

Comportamiento de polímeros en medios porosos: (Reversión de daños a la formación por asfaltenos).

Behavior of polymers in porous media (Reverse of damage to the formation by asphaltenes).

Agüero, Barí; Villanueva, Iván; Pérez, Víctor; Labrador, Henry; Pereira, Juan*.

Laboratorio de Petróleos, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Dpto. de Química, Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Valencia, Venezuela.

jcpereir@uc.edu.ve

DOI: <https://doi.org/10.53766/CEI/2022.43.03.08>

Resumen

La estimulación de pozos de petróleo es una necesidad debido a la disminución de la producción desde el yacimiento, lo que reduce la rentabilidad de los procesos productivos. Una de las causas son los daños a la formación ocasionados por los asfaltenos, los cuales pueden ser de diferentes tipos como el bloqueo por emulsión, los cambios de mojabilidad o la obstrucción de las gargantas de poros en el yacimiento. Por tal motivo, es importante comprender sus causas, al igual que entender el comportamiento de moléculas que convencionalmente son usadas para prevenir, mitigar y revertir este tipo de daños. En el presente artículo se revisan publicaciones sobre los asfaltenos, algunos problemas que ocasionan en las formaciones o pozos productores de crudos, además se presentan polímeros utilizados como dispersantes de asfaltenos y su interacción con los mismos. Y por último se exponen dos tipos de polímeros muy usados como dispersantes e inhibidores de la precipitación de asfaltenos, sintetizados a partir de una fuente natural u otro proveniente de la industria petroquímica.

Palabras clave: Reservorio, asfaltenos, petróleo, daño a la formación, dispersante de asfaltenos.

Abstract

The stimulation of oil wells is a necessity due to the decrease of the production from the reservoir, which reduces the profitability of the productive processes. One of the causes is formation damage caused by asphaltenes, which can be of different types such as emulsion blockage, wettability changes or blockage of pore throats in the reservoir. For this reason, it is important to understand its causes, as well as the behavior of molecules that can be used to prevent, mitigate and reverse this type of damage. This article reviews publications on asphaltenes, some problems they cause in formations or wells producing crude oil, polymers used as asphaltene dispersants and their interaction with them are also presented. Finally, two types of polymers widely used as dispersants and inhibitors of asphaltene precipitation, synthesized from a natural source or from the petrochemical industry, are presented.

Key words: Reservoir, asphaltenes, oil, formation damage, asphaltene dispersant.

1 Introducción

El daño de la formación es una terminología genérica, que se refiere al deterioro de la permeabilidad de las formaciones que contienen petróleo por varios procesos adversos (Civan 2000). Es definido como cualquier proceso que causa una reducción en la productividad inherente a una formación productora (Bennion 2002). Es un tema de mucha importancia para la industria petrolera y en muchos casos es imposible de prevenir, además, puede ocurrir en casi todas las operaciones de campo (Xu y col., 2013). Se debe a una combinación de factores contribuyentes de dos grupos generales, unos de tipo orgánico (parafinas y asfaltenos) y otros de tipo inorgánicos (depósito de incrustaciones y migración de finos) (Newberry y col., 2017) y su magnitud puede repercutir fuertemente en el rendimiento de la producción de los pozos afectados (Xu y col., 2013).

Es un problema adverso y complejo causado principalmente por la invasión de partículas, la precipitación química y la deposición orgánica, dentro de los cuales podemos destacar los daños ocasionados por los asfaltenos (Zekri y col., 2007). Es un problema operativo y económico, indeseable, que puede ocurrir durante las diversas fases de la recuperación de petróleo y gas, desde los yacimientos (Civan 2016) y pueden deberse a una serie de factores difíciles de diagnosticar y cuantificar (Bennion 2002). La prevención y reversión de estos daños es de interés continuo para la industria petrolera (Xu y col., 2013). Su control y remediación se encuentran entre los problemas más importantes que deben resolverse para la explotación eficiente de los yacimientos de petróleo y la gestión de costos (Civan 2016).

Muchos yacimientos petrolíferos producen sin presentar problemas de deposición de asfaltenos, hasta que su estabilidad se ve perturbada (Bennion 2002). Cuando esto sucede, puede ocurrir una deposición ya sea en la formación o en los alrededores del pozo, creando una barrera para el transporte del crudo (Newberry y Barker, 2000). Cuando la precipitación ocurre en el fluido de yacimiento puede provocar dificultades de taponamiento en el fondo del pozo, en las tuberías o en otros equipos de producción (Bennion 2002). Si esta desestabilización se produce en una formación que contiene minerales cargados, los asfaltenos pueden adsorberse y alterar la humectabilidad y así la permeabilidad (Kelland 2014). Como consecuencia hay una reducción de la productividad y en casos extremos una pérdida total de la producción (Delbianco y Stroppa, 1997).

Los métodos de tratamiento químicos han sido muy utilizados para solucionar los problemas asociados con los asfaltenos, siendo utilizados tanto en el tratamiento de deposiciones en pozos como en las formaciones productoras (Zekri y col., 2007). Para tal fin han sido utilizados los inhibidores de precipitación de asfaltenos, los cuales suelen ser patentados y debido a su valor comercial, es limitada la información disponible sobre su estructura y grupos funcionales presentes (Smith y col., 2008). Otro aspecto importante por resolver es el por qué bajo ciertas condiciones de floculación los inhibidores no inhiben la precipitación de los asfaltenos y al contrario pueden promover su aglomeración, adicionalmente, tampoco se conoce por qué un aumento en la concentración de aditivo puede conducir a una disminución de la eficacia del mismo (Barcenás y col., 2008). Los dispersantes poliméricos son utilizados a menudo como mejoradores de flujo y ofrecen una gran promesa para la prevención de la deposición, aun así, los mecanismos por los cuales disminuyen la agregación han sido relativamente poco estudiados (Lowry y col., 2017).

Una posible forma de evitar la precipitación de asfaltenos es mediante la adición de diferentes polímeros, (Ghaffar y col., 2013). Estos inhibidores son dispersantes químicos, que recubren las partículas de asfaltenos y tienden a formar una película protectora que los mantiene dispersos y minimizan su precipitación aun después de la floculación (Ghloum y col., 2010; Campen y col., 2019). Los inhibidores también pueden adsorberse en la superficie de materiales y evitar o ralentizar la adsorción de los asfaltenos en estas superficies. Además ha sido demostrado que los polímeros pueden ser capaces de desplazar una monocapa de asfaltenos previamente adsorbida en un sustrato inorgánico. Los productos formulados para remediar y evitar los daños a la formación debido a los asfaltenos pueden ser multifacéticos, ya que, pueden prevenir la agregación de asfaltenos y evitar su adsorción en las superficies de los yacimientos (Campen y col., 2019).

En este artículo se revisan aportes realizados por autores de diferentes áreas, sobre las diferentes problemáticas ocasionadas por los asfaltenos en los yacimientos de crudo, sus posibles soluciones utilizando polímeros y su interacción con los asfaltenos. Al igual que indagar sobre sus estructuras, formas y grupos funcionales presentes en estos polímeros, que pudiesen ser de interés para futuras investigaciones.

2 Asfaltenos

Los asfaltenos son la familia de compuestos orgánicos más pesada, menos volátil, con una alta aromaticidad (relación carbono/hidrógeno alrededor de 1,0 o 1,2) y de mayor polaridad presentes en los combustibles fósiles. Contienen estructuras aromáticas policíclicas planares y de gran tamaño (Mullins y col., 1998; Delbianco y col., 1997; Lucas y col., 2009). A este sistema aromático pueden estar conectados sulfuros, éteres, cadenas alifáticas o anillos nafténicos (Mullins y col., 1998; Buenrostro-Gonzalez y col., 2001), además poseen heteroátomos como el nitrógeno (N), oxígeno (O) y azufre (S) (Delbianco y col., 1997) y trazas de metales como vanadio (V), níquel (Ni), hierro (Fe) entre otros.

Presentan una alta polidispersidad en términos de masa molecular y morfología (Law y col., 2019). Son insolubles en parafinas de baja masa molecular (como el n-pentano y n-heptano) y solubles en compuestos aromáticos (como el benceno, tolueno y xileno) (Yaseen y col., 2020; Abrahamsen 2012; Jamaluddin y col., 1995; Kelland, 2014; Mullins y col., 2007), esto se debe a que las fuerzas de interacción entre los asfaltenos son muy sensibles a la aromaticidad de los disolventes orgánicos favoreciéndose las interacciones π - π . En los disolventes de mayor aromaticidad existe una fuerza repulsiva entre las superficies de los asfaltenos, mientras que en los disolventes de menor aromaticidad se ha detectado una débil atracción (Wang y col., 2011). Además, se han podido aislar dos fracciones A₁ y A₂, las cuales presentan grandes diferencias en su solubilidad. Un modelo para disoluciones coloidales de asfaltenos en disolventes aromáticos, propone que la fracción A₁ poco soluble formaría la fase coloidal, la cual se encuentra dispersada en el medio por la fracción soluble A₂ (Gutiérrez y col., 2001).

Tienen masas molares que generalmente varían de 100 a 10000 Da (Acevedo y col., 2005), otros autores han reportado masas moleculares entre 750 a 1000 uma (Buenrostro-Gonzalez y col., 2001).

Tienen tendencia a la agregación debido a que son moléculas polares y pueden sufrir interacciones de asociación aromáticas π - π , puentes de hidrógenos, interacciones ácido base e interacciones por transferencia de carga (Jamaluddin y col., 1995). El modelo Yen-Mullins expone que los asfaltenos contienen un núcleo aromático policíclico (PAH) moderadamente grande con alcanos periféricos. Las moléculas de los asfaltenos forman

nanoagregados con un número de agregación de seis moléculas aproximadamente. Los nanoagregados a su vez pueden formar grupos con números de agregación de aproximadamente ocho nanoagregados conocidos como Clusters (Mullins 2011).

En la Figura 1, se muestra un modelo representativo de los asfaltenos con sus núcleos aromáticos policondensados característicos y sus cadenas alifáticas, además están presentes puentes alifáticos uniendo núcleos policondensados. La X (Roja) representa los grupos funcionales donde están presentes los heteroátomos. La estrella amarilla representa puntos de interacciones atractivas entre moléculas de asfaltenos debido a interacciones π - π de anillos aromáticos o a otras interacciones de grupos funcionales. También se puede observar interacciones repulsivas de tipo estéricas debido a la presencia de cadenas alifáticas.

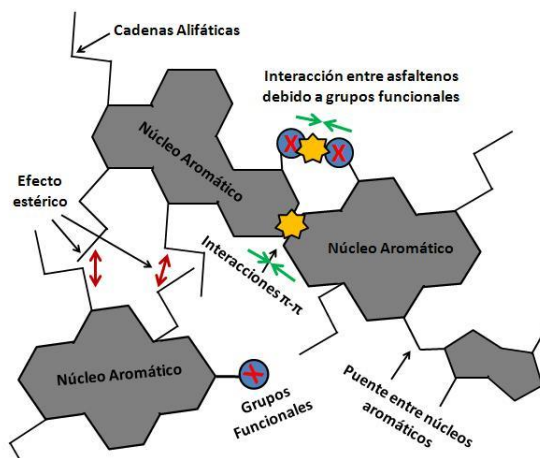


Fig.1. Modelos representativos de moléculas de asfaltenos y sus interacciones.

Existen dos relaciones claves que controlan la estabilidad de los agregados de asfaltenos en un crudo, éstas son, la proporción de aromáticos-saturados, y la de resinas-asfaltenos. Cuando estas proporciones disminuyen, los agregados de asfaltenos se concentran y forman agregados aún más grandes que pueden depositarse en el sistema (Kelland 2014). Se ha demostrado experimentalmente que la carga eléctrica de los asfaltenos es una propiedad muy importante en su precipitación (Leontaritis y col., 1988).

Existen varios enfoques de pensamiento con respecto al estado en que se encuentran los asfaltenos dentro del crudo. Una corriente afirma que los asfaltenos están disueltos en el crudo. Se han encontrado que a las altas presiones de

yacimiento los asfaltenos existen como moléculas individuales o a lo sumo como nanoagregados (Mullins y col., 2007), algunos defensores de esta corriente de pensamiento han empleado técnicas termodinámicas para estudiar y predecir su comportamiento (Leontaritis y col., 1988). Otro enfoque considera que los asfaltenos están presentes en un estado coloidal, como partículas diminutas en suspensión y utilizan para su estudio técnicas coloidales (Acevedo y col., 2004; Leontaritis y col., 1988; Kosta y col., 1986). Los asfaltenos pueden estar en el petróleo de manera disuelta o formando coloides estéricos, dependiendo de la polaridad del medio y de la presencia de otros compuestos en el crudo (Mousavi-Dehghani y col., 2004). Cuando en una partícula de asfaltenos se adsorben resinas en su superficie, se forman coloides estéricos. En un buen disolvente estas partículas se repelen evitando así su agregación. La interacción entonces entre las partículas de asfaltenos en un crudo depende tanto de la composición del crudo como de la naturaleza de los asfaltenos (Mousavi-Dehghani y col., 2004; Delbianco y col., 1997).

Estos componentes están en equilibrio en la condición de yacimiento "normal". A medida que se produce petróleo crudo, este equilibrio se ve alterado por una serie de factores como los siguientes: descensos de temperatura, reducciones de presión, adición de gases y líquidos miscibles, acidificación, lubricación en caliente y otras operaciones de yacimientos petrolíferos (Newberry y col., 2000).

3 Algunos daños a la formación provocados por los asfaltenos

Uno de los procesos complejos de deterioro de la permeabilidad en medios porosos, especialmente en la región cercana a la cara del pozo, es el daño a la formación inducido por los asfaltenos (Mohammadzadeh y col., 2017), siendo uno de gran importancia el cambio de mojabilidad (Mohammed y col., 2020). El daño a la formación se define como cualquier tipo de proceso que resulta en la reducción de la capacidad de flujo de petróleo, agua o gas en la formación (Ramos y col., 2010).

Los asfaltenos depositados pueden reducir la permeabilidad efectiva mediante varios fenómenos involucrados como: bloqueo de la garganta de los poros, adsorción en las rocas provocando cambios de mojabilidad e incremento de la viscosidad del crudo por formación de emulsiones (Velasquez y col., 2021; Leontaritis y col., 1994; Lichaa y col., 1975; Jamaluddin y col., 1995; Civan 2016; Mohammed y col. 2021).

En la Figura 2, se representa de forma esquemática, la adsorción de los asfaltenos sobre una superficie de roca cambiando la mojabilidad de la misma o creando obstrucciones lo cual reduce la permeabilidad del yacimiento. Además pueden formar emulsiones que causan el fenómeno de bloqueo.

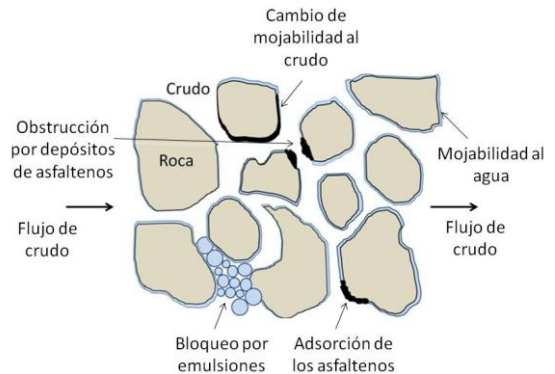


Fig.2. Daños a la formación provocados por los asfaltenos.

3.1 Daños a la formación por emulsiones

Las emulsiones de agua en crudo a menudo producen problemas en las operaciones de yacimientos petrolíferos (Bennion 2002). Su formación ocurre una vez que la mezcla heterogénea fluye y soporta turbulencias a alta temperatura y alta presión, ya sea en las tuberías de producción o en los poros de las rocas productoras (Raya y col., 2020). Estos tipos de emulsiones pueden exhibir viscosidades muy elevadas por lo tanto, pueden resultar en la formación de un "bloqueo por emulsión" que inhibe la permeabilidad (Bennion 2002). La mayoría de los estudios muestran que las emulsiones de agua en crudo, se estabilizan mediante una película rígida en la interfase aceite-agua (Wu 2003). Ha sido demostrado que surfactantes poliaromáticos (que cumplen con la definición de asfaltenos) forman las típicas películas interfaciales que producen emulsiones altamente estables (Nordgård y col., 2010).

Los asfaltenos son una mezcla compleja de compuestos orgánicos con propiedades químicas diferentes y esto involucra su actividad superficial (Wu 2003). Los que contienen un grupo funcional ácido (o cualquier grupo funcional similar que pueda formar puentes de hidrógeno) son una subfracción responsable de la estabilidad de las emulsiones de agua en crudo (Nordgård y col., 2010). Ha sido demostrado que la acumulación de moléculas de asfaltenos en las interfases agua/hidrocarburos da como resultado una reducción de la tensión interfacial, como por ejemplo, en las interfases agua/heptano y agua/tolueno,

estabilizando así la gota de agua en tales emulsiones (Mohammed y col., 2019).

El estado de solubilidad de los asfaltenos desempeña un papel fundamental en la estabilidad de las emulsiones y en las propiedades reológicas de las interfases aceite-agua, independientemente de la composición de la interfase (Wu 2003).

En otro sentido, los asfaltenos no tienen una cabeza hidrofílica ni una cola hidrofóbica bien definida, por lo tanto, no poseen el carácter anfifílico y el comportamiento clásico de los surfactantes. Sin embargo, su agregación jerárquica contribuye a la estabilidad de las emulsiones agua en crudo al formar una estructura de red dentro de la fina película de crudo, separando las gotas de agua que se acercan (Kelland 2014).

Recientemente se ha demostrado que el agua forma enlaces π de hidrógeno con los anillos aromáticos (Kelland 2014), además, que los grupos funcionales polares presentes en los asfaltenos son los responsables de la formación de puentes de hidrógeno con el agua. Mediante técnicas de dinámica molecular ha sido comprobado que la energía de interacción electrostática entre los asfaltenos y el agua es considerable, y que la misma disminuye perceptiblemente cuando se eleva la temperatura (Yaseen y col., 2017).

El tratamiento de las emulsiones de agua en crudo se realiza en la mayoría de los casos con en uso de moléculas desmulsionantes. El desempeño de este tipo de moléculas, se basa en las interacciones entre los surfactantes disueltos y las gotas de agua, a través de la difusión y la adsorción, lo que permite un transporte rápido de las moléculas del desmulsificante a la interfase. Las moléculas demulsificantes y los surfactantes naturales, compiten entre sí por la adsorción en la película interfacial (Atta 2013).

3.2 Daños a la formación por precipitación

Los problemas de precipitación de asfaltenos se presentan comúnmente en crudos con bajo contenido de asfaltenos en lugar de aquellos en cuyo contenido es mayor (Maruga y col., 2009). Los análisis y las evaluaciones de muestras de crudo son de importancia crítica para identificar el potencial de daño orgánico debido a la precipitación de los asfaltenos (Newberry y col., 2000).

Las resinas actúan como los agentes peptizantes de las partículas de asfaltenos (Leontaritis y col., 1988), su presencia en altas cantidades y la aromaticidad de los crudos

ayudan a que los asfaltenos permanezcan suspendidos o en disolución (Mansoori 2010). Cuando los asfaltenos no se encuentran peptizados, pueden adsorberse sobre las superficies (por ejemplo sobre material arcilloso) durante la producción y crecer en tamaño debido a la agregación, formando depósitos sólidos que pueden reducir las gargantas de los poros disminuyendo así la permeabilidad (Mohammadzadeh y col., 2017). También pueden formar lodos a partir de su agregación en disolución arrastrando con ellos a otros componentes del crudo. Estos agregados pueden tapar los canales por donde fluye el crudo, e incluso obstruir el medio poroso. (Yaseen y col., 2020; Jamaluddin y col., 1995)

La desestabilización de los asfaltenos se debe a diferentes causas como las variaciones en la presión, temperatura y composición (Maravilha y Spinelli, 2018), un alto potencial de cizallamiento, el uso de disolventes en la recuperación mejorada de petróleo (EOR), la estimulación con ácidos, fenómenos electrocinéticos, entre otras causas (Leontaritis y col., 1994; Jamaluddin y col., 1995 ; Kelland 2014 ; Mansoori 2010). Los estudios de despresurización en muestras de petróleo vivo indican que la presión de floculación de los asfaltenos puede ser miles de psi más alta que el punto de burbuja del petróleo crudo. Esto amplía efectivamente el área de preocupación por el daño orgánico por asfaltenos en muchos sistemas (Newberry y col., 2000).

La acidificación de los pozos con fines de limpieza o de estimulación, ha dado lugar a la precipitación de los asfaltenos. La variación del pH cambia el equilibrio químico local y provoca una elevación de la concentración de algunos iones (hierro). Las formas predominantes de depósitos asfaltenicos que se encuentra después de un proceso de acidificación son lodos de hierro/asfaltenos (Jamaluddin y col., 1995).

El perfeccionamiento de las técnicas de recuperación de petróleo también ha dado lugar a problemas de deposición de asfaltenos. El uso de inundaciones con agua o con CO₂ altera el equilibrio interno del petróleo, mientras que la salmuera aumenta la precipitación de sólidos. El uso de CO₂ puede apoyar la solubilidad de los asfaltenos hasta cierto punto en el petróleo muerto. Sin embargo, en un petróleo vivo, que contiene gas en disolución, el CO₂ desestabiliza los asfaltenos (Jamaluddin y col., 1995).

Como solución a este tipo de daños, se ha empleado productos dispersantes para la estimulación, cuyos

resultados han demostrado ser beneficiosos en pozos que presentan problemas de precipitación (Newberry y col., 2000; Newberry y col., 2017).

3.3 Daños a la formación por deposición y adsorción

El fenómeno de adsorción de los asfaltenos en las superficies sólidas, comienza dentro del pozo de producción y continúa a lo largo de toda la cadena de producción (Adams 2014). La deposición de materiales carbonosos de este tipo, es un problema importante en la producción de petróleo (Campen y col., 2018), la separación de fase está representada por la aparición de partículas adhesivas primarias, que se unen al chocar y actúan como precursores de la formación de aglomerados (Schutte y col., 2015).

Existen evidencias que señalan que los elementos claves de la adsorción selectiva de asfaltenos sobre las superficies sólidas son los siguientes: la cantidad de heteroátomos presentes, los tipos de grupos funcionales, el grado de aromaticidad, el tamaño del núcleo aromático, el grado de sustitución de las cadenas alquílicas laterales, las características ácido-base, la cantidad de resinas presentes y la masa molecular. Todos estos factores contribuyen a la polaridad y a las interacciones estéricas de las moléculas individuales. El aumento de la polaridad a través del contenido de heteroátomos, el aumento de la aromaticidad y la disminución del impedimento estérico, permiten que las fracciones de asfaltenos con actividad superficial interactúen más favorablemente con las superficies (Adams 2014).

Las superficies adsorbentes también juegan un papel importante en la adsorción de los asfaltenos, las características de los poros, la acidez superficial, la carga superficial, la capacidad de intercambio catiónico (minerales arcillosos), la hidrofiliidad, el contenido de agua, el número de sitios activos, el tamaño, el carácter ácido-base, y la composición química afectan la cantidad total de asfaltenos adsorbidos (Adams 2014).

Se ha encontrado que en un intervalo de concentraciones de 200 a 10 000 mg / L de asfaltenos en disolución en tolueno. Los mismos se adsorben formando agregados primarios y luego agregados fractales de gran tamaño en la superficie del vidrio. Mediante datos experimentales se corroboró la formación de multicapas en esta superficie. En el caso de las mezclas de asfaltenos con resinas, los resultados sugieren un cambio en el comportamiento de los agregados de los asfaltenos, para la estabilidad y la adsorción sobre el vidrio. Debido a su estructura más alifática que el

asfaltenos, las resinas tienden a aumentar el espesor de las películas de los asfaltenos (Labrador y col., 2007).

Otros investigadores estudiaron la adsorción de los asfaltenos sobre la superficie de la caolinita y encontraron una isoterma de adsorción de tipo Langmuir, además expusieron que el proceso ocurre por la formación de una monocapa en la superficie. También evaluaron el desempeño de algunos polímeros de cardanol, que contienen grupos funcionales específicos los cuales presentan interacciones con los asfaltenos y encontraron que los polímeros estudiados fueron capaces de reducir la cantidad de asfaltenos adsorbido en el mineral (Maravilha y col., 2020).

Mediante el uso de moléculas modelos, y utilizando un polímero hidrofílico (PMAPS), se demostró que tenía capacidad de inhibir eficazmente el proceso de adsorción de C5Pe (una molécula modelo utilizada para evaluaciones de adsorción de asfaltenos). Esta tendencia se atribuye a la presencia de una capa hidratada en la interfase polímero/tolueno. En estudios de desprendimiento de película de asfaltenos adsorbidos, se demostró que los asfaltenos se adsorbían fuertemente en el polímero seco y que se desprendía cuando se sumergía en agua. Este fenómeno de desprendimiento de las películas de asfaltenos se atribuye a la baja energía libre interfacial en el disolvente estudiado (Higaki y col., 2014). Adicionalmente, se ha logrado la remoción de asfaltenos adsorbidos en una superficie de oro, usando una formulación diseñada para prevenir la formación de depósitos carbonosos durante la producción de crudo (Campen y col., 2019).

3.4 Cambios de mojabilidad

La mojabilidad del yacimiento es un concepto importante en la ingeniería de yacimientos y ha sido objeto de muchos estudios a lo largo de los años (Mohammed y col., 2020), es un factor importante en varios procesos de producción de petróleo (Kim y col., 1990; Wang y col., 2011), y se define como la tendencia de un fluido a esparcirse o adherirse a la superficie de un sólido en presencia de otros fluidos inmiscibles. En un sistema de roca/aceite/salmuera, es una medida de la preferencia que tiene la roca por la fase oleosa o por el agua. Es un factor importante en una serie de procesos de recuperación de hidrocarburos como son el comportamiento de la inundación, la presión capilar y la permeabilidad relativa, ya que controla la ubicación, el flujo y la distribución de los fluidos dentro del medio poroso (Kim y col., 1990; Anderson 1986; Anderson 1987).

Más de la mitad de las reservas mundiales de petróleo se encuentran en yacimientos de carbonatos. Este tipo de rocas, sin embargo, en la mayoría de los casos, tienden a tener una mojabilidad mixta o al aceite. Ha sido demostrado que la alteración de la mojabilidad (al agua) de la roca del yacimiento de carbonato aumenta significativamente la recuperación de petróleo (Deng y col., 2019). Por otro lado en los yacimientos de arenisca, la mojabilidad puede variar ampliamente desde estados fuertemente mojables por el agua a fuertemente mojables por el petróleo, y en muchos casos nos encontramos en un estado de mojabilidad media, neutral o intermedia donde la roca muestra igual preferencia por la fase aceite y por el agua (Wang y col., 2011).

La roca yacimiento, en muchos casos, está originalmente mojada por el agua, esta mojabilidad puede ser alterada por la adsorción de compuestos polares o la deposición de material orgánico que estaba originalmente en el crudo (Anderson 1986). El mecanismo predominante de tales alteraciones se debe a la adsorción superficial, que está controlada por los minerales que entran en contacto con los asfaltenos (Mohammed y col., 2020), Cuando existe un cambio de mojabilidad hacia la fase oleosa en presencia de agua móvil en el reservorio, se traduce en un aumento en la relación de producción agua/aceite (Bennion 2002). La deposición de los asfaltenos se considera como la causa más importante en la reversión de la mojabilidad en un yacimiento (Kim y col., 1990).

El cambio en la hidrofobicidad de una superficie sólida, se puede determinar a partir de la medición de los ángulos de contacto de las gotas de agua (Mohammed y col., 2019). Reciente, se han reportado medidas de ángulo de contacto para la caolinita pura, el cual es de aproximadamente 17° , que describe su carácter hidrofílico. A medida que ocurre la adsorción de los asfaltenos sobre la superficie de la caolinita, se produce un cambio en la humectabilidad del ángulo de contacto (aumenta hasta 60°). En consecuencia, las muestras de caolinita después del proceso de adsorción con asfaltenos, se hicieron cada vez menos hidrofílicas, debido al aumento en la cantidad de asfaltenos adsorbidos (Maravilha y col., 2020). También han sido reportados cambios de mojabilidad parecidos para la calcita, sílice e ilita (Mohammed y col., 2019).

La composición del fluido (fase aceite) en contacto con la superficie sólida juega un papel importante en la adsorción de los asfaltenos y sus subsecuentes cambios de la hidrofobicidad y energía superficial. Por ejemplo, la agregación y la deposición de asfaltenos a partir del n-heptano es mayor en comparación con la del tolueno, lo que

contribuye a los ángulos de contacto más grandes en las superficies de calcita, sílice e ilita, en comparación con el caso del tolueno (Mohammed y col., 2019). Varios productos químicos han demostrado su efecto sobre la humectabilidad; sin embargo, la selección de un modificador de humectabilidad apropiado debe hacerse sobre la base de los mecanismos subyacentes y su comportamiento en las condiciones del yacimiento (Deng y col., 2020).

4 Algunos disolventes y su interacción con los asfaltenos

Los asfaltenos son insolubles en parafinas de baja masa molecular (como el pentano y heptano) y solubles en compuestos aromáticos (como el Benceno, tolueno y xileno), los cuales pueden ser utilizados en la disolución de depósitos de asfaltenos (Yaseen y col., 2020; Abrahamsen 2012; Delbianco y col., 1997; Zekri y col., 2007). El orto-xileno es conocido como el mejor disolvente para los asfaltenos y el agua como el peor, aunque puede formar puentes de hidrógenos con ellos (Yaseen y col., 2017). Para mitigar algunos daños ocasionados por los asfaltenos, el xileno ha sido recomendado como disolvente en la realización de estimulaciones, reacondicionamiento y limpieza de pozos (Mansoori 2010).

El ciclohexano es mejor disolvente de asfaltenos que los n-alcenos (n-heptano), por lo que puede mantener una parte de los asfaltenos en un estado molecular mientras favorece la asociación de otra parte de los mismos, probablemente las especies de mayor masa molecular. Por tanto, los asfaltenos de menor masa molecular permanecen como moléculas individuales o en un estado de agregación muy baja (dímero o trímero) (Pereira y col., 2011).

La utilización de este tipo de disolventes presenta varios inconvenientes, como el uso de grandes cantidades y tratamientos frecuentes, su elevado costo y su bajo punto de inflamación debido su alta presión de vapor a condiciones normales, lo que aumenta el riesgo de exposición, al igual que el riesgo de incendio y explosión. Además los compuestos aromáticos son contaminantes y debido a regulaciones ambientales se requiere la búsqueda de disolventes más amigables con el medio ambiente. Adicionalmente podemos mencionar que poseen una capacidad de disolución de residuos de asfaltenos deficiente y una cinética de disolución de los mismos bastante baja (Leontaritis y col., 1988; Abrahamsen 2012; Delbianco y col., 1997; Jamaluddin y col., 1995; Ramos y col., 2010; Samuelson 1992). También han sido utilizadas mezclas de compuestos en los procesos de disolución de sedimentos de

asfaltenos en los pozos de petróleo, estas mezclas contienen entre un 70 y 80 % de compuestos aromáticos y alquil-aromáticos, mezclados con otros disolventes y acompañados con quinolinas y isoquinolinas (Delbianco y col., 1997).

5 Polímeros dispersantes y su interacción con los asfaltenos

Algunos polímeros son usados como inhibidores de precipitación y dispersantes de asfaltenos (Abrahamsen 2012, Lowry y col., 2017), este tipo de moléculas requieren de varios puntos de interacción molecular con los asfaltenos para su buen funcionamiento y los polímeros pueden ser adecuados en este sentido (Kelland 2014). Su eficiencia de dispersión está asociada con la capacidad de la solución inhibidora de estabilizar los asfaltenos mediante interacciones no covalentes, que eviten su agregación y su precipitación desde la disolución manteniéndolos suspendidos en el crudo (Ghloum y col., 2019).

Tienen características en común con las resinas de petróleo pero puede actuar por mecanismos diferentes. Ha sido reportado el mecanismo de adsorción de una resina nonilfenólica (según su isoterma de adsorción) sobre los asfaltenos, el cual se podría explicar en dos pasos; en el primer paso, los polímeros se adsorben individualmente sobre la superficie de asfaltenos; en el segundo paso, las interacciones entre los polímeros adsorbidos se vuelven predominantes y comienza la formación de agregados de polímeros en la superficie (León y col., 2001). Sin embargo, en el caso de la isoterma de adsorción de una resina nativa, el mecanismo era diferente y podía explicarse por la penetración de las moléculas de resinas, en los microporos de las partículas de asfaltenos. La penetración de las resinas en la estructura microporosa de los asfaltenos, puede conducir a la degradación parcial de las macroestructuras de los asfaltenos (Leon y col., 2001).

Los inhibidores de precipitación de asfaltenos tienen actividad interfacial y su funcionamiento como estabilizadores de asfaltenos está directamente relacionada con el comportamiento de adsorción sobre la superficie de los mismos (Rogel y col., 2002), formando una capa de estabilización estérica a su alrededor, en lo que se conoce como la corona alifática de los agregados, logrando así, interrumpir la agregación (Rogel 2011). Experimentos realizados mediante osmometría de presión de vapor (VPO) muestran que las moléculas inhibidoras con una mayor fracción de cabeza polar manifiestan una mayor adsorción en la superficie de asfaltenos en un solvente apolar. En otro

sentido, las altas concentraciones de polímeros pueden favorecer las interacciones entre ellos lo que disminuye la adsorción en la superficie de los asfaltenos (Bacernas y col., 2008).

Es posible manipular química y estructuralmente estas moléculas a fin de optimizar su rendimiento, y superar la eficacia de las resinas naturales. De esta manera, estos inhibidores impiden la desestabilización y la deposición de los asfaltenos en un mayor intervalo de condiciones de presión, temperatura y cizallamiento. Adicionalmente, podemos acotar que los productos basados en este tipo de moléculas, deben aplicarse al crudo antes de la deposición de los asfaltenos (Cenegy y col., 2001; Rogel y col., 2002). Además, existe una concentración óptima de inhibidor para cada sistema (Rogel 2011).

La química computacional ha sido utilizada para el estudio de polímeros eficaces en la dispersión de los asfaltenos, se ha encontrado que tales polímeros poseían una capacidad única de ocupar sitios activos de apilamiento en los agregados de asfaltenos (es decir, núcleos aromáticos), evitando así un mayor apilamiento π - π de los asfaltenos. Además, estos polímeros poseían una solubilidad superior en disolventes alifáticos y exhibía un menor colapso de la cadena en comparación con otras estructuras ensayadas (Lowry y col., 2017).

Los grupos funcionales ácidos tienen actividad superficial y pueden interactuar con los asfaltenos formando interacciones no covalentes, retrasando así el proceso de agregación (Ghloum y col., 2019). Es importante resaltar que no se puede generalizar sobre el uso de un tipo específico de molécula como dispersantes, ya que se ha comprobado que una molécula puede realizar su función en un tipo de crudo y en otro no (Marugán y col., 2008). Aunque se han realizado muchos intentos de reunir los mejores fragmentos y grupos funcionales, en una molécula multifuncional, los resultados son incipientes y no hay ejemplos de resultados satisfactorios (Mena y col., 2013).

En el caso del comportamiento de fase de los asfaltenos en el medio poroso, los fenómenos involucrados son múltiples y es necesario el ajuste de las interacciones lipofílicas e hidrofílicas de los polímeros para aumentar su adsorción en las diversas interfases involucradas. En tales casos los productos formulados deben ser capaces de eliminar y estabilizar los asfaltenos adsorbidos en los minerales. Además, restaurar la mojabilidad al agua de las rocas yacimiento. Por lo tanto es importante seleccionar la

mezcla correcta de disolventes que permitan a los polímeros revertir este tipo de daños (Velásquez y col., 2021).

6 Estructuras y grupos funcionales presentes en polímeros dispersantes de asfaltenos

La presencia de grupos funcionales polares que puedan adsorberse en la superficie de los asfaltenos, a través de las interacciones polares es de vital importancia en el retraso de la agregación de los asfaltenos y su subsiguiente precipitación (Ghloum y col., 2019). A pesar de sus diferencias poseen dos características estructurales básicas: un fragmento polar que proporciona la interacción hacia las partes polares de los asfaltenos interactuando con los anillos aromáticos y sus grupos polares, y un fragmento apolar (que pueden estar o no ramificados) que proporciona interacciones hacia las partes apolares de los asfaltenos, y realizan la función de formar una barrera estérica que evita el acercamiento de las moléculas de asfaltenos evitando así su agregación y además proporciona miscibilidad dentro del medio hidrocarbonado (Mena col., 2009; Mena col., 2013). Ha sido demostrado que tanto la polaridad, como la longitud de las cadenas de los surfactantes tienen un papel importante en el control del proceso de dispersión. También se conoce que un aumento de la acidez del grupo principal del surfactante podría promover la capacidad del mismo para estabilizar los asfaltenos al aumentar la atracción ácido-base entre los asfaltenos y el surfactante (Chang y col., 1994).

Los polímeros que contienen fragmentos aromáticos y grupos funcionales fuertemente polares, tales como amidas o carbonilos han tenido bastante éxito para prevenir la precipitación de asfaltenos (Lowry y col., 2017), los inhibidores a base de ácido son más efectivos en algunos crudos debido a su alta polaridad y compatibilidad con la los asfaltenos (Ghloum y col., 2009). A medida que aumenta el número básico del crudo, los inhibidores basados en moléculas polianiónicas se vuelven menos eficaces y los inhibidores policatiónicos se vuelven más eficaces (Ghloum y col., 2009). La especificidad de los inhibidores de asfaltenos, en este caso, pueden explicarse por las interacciones ácido-base entre el inhibidor y las especies polares en los asfaltenos (Smith y col., 2008).

La eficiencia de aditivos propoxilados mostraron un mayor desempeño como dispersantes de asfaltenos, que una resina poli-dodecilfenol-formaldehído en los crudos del campo Hossia (Ras Gharib, desierto oriental de Egipto) (Ghaffar y col., 2013), por otro lado, los polímeros de estructura tipo cepillo han sido estudiados en los procesos de

adsorción superficial en asfaltenos mostrando excelentes resultados (Higaki y col., 2014). Se han sintetizado copolímeros de alfa olefinas C_{16} y anhídrido maleico (MAC), cuya parte lipofílica tienen forma de peine, y puede formar una estructura espacial estable que puede evitar la deposición de los asfaltenos (Liu y col., 2019).

Evaluaciones de dispersión de asfaltenos a condiciones de yacimiento, mediante el uso de microscopía a alta presión y alta temperatura, mostraron que los inhibidores más eficientes redujeron el tamaño promedio de las partículas de agregados de asfaltenos en un 58%. Esto se atribuye a la presencia de un alto contenido de aromáticos y grupos funcionales polares ácidos y/o alcoholes en las estructuras moleculares de estos inhibidores, lo cual es vital para la dispersión de los asfaltenos y la prevención de la formación de grandes agregados de asfaltenos a través de interacciones π - π y fuerzas de Van der Waals (Ghloum y col., 2019).

Otro aspecto importante para su uso en tratamiento de estimulación matricial es que la presencia de grupos ácidos en la molécula, puede interactuar con la roca yacimiento, aumentando así la adsorción y esto puede dar una mayor durabilidad de tiempo de producción luego de un tratamiento de estimulación de pozos (Kelland 2014), además, los fluidos a base de polímeros, son muy beneficiosos en términos de generar una mayor viscosidad para limpiar el pozo durante cualquier intervención (Bataweel 2015).

7 Algunos polímeros dispersantes de asfaltenos

Dentro de los polímeros que han sido utilizados en la inhibición y dispersión de asfaltenos, podemos mencionar los polímeros de ésteres de acrilato o maleato, resinas de fenol-formaldehído alquil sustituidas (Stephenson y col., 1991) y sus similares sulfonadas (Abrahamsen 2012), polímeros vinílicos (Stephenson y col., 1991), oxazolidinas y los derivados poliisobutileno succinimida (Mena y col., 2013), los condensados de ácidos grasos o los aductos de epóxidos grasos con (poli)aminas o polioles, poliolefinas, y los alcoholes grasos o condensados de aminas grasas con ácidos carboxílicos, lignosulfonatos, asfaltenos polialcoxilados (Kelland 2014), copolímeros alfa olefinas C_{16} y anhídrido maleico (Liu y col., 2019).

El grupo éster de los poliésteres y los grupos amidas de las poliamidas, suelen proceder de reacciones con monómeros de anhídrido acrílico y/o anhídrido maleico, también podrían utilizarse alcanosatos de vinilo. Los

monómeros no esterificados de este tipo también permiten la incorporación de grupos carboxílicos libres, para una mejor adsorción de las rocas en las aplicaciones de compresión (Kelland 2014).

Han sido desarrollados copolímeros en bloque como dispersantes de asfaltenos, como por ejemplo un copolímero de bloque de poli (dodecilfenol-formaldehído) -b-poli (oxipropileno) para su uso como inhibidor y dispersante de asfaltenos. El material se sintetizó en dos pasos. Primero, se sintetizó resina de poli (dodecilfenol- formaldehído) y luego estos compuestos se propoxilaron (Ghaffar y col., 2013). Han sido sintetizados dispersantes poliméricos MAC. En un primer paso se hicieron reaccionar anhídrido maleico con una alfa-olefina C₁₆, esta síntesis se llevó a cabo por polimerización por radicales libres. En el segundo paso se hizo reaccionar el polímero formado con anilina, p-aminofenol o ácido p-aminobenzoico. Los resultados mostraron que el dispersante sintetizado con ácido p-aminobenzoico tenía mejor desempeño para el crudo estudiado (Liu y col., 2019).

8 Polímeros derivados de alquilfenoles obtenidos del petróleo como dispersantes de asfaltenos

Los oligómeros y las resinas polialquilfenólicas, han sido utilizados como inhibidores de la precipitación de asfaltenos (Kelland 2014; Leon y col., 2001), además, han sido usados para mitigar algunos daños a la formación por asfaltenos (Velasquez y col., 2021). Es un producto de condensación del formaldehído y un fenol monohídrico. Esta reacción permite crear una gama ilimitada de resinas, dependiendo del tipo de fenol, la relación fenol-formaldehído, el tipo y la cantidad de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción (Knop y col., 1985). Los fenoles son compuestos aromáticos que contienen uno o más grupos hidroxilos que están unidos a un anillo aromático (Frank y col., 1968). Las propiedades químicas del fenol son únicas y debido a la presencia conjunta del grupo hidroxilo y el anillo aromático en ellos se pueden llevar a cabo reacciones nucleofílicas y electrofílicas (Pilatos 2010). Las reacciones por las cuales se llevan a cabo este tipo de polímeros, se denominan reacciones de condensación debido a la producción de agua asociada y otros subproductos liberados en el proceso (Alakbari y col., 2020). Existen dos vías principales para la síntesis de este tipo de resinas, la primera, en medio básico y usando una relación de 1 a 4 moles de formaldehído por mol de fenol, para producir resinas del tipo resoles y otra en medio básico con una relación de <1 de

formaldehído por mol de fenol para producir las resinas conocidas como novolacas (Pilatos 2010; Gogotov y col., 2009; Covarrubias y col., 2016).

En cuanto a la adsorción sobre los asfaltenos usando n-heptano como disolvente, presentan un tipo de isoterma de adsorción de dos mesetas, tanto para un nonilfenol como para una resina nonilfenólica, este tipo de isoterma se relacionan con un mecanismo de adsorción en dos pasos. En el primer paso el compuesto es adsorbido por interacciones con la superficie de los asfaltenos, en el segundo paso la adsorción se lleva a cabo por interacciones con el anfifilo adsorbido previamente. Adicionalmente, se ha encontrado una mayor afinidad de la resina nonilfenólica que del nonilfenol crudo por los asfaltenos. La actividad por mol de nonilfenol es mayor para el copolímero que para el monómero. Entonces, la polimerización favorece la actividad como estabilizador de asfaltenos en la resina fenólica estudiada (Leon y col., 2001). Adicionalmente, estas resinas pueden ser modificadas por reacciones subsecuentes a su síntesis. En un estudio a condiciones de yacimiento, se evaluó una resina nonilfenol-formaldehído modificada por poliaminas, la cual mostró el mejor desempeño en crudos vivos de las resinas estudiadas. Este producto químico modificó la presión de inicio de precipitación de los asfaltenos en un petróleo ligero desde 4300 psi a aproximadamente 3600 psi y disminuyó la precipitación de asfaltenos en un petróleo pesado en aproximadamente un 30 % (Firoozinia y col., 2016).

9 Policardanol, un polímero derivado de alquilfenoles obtenidos de fuentes naturales como dispersantes de asfaltenos

El líquido extraído de la cáscara de anacardo es rico en cardanol. El cardanol y el policardanol influyen en el comportamiento de dispersión de los asfaltenos en mezclas de disolventes modelos. El cardanol tiene un comportamiento comparable al nonilfenol (Lucas y col., 2009) y actúa como dispersante, mientras que el policardanol puede actuar como dispersante o floculante de asfaltenos dependiendo de su arquitectura molecular, concentración y tipo de asfaltenos (Celia-Silva y col., 2020). Autores que han estudiado este fenómeno, atribuyen el efecto floculante del policardanol a la gran cantidad de grupos fenólicos presentes en el polímero, ya que tienen la capacidad de flocular las partículas de asfaltenos o aumentar su polaridad, reduciendo su solubilidad en disolventes aromáticos (Lucas y col., 2009). Como otros compuestos fenólicos, el cardanol puede condensarse con aldehídos para formar resinas resol y

novolaca, dependiendo en las condiciones del sistema de reacción, como el catalizador utilizado y la relación molar de los reactivos. También pueden llevarse a cabo reacciones de adición. (Loureiro y col., 2017).

10 Conclusiones

Para evitar la disminución de producción de un pozo de petróleo con problemas de precipitación de asfaltenos se requiere el uso de productos químicos que retardan y revierten los daños ocasionados por los mismos, en este sentido los polímeros siguen teniendo gran aplicabilidad. Los polímeros tienen una gran importancia en la prevención y solución de los problemas asociados debido a su versatilidad, la existencia de una gama ilimitada de moléculas, permiten la incorporación de grupos funcionales específicos que mejoran sus interacciones con los asfaltenos, además, su gran diversidad estructural permite la creación de polímeros que evitan el acercamiento de las partículas de asfaltenos una vez adsorbidos en ellas. La importancia del estudio detallado de los asfaltenos, los polímeros aplicados y los fenómenos interfaciales involucrados, permiten la prevención y solución de los daños a la formación ocasionados por los asfaltenos, logrando la disminución de dosis de tratamiento y frecuencias de aplicación, lo que resulta en un aumento de producción y una disminución de los costos asociados a la industria.

Recibido: 20 de abril de 2022

Aceptado: 27 de julio de 2022






Referencias

- Abrahamsen, E.L. (2012). Organic flow assurance: Asphaltene dispersant/inhibitor formulation development through experimental design, Universidad de Stavanger. <https://uis.brage.unit.no/uis-xmlui/bitstream/handle/11250/182547/Abrahamsen%2C%20Eirin%20L..pdf?sequence=1>
- Acevedo, S., Rodríguez, P. and Labrador, H. (2004). An Electron Microscopy Study of Crude Oils and Maltenes. *Energy & Fuels*, 18(6), pp. 1757–1763. <https://doi.org/10.1021/ef040044j>
- Acevedo, S., Gutierrez, L.B., Negrin, G., Pereira, J.C., Méndez, B., Delolme, F., Dessalces, G. and Broseta, D. (2005). Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes: A Comparison between mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry, *Energy & Fuels*, 19(4), pp. 1548-1560. <https://doi.org/10.1021/ef040071+>
- Adams, J.J. (2014). Asphaltene Adsorption, a Literature Review, *Energy & Fuels*, 28(5), pp. 2831–2856. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
- Alakbari, F.S., Mohyaldinn, M.E., Muhsan, A.S., Hasan, N. and Ganat, T. (2020). Chemical Sand Consolidation: From Polymers to Nanoparticles. *Polymers*, 12(5), pp. 1069. <https://doi.org/10.3390/polym12051069>
- Anderson, W.O. (1986). Wettability Literature Survey-Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability, *J Petroleum Technology*, 38(10), pp. 1125-1144. <https://doi.org/10.2118/13932-PA>
- Anderson, W.O. (1987). Wettability Literature Survey-Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding, *J Petroleum Technology*, 39(12), pp. 1605-1622. <https://doi.org/10.2118/16471-PA>
- Atta, A.M. (2013). Electric Desalting and Dewatering of Crude Oil Emulsion Based on Schiff Base Polymers As Demulsifier, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, pp. 9474 – 9498. [www.electrochemsci.org > papers > vol8 > 80709474](http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80709474)
- Barcenas, M., Orea, P., Buenrostro-González, E., Zamudio-Rivera, L.S. and Duda, Y. (2008). Study of Medium Effect on Asphaltene Agglomeration Inhibitor Efficiency, *Energy & Fuels*, 22(3), pp. 1917-1922. <https://doi.org/10.1021/ef700773m>
- Bennion, D.B. (2002). An Overview of Formation Damage Mechanisms Causing a Reduction in the Productivity and Injectivity of Oil and Gas Producing Formations, *J of Canadian Petroleum Technology*, 41(11). <https://doi.org/10.2118/02-11-das>
- Bataweel, M.A., Al-Ghamdi, A.H., Osode, P.I., Almu-barak, T.A., Azizi, E.S., Sarhan, E. and Al-Faifi MG. (2015). Formation Damage Diagnosis Facilitates a Successful Remedial Treatment Design and Execution in Sandstone Horizontal Oil Producer: A Laboratory and Field Case Study. SPE European Formation Damage Conference and Exhibition. <https://jpt.spe.org/formation-damage-diagnosis-facilitates-successful-remediation-sandstone>
- Buenrostro-Gonzalez, E., Groenzin, H., Lira-Galeana, C. and Mullins, O.C. (2001). The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. *Energy & Fuels* 15(4), pp. 972-978. <https://doi.org/10.1021/ef0100449>
- Campen, S., Smith, B. and Wong, J.S.S. (2018). Deposition of asphaltene from destabilized dispersions in heptane-toluene. *Energy & Fuels*, 32(9), pp. 9159–9171. <https://doi:10.1021/acs.energyfuels.8b01887>

- Campen, S., Moorhouse, S.J. and Wong, J.S.S. (2019). Mechanism of an asphaltene inhibitor in different depositing environments: Influence of colloid stability. *J of Petroleum Science and Engineering*, 184, 106502. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106502>.
- Celia-Silva, L.G., Vilela, P., Morgado, P., Lucas, E.F., Martins, L.F.G. and Filipe, E.J.M. (2020). Preaggregation of Asphaltenes in the Presence of Natural Polymer by Molecular Dynamics Simulation. *Energy & Fuels*, 34(2), pp. 1581–1591. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03703>
- Cenegy, L.M. (2001). Survey Of Successful World-wide Asphaltene Inhibitor Treatments In Oil Production Fields, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers Inc.: New Orleans, Louisiana. <https://doi.org/10.2118/71542-MS>
- Chang, C.L. and Fogler, H.S. (1994). Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles, 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. *Langmuir*, 10(6), pp. 1749–1757. <https://doi.org/10.1021/la00018a022>
- Civan, F. (2000). Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas.
- Civan, F. (2016). Formation Damage Control and Remediation—Conventional Techniques and Remedial Treatments for Common Problems, Reservoir Formation Damage. In book: Reservoir Formation Damage. pp. 763–792. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801898-9.00022-9>
- Covarrubias, H., Sáenz, A., Galindo, A.O. and Castañeda, F. (2016). Resinas Termoestables de Fenol-Formaldehído. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 17, (6). <https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/07/2016-covarrubias.pdf>
- Delbianco, A. and Stroppa, F. (1997). Composición Efectiva In Removing Asphaltenes. United States Patent. US5690176A. <https://patents.google.com/patent/US5690176>
- Deng, X., Kamal, M.S., Patil, S., Hussain, S. and Zhou, X. (2019). A Review on Wettability Alteration in Carbonate Rocks: Wettability Modifiers. *Energy & Fuels*, 34, pp. 31–54. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03409>
- Firoozinia, H., Hossein-Abad, K.F. and Varamesh, A. (2016). A comprehensive experimental evaluation of asphaltene dispersants for injection under reservoir conditions. *Pet. Sci.* 13: pp. 280–291. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12182-016-0078-5>
- Frank, H.G. and Collin, G. (1968) *Steinkohlenteer*, p 152, Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Ghaffar, A.M., Kabel, K.I., Farag, R.K., Maysour, N.E. and Zahran, M.A.H. (2013). Synthesis of Poly(dodecyl Phenol Formaldehyde)-B-Poly(oxypropylene) Block Copolymer, and Evaluation as Asphaltene Inhibitor and Dispersant. *Res Chem Intermed*, 41 (1), pp. 443–455. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1243-8>
- Ghloum, E.F., Al-Qahtani, M. and Al-Rashid, A. (2010). Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70(1-2), pp. 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.10.003>
- Ghloum, E.F., Rashed, A.M., Safa, M.A., Sablit, R.C. and Al-Jouhar, S.M. (2019). Mitigation of asphaltenes precipitation phenomenon via chemical inhibitors. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175, pp. 495–507. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.071>
- Gogotov, A.F., Varfolomeev, A.A., Sinegibskaya, A.D., Kanitskaya, L.V. and Rokhin, A.V. (2009). *Russian Journal of Applied Chemistry* 82(6), pp. 1102–1105. <https://doi.org/10.1134/S1070427209060330>
- Gutierrez, L.B., Ranaudo, M.A., Méndez, B. and Acevedo S. (2001). Fractionation of Asphaltene by Complex Formation with p-Nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids. *Energy & Fuels*, 15(3), pp. 624–628. <https://doi.org/10.1021/ef000180y>
- Higaki, Y., Hatae, K., Ishikawa, T., Takanohashi, T., Hayashi, J. and Takahara, A. (2014). Adsorption and Desorption Behavior of Asphaltene on Polymer-Brush-Immobilized Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 20385–20389. <https://doi.org/10.1021/am505904b>
- Jamaluddin, A.K.M. and Nazarko, T.W. (1995) Process for removing and preventing near wellbore damage due to asphaltene precipitation. United States Patent. US5425422A. Noranda Inc., Toronto, Canada. <https://patents.google.com/patent/US5425422A/en>
- Kelland MA, 2014, *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL. <https://doi.org/10.1201/b16648>
- Kim, S.T., Boudh-Hir, M.E. y Mansoori, G.A. (1990). The Role of Asphaltene in Wettability Reversal, SPE Paper # 20700, *Proceed. 65th SPE Ann. Tech. Conf.*, New Orleans, LA, pp. 799–809, Sep. 23 – 26.

- <https://doi.org/10.2118/20700-MS>
- Knop, A. and Pilato, L.A. (1985). Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance, Future Directions; Springer-Verlag, Berlin: Heidelberg, 24.
<https://doi.org/10.1002/pol.1986.140241211>
- Kosta, J., Leontaritis, K.J., Mansoori, G.A. and Jiang, T.S. (1986). Asphaltene Deposition in Oil Recovery: A Survey of Field Experiences and Field Approaches, ICAT Proceed., 11 Pages, DeKalb, IL, USA.
https://www.academia.edu/37565071/Asphaltene_Deposition_in_Oil_Recovery_A_Survey_of_Field_Experiences_and_Field_Approaches
- Leontaritis, K.J. and Mansoori, G.A. (1988). Asphaltene Deposition in Oil Recovery: A Survey of Field Experiences and Research Approaches, J. Pet. Science and Eng. 1 () Pp. 229-239.
https://www.academia.edu/11678628/Asphaltene_deposition_a_survey_of_field_experiences_and_research_approaches
- Leontaritis, K.J., Amaefule, J.O. and Charles, R.E. (1994). "A Systematic Approach for the Prevention and Treatment of Formation Damage Caused by Asphaltene Deposition," SPE Prod. Facil, p. 157.
https://www.academia.edu/11678638/A_Systematic_Approach_for_the_Prevention_and_Treatment_of_Formation_Damage_Caused_by_Asphaltene_Deposition
- Labrador, H., Fernandez, Y., Tovar, J., Muñoz, R. and Pereira, J.C. (2007) Ellipsometry Study of the Adsorption of Asphaltene Films on a Glass Surface, Energy & Fuels, 21(3), pp. 1226–1230.
<https://doi.org/10.1021/ef060375r>
- Law, J., Headen, T.F., Jiménez-Serratos, G., Boek, E.S., Murgich, J. and Muller, E.A. (2019). A Catalogue of Plausible Molecular Models for the Molecular Dynamics of Asphaltenes and Resins obtained from Quantitative Molecular Representation. Energy & Fuels, 33, 10, pp. 9779–9795.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02605>
- Leon, O., Contreras, E., Rogel, E., Dambakli, G., Espidel, J. and Acevedo, S. (2001). The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene Flocculation. Energy & Fuels, 15, 5, pp. 1028 – 1032.
<https://doi.org/10.1021/ef010032n>
- Lichaa, P.M. and Herrera, L. (1975). Electrical and other effects related to the formation and prevention of asphaltene deposition problem in Venezuelan Crudes. Soc. Pet. Eng. AIME, Paper No. 5304.
<https://doi.org/10.2118/5304-MS>
- Liu, G., Yang, J., Song, J. and Xu, X. (2019). Inhibition of asphaltene precipitation in blended crude oil using novel oil-soluble maleimide polymers. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 41:20, pp. 2460-2470.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1568628>
- Loureiro, T., Dip, R.M.M., Lucas, E. and Spinelli, L. (2017). Cardanol Polymerization Under Acid Conditions By Addition And Condensation Reactions. Journal of Polymers and the Environment, 26 (2), pp. 555 – 566.
<https://doi.org/10.1007/s10924-017-0969-6>
- Lowry, E., Sedghi, M. and Goual, L. (2017). Polymers for Asphaltene Dispersion: Interaction Mechanisms and Molecular Design Considerations. Journal of Molecular Liquids, 230, pp. 589-599.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.028>
- Lucas, E.F., Mansur, C.R.E., Spinelli, L. and Queirós, Y.G.C. (2009). Polymer science applied to petroleum production, Pure and Applied Chemistry, 81(3), 473–494.
<https://doi.org/10.1351/pac-con-08-07-21>
- Maravilha, T.S.L. and Spinelli, L.S. (2018). Polycardanol and Poly(cardanol-co-styrene): Synthesis, Characterization, and Performance as Asphaltene Flocculant, Macromolecular Symposia, 381(1), 1800105.
<https://doi.org/10.1002/masy.201800105>
- Maravilha, T.S.L., Middea, A. and Spinelli, L.S. (2020). Reduction of asphaltenes adsorbed on kaolinite by polymers based on cardanol. Braz. J. Chem. Eng, 38(3), pp. 155–163.
<https://doi.org/10.1007/s43153-020-00082-2>
- Maruga, J., Calle, J.A., Dufour, J., Gimenez-Aguirre, R., Peña, J.L. and Merino-Garcia, D. (2009). Characterization of the Asphaltene Onset Region by Focused-Beam Laser Reflectance: A Tool for Additives Screening. Energy & Fuels, 23, pp. 1155–1161.
<https://doi.org/10.1021/ef800626a>
- Mena, V., Lopez, S., Zamudio, L., Douda, Y., Lozada, M., Morales, A., Beltrán, H., Buenrostro, E. and Barcenás, M., (2009). Formulaciones de Aditivo Inhibidor Dispersante de Asfaltenos a base de Oxazolidinas derivadas de Polialquil o Polialquenil N-hidroxialquil Succinidimidias, Patents. WO 2009/078694 A1. Organización Mundial de la Propiedad Intelectual.
<https://patents.google.com/patent/WO2009078694A1/es>
<https://doi.org/10.1016/j.petro.2003.12.007>
- Mansoori, G.A. (2010). Remediation Of Asphaltene and Other Heavy. SOCAR Proceed. 4, pp. 12-23. DOI: 10.5510/OGP20100400039
- Mena-Cervantes, V.Y., Hernández-Altamirano, R., Buenrostro-González, E., Beltrán, H.I. and Zamudio-Rivera, L.S. (2013). Development of oxazolidines derived from polyisobutylene

- succinimides as multifunctional stabilizers of asphaltenes in oil in-dustry. *Fuel* 110, pp. 293–301.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.071>
- Mohammadzadeh, O., Taylor, S.D., Eskin, D. and Ratulowski, J. (2017). Experimental Investigation of Asphaltene Induced Formation Damage due to Pressure Depletion of Live Reservoir Fluids in Porous Media, SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in San Antonio, Texas, USA, 9-11. SPE-187053-M.
<https://doi.org/10.2118/187053-MS>
- Mohammed, S. and Gadikota, G. (2019). Dynamic Wettability Alteration of Calcite, Silica and Illite Surfaces in Subsurface Environments: A Case Study of Asphaltene Self-Assembly at Solid Interfaces, *Applied Surface Science*, Volume 505, 1 March 2020, 144516.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144516>
- Mohammed, I., Mahmoud, M., El-Husseiny, A., Al Shehri, D., Al-Garadi, K., Shahzad-Kamal, M. and Saheed-Alade, O. (2020). Impact of Asphaltene Precipitation and Deposition on Wettability and Permeability, *ACS Omega*, 6, 31, pp. 20091–20102.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03198>
- Mousavi-Dehghani, S.A., Riazi, M.R., Vafaie-Sefti, M., Mullins, O.C. and Sheu, E.Y. (1998). *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Plenum Press, New York, Unite State of America.
- Mousavi-Dehghani, S.A., Riazi, M.R., Vafaie-Sefti, M. and Mansoori, G.A. (2004). An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations. *J. Pet. Science and Eng.* 42, pp. 145–156.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2003.12.007>
- Mullins, O.C. and Sheu E.Y. (1998). *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Springer Science and Business Media New York, 1st edition. New York.
- Mullins, O.C., Betancourt, S.S., Cribbs, M.E., Dubost, F.X., Creek, J.L., Andrews, A.B. and Venkataramanan, L. (2007). The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs. *Energy & Fuels*, 21 (5), pp. 2785-2794.
<https://doi.org/10.1021/ef0700883>
- Mullins, O.C. (2011). The Asphaltenes, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 4, pp. 393–418.
<https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849>
- Newberry, M.E. and Barker, K.M. (2000). Organic Formation Damage Control and Remediation, SPE 58723, Paper presented at 2000 SPE International Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana 23–24.
<https://doi.org/10.2118/58723-MS>
- Newberry, M.E., Jackson, S.J., Tong Canh Son. Pham Thanh Hang. (2017). Organic and Inorganic Formation Damage and Remediation, *PETROVIETNAM*, 6, pp. 39-44.
<https://doi.org/10.25073/ptrovietnam%20journal.v6i0.225>
- Nordgård, E.L., Sørland, G. and Sjöblom, J., (2010). Behavior of Asphaltene Model Compounds at W/O Interfaces, *Langmuir*, 26, 4, pp. 2352 - 2360.
<https://doi.org/10.1021/la902801c>
- Pereira, J.C., Delgado-Linares, J., Briones, A., Guevara, M., Scorzza, C. and Salager, J.L. (2011). The Effect of Solvent Nature and Dispersant Performance on Asphaltene Precipitation from Diluted Solutions of Instable Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, 29(23), pp. 2432–2440.
<https://doi.org/10.1080/10916461003735061>
- Pilatos, L. (2010). *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York.
- Raya, S.A., Mohd Saaid, I., Abbas Ahmed, A. and Abubakar Umar, A., (2020). A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, pp. 1711–1728.
<https://doi.org/10.1007/s13202-020-00830-7>
- Ramos, L. y Roberto, K. (2010). Tesis de Grado: Estudio sobre la deposición y remoción de asfaltenos durante el flujo a través de medios porosos, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, México, DF.
- Rogel, E., Contreras, E. and Leon, O. (2002). An experimental theoretical approach to the activity of amphiphiles as asphaltene stabilizers, *Petroleum Science and Technology*, 20(7-8), pp. 725-739.
<https://doi.org/10.1081/LFT-120003707>
- Rogel, E. (2011). Effect of Inhibitors on Asphaltene Aggregation: A Theoretical Framework. *Energy & Fuels*, 25(2), 472–481.
<https://doi.org/10.1021/ef100912b>
- Smith, D.F., Klein, G.C., Yen, A.T., Squicciarini, M.P., Ryan, P., Rodgers, R.P. and Marshall, A.G. (2008). Crude Oil Polar Chemical Composition Derived from FT ICR Mass Spectrometry Accounts for Asphaltene Inhibitor Specificity, *Energy & Fuels*, 22 (5), pp. 3112–3117.
<https://doi.org/10.1021/ef800036a>
- Samuelson, M.L. (1992). Alternatives to Aromatics for Solvency of Organic Deposits, Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, February 26-27. SPE 23816.
<https://doi.org/10.2118/23816-MS>
- Stephenson, W.K. and Kaplan, M. (1991). Asphaltene dispersants-inhibitors, Patent CA2029465, assigned to Nalco Chemical Co.
<https://patents.google.com/patent/CA2029465A1/ja>

- Schutte, K.C.J., Portela, L.M., Twerda, A. and Henkes, R.A.W.M. (2015). Hydrodynamic Perspective on Asphaltene Agglomeration and Deposition, *Energy Fuels*, 29(5), pp. 2754–2767.
<https://doi.org/10.1021/ef501931h>
- Velasquez, I., Silva, I., Martínez, L., Rattia, L., Labrador, H., Villanueva I., Pérez, V., Agüero, B., Gonzalez, M., Monroy, R., Bejarano, C., Milano, E., Mendoza, G. and Pereira, J. (2021). Interfacial phenomena in petroleum reservoir conditions related to fluid-fluid interactions and rock-fluid interactions: Formulation effects and in porous medium test, *J of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109076.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109076>
- Wang, Y., Xu, H., Yu, W., Bai, B., Song, X. and Zhang, J. (2011). Surfactant induced reservoir wettability alteration: Recent theoretical and experimental advances in enhanced oil recovery. *Petroleum Science*, 8(4), pp. 463–476.
<https://doi.org/10.1007/s12182-011-0164-7>
- Wu, X. (2003). Investigating the Stability Mechanism of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions through Isolation and Characterization of the Stabilizing Materials at the Interface, *Energy & Fuels* 2003, 17, pp. 179–190.
<https://doi.org/10.1021/ef020098y>
- Xu, H. and Pu, C. (2013). Removal of Near-wellbore Formation Damage by Ultrasonic Stimulation. *Petroleum Science and Technology*, 31(6), pp. 563–571.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2011.586959>
- Yaseen, S. and Mansoori, G.A. (2017). Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 156, pp. 118–124,
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.05.018>
- Yaseen, S. and Mansoori, G.A. (2020). Asphaltenes Behavior During Petroleum Reservoirs Acidizing (A Molecular-Scale Onset Study). *SOCAR Proceedings*, 3, pp. 38–46.
<https://doi.org/10.5510/OGP20200300443>
- Zekri, A.Y., Shedid, S.A. and Alkashef, H. (2007). A new technique for treatment of permeability damage due to asphaltene deposition using laser technology, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 59(3–4), pp. 300–308.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2007.05.005>
- Agüero, Barí:** Ing. Químico. Profesor Contratado Universidad de Carabobo (Carabobo–Venezuela). Estudiante del Doctorado en Química Tecnológica y Asistente de Investigación en el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Correo electrónico: bariguitar@gmail.com  <https://orcid.org/0000-0002-5471-3765>
- Pereira, Juan:** Dr. en Ciencias Aplicadas. Director del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Profesor Titular Universidad de Carabobo (Carabobo–Venezuela) y consultor industrial en fenómenos interfaciales.  <https://orcid.org/0000-0003-4600-726X>
- Labrador, Henry:** Dr. En Química. Profesor Titular Universidad de Carabobo (Carabobo–Venezuela). Investigador del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Correo electrónico: labradorh12@yahoo.fr  <https://orcid.org/0000-0002-8500-3379>
- Villanueva, Ivan:** Lic. En Química. Estudiante del Doctorado en Química Tecnológica FACYT-UC. Profesor Agregado Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo (Carabobo–Venezuela). Investigador del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Consultor industrial en investigación & Desarrollo. Correo electrónico: ijvsequera@gmail.com  <https://orcid.org/0000-0003-4527-2280>
- Pérez, Víctor:** Lic. En Química. Investigador del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Estudiante del Doctorado de Química Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo (Carabobo–Venezuela). Correo electrónico: vmperezuc@gmail.com  <https://orcid.org/0000-0001-8048-3652>

Recibido: 15 de enero de 2022

Aceptado: 15 de mayo de 2022

