

Síntesis de resinas fenol-formaldehído y su aplicación como dispersante y desemulsionante en emulsiones de petróleo pesado con asfaltenos floculados

Julio César Palacios¹, Shirley Marfisi-Valladares^{*2}, Luis Moreno², Yaneis Obando³

¹) Hessa Chemical, C.A, Lechería, estado Anzoátegui, Venezuela.

²) Laboratorio de Sistemas Dispersos y Ambiente, Grupo Sistemas Dispersos y Electroquímica, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Barcelona, Venezuela.

³) Grupo de investigación Diseño de Reactores Catalíticos, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Barcelona, Venezuela.

(*) marfisi.shirley@gmail.com; smafisi@udo.edu.ve

Recibido: 10/05/2025

Revisado: 16/06/2025

Aceptado: 25/06/2025

Resumen

Durante las actividades de producción de petróleo se requiere de la desestabilización de los sistemas coloidales presentes. Con la finalidad de aportar surfactantes de fabricación nacional para suplir los tratamientos químicos, se realizó la síntesis de resinas fenol-formaldehído (resol, novolac y terbutilfenol). Las pruebas de desempeño indicaron que la resina resol presentó mejor rendimiento como dispersante de asfaltenos, logrando 100 % eficiencia con 50 ppm. Una vez etoxilada, fue eficiente para deshidratar emulsiones de petróleo pesado con asfaltenos floculados, separando 99,99 % de agua y confirmando la funcionalidad de las resinas y su viabilidad para la manufactura a escala comercial.

Palabras clave: resinas fenólicas; asfaltenos; dispersantes; desemulsionantes; petróleo

Abstract

Synthesis of phenol-formaldehyde resins and their application as dispersants and demulsifiers in heavy oil emulsions with flocculated asphaltenes. The destabilization of the colloidal systems present is required during oil production activities. With the purpose of providing nationally manufactured surfactants to supply chemical treatments, the synthesis of phenol-formaldehyde resins (resol, novolac and terbutylphenol) was carried out. Performance tests indicated that the resol resin presented better performance as an asphaltene dispersant, achieving 100 % efficiency at 50 ppm. After ethoxylation, it was efficient for dehydrating heavy oil emulsions with flocculated asphaltenes, separating 99.99 % of water and confirming the functionality of the resins and their viability for commercial scale manufacturing.

Keywords: Phenolic resins; Asphaltenes; Dispersants; Demulsifiers; Crude oil

Introducción

La economía mundial se basa en la dependencia energética, derivada en buena parte de los combustibles fósiles como el petróleo. En general, el petróleo producido contiene agua salada en forma libre y emulsionada, siendo necesario su acondicionamiento en las instalaciones de campo. Los métodos de tratamiento para desestabilizar las emulsiones formadas han evolucionado desde el simple reposo en tanques convencionales hasta la aplicación de un campo eléctrico, junto con el suministro de calor y la adición de surfactantes desemulsionantes, que actúan en la interfase para promover el drenaje de la película de aceite entre las gotas de agua. Adicional a esto, existe otro fenómeno de estabilización ocasionado por la precipitación de asfaltenos debido a su estructura molecular de anfífilo tensoactivo¹. Los asfaltenos son moléculas policondensadas con núcleos aromáticos, heteroátomos y cadenas alifáticas; normalmente forman agregados o clúster que generan una mayor viscosidad y menor movilidad del petróleo^{2,3}, formando películas

rígidas en la interfase agua-petróleo que retrasan el proceso de coalescencia⁴.

En algunos casos, los agregados de asfaltenos pueden constituir un verdadero problema en el reservorio, ya que producen daños a la formación, taponamiento de pozos y equipos; así como en las operaciones en superficie, líneas de transporte, columnas de separación y desactivación de catalizadores en refinerías. En Venezuela, se ha evidenciado la precipitación de asfaltenos tanto en la Cuenca de Maracaibo como en la cuenca Oriental, atribuido a varios factores como cambios en la presión, temperatura, aditivos y solventes que promueven variaciones significativas de su solubilidad en el medio. Para evitar este problema es necesario el uso de dispersantes, los cuales inhiben la floculación y precipitación, manteniendo dispersos los coloides de asfaltenos en el petróleo.

La presente investigación se orientó a la obtención de resinas fenol-formaldehído como materia prima de mayor demanda para la fabricación de tratamientos químicos en la industria pe-

trolera, probando su desempeño para la optimización en la producción de petróleo. Desde su aparición y comercialización, las resinas fenólicas han sido ampliamente utilizadas y adoptadas en muchos sectores de actividad industrial. Erzen *et al.* evaluaron las interacciones físicas y las reacciones químicas para la síntesis de resinas fenólicas, variando la temperatura desde 70 hasta 100 °C a presión atmosférica, y concluyeron que el proceso de fabricación puede optimizarse a través de ensayos experimentales para maximizar el rendimiento, calidad y rentabilidad de las resinas⁵. Por otro lado, Briou realizó una revisión sobre moléculas alternativas que pueden usarse en la síntesis de resinas fenólicas⁶. Joseph *et al.* sintetizaron resinas a partir del líquido de la cáscara de anacardo, analizando las relaciones estructura-propiedad y aplicaciones que faciliten su bajo costo y uso, en comparación con otras fuentes⁷.

Miller *et al.* seleccionaron surfactantes como desemulsionantes eficaces para crudos bituminosos, los cuales debilitan las películas elásticas ricas en asfaltenos y facilitan la coalescencia de las gotas de agua emulsionadas mediante el drenaje de la película interfacial⁸. De manera similar, Halim *et al.* elaboraron una guía de selección de desemulsionantes, relacionando sus propiedades con las características del petróleo para una efectiva resolución de las emulsiones. Para ello, utilizaron cuatro tipos de crudo sintético (27 a 40 °API) y dieciséis desemulsionantes con un número de solubilidad relativa (RSN) entre 11 y 21⁹. Alao *et al.* revisaron las tendencias de desemulsión en la industria del petróleo, abarcando desde la formación de las emulsiones, los métodos de separación, las características del desemulsionante, el mecanismo, la cinética y los parámetros operativos que influyen en el proceso; así como fórmulas de desemulsionantes según las características de cada emulsión¹⁰.

Pulichola *et al.* desarrollaron una estrategia novedosa, a escala de laboratorio, para la generación de la resina termoendurecible tipo resol, a través de un proceso continuo en un reactor tubular (a escala comercial se usa un proceso por lotes). La técnica de índice de refracción permitió evaluar el tiempo de residencia óptimo y obtener una resina equivalente de grado comercial¹¹. Barahona-Alvear y Tixi-Toapanta formularon inhibidores de asfaltenos a partir de los extractos etanólicos de las resinas de pino y evaluaron su desempeño en el crudo pesado Carabobo, proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, en Venezuela. El procedimiento consistió en preparar los diferentes inhibidores a las concentraciones de 1.000 mg/L y 2.000 mg/L, utilizando la prueba de la mancha para obtener la eficiencia de inhibición. Los resultados reflejaron que el extracto de pino representó un buen desempeño¹².

Con el fin de comprender la naturaleza de las interacciones entre polímeros y asfaltenos en solventes alifáticos, Lowry *et al.* emplearon simulaciones de dinámica molecular para probar varias estructuras de polímeros orgánicos como dispersantes de asfaltenos y sus interacciones en disolventes alifáticos. Indicaron que un polímero específico era el más eficaz debido a su capacidad única para ocupar los sitios de apilamiento activos de agregados de asfaltenos (es decir, los núcleos aromáticos),

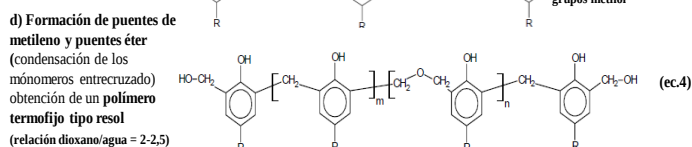
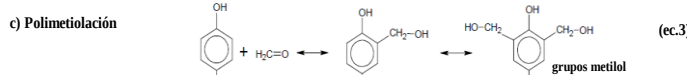
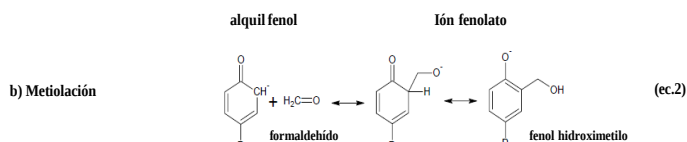
evitando el apilamiento de asfaltenos mediante enlaces π - π adicionales¹³. Ovalles *et al.* realizaron la síntesis y caracterización de resinas de nonilfenol formaldehído como ejemplo de moléculas activas para prevenir la precipitación de asfaltenos en muestras de residuos de vacío y de hidrot ratamiento. Las resinas de peso molecular entre 900 a 4.800 Da presentaron buena actividad interfacial a 35 y 195 °C; concluyeron que esta actividad también depende del tipo de muestra (asfaltenos, vírgenes o procesados), peso molecular y concentración del dispersante¹⁴.

Descripción del proceso de síntesis

Las resinas fenol-formaldehído fueron inventadas por el Dr. Baekeland en 1909, y la patente sentó las bases para su industrialización¹⁵. Se fabrican bajo el mismo principio de síntesis que las resinas de plásticos y sus mecanismos obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan origen. Se consideran las etapas de condensación y de crecimiento molecular o formación del polímero. La etapa de ramificación o curado es de interés para la fabricación de plásticos, mas no para obtención de resinas surfactantes. Los polímeros por condensación se forman por un mecanismo de reacción en etapas, los monómeros que intervienen poseen más de un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo de otro monómero (ácido carboxílico, amino y alcohol son los más utilizados en estos fines). La resina fenólica es un poli condensado sintetizado por fenoles (fenol, cresol y xilenol) y aldehídos (formaldehído, acetaldehído y furfural) a una determinada temperatura mediante catálisis ácida o básica. Dependiendo de la proporción de formaldehído a fenol y del pH de la reacción, se clasifica como resina novolac o resol; ambas con propiedades características y estabilidad. A continuación, se describe el mecanismo para la síntesis de estas resinas¹⁶⁻¹⁸.

A. Resinas fenólicas tipo resol. Se obtienen mediante reacciones de polimerización por condensación empleando un catalizador (amoníaco o amina) en medio básico y una proporción molar de formaldehído a fenol mayor que 1 (generalmente 1,5). En una primera etapa, se forma el anión fenolato con deslocalización de la carga negativa en las posiciones orto y para; en este caso, al tratarse de un alquil fenol se dispone de la posición orto (ec. 1). Luego, tiene lugar la metilolación (ec. 2) que co-

a) Formación del ión Fenolato (catálisis básica) (ec.1)



responde a la adición del grupo metilo a la molécula, aportado por el formaldehído para generar el fenol hidroximetilo. Prosigue una polimetilación (ec. 3) formando los monómeros (grupos metilol) para la siguiente reacción. El peso molecular se incrementa por condensación de los grupos metilol formando puentes de metileno o puentes de éter, dando lugar a la formación de una cadena larga con un alto número de polimerización y de alto peso molecular, donde n y m representan la cantidad de veces que se repiten las unidades monoméricas, formándose el polímero tipo resol (ec. 4).

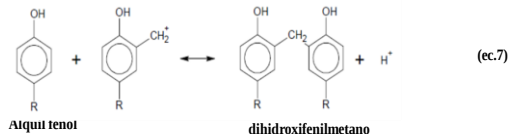
B. Resinas fenol-formaldehído tipo novolac. Se realizan reacciones de policondensación con un catalizador ácido y una proporción molar de formaldehído a fenol < 1 . El formaldehído en solución acuosa se encuentra en forma de metilenglicol, el cual se disocia en medio ácido (ácido oxálico) en el ión hidroximetilcarbonylo (ec. 5). La adición se produce en la posición orto del fenol en equilibrio con los correspondientes alcoholes bencílicos (ec. 6), bajo condiciones ácidas corresponden a iones carbono bencílicos. Los productos anteriores reaccionan con el alquil fenol formando dihidroxifenilmetanos con puentes de hidrógeno (ec. 7). Este compuesto reacciona con el alquil fenol mediante polimerización, formando la resina novolac o novolaca (ec. 8), de alto peso molecular y estructura similar a resol.

a) Formaldehído en solución acuosa (catálisis ácida) (ec.5)

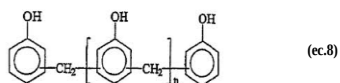
ac. oxálico

b) Adición del Formaldehído en posición orto (ec.6)

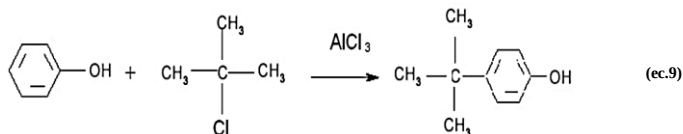
c) Formación de puentes de metileno (ec.7)



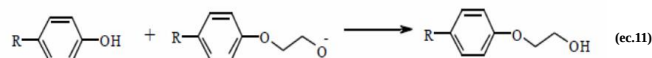
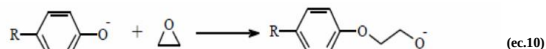
d) Formación de la resina novolac ($M < 5.000$) (relación dioxano/agua = 10-11,5) (ec.8)



C. Resinas terbutilfenol (TBF). El método de obtención es el proceso de alquilación de Friedel-Crafts, que permite la unión directa de un grupo alquilo a un anillo aromático sustituido. En esta reacción, el fenol se alquila al ser tratado con un halogenuro de alquilo en presencia de un catalizador (ec. 9). El mecanismo de reacción es una sustitución electrofílica aromática. La primera etapa del mecanismo es la formación del carbocatión asistida por el ácido de Lewis. El segundo paso es el ataque nucleofílico del fenol y, finalmente, el anillo recupera la aromaticidad. Seguidamente, se realiza la síntesis de la resina agregando NaOH concentrado y formaldehído, formándose un líquido marrón claro.



D. Resinas fenólicas etoxiladas. Se forman mediante reacciones de policondensación de las resinas fenólicas con óxido de etileno. En la reacción se van añadiendo las unidades de óxido de etileno a un alquil fenol (ec. 10). La etoxilación del alquilfenol se realiza a 150-200 °C, de 1,5 a 5 atm y en presencia de 0,5-1 % de catalizador alcalino (KOH). Como el ión fenolato es más ácido que el etoxilato se produce primero la condensación de 1 mol de óxido de etileno sobre todos los radicales de tipo fenol. Luego, prosigue la policondensación con el óxido de etileno sobre el etoxilato formado (ec. 11).



Parte experimental

El procedimiento consistió en realizar la síntesis de resinas fenol-formaldehído con diferentes valores de solubilidad relativa (afinidad hidrofílica-lipofílica) y contenido de materia activa (66 a 68 % m/m de sólidos), empleando primero un método probado comercialmente y luego haciendo modificaciones para aumentar el desempeño según la aplicación. Posteriormente, se hizo la caracterización fisicoquímica y la evaluación de la actividad interfacial como dispersante para inhibir la floculación y precipitación de asfaltenos en muestras de petróleo, además de analizar su acción como desemulsionante para romper emulsiones de agua en petróleo con asfaltenos floculados; comparando el desempeño con resinas comerciales (fabricadas por Lipesa S.A). Para aportar la acción desemulsionante se procedió a la etoxilación de las resinas fenólicas, incorporando grupos polares de óxidos de etileno que le confirieron un carácter hidrofílico (afinidad al agua y a solventes polares). En estas actividades se emplearon reactivos de grado analítico (96 a 99 % pureza), fabricados por Sigma-Aldrich y Merck.

Síntesis de las resinas fenol-formaldehído

Para llevar a cabo la síntesis de resinas, a nivel de banco, se realizaron ensayos variando las condiciones de temperatura, relación formaldehído/fenol y catalizadores, mediante dos procedimientos denominados método A (estándar) y método B (estándar modificado); posteriormente se efectuó la etoxilación de las resinas (método C), descritos a continuación:

Método A: Procedimiento estándar^{19,20}

a) Verificar que el reactor marca Pfaudler, capacidad 2 L, esté limpio y seco.

b) Añadir el solvente al reactor y encender el agitador a una velocidad constante en el rango comprendido entre 190-210 rpm, aproximadamente.

c) Añadir el formol cuidadosamente y luego el catalizador, de acuerdo al tipo de resina deseada. Para obtener la resina DP1 se usó ácido bencenosulfónico como catalizador y para las resinas DP2 y DP3 hidróxido de potasio, variando la relación molar nonilfenol/formol.

- d) Burbujear nitrógeno desde el fondo del reactor durante 5 min.
- e) Encender la manta de calentamiento a una temperatura constante en el rango 70 – 85 °C.
- f) Realizar la dosificación del nonilfenol al reactor. Evitar que la temperatura supere 90 °C.
- g) Mantener la temperatura constante, aproximadamente durante 120 min, hasta la presencia de reflujo. Tomar una muestra para hacer el análisis fisicoquímico (relación dioxano/agua), de no encontrarse dentro del rango establecido para cada tipo de resina continuar el proceso durante 20 min y tomar una segunda muestra para el análisis.
- h) Iniciar el proceso de destilación hasta alcanzar un valor de dioxano/agua entre 7 y 12 veces por debajo de los parámetros de reacción.
- i) Retirar el calentamiento y tomar una muestra a la temperatura de 80 °C para medir la cantidad de sólidos en la resina. Ajustar el valor con solvente orgánico hasta 66 a 68 % m/m de sólidos (valor de diseño).

Método B. Procedimiento propuesto (método A modificado)

- a) Verificar que el reactor esté completamente limpio y seco.
- b) Añadir lentamente los reactivos y el catalizador al reactor. Para las resinas resol se empleó una relación formaldehído/fenol de 1,43:1 en medio básico (hidróxido de potasio) y para las resinas novolacas una proporción de 1:1,24 formaldehído/fenol en medio ácido (ácido bencenosulfónico). El alquilfenol en las resinas TBF fue el terbutilfenol y un catalizador básico (hidróxido de potasio).
- c) Iniciar la agitación a una velocidad entre 190-210 rpm para la obtención de resinas tipo resol. Para la resina novolac, se agrega un porcentaje de agua junto con el formol.
- d) Fijar la temperatura entre 70-80 °C, y mantener la agitación en la mezcla durante 90 min.
- e) Mantener la temperatura constante durante 90 min hasta la presencia de reflujo.
- f) Iniciar el proceso de destilación usando una corriente de nitrógeno dentro del rango de temperatura establecido, hasta lograr un valor de dioxano/agua de 2-2,5 para los resoles. La destilación de novolacas se hace a igual temperatura hasta un valor entre 10 y 11,5, punto en el cual se detiene la destilación.
- g) Después de obtener las especificaciones fisicoquímicas, disminuir el calentamiento hasta 80 °C y proceder a tomar una muestra para medir el contenido de sólidos (debe ubicarse entre 77-81 % m/m aproximadamente), ajustando con solvente orgánico hasta el valor de diseño (66-68 % m/m).

Método C. Etoxilación de las resinas

Este procedimiento se llevó a cabo con amplias medidas de seguridad debido al carácter explosivo del óxido de etileno (EO)

y a su naturaleza inestable. A continuación, se describen los pasos del proceso de etoxilación:

- a) Verificar que el reactor de vidrio Pyrex (4 bocas, capacidad 1 L) esté limpio y seco.
- b) Asegurarse que todas las válvulas involucradas en el sistema de reacción estén cerradas.
- c) Antes de realizar la carga de las materias primas, encender la bomba al vacío para mantener el reactor a presiones muy bajas.
- d) Realizar la carga de las materias primas líquidas y el catalizador.
- e) Suministrar calentamiento al reactor, en el rango de operación.
- f) Deshidratar la carga del reactor, colocando un recipiente colector dentro de un contenedor con hielo y cloruro de sodio para la condensación del gas de salida.
- g) Ajustar la presión de salida de nitrógeno a 40 psi y la presión de entrada al reactor entre 20 a 22 psi. Deshidratar por 40 min.
- h) Suministrar calentamiento (150-200 °C).
- i) Iniciar la reacción de etoxilación, comenzando con la dosificación de la mezcla óxido de etileno/nitrógeno al reactor y esperar que la reacción finalice (presión igual a 10 psi).
- j) Una vez obtenido el producto deseado, proceder a enfriar a 80 °C.
- k) Tomar una muestra para verificar el contenido de sólidos y hacer el ajuste correspondiente utilizando solvente orgánico para lograr el valor de diseño (66-68 % m/m).
- l) Dejar que la mezcla se homogenice durante un período de 20 min.

El consumo de EO en la reacción se determinó por diferencia de peso entre el valor inicial disponible (1 kg EO) y las cargas de EO dosificadas al reactor hasta asegurar el contenido de sólidos en la resina (criterio de diseño). Se emplearon las siguientes relaciones másicas (g EO/g resina sin etoxilar): 0,167 g/g para DPE1, 0,267 g/g para DEP2 y 0,426 g/g para DP3.

Caracterización de las resinas

Balance hidrofílico-lipofílico: Este parámetro informa sobre la acción dispersante o desemulsionante de las resinas, determinado con las siguientes pruebas de titulación, según las escalas de valoración:

- a) Valor dioxano/agua: Mezclar 1 g de resina con 30 ml de dioxano, titular con agua destilada hasta lograr una turbidez permanente y anotar el volumen de agua desalojada de la bureta, el cual corresponde al valor dioxano/agua. Si es menor que 15 la resina es más soluble en solventes orgánicos.
- b) RSN (Número de Solubilidad Relativa): el procedimiento es semejante al anterior, con la diferencia de que 1 g de resina se mezcla con 30 ml de dioxano/tolueno 1:1, titulado con

agua destilada hasta turbidez²¹. Escala de valores: resina hidrofílica sí $RSN > 17$, hidrofiliidad intermedia sí $17 > RSN > 13$, resina lipofílica sí $RSN < 13$.

Propiedades de producción y desempeño: Se midieron en función de los siguientes parámetros:

a) Contenido de sólidos: procedimiento establecido en la norma COVENIN 680-23²² utilizando una estufa (Fisher Iso-tem modelo Oven 116G) y una balanza analítica de apreciación 0,0001g, capacidad 130 g (Mettler Toledo). Criterio de especificación: contenido de sólidos de 66 a 68 % m/m.

b) Peso molecular y polidispersidad: determinados por cromatografía de permeación de gel. Criterio: valores bajos de índice de polidispersidad significan una composición más uniforme en cuanto al tamaño de las macromoléculas.

Para llevar a cabo el análisis de cromatografía se inyectaron muestras de resinas no etoxiladas y diluidas en THF (tetrahidrofurano) al 0,1 M, a través de una columna empacada de material poroso (gel de poro controlado) a una tasa de flujo de 1 mL/min, permitiendo primero el paso de las moléculas pequeñas y penetrando el gel según su tamaño. Este análisis se llevó a cabo a una presión de operación de 750 psi. La resina TBF es insoluble en tetrahidrofurano, por tal motivo no se realizó el análisis a esta resina.

Determinación de la eficiencia de las resinas

Primero se llevó a cabo la caracterización de las muestras de petróleo: contenido de agua y sedimentos (ASTM D 4007-22)²³ y gravedad API (ASTM D 287-22)²⁴ para la clasificación del petróleo. Luego, la aplicación de la prueba de eficiencia del dispersante (resina en solvente aromático) mediante la precipitación de los asfaltenos con n-heptano y centrifugación (ASTM D3279-19)²⁵, cuantificando el porcentaje de inhibición respecto a la muestra de referencia (sin dispersante); a la cual se midió previamente el contenido de asfaltenos (norma IP 143-21)²⁶. Se evaluaron todas las resinas (DP1, DP2, DP3, DP4, Novolac, Resol y TBF) en una muestra de petróleo, variando su concentración en el rango 10 a 600 ppm. Los ensayos se realizaron por duplicado, reportando los valores promedios y la desviación estándar respectiva (barras de error) en los gráficos de eficiencia *versus* concentración del dispersante.

El desempeño de las resinas etoxiladas como desemulsionante fue evaluado por el método no estandarizado denominado prueba de botella y las pruebas de valoración Thief y Compuesta²⁷, empleando un diseño experimental conformado por 2 factores y 6 niveles (concentración de desemulsionante de 0 a 500 ppm y tiempo de residencia de 0 a 300 min) para cada muestra de petróleo pesado (BD y CM) con el respectivo producto (DPE1, DPE3, LPW), obteniendo 216 valores de la variable de respuesta (volumen de agua separada). Las pruebas se hicieron por duplicado, para un total de 432 valores, y la variabilidad de los datos individuales respecto a la media se determinó mediante la desviación estándar.

Para esta prueba, se prepararon soluciones al 5 % v/v de cada resina en xileno, dosificando a diferentes concentraciones en 100 ml de cada muestra de emulsión y colocando las botellas graduadas dentro de un baño térmico (Gemmy Industrial Corp YCW-01); para efectos de comparación se dejó una botella sin química (blanco). La separación de las fases agua y petróleo se observó cada 30 min hasta un tiempo de 300 min. En cada intervalo de tiempo fue cuantificado el porcentaje de agua coalescida separada (V_c) respecto al volumen de agua inicial (V_∞) de la emulsión de agua en petróleo (W/O), construyendo las gráficas de estabilidad (V_c/V_∞) *versus* tiempo de coalescencia^{28,29}. Los criterios de eficiencia fueron los siguientes: calidad del agua separada (clara o turbia), calidad de la interfase (lisa, rugosa, con bolsas), % de emulsión cerca de la interfase y % BSW en el petróleo deshidratado.

Resultados y discusión

Las resinas fenólicas obtenidas por el método estándar se muestran en la figura 1 (a1, a2 y a3). En el proceso fue necesario controlar la dosificación del nonilfenol, dado que la reacción exotérmica no ocurre de inmediato y la velocidad de reacción depende del catalizador. Este paso se llevó a cabo lentamente para controlar el calor liberado y evitar incrementos de la presión y volatilización de las materias primas. En la etapa de reflujo se produjo un cambio en la coloración de la sustancia como consecuencia de la reacción química entre los reactantes. En promedio, fue destilado un 20 % m/m de la carga total introducida al reactor para lograr un valor de dioxano/agua en el

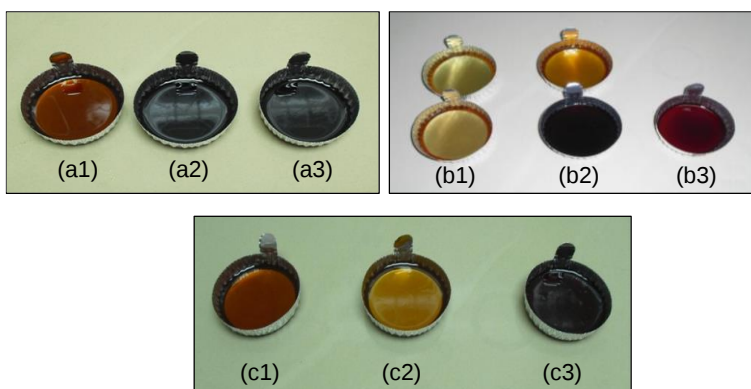


Fig. 1: Resinas fenólicas DP1 (a1), DP2 (a2), DP3 (a3) obtenidas por el método A (proceso estándar de síntesis). Resinas fabricadas por el método B (proceso modificado): Novolac (b1), Resol (b2) y TBF (b3). Resinas fenólicas etoxiladas (método C): DPE1(c1), DPE2 (c2) y DPE3 (c3).

rango de especificación; obteniendo así las resinas fenólicas denominadas DP1 (en medio ácido), DP2 y DP3 (en medio básico).

Por el método B se sintetizaron las resinas fenólicas equivalentes al método A estándar, reportadas en la figura 1 (b1, b2, b3), diferenciándose en periodos de reacción más cortos, poca liberación de calor en las reacciones donde se emplearon catalizadores ácidos; en contraste con las catalizadas mediante bases fuertes (reacciones exotérmicas). Las resinas presentaron variaciones en el rango de solubilidad (valores de dioxano/agua) que informan sobre su carácter hidrofóbico como molécula surfactante.

De manera análoga al proceso estándar, fue evidente el cambio en la coloración de las sustancias durante la reacción química; presentando un color característico como muestran las fotos de la figura 1 (b1, b2, b3). Estos cambios son atribuidos principalmente al agua generada durante la polimerización, la cual se emulsiona a causa de la agitación en el proceso. Esta emulsión fue eliminada durante la destilación, retirando el agua y parte del solvente en forma de un azeótropo. La etoxilación aumentó la solubilidad relativa de las resinas (obtenidas por el método A), figura 1 (c1, c2, c3). El contenido de óxido de etileno varió entre 16,7 a 42,6 % m/m, aportando el balance hidrofílico-lipofílico para cumplir el rol de desemulsionante.

Caracterización fisicoquímica de las resinas

Las tablas 1 y 2 presentan los resultados de los análisis realizados a las resinas fenólicas, indicando que son sustancias lipofílicas, solubles en solventes orgánicos, con un valor de dioxano/agua < 15 y de RSN < 13 de acuerdo con la escala de valoración. La resina comercial DP4 se utilizó para efectos de comparación, con una relación dioxano/agua de 1,50 y RSN de 1,20; similar a las resinas fenólicas DP1, DP2, DP3 y resol. Las resinas novolac y TBF presentaron menor lipoficidad (RSN de 6,8 y 10,5) debido a las condiciones propias de las reacciones químicas y a la naturaleza de los reactivos.

Tabla 1. Caracterización de las resinas obtenidas por el método A.

Resina	Parámetro / Propiedad	Valor
DP1	Valor promedio de dioxano/agua	1,67
	Valor de RSN	1,40
	Contenido de sólidos (% m/m)	67,23
	Peso molecular promedio en masa	5.179,29
	Peso molecular numérico promedio	2.703,70
DP2	Índice de polidispersidad	1,92
	Valor promedio de dioxano/agua	1,55
	Valor de RSN	1,25
	Contenido de sólidos (% m/m)	66,78
DP3	Valor promedio de dioxano/agua	1,63
	Valor de RSN	1,50
	Contenido de sólidos (% m/m)	67,52
DP4 (comercial)	Valor promedio de dioxano/agua	1,50
	Valor de RSN	1,20
	Contenido de sólidos (% m/m)	66,47
	Peso molecular promedio en masa	2.593,07
	Peso molecular numérico promedio	1.714,97
	Índice de polidispersidad	1,51

Tabla 2. Caracterización de las resinas obtenidas por el método B.

Resina	Parámetro / Propiedad	Valor
Resol	Valor promedio de dioxano/agua	2,17
	Valor de RSN	2,30
	Contenido de sólidos (% m/m)	68,57
	Peso molecular promedio en masa	4.577,08
	Peso molecular numérico promedio	2.934,85
Novolac	Índice de polidispersidad	1,56
	Valor promedio de dioxano/agua	11,77
	Valor de RSN	10,50
	Contenido de sólidos (% m/m)	68,69
	Peso molecular promedio en masa	3.348,12
TBF	Peso molecular numérico promedio	2.073,60
	Índice de polidispersidad	1,61
	Valor promedio de dioxano/agua	7,60
	Valor de RSN	6,80
	Contenido de sólidos (% m/m)	66,84

La resina novolac presentó un peso molecular numérico promedio de 2.073,60 ligeramente menor a DP1 (2.703,70), ambas obtenidas en medio ácido. La diferencia se debe a la variación en la relación del peso molecular total de las moléculas poliméricas contenidas en una muestra dividido por el número total de moléculas poliméricas; que se traduce en una polidispersidad de 1,61 y 1,92 respectivamente. Una menor polidispersidad indica una composición más uniforme en cuanto al tamaño de las macromoléculas. La cantidad de sólidos en las resinas se ajustó a las especificaciones de diseño (66-68 % m/m), obteniéndose un buen contenido de materia activa en estado líquido con relativa fluidez.

La tabla 3 muestra la caracterización de las resinas fenólicas etoxiladas, específicamente respecto a su carácter tensioactivo, en términos del valor RSN y materia activa. Se observa que la adición de moléculas de óxido etileno aportó hidrofiliicidad a las resinas, netamente lipofílicas, incorporando grupos polares para disponer de una mejor acción interfacial como surfactante para romper las emulsiones de agua en petróleo.

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de las resinas etoxiladas (método C).

Resina	Parámetro / Propiedad	Valor
DPE1	Valor de RSN	4,25
	Contenido de sólidos (% m/m)	66,90
DPE2	Valor de RSN	2,65
	Contenido de sólidos (% m/m)	68,08
DPE3	Valor de RSN	8,01
	Contenido de sólidos (% m/m)	67,25
LPW (comercial)	Valor de RSN	13,50
	Contenido de sólidos (% m/m)	66,00

En la escala de RSN se alcanzaron valores de 2,65 a 8,01 mayores que las resinas de origen y menores a la resina comercial de referencia LPW (RSN de 13,50). La razón de no incrementar demasiado el RSN fue motivado a emplear estas resinas con un doble propósito (desemulsionante y dispersante) en las muestras de crudo pesado con asfaltenos floculados, a fin de asegurar la dispersión de los asfaltenos y la desestabilización de la emul-

sión. El valor RSN proporciona una alternativa práctica al método HLB para evaluar el balance hidrofílico-lipofílico de los surfactantes, lo cual ha sido estudiado tanto en sistemas reales como modelos, basándose en la diferencia de afinidad del surfactante (SAD) y las correlaciones adimensionales de desviación hidrofílica-lipofílica (HLD) o normalizada (HLDN)³⁰⁻³².

Eficiencia de las resinas como dispersantes de asfaltenos

La tabla 4 presenta la caracterización fisicoquímica realizada a las muestras de petróleo empleadas en las pruebas de eficiencia. La muestra AF, procedente del campo Bare (El Tigre, estado Anzoátegui, Venezuela), es un petróleo de tipo mediano según la clasificación API, de bajo contenido de agua (2 % v/v), sedimentos (< 1 % m/m) y asfaltenos (8,18 % m/m). Las muestras BD y CM, procedentes del campo El Furrial (estado Monagas, Venezuela), corresponden a un petróleo pesado con bajo contenido de sedimentos (< 1% v/v) y de asfaltenos (< 4 % m/m), alto corte de agua (18 y 22 % v/v) y emulsión (7 a 8 % v/v).

Las resinas fenol-formaldehídos fueron evaluadas como dispersantes de asfaltenos en la muestra de petróleo mediano AF. El desempeño se visualiza en las figuras 2 y 3 en función de la eficiencia de inhibición (%) versus concentración (ppm) del dispersante. La gráfica de la figura 2 (izq.) muestra que DP1 fue eficiente en casi todo el rango de concentración (100 a 600 ppm), a diferencia de la resina novolac con efectividad sólo a 300 y 400 ppm. Ambas resinas fueron sintetizadas empleando los mismos catalizadores ácidos y reactantes, la diferencia radicó en las condiciones de operación del proceso de síntesis, y explicado por una menor solubilidad relativa en aceite para novolac (RSN de 10,5 y relación dioxano/agua de 11,77) respecto

Tabla 4. Caracterización fisicoquímica de las muestras de petróleo.

Muestra	Parámetro / Propiedad	Valor
AF	Gravedad API a 60 °F (°API)	26,33
	Contenido de BSW (% v/v)	2,00
	Contenido de emulsión (% v/v)	<1,00
	Contenido sedimentos (% m/m)	<1,00
	Contenido de asfaltenos (% m/m)	8,18
BD	Gravedad API a 60 °F (°API)	12,53
	Contenido de BSW (% v/v)	18,00
	Contenido de emulsión (% v/v)	7,00
	Contenido sedimentos (% m/m)	<1,00
	Contenido de asfaltenos (%m/m)	3,48
CM	Gravedad API a 60 °F (°API)	15,50
	Contenido de BSW (% v/v)	22,00
	Contenido de emulsión (% v/v)	8,00
	Contenido sedimentos (% m/m)	<1,00
	Contenido de asfaltenos (% m/m)	2,31

a DP1 (RSN de 1,67 y dioxano/agua de 1,40) y al alto peso molecular (5.179,29 versus 3.348,12), lo cual confiere mayor afinidad de DP1 hacia las moléculas de asfaltenos para mantenerlas dispersas en el medio aceite.

En cuanto a la valoración de DP2 y DP3, figura 2 (der.), ambas presentaron alto desempeño desde 75 a 600 ppm, reflejando que las modificaciones realizadas en el proceso de síntesis fueron favorables. La gráfica de la figura 3 (izq.) indica que la resina resol fue eficiente en un rango más amplio de concentración (50 a 600 ppm), respecto a la actividad dispersante de la resina DP4 (100 a 600 ppm) y TBF representada en la figura 3 (der.), que demanda una concentración mínima de 300 ppm para asegurar 100 % de eficiencia.

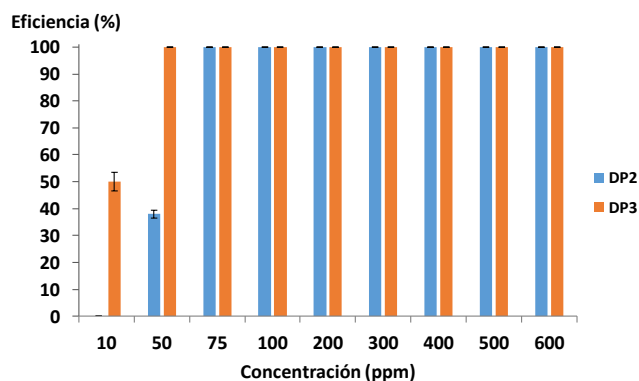
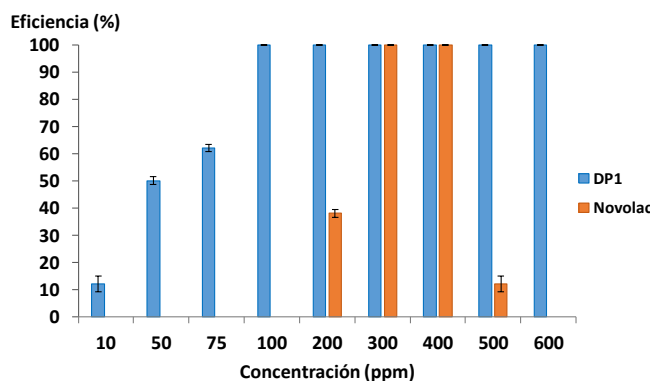


Fig. 2: Eficiencia de DP1, DP2, DP3 y Novolac en la dispersión de los asfaltenos de la muestra AF.

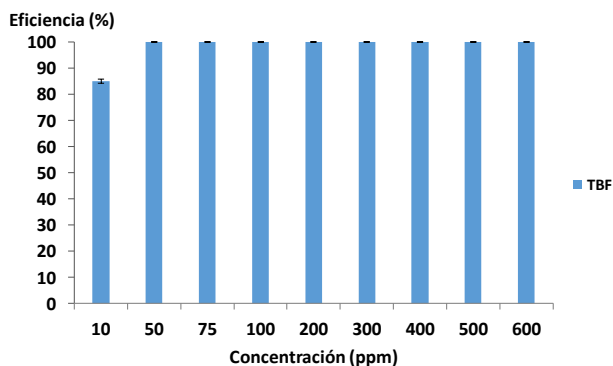
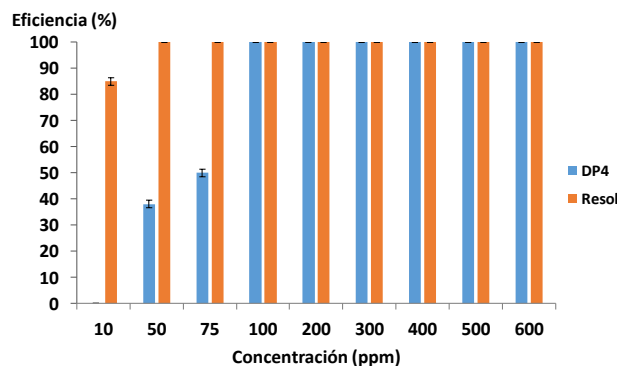


Fig. 3: Eficiencia de DP4, Resol y TBF en la dispersión de los asfaltenos de la muestra AF.

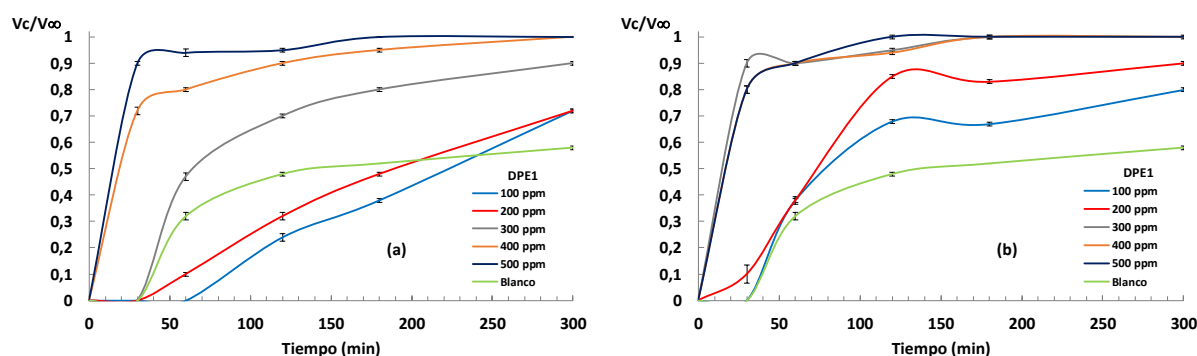


Fig. 4: Fracción de volumen de agua coalescida en función del tiempo después de dosificar el desulfonante DPE1 en las muestras de petróleo pesado: a) BD (12,53 °API, 18 % BSW, 7 % emulsión, 3,48 % asfaltenos), b) CM (15,50 °API, 22 % BSW, 8 % emulsión, 2,31 % asfaltenos).

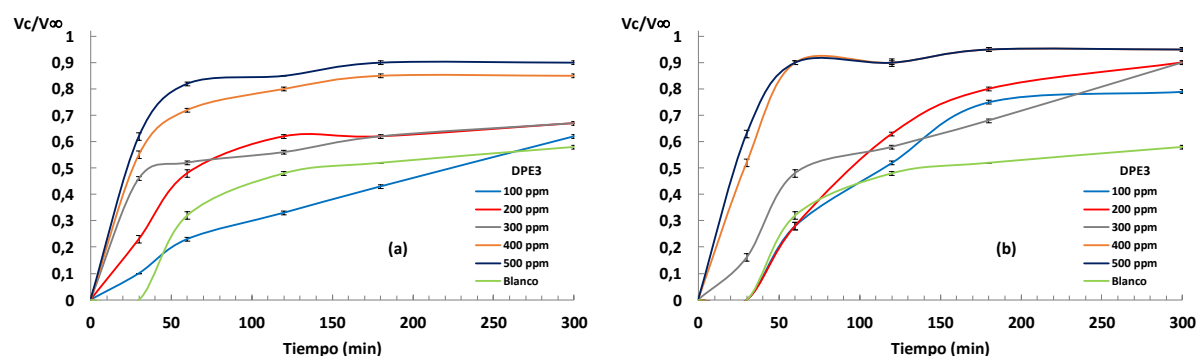


Fig. 5: Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo después de dosificar el desulfonante DPE3 en las muestras de petróleo pesado: a) BD (12,53 °API, 18 % BSW, 7 % emulsión, 3,48 % asfaltenos), b) CM (15,50 °API, 22 % BSW, 8 % emulsión, 2,31 % asfaltenos).

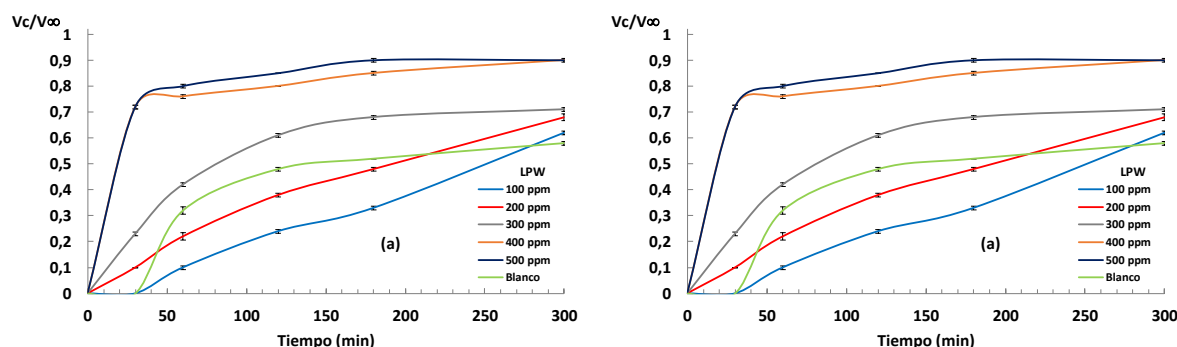


Fig. 6: Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo después de dosificar el desulfonante comercial LPW en las muestras de petróleo pesado: a) BD (12,53 °API, 18 % BSW, 7 % emulsión, 3,48 % asfaltenos), b) CM (15,50 °API, 22 % BSW, 8 % emulsión, 2,31 % asfaltenos).

Eficiencia de las resinas etoxiladas como desulfonante

El método tradicional para resolver emulsiones petroleras es la desestabilización con deshidratantes o desulfonantes mediante la prueba de botella, a través de la cual se seleccionan los productos de mejor rendimiento y se analizan importantes parámetros para su aplicación en campo, tales como dosificación, tiempo de residencia, temperatura y agitación. Los resultados de la aplicación de las resinas etoxiladas DPE1, DPE3 y LPW (obtenidas por el método A y etoxiladas según el método C) se muestran en las gráficas de las figuras 4 a 6 para las muestras de petróleo pesado BD y CM del campo El Furrial en un período de tiempo de 300 min y a condiciones controladas de laboratorio (1 atm y 160 °F).

Las gráficas de coalescencia en función de la relación volumétrica V_c/V_∞ (agua coalescida/agua emulsionada) reflejan, en general, que la mayor acción deshidratante de las resinas ocurre a concentraciones de 300 a 500 ppm, respecto al blanco (muestra sin tratamiento químico); el cual separa una cierta cantidad de agua que corresponde al agua libre, debido al porcentaje de agua inicial (18 y 22 % BSW), al calentamiento (160 °C) y sedimentación gravitacional. Un valor de 1 significa que toda el agua logra separarse durante el proceso de deshidratación. En función de este criterio, la resina DPE1 alcanzó valores de estabilidad muy cercanos a 1 en un tiempo de coalescencia de 25 min, respecto a las resinas DPE3 y LPW; condición requerida en los tratadores electrostáticos de campo. Las barras de error muestran una baja variabilidad que indica

Tabla 5. Valoración de la acción desemulsionantes de las resinas con las pruebas Thief y Compuesta.

Desemulsionante	Concentración (ppm)	Muestra petróleo	Eficiencia (%)	Calidad Interfase	Calidad Agua	Thief		Compuesta	
						%E	%A	%E	%A
DPE1	300	BD	90,48	B	C	0	0,6	0	4,0
DPE3			71,43	M	C	0	2,8	1,2	3,2
LPW			66,67	R	C	2	1,6	2,2	0,6
DPE1	400	CM	99,99	B	C	0	0,2	0	0,6
DPE3			89,47	M	C	0	0,8	0	1,2
LPW			73,68	R	C	0,4	0,8	1,0	1,4

Leyenda: Calidad de Interfase: B: buena, M: Mala, R: regular. Calidad de Agua: C: Clara, R: turbia. %E: porcentaje de emulsión residual en el petróleo deshidratado. %A: porcentaje de agua residual en el petróleo deshidratado.

consistencia entre las medidas repetidas bajo las mismas condiciones.

Estos resultados fueron complementados con las pruebas de calidad Thief y Compuesta, reportadas en la tabla 5. La prueba Thief aporta información sobre la eficiencia del producto en el área cercana a la interfase agua-petróleo indicando la cantidad de emulsión y agua residual a un nivel de 15 % por encima de la interfase, respecto al volumen total de la muestra. La prueba Compuesta explica el desempeño del producto en todo el conjunto de la fase aceite, incluyendo la cantidad de emulsión y agua remanente después que ocurre la deshidratación; en ambas pruebas la concentración óptima de desemulsionante debe asegurar porcentajes de agua emulsionada < 1 % v/v, 0 % de emulsión y buena calidad del agua separada.

Como se observa en la tabla 5, la resina DPE1 presentó el mejor desempeño, con eficiencias de 90,48 % a una concentración de 300 ppm para deshidratar el petróleo BD y de 99,99 % a 400 ppm para el petróleo CM; a la cual se obtuvo la especificación de refinación y/o venta (contenido de agua y sedimentos < 1 % v/v) y el criterio de calidad (buena interfase y agua clara, sin emulsión residual). Resultados similares fueron presentados por Velásquez *et al.*, quienes estudiaron el efecto deshidratante de dos resinas alquilfenol formaldehído etoxiladas sobre muestras de crudos Furrial y Carabobo; las cuales mejoraron su rendimiento cuando se mezclaron con otros surfactantes no iónicos de bajo peso molecular (10 a 20 moles de óxido de etileno)³⁹.

Es de destacar que en los centros de procesamiento y acondicionamiento del petróleo existen condiciones dinámicas donde se combinan un mayor número de variables para la separación del agua emulsionada, tales como: físicas (recorrido en líneas, agitación, tiempo de contacto, velocidad de sedimentación, campo eléctrico), termodinámicas (temperatura, presión, potencial químico, gradiente de tensión positivo en la interfase) y cinéticas (adsorción de las moléculas desemulsionantes, formación de microemulsiones)³³⁻³⁶ que contrarrestan los efectos estabilizantes de los asfaltenos y de las partículas sólidas presentes en el crudo^{37,38}.

Conclusiones

La síntesis de resinas fenol formaldehído depende de varios factores para una producción sustentable en aplicaciones petro-

leras, tales como: proporción de fenol a formaldehído, cantidad y calidad de reactivos, condiciones de reacción, selección del catalizador y de los parámetros de optimización (valor de dióxano/agua y contenido de sólidos). Con el método de síntesis propuesto se lograron resinas poliméricas en menor tiempo de reacción (aproximadamente 20 %), bajo RSN y buen rendimiento como dispersante de asfaltenos y desemulsionante para las muestras de crudo pesado con asfaltenos floculados. Se recomienda combinar con otras bases compatibles que aporten funcionalidad a bajas concentraciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen al laboratorio “Sistemas Dispersos y Ambiente” de la Universidad de Oriente y a la empresa Lipesa S.A. por el soporte recibido en las pruebas experimentales. También agradece al Comité Editorial y a los revisores por la transferencia y difusión del conocimiento en áreas de interés para el crecimiento sostenible de la industria petrolera.

Referencias

1. D Langevin, J Argillier. Interfacial behavior of asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, 233, 83-93 (2016). DOI: 10.1016/j.cis.2015.10.005.
2. O Mullins. The Asphaltenes. **Annual Review of Analytical Chemistry**, 4(1), 393-418 (2011). DOI: 10.1146/annurev-anchem-061010-113849.
3. R Santos, W Loh, A Bannwart, O Trevisan. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** 31(3), 571-90 (2014). DOI: 10.1590/0104-6632.20140313s00001853.
4. X Zhang, C He, J Zhou, Y Tian, L He, H Sui, X Li. Demulsification of water-in-heavy oil emulsions by oxygen enriched non-ionic demulsifier: Synthesis, characterization and mechanisms. **Fuel**, 18(2), 270-283 (2023). DOI: 10.1016/j.fuel.2022.127274.
5. B Erzen, M Karatas, S Deniz, E Aydogmus. Advances in synthesis, characterization, and industrial applications of phenol formaldehyde resins. **International Journal of Advanced Research in Science**, 8(4), 26-34 (2024). Disponible en: <https://as-proceeding.com/index.php/ijanser>
6. B Briou. Phenol and formaldehyde alternatives for novel synthetic phenolic resins: state of the art. **Green Materials**, 12(1), 1-18 (2024). DOI: 10.1680/jgrma.23.00135.

7. J Joseph, V Naiker, P Sreeram, F Mampulliyalil, P Varghese, P Dhawale, S Sasidharan, V Thakur, P Raghavan. Phenolic resin: Preparation, structure, properties, and applications. In: *Handbook of Thermosetting Foams, Aerogels, and Hydrogels*. Eds. Prasanth Raghavan, M.S. Sreekala, Lakshmi Priya Ravindran, Ankitha Menon, Chapter 16. Elsevier, pp. 383-420 (2024). DOI: 10.1016/B978-0-323-99452-1.00003-6
8. D Miller, T Kuo, D Brennan, A Schmitt, K Grzesiak, R Jenkins, *et al.* A high-throughput method for screening surfactant additives and structure–property relationships for the removal of water from bitumen. **Journal of Surfactants and Detergents**, Early View (2025). DOI: 10.1002/jsde.12850.
9. N Halim, I Saaid, S Panuganti. Demulsifier Selection guideline for destabilizing water-in-oil emulsion for both non-EOR and EOR application. **Substantia**, **7(2)**, 21–33 (2023). DOI: 10.36253/Substantia-2135.
10. K Alao, O Alara, N Abdurahman. Trending approaches on demulsification of crude oil in the petroleum industry. **Applied Petrochemical Research**, **11**, 281-293 (2021). DOI: 10.1007/s13203-021-00280-0.
11. A Pullichola, L Varghese, G Unnikrishnan, K Das. Novel protocol for Resole phenol formaldehyde resins synthesis with tubular reactor and characterization. **Macromolecular Reaction Engineering**, **15(4)**, 1-13 (2021). DOI: 10.1002/mren.202100001.
12. N Barahona-Alvear, H Tixi-Toapanta. Formulación de inhibidores de asfaltenos a base de extractos de corteza de pino en diferentes solventes aplicados al crudo pesado. **Polo del Conocimiento**, **5(4)**, 389-420 (2020). DOI: 10.23857/pc.v5i4.1394.
13. E Lowry, M Sedghi, L Goual. Polymers for asphaltene dispersion: Interaction mechanisms and molecular design considerations. **Journal of Molecular Liquids**, **230(2)**, 589-599 (2017). DOI: 10.1016/j.molliq.2017.01.028.
14. C Ovalles, E Rogel, H Morazan, K Chen, M Moir. The use of nonylphenol formaldehyde resins for preventing asphaltene precipitation in vacuum residues and hydroprocessed petroleum samples. **Petroleum Science and Technology**, **34(4)**, 379–385 (2016). DOI: 10.1080/10916466.2015.1126605
15. L Baekeland. Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde. United States, Patent US-942699-A (1909).
16. M Biedermann, K Grob. Phenolic resins for can coatings: I. Phenol-based resole analysed by GC–MS, GC×GC, NPLC–GC and SEC. **Food Science and Technology Research**, **39**, 633-646 (2006). DOI: 10.1016/j.lwt.2005.04.008.
17. K Hirano, M Asami. Phenolic resins 100 years of progress and their future. **Reactive and Functional Polymers**, **73(2)**, 256-269 (2013). DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.003.
18. C Lin, H Lee, J Chen. Preparation of vanadium-modified phenolic resin/modified zirconia composites and its applied properties in cubic boron nitride (cBN) grinding wheels. **Polymer Composites**, **37**, 3354-3364 (2015). DOI: 10.1002/pc.23533.
19. A Knop, L Pilato. Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance. New York: Springer-Verlag, (1985). Disponible en: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-02429-4>
20. A Pizzi, C Ibeh. Phenol-formaldehyde resins. In: *Handbook of Thermoset Plastics*, Third Edition, Hanna Dodiuk and Sidney H. Goodman Editors, Chapter 2, pp. 13-44 (2014). DOI: 10.1016/C2011-0-09694-1.
21. J Edler. Relative Solubility Number RSN – An alternative measurement to LogPow for determining the bioaccumulation potential. Thesis in Master Degree Programme Materials and Nanotechnology, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden (2011). Disponible en: <https://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/148789.pdf>
22. Comisión Venezolana de Normas Industriales. COVENIN 680-23. Determinación del contenido de material no volátil (3ra. Revisión). SENCAMER. Venezuela.
23. American Society for Testing and Materials. ASTM D 4007-22. Standard test method for water and sediment in crude oil by the centrifuge method (Laboratory Procedure). ASTM International, West Conshohocken, PA.
24. American Society for Testing and Materials. ASTM D 287-22. Standard test method for API gravity of crude petroleum and petroleum products (Hydrometer/Method). ASTM International, West Conshohocken, PA.
25. American Society for Testing and Materials. ASTM D 3279-19. Standard test method for n-Heptane insolubles. ASTM International, West Conshohocken, PA.
26. Institute of Petroleum. IP 143:21. Determination of asphaltenes (heptane insoluble) in crude petroleum and petroleum products. IP standard test methods for analysis and testing of petroleum and related products, and British Standard Parts (2021). Disponible en: <https://publishing.energyinst.org/ip-test-methods>
27. The University of Texas at Austin. Treating Oilfield Emulsions, 4th ed., Austin: Petroleum Extension (PETEX) (1990). Disponible en: <https://petex.utexas.edu/publications/537-treating-oilfield-emulsions>
28. S Marfisi. Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. Tesis de doctorado, Universidad de Los Andes, Mérida (2005). Disponible en: https://www.ing.ula.ve/doctorado_ca/tesis2005.html
29. JL Salager. The fundamental basis for the action of a chemical dehydrant. Influence of the physical and chemical formulation on the stability of an emulsion. **Int. J. Chem. Eng.**, **30(1)**, 103-116 (1990). Disponible en: https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/07/90_IChE_Salager.pdf
30. R Márquez, S Key, J Mariño, C Guzmán, S Buitriago. Chemical dehydration: Correlations between crude oil, associated water and demulsifier characteristics, in real systems. International Symposium on Oilfield Chemistry, February; Houston, Texas (1997). DOI: 10.2118/37271-MS
31. J Wu, Y Xu, T Dabros, H Hamza. Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion. **Energy & Fuels**, **17(6)**, 1554-1559 (2003). DOI: 10.1021/ef030113e
32. JL Salager, R Márquez, JG Delgado, M Rondon, A Forgiarini. Fundamental basis for action of a chemical demulsifier revisited after 30 years: HLDN as the primary criterion for water-in-crude oil emulsion breaking. **Energy & Fuels**, **36(2)**, 711-730 (2022). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03349.

-
33. FG Cottrell, JB Speed. Separating and collecting particles of one liquid suspended in another liquid. United States, Patent US 987-114 (1911). Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US987115A/en>
 34. Pedersen A. Electrically energized oil emulsions. Tesis PhD, Trondheim (Norwegian): University of Science and Technology (2008).
 35. S Marfisi, G Alvarez, E Paruta, P Moreno, R Anton, JL Salager. Deshidratador electrostático de laboratorio para probar formulaciones desemulsionantes. **Ciencia e Ingeniería**, **30(3)**, 229-236 (2009).
 36. Eow, J, Ghadiri M, A Sharif, T Williams. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: A review of the current understanding. **Chemical Engineering Journal**, **84(3)**:173-192 (2001). DOI: 10.1016/S1385-8947(00)00386-7.
 37. J Djuve, X Yang, I Fjellanger, J Sjöblom, E Pelizzetti. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. **Colloid and Polymer Science**, **279**, 232-239 (2001). DOI: 10.1007/S003960000413.
 38. P Spiecker, K Gawrys, Ch Trail, P Kilpatrick. Effects of petroleum resin on asphaltene aggregation and W/O emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **220(1-3)**, 9-27 (2003). DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00079-7.
 39. I Velásquez, J Sykora, N Antón, J Pereira. Tuning of properties of alkyl phenol formaldehyde resins in petroleum demulsifiers: 1. Emulsion stability test. **Petroleum Science and Technology**, **35(10)**, 1055-1062 (2017). DOI: 10.1080/10916466.2017.1310882.
-