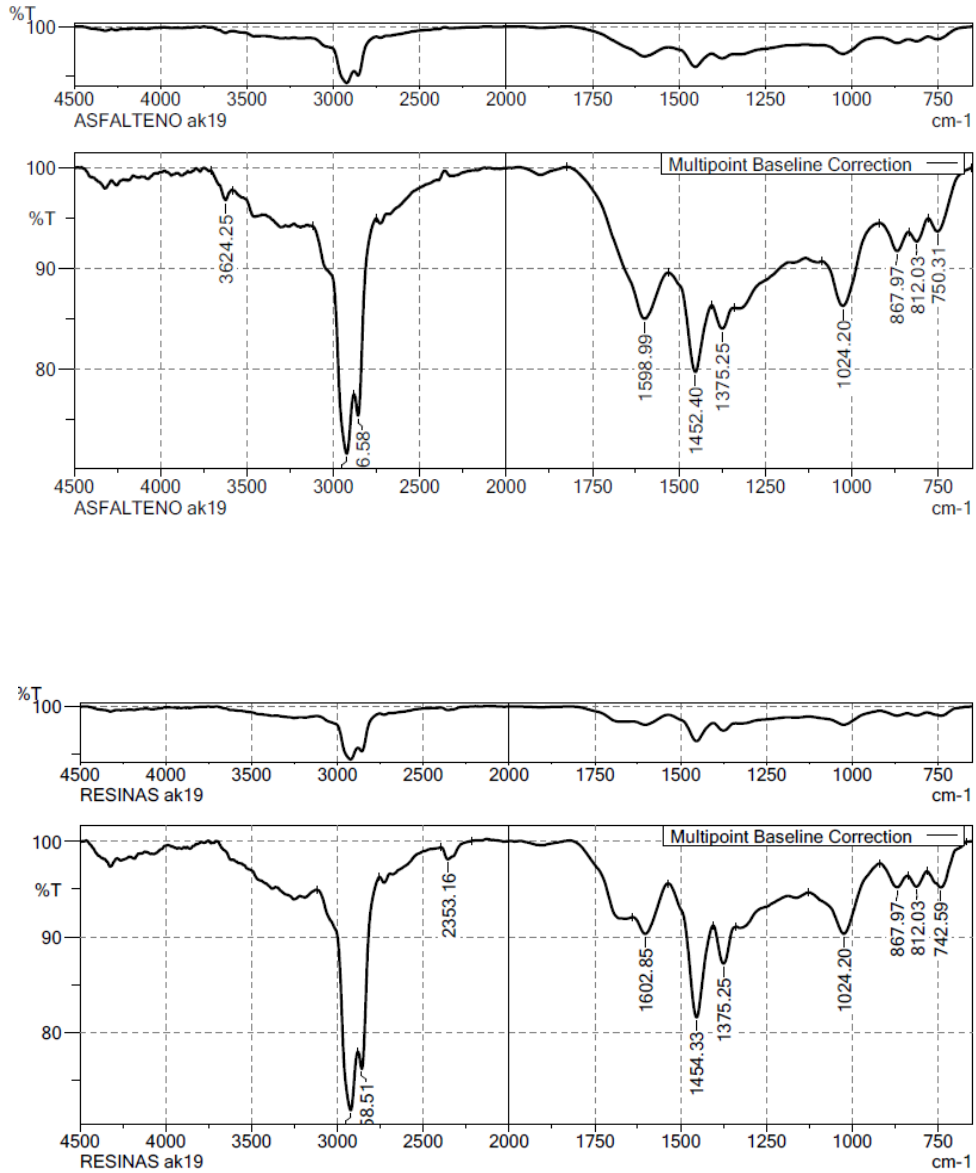


Figura 3.1.1. Espectros infrarrojos para asfaltenos y resinas II de crudo AK19

**Tabla 3.1.2** Resultados de los espectros para asfaltenos y resinas II de crudo AK19 y su clasificación de acuerdo a Lorenzo - Valbuena

Asfaltenos AK19			
#	Pico cm <sup>-1</sup>	Área (%T)	Asignación
1	750.31	79.82	C-H Asociado a sistemas Aromáticos con 4-5 C-H adyacentes
2	812.03	45.13	C-H Asociado a sistemas Aromáticos con 2 C-H adyacentes
3	867.97	83.44	C-H Asociado a sistemas Aromáticos con 1 C-H aislado
4	1024.20	380.41	S=O perteneciente a grupos Sulfóxidos
5	1375.25	69.35	C-H Asimétrica de CH <sub>3</sub>
6	1452.40	356.02	C-H Asimétrica de CH <sub>3</sub> & tipo tijereteo de CH <sub>2</sub>
7	1598.99	683.30	C=C Asociado a sistemas Aromáticos
8	2856.58	242.66	C-H Alifático de grupo CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>
9	2922.16	403.40	C-H Alifático de grupo CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>
10	3624.25	85.92	v O-H Fenoles & Alcoholes

Resinas II AK19			
#	Pico cm <sup>-1</sup>	Área (%T)	Asignación
1	742.59	131.36	C-H Asociado a sistemas Aromáticos con 4-5 C-H adyacentes
2	812.03	39.16	C-H Asociado a sistemas Aromáticos con 2 C-H adyacentes
3	867.97	65.71	C-H Asociado a sistemas Aromáticos con 1 C-H aislado
4	1024.20	473.95	S=O perteneciente a grupos Sulfóxidos
5	1375.25	123.74	C-H Asimétrica de CH <sub>3</sub>
6	1454.33	539.68	C-H Asimétrica de CH <sub>3</sub> & tipo tijereteo de CH <sub>2</sub>
7	1602.85	157.06	C=C Asociado a sistemas Aromáticos
8	2353.16	97.54	C- SO <sub>2</sub> -OH Ácidos sulfónicos de alquilo
9	2858.51	252.42	C-H Alifático de grupo CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>
10	2922.16	322.15	C-H Alifático de grupo CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>

En la Tabla 3.1.3. se presentan índices funcionales estimados de acuerdo a Lorenzo y Permanyer [31, 37] que se usaron en forma comparativa entre los asfaltenos y las resinas II. Las ecuaciones usadas para estimación de los índices, se detallan en el Anexo 1, sección 1.2.

Los índices se estimaron a partir del área comprendida entre los valles de las bandas en lugar de los picos, debido a que varias vibraciones del mismo tipo son tomadas simultáneamente. De acuerdo a Lorenzo [31], en un espectro de infrarrojo la intensidad de las señales no está asociada directamente al número de enlaces presentes, ya que la intensidad de las señales depende de la magnitud del cambio del momento dipolar instantáneo que ocurre en el proceso de absorción de energía. Es por ello, que la intensidad de las señales en el espectro tiene una fuerte dependencia con la diferencia de electronegatividad de los átomos involucrados en los enlaces y de la simetría de la molécula

**Tabla 3.1.3** Índices funcionales a partir de FTIR -Metodologías de Lorenzo y Permanyer

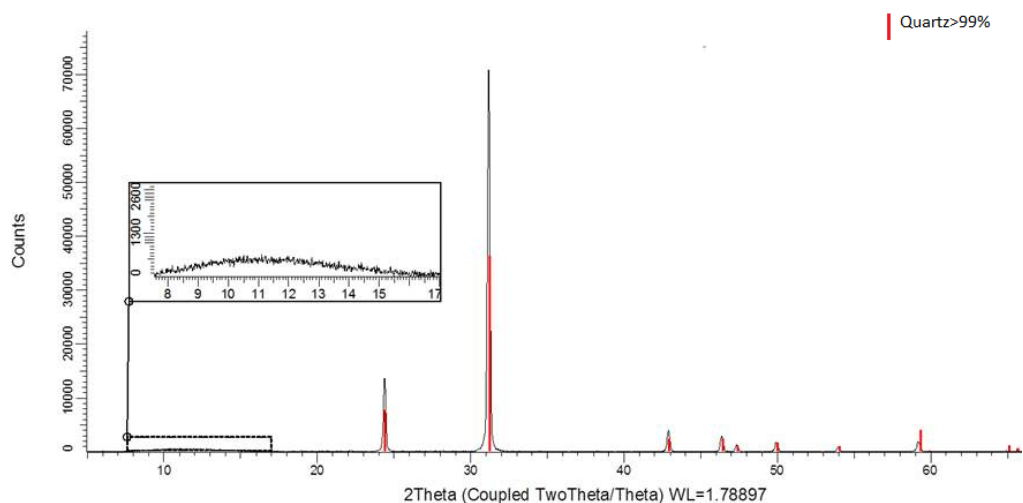
Índice	ASFALTENOS	RESINAS
Aromaticidad	0.367	0.179
Alifaticidad	0.175	0.301
Sulfóxido	0.157	0.215
Factor aromaticidad a partir de CHONS	0.490	0.395

La aromaticidad de los asfaltenos luce mayor que la de las resinas II, resultado que se atribuye a la mayor presencia de anillos aromáticos en su estructura y grupos funcionales con heteroátomos [1, 16, 17, 30]. La mayor alifaticidad de las resinas II se asocia a una mayor presencia de cadenas alifáticas. Ambos resultados correlacionan con las relaciones H/C estimadas a partir de CHONS. El índice de sulfóxido resultó mayor en las resinas II, fracción que tuvo menor contenido de azufre de acuerdo a los análisis básicos. El mayor índice de sulfóxido de las resinas II se considera un indicativo del grupo funcional que promueve la interacción de estas fracciones a través de sus centros polares.

Para caracterización de la roca se determinó el área superficial y se realizó DRX. De acuerdo a los resultados, el área superficial ( $S_{BET}$ ) del polvo es  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  y obedece a un material no poroso debido a su baja  $S_{BET}$ . De acuerdo al análisis DRX, la naturaleza de la roca de Pauto es esencialmente



cuarzo, 99%, y corresponde a una composición elemental de silicio, aluminio y oxígeno. La adsorción en superficies de esta composición podría estar asociada a grupos de hidroxilo de silanol (Si-OH) y aluminol (Al-OH) [1]. Se presume que grupos silanol presentes en la superficie de cuarzo puede reaccionar con diversos grupos funcionales formando ligando específicos [12] De acuerdo a Gonzalez y colaboradores [34], las superficies de cuarzo pueden contener cargas negativas o neutras y grupos silanol, que podrían interactuar con grupos básicos presentes en el material asfáltico. Según Dubey et al. [19] los puentes de hidrógeno pueden ser el mecanismo predominante de adsorción de asfaltenos sobre superficies de sílice.



**Figura 3.1.2.** Difractograma muestra de polvo de roca Pauto-Los picos difractados corresponden a Cuarzo

La Figura 3.1.3 presenta una imagen de obtenida con SEM de estudios petrográficos [32] realizados por EQUION Energía a muestras de roca provenientes del complejo Pauto. Los granos detríticos de arenisca presentan sobrecrecimiento autigénico de cuarzo y aparecen rodeados por pequeñas cantidades de arcillas, identificadas como caolinita y clorita. El tamaño de los granos observados oscila entre 100-250 micras y exhiben superficies planas.

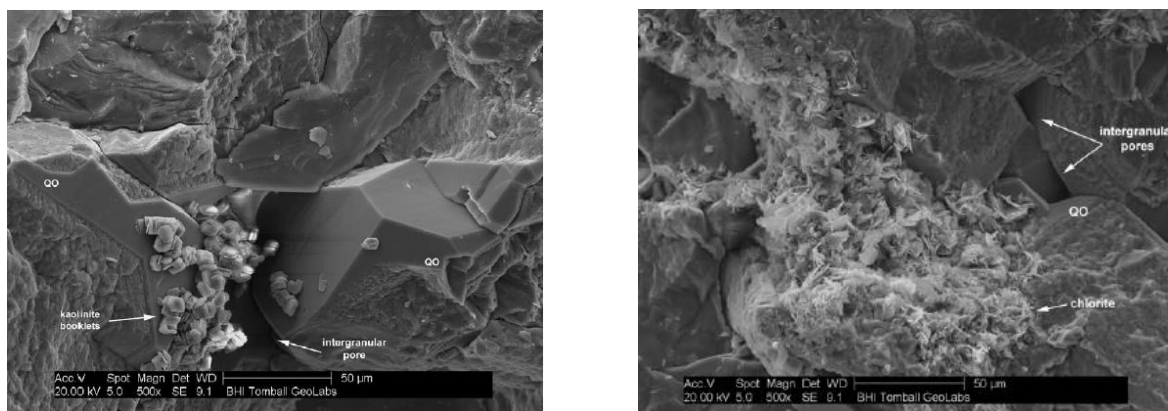


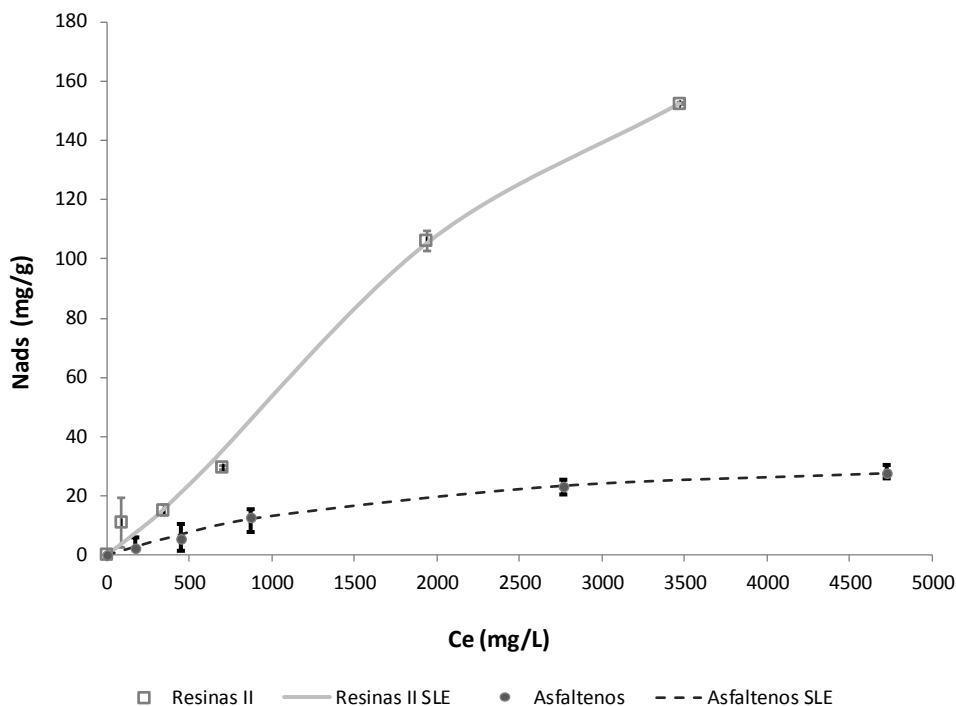
Figura 3.1.3. Microfotografías de fragmento de roca del Complejo Pauto

## 3.2. Isotermas de Asfaltenos y Resinas II

Las isotermas individuales para asfaltenos y resinas II, obtenidas a partir de espectrofotometría y su respectivo ajuste teórico con el modelo SLE, se presentan en la Figura 1.

La isoterma de adsorción de asfaltenos describe una isoterma **Tipo I** de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [11]. En la región de *bajas concentraciones*, la isoterma de asfaltenos presenta una menor pendiente que la descrita por la isoterma de resinas II; comportamiento que presume menor afinidad entre los asfaltenos y el sustrato. No se observó una meseta o sección horizontal en este comportamiento, rasgo que al presentarse en la curva suele asociarse con el límite de la capacidad de adsorción de la superficie [10, 23] la cual podría encontrarse siempre y cuando se valore a concentraciones más altas de adsorbato. En la región de *altas concentraciones*, la

cantidad adsorbida de asfaltenos,  $N_{ads\ exp}$ , fue menor en comparación a las resinas II. La máxima cantidad adsorbida experimental de asfaltenos,  $N_{ads\ más\ exp.}$ , fue cercana a los 28 mg/g ( $4\ g/m^2$ ); valor en concordancia con los reportados en otros estudios de adsorción de asfaltenos desarrollados sobre superficies con composición y/o área superficial similar a la del polvo de roca Pauto [21-24, 38] Otra posible justificación a la menor adsorción de los asfaltenos en comparación a las resinas II, es que el mayor tamaño de los agregados adsorbidos en el material, disminuyera el área superficial disponible y redujera la posibilidad de interacción entre las fracciones y el sustrato. Sin embargo, no se dispone de suficiente información estructural de las especies orgánicas para realizar esta aseveración.



**Figura 3.2.** Isothermas de adsorción de Asfaltenos y Resinas II Crudo AK19 sobre polvo de roca del Complejo Pauto. La línea sólida corresponde al ajuste con el modelo SLE

Para las resinas II, la aparente adsorción escalonada, se asoció a una isoterma **Tipo IV** de acuerdo a clasificación IUPAC, comportamiento que en gases se asocia a la heterogeneidad de la superficie [11]. La isoterma describe alta afinidad por el sustrato y presenta adsorción multicapa, comportamiento que puede obedecer a interacción entre las moléculas [11, 14].

A bajas concentraciones, las interacciones adsorbato-adsorbato son mínimas y se obtiene un mejor entendimiento de la afinidad existente entre el adsorbente y el adsorbato [11]. Los datos experimentales en esta región, exhibieron una pendiente casi vertical para la isoterma de resinas II, atribuible a la aparente mayor afinidad entre esta fracción y la superficie [26]. Después de 800mg/L, se observó la transición a una aparente multicapa con un aparente incremento gradual de adsorción [24, 25]. La rodilla, o transición de la monocapa a la multicapa, fue corta. No se observó una meseta extensa precedente a su aparición.

Los resultados ulteriores presentados en este estudio, en relación al comportamiento de las resinas II, se asumen efectivos indiferentes a la elección del tipo de isoterma que describe su comportamiento, Tipo I en lugar de Tipo IV, considerando que ambas isotermas consideran fuerte atracción entre el adsorbato y el adsorbente [9-11, 14]

En el actual estudio experimental de adsorción sobre polvo de roca del complejo Pauto, se recurrió al modelamiento matemático a través de SLE para mejorar el entendimiento del comportamiento de adsorción en los extremos del rango de concentraciones evaluado, ya que el tipo de la isoterma, no suministra en forma automática toda la información pertinente a los fenómenos de adsorción [1, 10]

### 3.3 Modelamiento Matemático

El modelo SLE [15] (Solid Liquid Equilibrium) se usó como guía para análisis de los datos experimentales. Los parámetros  $H$  y  $K$  logran suministrar valiosa información para el entendimiento del comportamiento observado a bajas y altas concentraciones de adsorbato. Se resalta que este modelo ha mostrado una excelente correlación entre datos medidos de adsorción de asfaltenos y los datos teóricos pronosticados. Estos aciertos respaldan el uso de la herramienta para evaluar el comportamiento de adsorción de moléculas auto-asociativas. Montoya y colaboradores [33] recomiendan, para extensión del modelo SLE a sistemas cuyas moléculas no posean carácter polar, o sus estructuras no presenten grupos funcionales ni heteroátomos, aproximar el parámetro  $K$  a cero, porque la asociación adsorbato-adsorbato es poco probable que ocurra. Los parámetros estimados con el modelo SLE para isothermas de adsorción de asfaltenos y resinas II Crudo AK19 sobre polvo de roca del Complejo Pauto se presentan en la Tabla 3.3. El ajuste entre los datos simulados y los datos experimentales presentó un error inferior al 10% de acuerdo a los valores de RMSD y  $R^2$ , suponiendo una correlación exitosa [15, 33]. Las ecuaciones usadas para estimación del error se presentan en el **Anexo 1**, sección 1.1

Como un cálculo alternativo se realizó el modelamiento BET con la aproximación propuesta por Amanaolla [39] para modelamiento de adsorción líquido-sólido y se revisaron también los modelos de dos parámetros, Langmuir y Freundlich [10, 29, 40]. Los resultados obtenidos con esos modelos distaron del buen ajuste matemático encontrado con SLE, razón por la cual no se introducen en la sección de metodología ni fueron involucrados dentro del análisis.

**Tabla 3.3.** Parámetros estimados con el modelo SLE para isothermas de adsorción de asfaltenos y resinas II Crudo AK19 sobre polvo de roca del Complejo Pauto

Fracción	H g/g	K mg/g	Nm mg/g	Nads máxima experimental mg/g	RMSD	$R^2$
Asfaltenos	68.36	22.58	38.35	27.66	7%	0.99
Resinas II	29.76	10.67	219.87	152.52	10%	1.00

El parámetro  $H$  estimado para los asfaltenos presentó un *mayor* valor en comparación al de las resinas II, respuesta consistente con la menor pendiente exhibida por la isoterma de asfaltenos en la región de bajas concentraciones [12]. Esta respuesta muestra una mayor afinidad de las resinas II por la superficie. Para ambas fracciones, el parámetro  $K$ , o constante de  $i$ -merización, asociado al grado de asociación de las moléculas sobre la superficie, fue mayor a cero, resultado que se atribuyó a la naturaleza polar de los asfaltenos y las resinas II [17, 27]. El  $K$  obtenido para las resinas II, aunque menor al de los asfaltenos, presume interacción entre las moléculas, condición que pudo promover la formación de multicapas y un comportamiento de adsorción escalonada [25, 27]

Los resultados de los parámetros  $H$  y  $K$  del modelo SLE para las resinas II se articulan a una mayor máxima cantidad adsorbida experimental,  $N_{ads\ máx\ exp.}$  de resinas II, en comparación a los asfaltenos. En adición, la mayor afinidad de las resinas II por la superficie, representada por  $H$ , coincidió con la mayor cantidad adsorbida estimada,  $N_m$ . Este último parámetro,  $N_m$ , exhibe una diferencia significativa con la  $N_{ads\ más\ exp.}$  Se supone la probable obtención de una mayor cantidad adsorbida y/o mayor precipitación-depositación de las especies, en función de incrementos a la concentración del adsorbato. Esta hipótesis se soporta en el comportamiento exhibido por ambas isotermas de adsorción, asfaltenos y resinas II, cuyas tendencias parecen aumentar a mayor concentración de las especies en solución. La obtención simultánea de mayor afinidad,  $H$ , con mayor cantidad adsorbida,  $N_{ads\ más\ exp.}$ , es análogo al comportamiento de adsorción de asfaltenos de crudo AK19 sobre nanopartículas de hematita presentado por Franco y colaboradores[27]. En adición, esta aparente correspondencia entre mayor afinidad de la superficie y mayor cantidad adsorbida también fue observada por Dudasova [22] y González [34] en sus estudios experimentales de adsorción sobre superficies minerales. Sin embargo, este comportamiento no es absoluto, considerando que las relaciones de adsorción sólido-líquido son función de las interacciones entre adsorbato-adsorbente-solvente, y otras condiciones como concentración del adsorbible, presión, temperatura y naturaleza del crudo [2, 6, 26].

## 4. Conclusiones y Recomendaciones

La adsorción sobre una superficie es función de las propiedades químicas y estructurales del adsorbato y las propiedades químicas y físicas del adsorbente. En este trabajo experimental, la adsorción competitiva entre asfaltenos y resinas II no logró ser evaluada por la baja capacidad sortiva del polvo de roca del complejo Pauto y restricciones inherentes a la combinación de las técnicas termogravimetría y punto de fusión para obtención de isothermas de adsorción. Sin embargo, los resultados de las isothermas individuales y los parámetros obtenidos con su modelamiento matemático a través del SLE, revelan la aparente mayor afinidad de adsorción sobre el polvo de roca Pauto por las resinas II que por los asfaltenos, ambas fracciones orgánicas provenientes del crudo colombiano extra-pesado AK 19.

Se resalta la aparente baja capacidad sortiva del polvo de roca de Pauto, en comparación a la obtenida con nanopartículas de sílice y hematita usadas en ensayos de adsorción desarrollados por el grupo de Fenómenos de superficie Michael Polanyi con asfaltenos y resinas provenientes del mismo crudo. La mayor afinidad exhibida entre las nanopartículas y las fracciones orgánicas, refuerzan el desarrollo de la nanotecnología como alternativa para inhibir la adsorción-depositación de asfaltenos-resinas a nivel de yacimiento, siempre y cuando las características petrofísicas del medio poroso lo permitan (tamaño de garganta de poro).

Las características físicas de los asfaltenos y las resinas II pueden influenciar la interacción de las moléculas con los sitios activos del adsorbente. En el presente trabajo experimental se presume que, la baja capacidad sortiva del polvo de roca del complejo Pauto sumada a la complejidad estructural de las moléculas adsorbidas, derivó en la aparente mayor afinidad revelada hacia las resinas II. Se presume que, la menor aromaticidad de las resinas II pueda corresponder a estructuras menos condensadas que los asfaltenos [30]. Es posible que moléculas de mayor complejidad como los asfaltenos saturen prontamente la superficie y disminuyan la interacción adsorbato-adsorbente, promoviendo la interacción adsorbato-adsorbato, interacción que será más evidente a altas concentraciones. Sin embargo, se carece de suficiente información

estructural de las fracciones evaluadas para soportar esta hipótesis. Se recomienda afinar la caracterización de las especies orgánicas incluyendo mediciones como el peso molecular, DRX y Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear[30, 31, 35], análisis que permitan proponer una posible estructura de las fracciones para fortalecer la interpretación de resultados en futuros estudios que compartan el enfoque del presente proyecto.

Referente a la sección experimental se resalta que, la cuantificación de la adsorción a bajas concentraciones requirió de múltiples mediciones, condición que trato de ser rectificada con el uso del modelamiento matemático de las isothermas. Aunque el ajuste global del SLE fue bastante bueno, la curva no describe fielmente el comportamiento a baja presión y puede introducir incertidumbre en los resultados de afinidad estimados ( $H$ ). Sin embargo, es indiscutible la mayor cantidad adsorbida-depositada de resinas II en comparación a los asfaltenos.

Durante la etapa de termogravimetría para obtención de isothermas colectivas, en diferentes ocasiones se observó menor pérdida de peso a incrementos en concentración de asfaltenos-resinas, condición que hace suponer la aparente preferencia de las fracciones orgánicas a permanecer en solución e interactuar entre ellas que a adsorberse sobre el sustrato mineral. La centrifugación previa de las soluciones en esta etapa pudo promover la formación de depósitos.

Para fortalecer la investigación realizada se sugiere analizar la adsorción sobre superficies pulidas en comparación a superficies irregulares provenientes de la roca. El polvo de roca se presume como una superficie irregular considerando su obtención (roca macerada). Como superficie original, la roca exhibe planos bien definidos en alusión a su composición mineralógica donde predomina el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Es posible que la respuesta experimental en adsorción este impactada por la topografía y concentraciones de cargas eléctricas de la superficie.

Finalmente, considerando el evidente carácter auto-asociativo de las fracciones orgánicas y la aparente baja respuesta en adsorción hacia la roca, se presume que a nivel de yacimiento, predominan los mecanismos de daño a la formación por fenómenos de depositación de



asfaltenos - resinas que resultan en taponamiento del espacio poroso. Con esta premisa, los tratamientos para remoción de orgánicos serán más eficientes si se promueve la inhibición a la agregación de las especies.

## 5. Referencias

- [1] J. J. Adams, "Asphaltene adsorption, a literature review" *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 2831-2856, 2014.
- [2] M. Alayon, "Asfaltenos: Ocurrencia y floculación," Cuaderno FIRP S369-PP, Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos, pp. 9-16, 2004.
- [3] J. Escobedo and G. Mansoori, "Theory of viscosity as a criterion for determination of onset of asphaltene flocculation" *SPE* 28729. pp. 20-26, 1996.
- [4] S. L. Kokal and S. G. Sayegh, "Asphaltenes: The cholesterol of petroleum" *SPE* 29787, in Middle East Oil Show, 1995.
- [5] A. Restrepo, A. Ocampo, S. H. Lopera Castro, M. P. Diaz, J. Clavijo, and J. Marin, "GaStim Concept-A Novel Technique for Well Stimulation. Part I: Understanding the Physics" *SPE* 152309 in *SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2012.
- [6] Z. Romero, R. Disney, H. M. Acuna, F. Cortes, J. E. Patino, C. Cespedes Chavarro, et al., "Application and evaluation of a nanofluid containing nanoparticles for asphaltene inhibition in well CPSXL4," in *OTC Brasil*, 2013.
- [7] R. Zabala, E. Mora, O. Botero, C. Cespedes, L. Guarin, C. Franco, et al., "Nano-technology for asphaltene inhibition in Cupiagua South Wells," in *IPTC 2014: International Petroleum Technology Conference*, 2014.
- [8] EQUION ENERGIA Limited, "Informe Técnico anual Ministerio Minas y Energia. Contrato de Asociación Piedemonte," Bogotá, 2012.
- [9] N. García Asenjo, "Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales" Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2014.
- [10] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa, "Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement," *Applied Geochemistry*, vol. 22, pp. 249-275, 2007.
- [11] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications," Academic press, 1999.
- [12] S. Betancur Márquez, "Desarrollo de Nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de precipitación/depositación de asfaltenos," MSc Investigación, Ingeniería de Petróleos, Universidad Nacional de Medellín, 2015.
- [13] W. J. Thomas and B. D. Crittenden, "Adsorption technology and design" pp 32-43 Butterworth-Heinemann, 1998.
- [14] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, pp. 755-765, 1974.
- [15] T. Montoya, D. Coral, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "A novel solid-liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the Chemical Theory " *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 4963-4975, 2014.

- 
- [16] J. D. S. Teixeira, "Estudios de adsorción y desorción de asfaltenos y su fracción A2 en una interfase de tolueno-sílice" Licenciatura en Química, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, Abril 2010.
- [17] J. Speight, "Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum," *Oil & gas science and technology*, vol. 59, pp. 467-477, 2004.
- [18] J. Pereira and I. Lopez, "Resins-asphaltenes interactions: asphaltene precipitation correlation" *CIENCIA-MARACAIBO*-, vol. 14, pp. 132, 2006.
- [19] S. Dubey and M. Waxman, "Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces," *SPE Reservoir Engineering*, vol. 6, pp. 389-395, 1991.
- [20] C. A. Franco, J. Giraldo, M. A. Ruiz, B. A. Rojano, and F. B. Cortes, "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto formation rock: evaluation of the wash in the adsorptive properties," *Dyna*, vol. 79, pp. 81-89, 2012.
- [21] S. Acevedo, M. A. Ranaudo, G. Escobar, L. Gutiérrez, and P. Ortega, "Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing," *Fuel*, vol. 74, pp. 595-598, 1995.
- [22] D. Dudášová, S. Simon, P. V. Hemmingsen, and J. Sjöblom, "Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays: Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 317, pp. 1-9, 2008.
- [23] S. Dubey and M. Waxman, "Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces," in *SPE Reservoir Engineering*, vol. 6, pp. 389-395, 1991
- [24] J. L. M. de la Cruz, I. V. Castellanos-Ramírez, A. Ortiz-Tapia, E. Buenrostro-González, C. d. I. A. Durán-Valencia, and S. López-Ramírez, "Study of monolayer to multilayer adsorption of asphaltenes on reservoir rock minerals," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 340, pp. 149-154, 2009.
- [25] M. A. Ranaudo, "Estudio de agregación de asfaltenos, participación de las resinas en el estado coloidal," Trabajo de Ascenso\_Profesor asociado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química Venezuela, 2006.
- [26] J. C. Pereira, I. López, R. Salas, F. Silva, C. Fernández, C. Urbina, et al., "Resins: the molecules responsible for the stability/instability phenomena of asphaltenes," *Energy & fuels*, vol. 21, pp. 1317-1321, 2007.
- [27] C. A. F. Ariza, M. M. Lozano, S. A. Acevedo, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Effects of Resin I on Asphaltene Adsorption onto Nanoparticles: A novel method for obtaining Asphaltenes/Resins Isotherms," *Energy & Fuels*, 2015.
- [28] C. A. Franco, N. N. Nassar, M. A. Ruiz, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: adsorption study and displacement test on porous media," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 2899-2907, 2013.
- [29] C. Franco, E. Patiño, P. Benjumea, M. A. Ruiz, and F. B. Cortés, "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina," *Fuel*, vol. 105, pp. 408-414, 2013.
- [30] L. Navarro, M. Álvarez, J.-L. Grosso, and U. Navarro, "Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular," *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 2, pp. 53-67, 2004.
- [31] V. Lorenzo, "Fraccionamiento de resinas I y de Resinas II y caracterización molecular", Universidad Central de Venezuela, 2010.

- [32] B. Hugues, "Petrologic Analysis of Core Material," para EQUION ENERGIA Limited Bogotá, Colombia T-11-08-0781, Septiembre 2011 2011.
- [33] L. Montoya, "Novel liquid-solid equilibrium model based on the "Chemical Theory" to describe the adsorption of auto-associating molecules of asphaltenes onto solid surfaces" MSc Investigación, Ingenieria de Petróleos, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2015.
- [34] G. González and M. Moreira, "The adsorption of asphaltenes and resins on various minerals," in Fuel and Energy Abstracts, 1995, p. 335.
- [35] V. Valbuena, L. De Lima, and M. A. Ranaudo, "Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos," Revista INGENIERÍA UC, vol. 19, pp. 25-34, 2012.
- [36] G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and Charts: John Wiley & Sons, 2004.
- [37] A. Permanyer, L. Douifi, A. Lahcini, J. Lamontagne, and J. Kister, "FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results," Fuel, vol. 81, pp. 861-866, 2002.
- [38] D. Dudášová, G. R. Flåten, J. Sjöblom, and G. Øye, "Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays: Part 2. Particle characterization and suspension stability," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 335, pp. 62-72, 2009.
- [39] A. Ebadi, J. S. S. Mohammadzadeh, and A. Khudiev, "What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?," Adsorption, vol. 15, pp. 65-73, 2009.
- [40] K. Foo and B. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," Chemical Engineering Journal, vol. 156, pp. 2-10, 2010.

## Anexo 1

A continuación se presentan las ecuaciones de error referenciadas en la sección de Modelamiento Matemático y los índices funcionales evaluados en la sección de caracterización de las muestras.

### A 1.1 Ecuaciones de Error

Las ecuaciones de error usadas para comparación de los datos experimentales con los datos teóricos calculados a partir del modelo SLE fueron

- RMSD (Root mean square deviation): Corresponde a la raíz cuadrada de las diferencias entre los valores medidos y los predichos por el modelo SLE, dividido por el  $n$  número de predicciones

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{exp} - C_{SLE})^2}{n}}$$

- $R^2$ : Calcula el error estándar del valor Y previsto para cada valor X en la regresión de un conjunto de datos. Se estimó la diferencia entre los puntos medidos y estimados y se realizó una regresión lineal con estos residuales a través del paquete de Excel.

### A 1.2 Índices funcionales a partir de FTIR y CHONS

Para el cálculo de los índices utilizados en el análisis cuantitativo de FTIR, se siguió la metodología descrita por Lorenzo[31] . A continuación se explica cada uno de los índices y se presentan las fórmulas utilizadas para su estimación:

- *Índice de aromaticidad:* Es una medida del contenido de estructuras aromáticas. Para su cálculo se sumaron las áreas de las bandas 742.59 a 867.97  $\text{cm}^{-1}$  y 1598-1602.85  $\text{cm}^{-1}$ . El resultado fue dividido entre la suma de todas las áreas:

$$\text{Aromaticidad} = \frac{A_{1598-1602.85} + A_{742.59 \text{ a } 867.97}}{\Sigma A}$$

- *Índice de alifáticos:* Es una medida del contenido de cadenas alifáticas presentes en la muestra. Para su cálculo se sumaron las áreas de las bandas 1375.25 + 1454.33  $\text{cm}^{-1}$  y 1598-1602.85  $\text{cm}^{-1}$ . El resultado fue dividido entre la suma de todas las áreas:

$$\text{Alifaticidad} = \frac{A_{1375.25} + A_{1454.33}}{\Sigma A}$$

- *Índice del sulfóxido:* Es una medida del contenido de grupos sulfóxido en la muestra. Para su cálculo se tomó el área de la banda 1024  $\text{cm}^{-1}$  y se dividió por el área total:

$$\text{Sulfóxido} = \frac{A_{1024.2}}{\Sigma A}$$

Para estimar el índice de aromaticidad a partir de análisis básicos CHONS, se usó la relación introducida por Lorenzo [31]

$$F_a = 1,132 - (0,560 * H/C)$$

## **Anexo 2**

Los experimentos de adsorción colectiva realizados para asfaltenos y resinas II a través de Termogravimetría y determinación de puntos de fusión sobre polvo de roca Pauto, no fueron fructíferos debido a la limitada capacidad de adsorción de la roca. Para mejor ilustración, a continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de termogravimetría para las mezclas evaluadas.

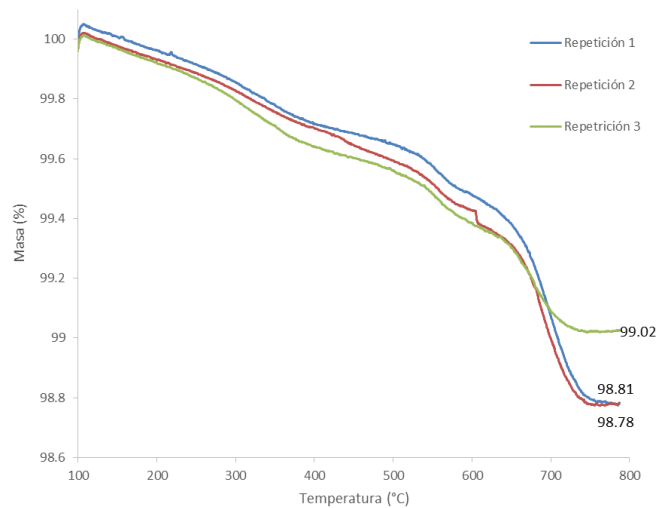
### **A 2.1 Resultados de termogravimetría para obtención de isothermas de adsorción colectivas**

La novedosa técnica desarrollada por el Grupo Michael Polanyi para construir isothermas colectivas de asfaltenos y resinas, radica en el uso de termogravimetría para determinar la masa adsorbida en el material, y del uso del punto de fusión de los agregados para determinar la composición de asfaltenos y resinas presentes en el material adsorbido y depositado. En este estudio se denominara agregado al material depositado conformado por asfaltenos y resinas.

Como primera variación manifiesta en la metodología de obtención de isothermas colectivas e individuales de asfaltenos y resinas II, se resalta que las isothermas individuales no fueron centrifugadas para evitar promover depósitos y tener mejor entendimiento de la capacidad sortiva de la roca. Sin embargo, para la obtención de las isothermas colectivas era inevitable el uso de la centrifugación.

**Calcinación del polvo de roca y determinación de la masa adsorbida a través de oxidación.**

Para estimación precisa del material adsorbido; el polvo de roca lavado y seco, se sometió a calcinación en la termobalanza. La Figura A.2.1 ilustra los resultados de la calcinación del polvo de roca, ensayos que fueron realizados por triplicado.



**Figura A. 2.1 Termograma polvo de roca del complejo Pauto.**

De la gráfica se observa una máxima pérdida de masa de 1.2% del material con temperatura que sería equivalente 12mg/gramo de polvo de roca. Las mediciones por triplicado presentan ligeras variaciones entre sí. A la temperatura de 600° C, el material pierde aproximadamente 0.6% lo que es equivalente a 6mg/gramo de polvo de roca.

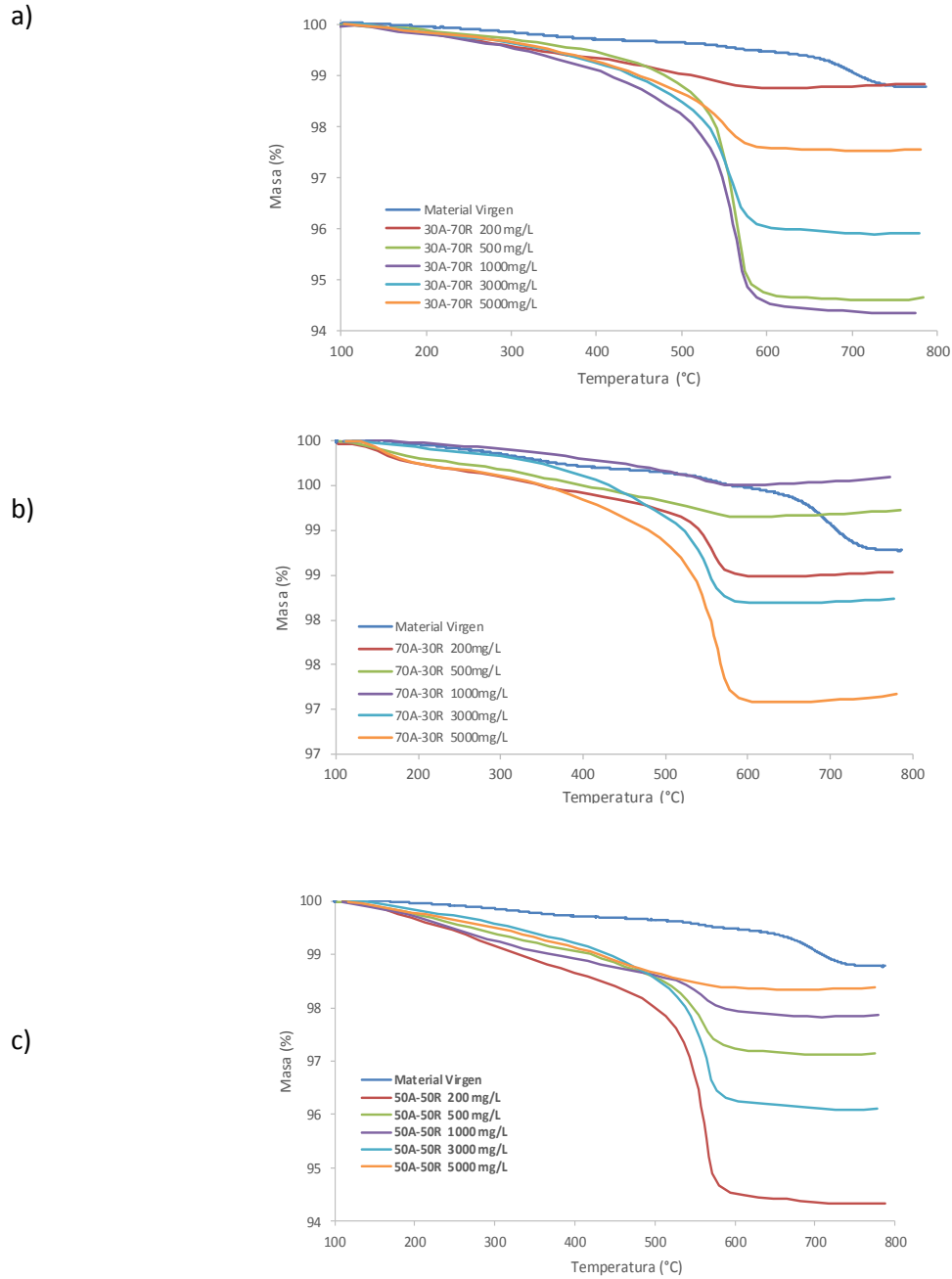
El material decantado post centrifugación, que corresponde a asfaltenos más resinas II adsorbidos y depositados sobre polvo de roca del Complejo Pauto obtenidos a partir de cada mezcla, se sometió a la misma rampa de temperatura de calcinación. El material orgánico de la muestra mostró oxidación a una temperatura cercana a los 580°C. Su comportamiento se



presenta en la Figura A.2.2, donde el orden de los paneles corresponden a: a) Mezcla 30% Asfaltenos-70% Resinas II, b) Mezcla 50% Asfaltenos-50% Resinas II y c) Mezcla 70% Asfaltenos 30% Resinas II. En todos los paneles se observa un comportamiento errático de pérdida de masa con temperatura. A mayor concentración evaluada, es razonable esperar mayor cantidad de material adsorbido y depositado por las características auto-asociativas de las fracciones orgánicas. Por consiguiente, a mayor concentración se esperaba obtener mayor pérdida de masa. Sin embargo, la única mezcla que presentó un aparente comportamiento en tendencia esperada, hasta la concentración de 3000mg/L, fue la mezcla 30A-70R. La respuesta errática de pérdida de masa podría atribuirse a la baja capacidad sortiva del polvo de roca Pauto y potencial prelación de las fracciones a agregarse entre sí y que posiblemente precipitaron y se depositaron sobre el sustrato.

Aunque no es una comparación precisa considerando las *especies presentes en solución*; si se toma como referencia la máxima cantidad adsorbida para asfaltenos a partir de las isothermas individuales, 28mg/g; la pérdida de masa del material a 600°C, cercana a 6mg/g representaría un error cercano al 20% en la determinación de la cantidad adsorbida con termogravimetría. La anterior consideración, sumada a la posible heterogeneidad en el tamaño del polvo de roca y su incidencia en el área activa disponible para adsorción, introduce incertidumbre en los resultados obtenidos con la técnica de termogravimetría para determinar masa adsorbida de asfaltenos y resinas II sobre polvo de roca del complejo Pauto, resultados que aparentemente, estuvieron dominados más por fenómenos de depositación que de adsorción.(Ver Figura A. 2.2)

Por este motivo, la obtención de isothermas colectivas de asfaltenos y resinas II a partir de termogravimetría y determinación de punto de fusión no logró desarrollarse con éxito.



**Figura A. 2.2.** Termogramas de asfaltenos + resinas II sobre polvo de roca Pauto a) 30% A- 70% R; b) 50% A- 50% R y c) 70% A- 30% R



**Figura A. 2.3** Fotografía de asfaltenos y resinas II crudo AK19 adsorbidos y depositados sobre polvo de roca Mezcla 70% A-30% R, 5000mg/L.

