

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
LABORATORIO DE FORMULACIÓN, INTERFASES, REOLOGÍA Y PROCESOS  
DOCTORADO EN CIENCIAS APLICADAS

***DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES.  
APLICACIÓN A LA DESHIDRATACIÓN DEL PETRÓLEO***

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

Por:

Ing. Qco. José Gregorio Delgado Linares, M.Sc.

Tesis presentada ante la Ilustre Universidad de Los Andes para obtener el Título de:

***Doctor en Ciencias Aplicadas***

**Tutores:**

Dr. Jean-Louis Salager

Dr. Johnny Bullón

Mérida, Noviembre 2011

## AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Jean-Louis Salager, formador de generaciones de investigadores, por brindarme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio FIRP y orientarme en el desarrollo del trabajo de tesis. Constituye un ejemplo a seguir por los hombres y mujeres que desde la academia quieren hacer ciencia útil a la sociedad.

Al Profesor Johnny Bullón, por su apoyo, amistad y la confianza que ha depositado en mi en los últimos años.

A la Doctora Dominique Langevin, de la Universidad Paris-Sud, por aceptar formar parte del jurado evaluador de la tesis.

A las Doctoras Christine Dalmazzone y Christine Noïk, por recibirme en el Laboratorio de Físicoquímica Aplicada del Instituto Francés del Petróleo y tratarme como otro miembro de su equipo. Fue una experiencia muy enriquecedora que permitió el fortalecimiento de las relaciones entre ambos laboratorios.

A los profesores e investigadores del Laboratorio FIRP, especialmente a los Doctores Ana Forgiarini y Cesar Scorzza por sus valiosos aportes en la comprensión de los fenómenos observados en el desarrollo del trabajo experimental.

Al personal técnico del Laboratorio FIRP, Francia, Venturino y Nilo, por su amistad y colaboración.

Al personal técnico del Laboratorio de Físicoquímica Aplicada del Instituto Francés del Petróleo, Patrick, Laurence y Aurèlie, por su valioso apoyo durante mi trabajo en Francia.

Al Programa de Cooperación Postgraduado (PCP), a través del proyecto “Emulsiones Petroleras” coordinado por los Profesores Laura Márquez, Jean Lachaise y la Señora Martine

Arroyo, por el financiamiento otorgado para la realización las estadías de investigación en Francia, y permitirme conocer un país revestido con un encanto poético.

A la Dirección de Asuntos Profesorales de la Universidad de Los Andes, por financiar mi formación en el Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas.

A los miembros del Departamento de Química Industrial y Aplicada de la Universidad de los Andes. No sólo me brindan la dicha de ser su compañero de trabajo sino además su colaboración en los momentos precisos para la culminación satisfactoria de mis estudios.

A mis amigos por estar siempre allí y compartir con sonrisas los buenos y los no tan buenos momentos, en especial a: Franklin, Mairis, Aldo, Silvia, Miguel, Carlos G., Carlos S., Edinzo, Juan Carlos P. y Laura T. Mil gracias.

A mi familia por ser mi principal apoyo desde siempre y para siempre. Este triunfo es de ustedes.

## ***RESUMEN***

La selección de agentes deshidratantes (demulsificantes) constituye un verdadero reto en la industria petrolera dada la complejidad de los fluidos involucrados y la falta de un conocimiento preciso de la fisicoquímica del proceso de deshidratación.

En este trabajo se estableció como desempeño de un agente deshidratante seleccionado por los lineamientos establecidos en los trabajos previos en base a la formulación fisicoquímica, la combinación de dos criterios principales: la concentración requerida de demulsificante (dosificación) y el tiempo requerido para romper la emulsión (efectividad).

Diferentes familias de surfactantes fueron empleadas como deshidratantes, a saber: nonilfenoles etoxilados y surfactantes extendidos de naturaleza diversa (iónicos y no iónicos). La hidrofiliidad se varió cambiando el tipo de cabeza polar y el número de grupos hidrófobos en la cola del surfactante. Se encontró que para un serie o familia de demulsificantes determinada, las moléculas con hidrofiliidad intermedia son las que poseen un mejor desempeño. Por otra parte y comparando los resultados de las diferentes estructuras, los surfactantes extendidos no iónicos de tipo polietoxilado tienden a presentar un mejor desempeño que sus homólogos iónicos, aunque esta conclusión abarca sólo la decena de sustancias nuevas que se probaron, y por tanto se ignora la generalidad de esta tendencia.

**Palabras clave:** Deshidratación de Petróleo, Surfactantes, Formulación, Estabilidad de Emulsiones.

## *Tabla de Contenido*

	<i><u>Página</u></i>
Agradecimientos	II
Resumen	IV
Capítulo I. Antecedentes y Enfoque	1
I. Antecedentes y Enfoque	2
I.1. Referencias	4
Capítulo II. Sistemas Surfactante-Agua-Aceite	6
II. Sistemas Surfactante-Agua-Aceite	7
II.1. Surfactantes. Generalidades	7
II.1.1. Clasificación	8
II.1.2. Principales Propiedades	10
II.2. Formulación de Sistemas Surfactante-Agua-Aceite	13
II.2.1. Aspectos Fundamentales	13
II.2.2. HLB	14
II.2.3. PIT	15
II.2.4. R de Winsor	16
II.2.5. CER	18
II.2.6. SAD	18
II.3. Emulsiones	20
II.3.1. Definición y Generalidades	20
II.3.2. Ruptura. Fenómenos Involucrados	22
II.3.3. Estabilidad	25
II.3.4. Relación entre Propiedades y Formulación	27
II.5. Referencias	30
Capítulo III. Emulsiones Petroleras	38
III. Emulsiones Petroleras	39
III.1. Ocurrencia y Formación	39
III.2. Asfaltenos	39
III.3. Estabilización de Emulsiones de Agua en Crudo	42

III.4. Desestabilización de Emulsiones de Agua en Crudo	44
III.4.1. Desestabilización Química	46
III.4.1.1. Generalidades	46
III.4.1.2. Relación con la Formulación Óptima de Sistemas SOW	49
III.5. Orientación de las Investigaciones en el Campo de la Deshidratación del Petróleo	55
III.6. Referencias	56
Capitulo IV. Metodología Experimental	63
IV. Metodología Experimental	64
IV.1. Materiales y Equipos	64
IV.1.1. Surfactantes	64
IV.1.2. Reactivos	65
IV.1.3. Crudo	65
IV.1.4. Equipos	66
IV.2. Preparación de las Emulsiones y Medición de su Estabilidad	66
IV.3. Referencias	67
Capitulo V. Discusión de Resultados	69
V. Discusión de resultados	69
V.1. Efecto de la Formulación sobre la Acción del Deshidratante	69
V.1.1. Concentración de Asfaltenos Constante	69
V.1.2. Concentración de Asfaltenos Variable	74
V.1.3. Surfactantes Extendidos como Deshidratantes	78
V.1.3.1. Efecto del Grupo (Cabeza) Hidrofílica	81
V.1.3.2. Efecto del Número de Óxidos de Etileno (EO)	87
V.1.3.3. Efecto del Número de Óxidos de Propileno (PO)	90
V.1.3.4. Demulsificantes Extendidos No Iónicos	93
V.2. Mezcla de Demulsificantes	96
V.3. Acción de un Campo Eléctrico	103
V.4. Referencias	107
Capitulo VI. Conclusiones	112
VI. Conclusiones	113

***CAPITULO I***  
***ANTECEDENTES Y ENFOQUE***

## ***I.- ANTECEDENTES Y ENFOQUE***

La formación de emulsiones estables de agua en crudo constituye un problema en la mayoría de los procesos de extracción y producción de petróleo. El agua asociada con el crudo proviene del yacimiento mismo o de las operaciones de estimulación de pozos productores y puede encontrarse como agua libre, fácilmente separable por gravedad, o dispersa en forma de gotas dentro de la matriz aceitosa, formando emulsiones del tipo W/O. En el pozo están presentes los tres elementos necesarios para la generación de una emulsión: dos fases líquidas inmiscibles, energía (proporcionada por los equipos de bombeo, codos, válvulas, restricciones en la tubería de producción, etc..) y agentes emulsionantes; estos últimos constituidos por resinas, asfaltenos y otros surfactantes que naturalmente forman parte del petróleo [1-3].

La presencia de agua emulsionada en el petróleo acarrea serios problemas operacionales: elevado gasto energético en los equipos de intercambio de calor, corrosión debida a la presencia de sales disueltas en el agua, envenenamiento de los catalizadores en los procesos de refinación y disminución del precio del petróleo entre otros. Por lo tanto, normalmente se fija en 1% el contenido máximo de agua permitido en el crudo comercial. Tomando en cuenta tales restricciones y en vista de que la producción petrolera continuará siendo significativa, al menos durante los próximos 50 años [4], es necesario enfocar los esfuerzos tecnológicos en la búsqueda de alternativas efectivas y económicamente viables para la deshidratación. Venezuela como país poseedor del 19.8 % de las reservas petroleras probadas (ocupando el segundo lugar en el planeta) [5] no escapa a esta realidad y debe concentrar buena parte de su investigación aplicada a la optimización de los procesos que incrementan la calidad y el valor del crudo, a saber, producción y refinación.

Variados métodos físicos y químicos han sido empleados para desestabilizar las emulsiones petroleras. Entre los métodos físicos se tienen: el calentamiento, separación gravitacional y aplicación de campos eléctricos; los métodos químicos se basan en la adición de sustancias tensioactivas capaces de contrarrestar el efecto de los surfactantes naturales adsorbidos en la interfase agua-aceite originando la ruptura de la emulsión [1,6,7].

Dada la compleja composición del crudo, la selección de deshidratantes se realiza tradicionalmente por ensayo y error, mediante el clásico método de la prueba de botella (bottle test). La falta de conocimiento sistemático en el campo de la deshidratación química del petróleo



ha conllevado a que durante el siglo pasado se hayan utilizado prácticamente surfactantes de todos los tipos como agentes deshidratantes, con distintos grados de eficiencia, dependiendo del crudo en cuestión y de la dosificación del agente empleada [8,9].

Normalmente las sustancias demulsificantes (deshidratantes) deben ser surfactantes hidrofílicos para compensar el efecto estabilizante de las sustancias lipofílicas presentes en el crudo, poseer pesos moleculares comparables a los de las resinas y asfaltenos para competir con ellos en la interfase y deben adicionarse en un solvente orgánico capaz de transportar el componente activo del deshidratante desde la matriz aceitosa hasta la interfase, sin causar precipitación ni alterarlo químicamente. Generalmente la dosis de deshidratante requerida es muy baja (unos cuantos ppm) comparada con el contenido de asfaltenos del crudo (miles de ppm), lo que sugiere, que sólo una parte de tales especies intervienen en la estabilización de las emulsiones W/O.

Desde finales de los años 70 el avance en el conocimiento de los sistemas surfactante-aceite-agua (SOW, por sus siglas en inglés), y la aparición del concepto de formulación óptima ha orientado en cierta manera el estudio de los fenómenos involucrados en la deshidratación química del petróleo. El poder cuantificar el aporte de las variables fisicoquímicas involucradas en un sistema SOW, constituye sin lugar a dudas una herramienta valiosa en la selección de demulsificantes efectivos; correlacionando los conceptos de formulación con propiedades de las emulsiones, específicamente con su estabilidad. Se ha establecido para sistemas modelo (surfactante-alcano-salmuera) que en la formulación óptima, la estabilidad de las emulsiones formadas es mínima [10]; tal fenomenología permite manipular los parámetros fisicoquímicos involucrados en las emulsiones petroleros de tal forma que en los procesos industriales de deshidratación se rompan las emulsiones en el menor tiempo posible.

A diferencia de los sistemas SOW modelos, el petróleo es una mezcla muy compleja de hidrocarburos, con estructuras, masas molares y actividad interfacial diversas, lo que dificulta significativamente el identificar de manera precisa, qué fracción petrolera va a la interfase e interviene realmente en la estabilización de las emulsiones. No obstante, por analogía con los sistemas sencillos o modelo, es posible priorizar el efecto de cada variable involucrada y determinar su influencia en la formulación del sistema.

Durante las últimas décadas se han realizado estudios orientados a dilucidar la acción de la química deshidratante en función de la formulación interfacial [11-14]; incluso, se ha

desarrollado una metodología experimental [15,16] que consiste diluir el crudo con un solvente apropiado que permite modelar el comportamiento de la mezcla interfacial surfactantes naturales-agente deshidratante mediante correlaciones válidas para sistemas SOW sencillos.

Empleando la metodología experimental citada, en el presente trabajo se estudia el efecto de la estructura y la hidrofiliadad del deshidratante sobre la dosificación y el tiempo (estabilidad) requeridos para romper la emulsión, de tal manera que pueda establecerse un criterio relativamente preciso de selección de demulsificantes conociendo sus características estructurales. Varias moléculas han sido seleccionadas para tal fin; surfactantes del tipo nonilfenol etoxilados y surfactantes extendidos sintetizados en el Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP) de la Universidad de Los Andes.

### ***1.1.- Referencias***

- 1.- Smith V. H. 1992. Crude Oil Emulsions, Cap. 19, Petroleum Engineering Handbook, Howard B. Bradley (Ed.), Society of Petroleum Engineers, Texas.
- 2.- Lee R. 1999. Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions, Spill Sci. Technol. Bull., 5, 117-126.
- 3.- Acevedo S., Gutierrez X., Rivas H. 2001. Bitumen-in-Water Emulsions Stabilized with Natural Surfactants, J. Colloid Interface Sci., 242, 230-238.
- 4.- Pétrole et gaz informations, 2010, N° 1807, Septiembre.
- 5.- Consultado en [www.opec.org](http://www.opec.org) el 22 de abril de 2011.
- 6.- Petroleum Extension Services, University of Texas at Austin. 1990. Treating Oilfield Emulsions, Fourth Edition, Texas.
- 7.- Van Dyke K. 1997. Fundamentals of Petroleum, Petroleum Extension Services, University of Texas at Austin, Texas.
- 8.- Angle, Ch. 2001. Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery - A Review, Cap. 24. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom (Ed), Marcel Dekker, New York.
- 9.- Kokal S. 2002. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review, SPE 77497, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 29 September – 02 October.

- 10.- Salager J. L. 1996. Guidelines for the Formulation, Composition and Stirring to Attain Desired Emulsion Properties (type, droplet size, viscosity and stability), Surfactants in Solution, Cap. 16, A. Chattopadhyay & K. Mittal (Eds), Marcel Dekker, New York.
- 11.- Salager J. L. 1990. The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant. Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion, International Chemical Engineering, 30, 103 – 116.
- 12.- Goldszal, A., Bourrel, M. 2000. Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2746-2751.
- 13.- Marfisi S. 2005. Estabilidad de Emulsiones Relacionada con el Proceso de Deshidratación de Crudos, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- 14.- Rondón M. 2006. Influence de la Formulation Physico-Chimique et des Propriétés Interfaciales sur la Stabilité des Émulsions Asphaltènes-Eau-Huile. Application à la Déshydratation du Pétrole, Tesis Doctoral, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, Francia.
- 15.- Rondón, M., Pereira, J. C., Bouriat, P., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J. L. 2008. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action, Energy & Fuel, 22, 702-707.
- 16.- Pereira J. C. 2009. Fenómenos de Ruptura e Inversión de Emulsiones: Aspectos Fisicoquímicos y Cinéticos, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

***CAPITULO II***

***SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE***

## **II.- SISTEMAS SURFACTANTE - AGUA - ACEITE**

### **II.1.- Surfactantes. Generalidades**

Un surfactante (contracción del término anglosajón **surface-active agent**) es una sustancia que es capaz de ubicarse en una superficie o interfase y cambiar su grado de energía, lo que a su vez conlleva un cambio en sus propiedades [1-4]. La superficie se refiere al límite entre una fase condensada (líquido o sólido) y un gas (normalmente aire), mientras que la interfase constituye el límite entre dos fases condensadas.

La principal característica estructural de los surfactantes es la presencia, en una misma molécula, de dos partes o grupos: una liofílica (afin al solvente) y otra liofóbica (con poca afinidad por el solvente); comúnmente, y tomando como solvente de referencia el agua, las diferentes afinidades se denominan también hidrofílica e hidrofóbica (conocida también como lipofílica), respectivamente.

La porción polar de molécula puede ser iónica o no-iónica. Por su parte, la porción lipofílica puede estar constituida por cadenas tipo hidrocarburo, fluorocarburo, siloxano lineales ó ramificados de longitud variable. Dependiendo de las propiedades requeridas, pudieran adicionarse a la cadena lipofílica anillos aromáticos, unidades de oxido de propileno, entre otros.

El uso de los surfactantes se remonta prácticamente hasta el origen mismo de la humanidad. Las primeras sustancias conocidas por el hombre, con propiedades tensoactivas, fueron los jabones de metales alcalinos; culturas como la fenicia, la celta y la romana, obtenían estos jabones de la reacción entre la grasa animal y las cenizas de la madera. Igualmente, los usos cosméticos de los surfactantes fueron bastante comunes en la antigüedad, sobre todo en culturas como la egipcia [4].

Se conoce además que los surfactantes son esenciales para la formación de membranas celulares de organismos vivos, para el transporte de nutrientes y otras importantes sustancias a través de estas membranas, para la suspensión y transporte de materiales en la sangre y otros fluidos, como lubricante del globo ocular, en la respiración y la transferencia de gases entre los pulmones y la sangre, y en muchos otros procesos biológicos [4,5]; .

Hoy en día, los campos de aplicación de los surfactantes son numerosos y prácticamente intervienen en todos los productos químicos consumidos por el hombre. Algunas áreas de alto impacto comercial e industrial de aplicación de los surfactantes son: *limpieza y detergencia*,

*productos cosméticos y de cuidado personal, pinturas, lacas, recubrimientos, productos farmacéuticos, procesamiento de metales, textiles y fibras, medicina, bioquímica, plásticos y materiales compuestos, pesticidas, alimentos, empaques, bactericidas, inhibidores de corrosión, emulsionantes e industria del petróleo entre otros.*

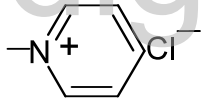
### **II.1.1.- Clasificación**

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la disociación de la molécula en medio acuoso. En función de esto se tienen [2,3]:

- *Aniónicos:* Se disocian en un anión anfifílico y un catión, que es generalmente un metal alcalino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Son los más usados en aplicaciones industriales. Se incluyen en este grupo: Sales de ácidos grasos, éster carboxilatos, éter carboxilatos, éster fosfatos, alquil sulfatos, alquil benceno sulfonatos, alquil naftaleno sulfonatos, alquil sulfonatos, alquil fosfatos, alquil éter fosfatos, entre otros.
- *Catiónicos:* se disocian en un catión y un anión comúnmente de tipo halógeno. Se incluyen en este grupo las sales de amonio cuaternarias, tales como: haluro de alquil trimetil amonio, haluro de dialquil dimetil amonio, haluro de alquil dimetil bencil amonio, haluro de dodecil metil poli (óxido de etileno) amonio, etc.
- *No iónicos:* No se disocian en agua. Los más importantes son: alcoholes etoxilados, alquilfenoles etoxilados, ácidos grasos etoxilados, moloalcanol amidas etoxiladas, esteres de sorbitan etoxilados, aminas grasa etoxiladas y copolímeros de óxido de etileno – óxidos de propileno.
- *Anfotéricos o zwitteriónicos:* Poseen grupos catiónicos y aniónicos en la misma molécula. Algunos están permanentemente ionizados sin importar el pH del medio, tal es el caso de las sulfobetainas y las sultainas. Otros sin embargo poseen un comportamiento dependiente del pH. En soluciones ácidas la molécula adquiere carga positiva y se comporta como un surfactante catiónico, por el contrario en medio alcalino se carga negativamente y adquieren características de surfactantes aniónicos. Se ubican en este grupo: N-alquil betainas, N-alquil amino propionatos, alquil imidazolininas, entre otros.

En la tabla 1.1 se presentan los principales tipos de surfactantes, resaltando la cabeza polar y las aplicaciones más comunes.

Tabla II.1. Principales tipos de surfactantes [1,2]

Tipo	Grupo Polar	Aplicaciones
<b>Aniónicos</b>	$-\text{CO}_2^- \text{Na}^+$	Jabones
	$-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	Detergentes sintéticos
	$-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	Detergentes, productos de cuidado personal, aditivos para aceites lubricantes, emulsificantes, dispersantes, inhibidores de corrosión, recuperación mejorada de petróleo, flotación, agentes humectantes
	$-\text{O}-\text{PO}_3^- \text{Na}^+$	Inhibidores de corrosión, emulsificantes
	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	Detergentes líquidos, emulsificantes
<b>Catiónicos</b>	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$	Emulsiones de bitumen, inhibidores de corrosión, bactericidas
		Bactericidas
	$>\text{N}(\text{CH}_3)_2^+ \text{Cl}^-$	Acondicionadores para el cabello, inhibidores de corrosión, bactericidas
<b>Anfotéricos</b>	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$	Champús, cosméticos
	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$	
<b>Semi- polares</b>	$-(\text{CH}_3)_2\text{N} \blacktriangleright \text{O}$	Espumantes
<b>No iónicos</b>	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	Detergentes, emulsificantes, alimentos, detergentes, dispersantes, limpieza de metales, textiles, farmacia.

Comercialmente, los más importantes son los aniónicos, debido a su relativo bajo costo de producción y a su uso en prácticamente todo tipo de detergentes. En la tabla II.2 se muestra la distribución por tipo del consumo de surfactantes a nivel mundial en el año 2003.

Tabla II.2. Consumo de surfactantes a nivel mundial en 2003 [6]

Tipo	Consumo en millones de toneladas métricas	%
<b>Jabones</b>	<b>9</b>	49.5
<b>Aniónicos*</b>	<b>4.5</b>	24.7
<b>No iónicos</b>	<b>1.7</b>	9.3
<b>Aminas Cuaternarias</b>	<b>0.5</b>	2.8
<b>Anfotéricos</b>	<b>0.1</b>	0.6
<b>Otros**</b>	<b>2.4</b>	13.1

\* Alquil benceno sulfonatos lineales y ramificados, sulfatos de alcoholes grasos y éter sulfatos de alcoholes grasos.

\*\* Lignosulfonatos, sulfonatos de petróleo y derivados de ácidos grasos de cadena larga (TOFA).

Es importante resaltar el uso de surfactantes de diversa índole en la industria petrolera, en operaciones como: lodos de perforación, estimulación de pozos, emulsión de asfaltos y combustibles y en la ruptura de emulsiones de agua en crudo (W/O), proceso mejor conocido como *Deshidratación* [7,8].

### II.1.2.- Principales Propiedades

El uso de los surfactantes en un sin número de aplicaciones a nivel industrial se debe a su capacidad de (des)estabilizar sistemas dispersos; capacidad otorgada por una de las propiedades que poseen en solución, a saber: La *adsorción*.

El hecho de que una molécula tensoactiva posea una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, hace que en sistemas bifásicos (agua-aire y agua-aceite, principalmente), se ubique en la región donde la energía libre sea mínima, es decir, la interfase, logrando de esta manera satisfacer las dos afinidades simultáneamente, tal como se muestra en la figura II.1.

La adsorción puede modelarse siguiendo el modelo de Gibbs, en el cual están en contacto dos fases inmiscibles en una interfase  $\sigma$ ; aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem, justo en la región interfacial, se tiene:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum n_i d\mu_i \quad (\text{II.1})$$



Donde  $G^\sigma$  y  $S^\sigma$  son los términos correspondientes a energía libre y entropía interfaciales, respectivamente;  $A$  el área de la interfase;  $n_i$  el número de moles del componente  $i$  con potencial químico  $\mu_i$  a la interfase.

A temperatura constante y en ausencia de adsorción (composición de la interfase constante):

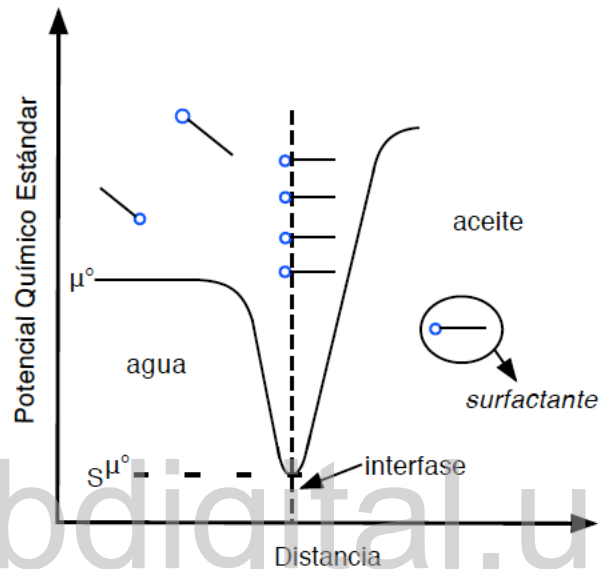


Figura II.1. Acumulación de surfactante en la interfase agua/aceite (adaptada de la referencia 1)

$$\gamma = \left( \frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad (\text{II.2})$$

Si hay absorción:

$$d\gamma = - \sum \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{II.3})$$

Donde  $\Gamma_i$  es el número de moles de del componente  $i$  adsorbido por unidad de área, conocido también como exceso superficial de  $i$ .

Si se asume que se tiene una solución de 2 componentes: el solvente (1) y el surfactante (2); y además se asume que en la interfase solo hay moléculas de surfactante, la ecuación II.3 puede expresarse en función del potencial químico estándar, quedando:

$$\Gamma_2 = - \left( \frac{1}{RT} \right) \left( \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \right) \quad (\text{II.4})$$

Siendo  $a_2$  la actividad del surfactante en solución, que, en soluciones diluidas, puede ser reemplazada por su concentración  $c$ , convirtiendo la ecuación II.4 en [9]:

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{1}{RT}\right)\left(\frac{d\gamma}{d\ln c}\right) \quad (\text{II.5})$$

Para surfactantes iónicos (por ejemplo  $R^-Na^+$ ) el proceso de absorción es relativamente complicado, pues debe tenerse en cuenta la repulsión de las cabezas polares y el efecto de algún electrolito que pudiera estar presente. En este caso, y en ausencia de electrolito, la ecuación II.4 se transforma en:

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{1}{nRT}\right)\left(\frac{d\gamma}{d\ln a_{\pm}}\right) \quad (\text{II.6})$$

Donde  $n$  es el número de especies cargadas adsorbidas en la interfase y  $a_{\pm}$  es la actividad media de  $R^-$  y  $Na^+$ , que para soluciones muy diluidas puede ser aproximada a la concentración del surfactante. Si se adiciona un exceso de electrolito con un ión común al surfactante, como NaCl, un aumento en la concentración de  $R^-Na^+$  produce un incremento despreciable en la concentración de  $Na^+$  y por lo tanto el cambio en su potencial químico es despreciable, lo mismo que el cambio en el potencial del  $Cl^-$ ; en este caso, la ecuación II.6 se reduce a la ecuación II.4.

La otra propiedad importante de los surfactantes en solución es la *agregación*. A medida que se aumenta la concentración de surfactante en la fase acuosa, mayor es la cantidad adsorbida en la interfase, hasta el punto en que ocurre la “saturación”, y por encima de una concentración característica, las interacciones hidrofóbicas entre las moléculas de surfactante son tales que originan la formación de agregados o unidades asociadas denominadas micelas, la concentración a la que esto ocurre se denomina concentración micelar crítica (CMC).

La forma estructura de las micelas puede ser predicha por una teoría basada en la geometría de los agregados y el espacio ocupado por las partes hidrofílicas y lipofílicas del surfactante [10]. En 1968 [11], Winsor estableció que las características de las micelas (forma y estructura) dependen de factores tales como la temperatura, estructura y concentración del surfactante.

## ***II.2.- Formulación de Sistemas Surfactante-Agua-Aceite (abreviado por claridad como SOW, siglas en inglés de Surfactant-Oil-Water).***

### ***II.2.1.- Aspectos Fundamentales***

Innumerables son los usos industriales y domésticos de los sistemas SOW; jabones, detergentes, mayonesa, espumas de afeitar, producción de petróleo, destintado de papel, emulsiones asfálticas, etc. En todos y cada uno de ellos, se encuentran involucrados los fenómenos interfaciales y es necesaria la correcta manipulación de las diferentes variables relacionadas para obtener el producto deseado.

Para un sistema SOW dado, existe un conjunto de variables de tipo físico y químico que deben tomarse en cuenta y ajustarse para definir su comportamiento; el conjunto de conocimientos y operaciones empleados para manipular tales variables así como para mezclar, asociar y condicionar diversos ingredientes de origen natural ó sintético para obtener un producto determinado se denomina **Formulación** [12].

Normalmente, las variables antes mencionadas pueden clasificarse en dos grupos:

- *De formulación fisicoquímica.* Donde se incluyen la naturaleza de los compuestos; presencia de electrolitos, número de carbonos del alcano de la fase aceite (ACN o EACN), características del surfactante, tipo y concentración de alcohol, y temperatura (en algunos casos también la presión) [13-17].
- *De composición.* Concentración del surfactante y relación agua/aceite.

Dado el número de variables involucradas y las posibles combinaciones entre ellas, se hizo necesario sistematizar el conocimiento en el área, de tal manera que se pudiera modelar y/o cuantificar los fenómenos observados en la realidad. En esta línea, fueron desarrollados varios conceptos, algunos de los cuales sólo describen la influencia del surfactante en la interfase, mientras que otros toman en cuenta el resto de las variables de formulación. Entre los más importantes se tienen:

- HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance)
- PIT (Phase Inversion Temperature)
- Relación R de Winsor
- CER (Cohesive Energy Ratio)

- SAD (Surfactant Affinity Difference)

Los conceptos o modelos planteados son de diversa índole, a saber: empíricos, teóricos y mixtos; sin embargo el aporte de cada uno a la comprensión de los sistemas dispersos es indiscutible.

### **II.2.2.- HLB**

El balance hidrofílico lipofílico (HLB, siglas en inglés de Hydrophilic Lipophilic Balance) fue introducido por Griffin en 1949 [18] como una medida relativa de la afinidad del surfactante por las fases acuosa y oleica, y constituye un método que atribuye un número de HLB a los agentes emulsionantes a partir de datos relativos a la estabilidad de la emulsión.

El HLB es un parámetro característico del surfactante y el HLB requerido es un atributo de aceite y corresponde al máximo de estabilidad de una emulsión O/W; este HLB requerido es característico del aceite y por tanto independiente del surfactante utilizado. Para medirlo experimentalmente, Griffin tomó como referencia el ácido oléico y el oleato de potasio, a las cuales asignó arbitrariamente valores de HLB de 1 y 20 respectivamente; el resto de los valores de HLB se derivan de éstos estándares primarios.

Posteriormente Griffin notó que el HLB está relacionado con la estructura química del surfactante [19,20], y puede ser estimado empleando relaciones sencillas. Por ejemplo, para surfactantes obtenidos por condensación de óxido de etileno sobre un alcohol graso ó un fenol se tiene:

$$HLB = \frac{E}{5} \quad (II.7)$$

Si se trata ésteres grasos y polioles, entonces:

$$HLB = \frac{E + P}{5} \quad (II.8)$$

Siendo E y P los porcentajes en peso respectivos de óxidos de etileno y polioles presentes en la molécula.

El HLB es un parámetro que puede emplearse para comparar la capacidad de diversos surfactantes de formar determinados tipos de emulsiones, en una escala que va del 0 al 20.

Dado que es posible relacionar el HLB con la estructura química del surfactante, Davies [21] desarrolló una ecuación que permite calcular el HLB de diversos surfactantes utilizando sumatorias de contribuciones de grupos:

$$HLB = 7 + \sum \text{contribuciones hidrofílicas} - \sum \text{contribuciones lipofílicas} \quad (\text{II.9})$$

Esta estimación del HLB tiene la ventaja de ser relativamente simple y útil para comparar surfactantes de la misma familia, pero debe emplearse con cautela pues su precisión esta en el orden de +/- 2 unidades y cambia con la temperatura y otras variables de formulación.

### **II.2.3- PIT**

La temperatura de inversión de fase (PIT, por sus siglas en inglés), es la temperatura donde la afinidad de los surfactantes no iónicos por las fases acuosa y oleica cambia drásticamente [22-27]; es una medición experimental que representa un cambio del HLB del surfactante desde un valor que corresponde a emulsiones O/W a otro correspondiente a emulsiones W/O con un aumento de la temperatura.

La PIT es un parámetro asociado a los surfactantes no iónicos, particularmente polietoxilados, en los cuales un aumento de la temperatura inhibe la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y los óxidos de etileno de la cadena anfifílica, la molécula de surfactante se desolvata y disminuye su afinidad por la fase acuosa; el aumento de la temperatura equivale a una disminución del HLB. Efecto contrario ocurre en los surfactantes iónicos, en los que un aumento de la temperatura incrementa su solubilidad en agua, es el efecto equivalente a aumentar el HLB del surfactante.

Shinoda [25] demuestran que la correlación entre PIT y HLB no es perfecta debido a que la PIT toma en cuenta las condiciones fisicoquímicas del medio, mientras que el HLB es un parámetro axiomático que no considera estos factores.

La PIT presenta una serie de ventajas respecto a otros conceptos y/o modelos que describen el comportamiento de sistemas SOW, entre las cuales se tienen: es medible experimentalmente y esta ligada al ambiente fisicoquímico; no obstante, sus principales inconvenientes radican en que está limitada a sistemas con surfactantes no iónicos etoxilados y al intervalo de temperatura en el que el agua es líquida.

#### II.2.4.- R de Winsor

Winsor en 1954 [28], propuso un modelo teórico muy pedagógico que relaciona las interacciones del surfactante con la fase acuosa y con la fase aceite en la interfase.

La relación R de Winsor se expresa en su forma más sencilla como:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad (\text{II.10})$$

Si se sustraen los factores que disipan de alguna manera las interacciones surfactante-agua y surfactante-aceite, la relación puede reescribirse como:

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad (\text{II.11})$$

En la figura II.2 se ilustran las interacciones del surfactante con cada fase.

El concepto de Winsor constituye un avance considerable dado que engloba en un parámetro sencillo (R) el efecto de distintas variables de formulación sobre la situación físico-química de un sistema SOW.

Según la teoría de Winsor, el comportamiento de fases de un sistema SOW varía con el valor de R; al respecto se tiene:

- **R<1.** Dominan las interacciones hidrofílicas. Ocurre la separación dos fases: una acuosa rica en surfactante, cuyas moléculas se agrupan en forma de micelas S1 y una oleica pobre en surfactante. El sistema se denomina Winsor I ( $\underline{2}$ : surfactante en la fase inferior)
- **R>1.** Dominan las interacciones lipofílicas. Se forma un sistema bifásico en el cual el surfactante se ubica en la fase aceite como micelas inversas del tipo S2 y corresponde a un sistema de tipo Winsor II ( $\overline{2}$ : surfactante en la fase superior).
- **R=1.** Se igualan las tendencias hidrofílicas y lipofílicas. Se obtiene un sistema Winsor III, constituido por tres fases: una esencialmente aceite, una esencialmente agua y una intermedia compuesta de agua, aceite y prácticamente todo el surfactante (microemulsión); la estructura de esta tercera fase puede ser: a) *bicontinua*, o sea, mezclas muy comprimidas de micelas S1 y S2 que intercambian su configuración de manera dinámica [29], ó b) *laminar plana*, que incorporan alternativamente agua y aceite; estos sistemas pueden formar cristales líquidos o geles.

El diagrama triangular que corresponde a este caso, muestra una zona trifásica donde coexisten en equilibrio la microemulsión, la fase aceite y la fase acuosa.

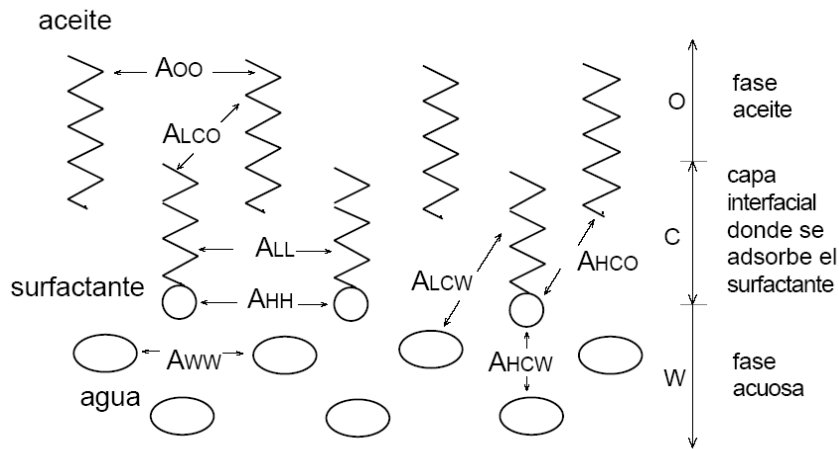


Figura II.2. Interacciones moleculares representadas en la relación de Winsor (adaptada de la referencia 30)

En la figura II.3 se presenta los comportamientos de fases de acuerdo a la teoría de Winsor.

www.bdigital.ula.ve

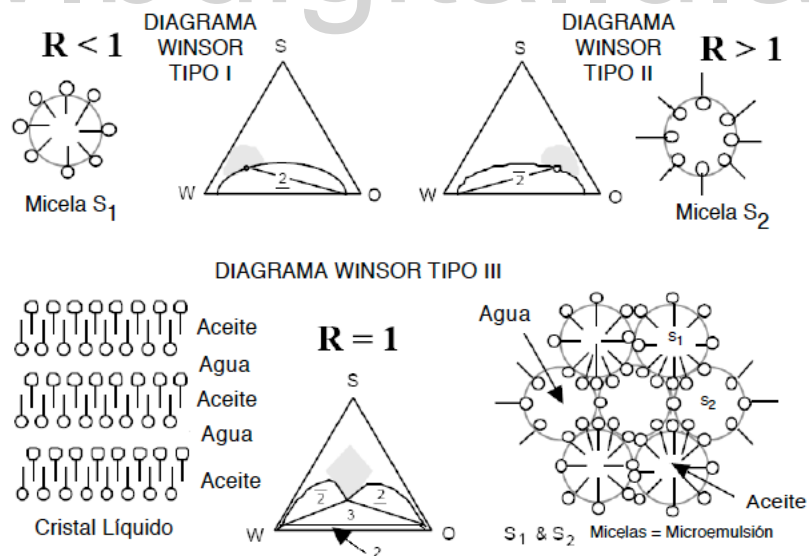


Figura II.3. Comportamiento de fases de los sistemas (SOW) de acuerdo a la teoría de Winsor (adaptada de la referencia 30)

Manipulando diversas variables de formulación es posible inducir transiciones de fases, alterando las interacciones hidrofílicas-lipofílicas previstas en la relación de Winsor [14,31].

### II.2.5.- CER

La relación de energía cohesiva (CER, por sus siglas en inglés) fue propuesta por Beerbower y Hill [32] y considera la tendencia del surfactante a dispersarse en el agua o en el aceite en función de las energías cohesivas de la parte hidrofílica con la fase acuosa y de la porción lipofílica con la fase oleica.

El concepto se basa en el modelo de Winsor, pero las interacciones moleculares (surfactante-agua, y surfactante-aceite) son estimadas empleando parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta$ )[33] del lado del aceite y el parámetro de Hansen del lado del agua[34].

El parámetro de solubilidad depende del calor de vaporización del líquido, de la temperatura (T) y de su volumen molar ( $V_M$ ), tal y como se muestra en la ecuación II.12.

$$\delta^2 = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_M} \quad (II.12)$$

Por su parte Hansen considera que el parámetro de interacción ( $\delta$ ) con la fase acuosa es la sumatoria de tres contribuciones: dispersión ( $\delta_d$ ), polar ( $\delta_p$ ) y puente de hidrogeno ( $\delta_h$ ), relacionadas por la siguiente expresión:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + 0.25\delta_p^2 + 0.25\delta_h^2 \quad (II.13)$$

Este modelo no es de gran importancia práctica en el presente caso debido a las fuertes desviaciones de la idealidad de los sistemas SOW, lo que dificulta la aplicación de la teoría de soluciones regulares (base del planteamiento del parámetro de solubilidad) en su descripción. Además, la aplicación de la CER implica el conocimiento de los parámetros de solubilidad para las diferentes porciones hidrofílica y lipofílica de los surfactante, de lo que generalmente no se dispone.

### II.2.6.- SAD

El acontecimiento histórico que significó un empuje en la investigación y desarrollo en el campo de los sistemas SOW fue el aumento de los precios del crudo al inicio de la década de los años 70. El hecho de que luego de la fase primaria de explotación petrolera, aún permanece más o menos el 70 % del crudo presente originalmente en el yacimiento entrampado en los poros de la roca reservorio, hizo necesario enfocar los recursos hacia el incremento de la recuperación del petróleo remanente.

Para lograr el objetivo propuesto, uno de los métodos de mayor importancia práctica es el de reducir las fuerzas capilares que mantienen atrapado el petróleo en los poros rocosos, y para ello,



la reducción de la tensión interfacial agua-aceite en varios órdenes de magnitud permite que fluya fácilmente la mezcla crudo-agua hacia los pozos productores. Justamente en los sistemas R=1 (Winsor III) se obtiene un mínimo de tensión interfacial y un máximo en los parámetros de solubilización del agua y el aceite en la microemulsión [35], y como ésta constituía la situación ideal para los grupos de investigación en el área de recuperación mejorada de petróleo, se denominó a tal situación **formulación óptima** [35, 36].

Se sistematizaron los experimentos con el fin de estudiar el efecto simultáneo de diferentes variables de formulación sobre el comportamiento de sistemas SOW, y así determinar las condiciones necesarias para alcanzar la formulación óptima; fueron halladas entonces diferentes correlaciones empíricas que dieron cuenta de tales efectos y se conocieron como correlaciones para la formulación óptima.

Para surfactantes aniónicos, la correlación puede expresarse como [14]:

$$\ln S - KACN - f(A) + \sigma - a_T \Delta T = 0 \quad (\text{II.14})$$

Y para surfactantes no iónicos polietoxilados [37]:

$$\alpha - EON - kACN - \phi(A_i) + bS + C_T \Delta T = 0 \quad (\text{II.15})$$

Donde  $\sigma$  es el parámetro característico de un surfactante aniónico,  $\alpha$  es el parámetro característico de la parte apolar del surfactante no iónico y EON su número promedio de grupos óxidos de etileno por molécula, ACN es el número de carbonos del alcano (característico de la fase aceite), S es la salinidad de la fase acuosa,  $f(A)$  y  $\phi(A)$  toman en cuenta el efecto del alcohol,  $\Delta T$  es la desviación de la temperatura respecto a un cierto valor de referencia (25 °C) y K, k,  $a_T$ ,  $C_T$  y b son coeficientes positivos de ponderación relativa del efecto de las diversas variables.

Se ha propuesto una correlación similar para surfactantes catiónicos [38], que es esencialmente la misma que para los surfactantes aniónicos con diferencias menores en los valores de los parámetros característicos.

Años después de propuestas las correlaciones para la formulación óptima, se demostró que tales expresiones son equivalentes a la diferencia de afinidad del surfactante por las fases acuosa (W) y aceite (O) (SAD, siglas en inglés de Surfactant Affinity Difference) [17, 39-40]. Definiendo la afinidad como el valor negativo del potencial químico estándar, se tiene:

$$SAD = -\mu_0^* - (-\mu_w^*) = \mu_w^* - \mu_0^* \quad (\text{II.16})$$

El símbolo  $\mu^*$  representa el potencial químico estándar del surfactante en algún estado de referencia. Posteriormente se estableció [41] que el miembro de la izquierda de la expresión II.15 corresponde a SAD y que las correlaciones empíricas para alcanzar la formulación óptima (II.14 y II.15) constituyen un valor de  $SAD = 0$  [17,41].

SAD es una fuerza motriz definida como el cambio de energía libre que ocurre cuando el surfactante se transfiere de la fase aceite a la fase acuosa, y puede ser relacionado con el coeficiente de reparto de la molécula de surfactante entre ambas fases [41-43].

Es claro que SAD constituye una variable generalizada expresada en función de las variables de formulación, que son medibles y manipulables. Adicionalmente, permite comparar diferentes sistemas que se encuentren bajo las mismas condiciones fisicoquímicas (misma desviación de la formulación óptima), a pesar de que las variables de formulación posean valores diferentes.

La importancia del SAD radica en que constituye un método mixto (experimental con basamento teórico) que combina numéricamente todas las variables de formulación en una sola, y facilita su manipulación para alcanzar una situación fisicoquímica determinada.

Las correlaciones II.14 y II.15 no contienen términos cruzados, es decir, son aportes independientes lo que sugiere que cada término es una contribución al balance energético del sistema, expresadas bajo la forma de suma algebraica en lugar de una relación tipo Winsor.

Haciendo la analogía en el comportamiento de un sistema dado, entre la relación R de Winsor y el SAD se tiene:  $R < 1$  encuentra su equivalencia en  $SAD < 0$ ,  $R > 1$  equivale a  $SAD > 0$  y  $R = 1$  es  $SAD = 0$  respectivamente [44]. Sin embargo, a diferencia del R de Winsor, la variable de formulación generalizada SAD cuantifica de manera precisa la desviación de un sistema dado respecto a la formulación óptima.

## ***II.3.- Emulsiones***

### ***II.3.1.- Definición y Generalidades***

Una emulsión es una dispersión de gotas de un líquido en otro líquido inmiscible, cuya estabilidad dependen de la aplicación para la cual es requerida. Termodinámicamente, las emulsiones son sistemas inestables, sin embargo, su persistencia en el tiempo comúnmente es referida como estabilidad, hasta el punto de que ambos términos se usan indistintamente. La

resistencia de las gotas a la aglomeración y coalescencia es proporcionada por una pequeña cantidad de surfactante, denominado en este caso emulsificante [45,46].

La palabra emulsión se ha usado ampliamente para diversos tipos de sistemas sin embargo es conveniente precisar algunas definiciones. Se denominan macro-emulsiones, a las dispersiones liquido-liquido con tamaños de gotas comprendidos típicamente entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ . En este rango las gotas pueden observarse en un microscopio, y son lo suficientemente grandes como para que la gravedad induzca su sedimentación. Si el tamaño de los fragmentes de la fase interna es menor a 0.5  $\mu\text{m}$ , se trata de una dispersión coloidal; en tales sistemas la velocidad terminal de sedimentación (calculada mediante la ley de Stokes) es tan lenta que predomina el movimiento browniano.

Las nano-emulsiones llamadas son sistemas traslucidos que se caracterizan porque tener tamaños de gota que oscilan entre 50-200 nm [47,48]. Se conocen también como mini-emulsiones [49,50]. Dado su bajo tamaño de gota, el movimiento browniano supera el efecto de la gravedad, lo que las hace cinéticamente muy estables. Las nano-emulsiones son muy usadas en los campos farmacéutico y de cuidado personal dada su elevada estabilidad y eficiencia en el transporte de principios activos a través de la piel.

Por su parte, una microemulsión no es una emulsión sino una fase homogénea y termodinámicamente estable, compuesta de surfactante, agua y aceite.

Si la fase continua es aceite y la fase dispersa es acuosa se trata de una emulsión agua en aceite (W/O, del inglés Water-in-Oil), en el caso contrario se trata de una emulsión tipo aceite en agua (O/W, del inglés Oil-in-Water).

Es posible encontrar emulsiones en la naturaleza, tal es el caso del latex de caucho, la leche o las emulsiones de agua en petróleo; no obstante en la vida moderna las emulsiones constituyen un elemento importante en la vida del hombre y su fabricación requiere satisfacer ciertas especificaciones, para lo cual es necesario conocer “el cómo” manipular las propiedades características del sistema.

Innumerables son las aplicaciones industriales de las emulsiones, por citar algunos ejemplos: mayonesa, postres, cremas, agroquímicos, anestésicos, pinturas, lociones, limpiadores, emulsiones petroleras para transporte, fármacos, procesos de polimerización, aplicación de recubrimientos asfálticos, etc.

### II.3.2.- Ruptura. Fenómenos Involucrados

La ruptura de una emulsión comprende fundamentalmente tres etapas [51- 53]:

a) Acercamiento de las gotas de la fase dispersa entre si, hasta llegar a flocular (distancia típica 0.5-1  $\mu\text{m}$ ). Dependiendo de la densidad de los fluidos, puede ocurrir sedimentación o sedimentación inversa; si se trata de dispersiones de agua en aceite,  $\rho_{\text{agua}} > \rho_{\text{aceite}}$ , tiene lugar un proceso de sedimentación.

b) Drenaje de la película inter-gota, hasta alcanzar un espesor del orden de 0.1  $\mu\text{m}$  o menos.

c) Ruptura de la película inter-gota y coalescencia. Involucra fuerzas capilares de considerable magnitud, por tanto, puede considerarse esta etapa como instantánea respecto a las dos primeras.

En la primera etapa las gotas se desplazan en el campo gravitatorio por el empuje de Arquímedes, y el movimiento se rige por leyes semejantes a la de Stokes y Hadamard [54,55]. En este caso la ley que permite calcular la velocidad límite de sedimentación gravitacional se expresa como:

$$V = \alpha \frac{R^2 \Delta\rho}{\eta} \quad (\text{II.17})$$

Donde  $\alpha$  es un constante ( $2\pi/9$ , en el caso de la ley de Stokes),  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidades y  $\eta$  la viscosidad de la fase continua.

Este proceso de sedimentación genera una región de alto contenido de fase interna (algunas veces denominada “crema”) debido a la acumulación de las gotas. Si la densidad de la fase dispersa es menor a la de la fase continua, las gotas se acumulan en la parte superior del sistema y el proceso constituye una especie de sedimentación inversa o “creaming”.

La ecuación II.17 debe modificarse para su aplicación en emulsiones (sobre todo con alto contenido de fase interna), debido a que pudieran existir interacciones entre las gotas y su forma no necesariamente corresponde a una esfera perfecta. No obstante, la ley de Stokes permite relacionar de manera sencilla los factores físicos involucrados en el fenómeno, así, la velocidad de sedimentación es proporcional a la diferencia de densidades de los fluidos, al cuadrado del radio de las gotas e inversamente proporcional a la viscosidad de la fase continua. Buena parte de los procesos industriales para la desalación y deshidratación del petróleo (aumento de temperatura, adición de agua, aplicación de campo eléctrico, etc.) tienen su fundamento en el

ajuste adecuado de los parámetros mencionados para aumentar la velocidad de acercamiento de las gotas de agua.

La segunda etapa involucra dos fenómenos simultáneos: atracción-repulsión de las interfaces debida a impedimento estérico y la presencia de cargas eléctricas en las gotas de la fase dispersa y movimiento del fluido en dirección paralela a las interfaces, lo que a su vez da lugar a procesos dinámicos como potencial de flujo y viscosidad interfacial.

Cuando la distancia es suficientemente pequeña entre las gotas, las interacciones atractivas del tipo Van de Waals son significativas, conformadas por sus tres componentes: dipolo-dipolo (Keesom), dipolo-dipolo inducido (Debye) y dispersión (London) [56,57]. Adicionalmente debe tenerse en cuenta la presencia de sustancias adsorbidas en la interfase; si se trata de un surfactante iónico, se genera una carga interfacial representada por un potencial  $\Psi_0$  que decrece linealmente hasta  $\Psi_d$  (Stern o potencial zeta) y luego de manera exponencial con la distancia ( $x$ ) (figura II.4). Se tiene entonces, una capa de adsorbida o fija y otra difusa o móvil de iones que constituyen la llamada “doble capa”.

La combinación de la atracción de Van der Waals y la repulsión electrostática resulta en la muy conocida teoría del DLVO (siglas de los nombres de sus proponentes Deryaguin, Landau, Verwey y Overbeek) para coloides liofóbicos [58,59].

Por otra parte, si se adsorbe un surfactante no iónico (como por ejemplo alcoholes etoxilados) o polimérico (tal es el caso de un copolímero de bloque óxido de etileno – óxido de propileno – óxido de etileno) se tienen repulsiones de tipo estérico o entrópico (figura II.5) [54]. Ambas interacciones tienen lugar cuando las cadenas de los anfífilos entran en contacto en las interfaces próximas.

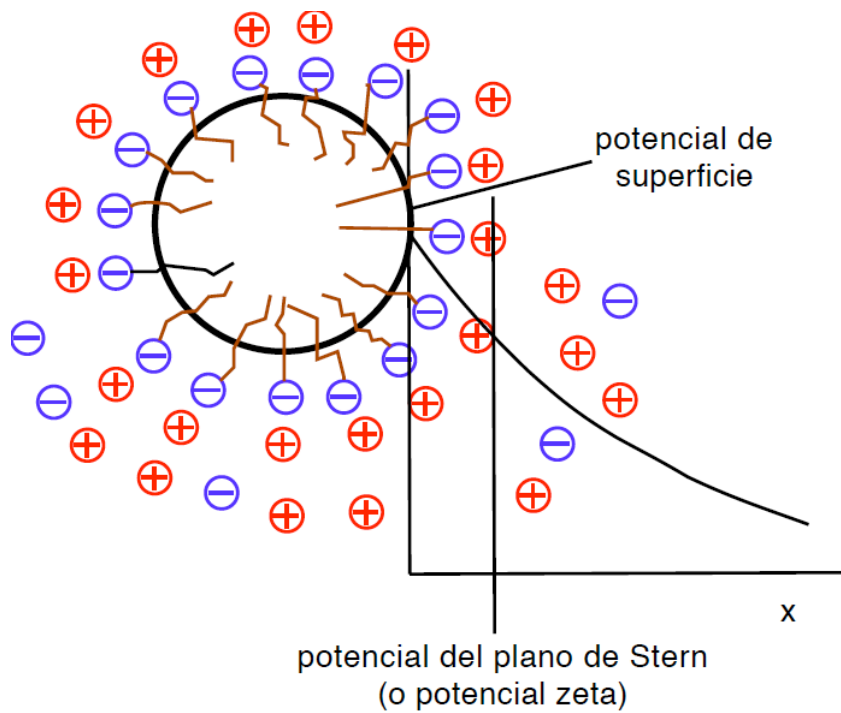


Figura II.4. Esquema de doble capa producida por la absorción de surfactantes iónicos (adaptada de referencia 3)

www.bdigital.ula.ve

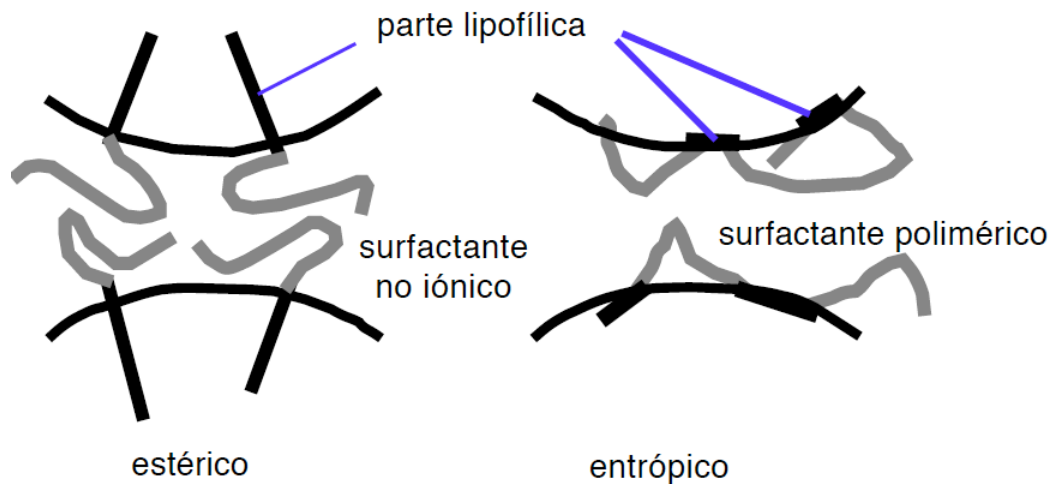


Figura II.5. Repulsión inter-gota con surfactantes no iónicos y poliméricos adsorbidos (adaptada de la referencia 54)

Otro fenómeno importante en la estabilización de emulsiones lo constituyen las interacciones laterales entre las moléculas de surfactantes absorbidas en la interfase, inmovilizando la delgada capa de líquido entre las gotas y generando un aumento de la viscosidad interfacial que se opone al drenaje de la película inter-gota.

Adicionalmente, el movimiento de la película inter-gota puede generar una deslocalización de las moléculas de surfactante y por tanto un gradiente de tensión interfacial (elasticidad de Gibbs) que produce una fuerza de igual magnitud (al gradiente de tensión) pero que se opone al drenaje del líquido (Efecto Gibbs-Marangoni) y por tanto estabiliza la película interfacial [60].

Por otra parte, si los surfactantes absorbidos de tipo iónico se disocian quedando una fracción cargada (anión o catión) adherida a la interfase y el contra-ión se desplaza con la película de líquido que drena, la separación de cargas genera un campo eléctrico, conocido como potencial de flujo, que tiende a devolver las cargas a su lugar oponiéndose al movimiento del líquido. Este tipo de procesos electrocinéticos incrementan la viscosidad local de la película de fluido, originando otro fenómeno conocido como electroviscosidad, que también contribuye a la estabilización de las dispersiones líquido-líquido [54,61].

Otro factor importante que se debe tomar en cuenta en la estabilización de emulsiones es la concentración del surfactante. Cuando se está cerca de la concentración micelar crítica (C.M.C) las moléculas del tensioactivo pueden formar microestructuras organizadas en la interfase que retardan significativamente el drenaje del líquido y en consecuencia el adelgazamiento de la película interfacial [60,62].

Como se verá más adelante, el papel fundamental de la llamada “química deshidratante”, aplicada para la ruptura de emulsiones petroleras, es contrarrestar la acción de los surfactantes naturales absorbidos y desestabilizar la película interfacial, incrementando la velocidad de floculación y la coalescencia de las gotas de agua.

### ***II.3.3.- Estabilidad***

La estabilidad de una emulsión generalmente se relaciona con sus persistencia en el tiempo [63,64] y su determinación es un factor de suma importancia en muchos procesos industriales, tales como la deshidratación del petróleo. Conocer la velocidad a la que se rompe una emulsión permite, entre otras cosas, especificar parámetros de diseño (como por ejemplo del tiempo de residencia) de equipos de separación industrial.

El método más preciso para medir estabilidad es la determinación de la variación del número de gotas con el tiempo, no obstante es imposible llevarlo a cabo sin alterar el sistema. Otra técnica a considerar, es la medición del tamaño y/o distribución del tamaño de gota en función del tiempo, para verificar cambios que indiquen la ruptura de la emulsión, sin embargo, los problemas acarreados en la toma de muestra hacen muy poco práctica esta alternativa; la sedimentación gravitatoria genera un perfil de tamaños de gotas que dificultan la elección adecuada del punto de muestreo, y si la muestra es homogeneizada por agitación mecánica, se altera la cinética de los procesos involucrados.

Por lo expuesto, la cuantificación de la estabilidad puede relacionarse satisfactoriamente con el tiempo de separación de cierta fracción volumétrica ( $1/3$ ,  $1/2$ ,  $2/3$ ) de la fase que coalesce ( $V_c$ ) [63-67]. Con el tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central constituida por una emulsión de alto contenido de fase interna, y dos fases bien diferenciadas, la interna (coalescida) y la externa (clarificada).

Al graficar la fracción de volumen coalescido versus el tiempo (generalmente en escala logarítmica) se genera una curva como la mostrada en la figura II.6 [54,64,68], característica de procesos por etapas ( $V_\infty$  representa el volumen de la fase coalescida medida a tiempo infinito).

Inicialmente, se tiene un período de tiempo donde no ocurre separación (zona I); tiene lugar la aproximación de las gotas y el drenaje de la fase externa. En este período no se produce la coalescencia de las gotas.

En el segundo período (sección prácticamente lineal de la figura y denominada zona II), la distancia entre las gotas se hace muy pequeña ( $< 200 \text{ \AA}$ ) y ocurre la coalescencia, generando un incremento continuo en la fracción volumétrica de fase interna separada. En esta etapa la presencia de surfactantes absorbidos en la interfase constituye un factor determinante, retardando el drenaje de la película inter-gota y en consecuencia aumentando la persistencia de la emulsión en el tiempo.

El tercer período (zona III) muestra un comportamiento asintótico del sistema, durante el cual las pequeñas gotas completan su separación.



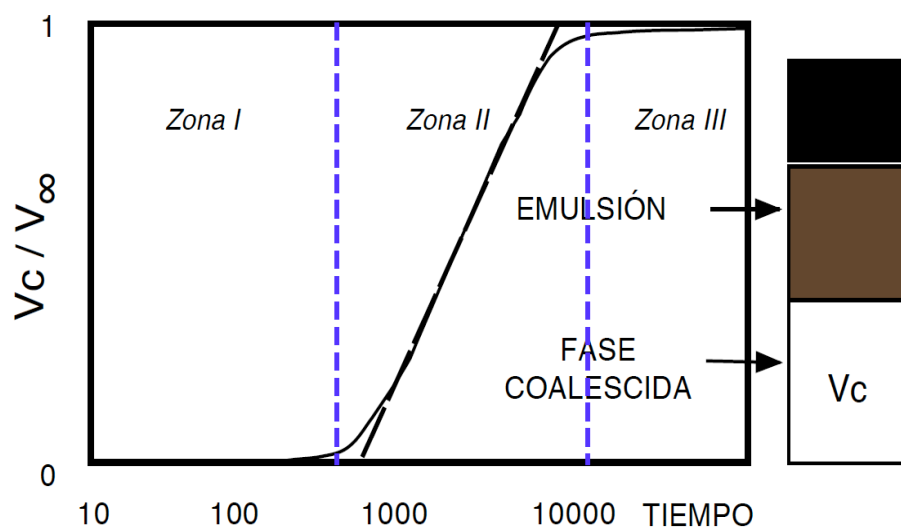


Figura II.6.- Fracción del volumen coalescido en función del tiempo

### II.3.4.- Relación entre Propiedades y Formulación

La formulación y fabricación de emulsiones con características específicas, que dependen de su aplicación, representan una tarea muy compleja dado el gran número de variables involucradas. Para simplificar estos procesos, es necesario conocer la influencia de la formulación fisicoquímica sobre las principales propiedades de las emulsiones, a saber: tipo de emulsión (W/O ó O/W), conductividad, estabilidad, viscosidad y tamaño de gota.

Los patrones de variación de las propiedades de las emulsiones en función de la formulación fisicoquímica de sistemas SOW han sido ampliamente estudiados desde la década de los 80 [63, 65-67, 69-72] empleando la técnica del barrido unidimensional, en el que se dejan equilibrar una serie de sistemas de composición constante (misma concentración de surfactante y relación agua-aceite) pero de formulación variable (cambiando una variable de formulación apropiada) y luego se emulsionan bajo el mismo protocolo de agitación; se reporta tanto el comportamiento de fases de los sistemas como las propiedades de las emulsiones generadas. Esos trabajos evidenciaron que la formulación óptima ( $R = 1$ ,  $SAD = 0$ ) posee una importancia particular en la fenomenología observada.

En la figura II.7 se muestra la evolución de algunas propiedades de las emulsiones en función de una variable de formulación (referida de manera general como SAD) [30].

En la primera gráfica de la izquierda puede apreciarse el cambio de afinidad del surfactante cuando el sistema atraviesa la formulación óptima ( $SAD = 0$ ) y su relación con el comportamiento de fases planteado por el modelo de Winsor.

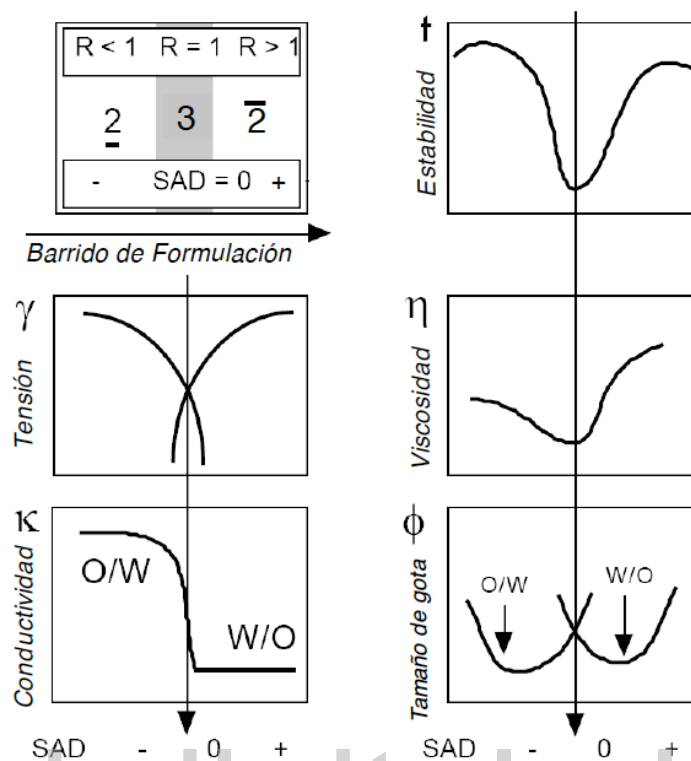


Figura II.7. Variación de las propiedades de sistemas en equilibrio y de emulsiones en la formulación óptima (adaptada de la referencia 30)

De acuerdo al esquema planteado en la figura II.6 puede puntualizarse que en la formulación óptima ocurre lo siguiente:

- La tensión interfacial agua-aceite alcanza un mínimo.
- La conductividad eléctrica cambia bruscamente como consecuencia del cambio en el tipo de emulsión formada [63, 69, 73-75]:  $SAD < 0$  (emulsión O/W),  $SAD > 0$  (emulsión W/O). El tipo de emulsión obedece a la regla de Bancroft [76,77] y tiene que ver con la afinidad del surfactante con cada una de las fases.

Esto indica que en la vecindad de  $SAD = 0$  (zona de comportamiento trifásico) el tipo de emulsión cambia (inversión), y cuando el barrido de formulación atraviesa el óptimo, la conductividad aumenta o disminuye dependiendo de la dirección del efecto de la variable considerada.

- La estabilidad de las emulsiones experimenta un mínimo [63, 65, 66, 69]. El tiempo de separación de las fases acuosa y oleosa es el mismo al observado en sistemas sin surfactante; esto

sugiere que en la formulación óptima la interfase agua-aceite queda desprovista de surfactante, ya que éste se ubica preferencialmente en la fase microemulsión [78], y por tanto no ocurren los fenómenos responsables de la estabilización de la película inter-gota.

Varias explicaciones han sido aportadas por diferentes autores para interpretar la ocurrencia de este mínimo de estabilidad, tales como la formación de puentes de microemulsión o de cristal líquido que generan percolación [79], o la inestabilidad de un poro o hueco generado en la película inter-gota [80].

Independientemente de la explicación considerada, el mínimo de estabilidad de las emulsiones en la formulación óptima, implica una situación de enorme importancia para diversos procesos industriales como es el caso de la deshidratación de petróleo. El poder relacionar las variables de formulación fisicoquímica con una rápida desestabilización de emulsiones tipo agua en petróleo constituye una herramienta práctica muy valiosa en la selección de agentes demulsificantes y condiciones de operación apropiadas.

Adicionalmente se tiene que la variación de los valores de estabilidad no es simétrica respecto al  $SAD = 0$ , lo que puede adjudicarse a las diferentes cinéticas de ruptura de emulsiones O/W y W/O.

- La viscosidad disminuye hasta alcanzar un mínimo. Como la tensión interfacial es baja, las gotas se deforman con facilidad, alargándose en dirección de las líneas de flujo, lo cual disminuye considerablemente su resistencia al movimiento. Adicionalmente las gotas alargadas poseen una interacción mutua de menor magnitud que las gotas redondas [71].

Otro factor a considerar es el hecho que en la vecindad de  $SAD = 0$ , las gotas tienden a romperse y generar gotas mas pequeñas (por la baja tensión interfacial), no obstante su coalescencia también es muy probable (por la baja estabilidad); se producen entonces emulsiones polidispersas de tamaño de gota no muy bajo (como se esperaría si se toma en cuenta sólo la baja tensión interfacial). El efecto de la tensión de la tensión es contrarrestado por la rápida coalescencia de las gotas, impidiendo la formación de emulsiones finas y viscosas [81,82].

- El tamaño de gota experimenta un valor mínimo en la vecindad de formulación óptima. A medida que el sistema se aproxima al  $SAD = 0$  el diámetro disminuye por efecto de la disminución de la tensión interfacial. Cuando la distancia a la formulación óptima es “pequeña” la estabilidad de la emulsión decae significativamente y las gotas coalescen y su tamaño aumenta;

la competencia entre el efecto de la tensión interfacial y estabilidad evoluciona con el cambio en la variable de formulación en las cercanías de la formulación óptima [83, 84].

De acuerdo a lo expuesto en párrafos anteriores, se puede afirmar que la formulación es el factor de primer orden que determina el comportamiento de fases del sistema SOW y las propiedades de las emulsiones que de él se derivan [85]; ya desde hace un par de décadas atrás quedó demostrado que ambos conjuntos de fenómenos pueden ser descritos por el mismo potencial [17].

No obstante, hay factores de segundo orden [85] pero no menos importantes que determinan la magnitud de las propiedades de las emulsiones y que al igual que la formulación fisicoquímica, deben ser tomados en cuenta en la selección de un sistema u otro para una aplicación industrial específica.

La introducción del SAD como concepto de formulación generalizada permite analizar y comparar sistemas que están igualmente alejados (misma desviación) numérica de la formulación óptima, independientemente de que cada variable (de formulación) posea un valor distinto. Esto resalta un aspecto importante no estudiado a profundidad sino hasta hace muy poco; conociendo exactamente la ubicación de un sistema respecto a la formulación óptima y la magnitud de las principales propiedades de las emulsiones formadas (estabilidad, viscosidad, tamaño de gota), es posible establecer la conveniencia ó no de este sistema para una aplicación determinada, y más importante aún, comparar los valores de tales propiedades en diferentes sistemas y discriminar cuál es la mejor elección.

Así, el formular un producto ó seleccionar entre una gama de productos el de mejor desempeño, involucra tomar en cuenta ya no sólo el valor del SAD correspondiente, sino que además para un mismo SAD evaluar cuál sistema aporta el valor requerido de sus propiedades fisicoquímicas. En otras palabras, el formulador moderno debe tomar en cuenta ambos tipos de factores, de primer y de segundo orden, a la hora de generar soluciones eficaces para la industria.

#### ***II.4.- Referencias***

- 1.- Clint J. 1992. Surfactant Aggregation, Blackie & Son Ltd, New York.
- 2.- Rosen M. 2004. Surfactants and Interfacial Phenomena, 3<sup>era</sup> edición, Wiley-Interscience, New Jersey.

- 3.- Tadros T. 2005. Principles and Applications Applied Surfactants Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Republica Federal de Alemania.
- 4.- Myers D. 2006. Surfactans Science and Technology, 3<sup>era</sup> edición, Wiley-Interscience, New Jersey.
- 5.- Shah D. O. 1977. The World of Surface Science. Chem. Eng. Educ., XI, Winter, 14-23.
- 6.- Brackmann B., Hager C.-D. 2004. The Statistical World of Raw Materials, Fatty Alcohols And Surfactants, 6<sup>to</sup> Congreso Mundial de Surfactantes CESIO, Berlin.
- 7.- Thomas S. 2008. Enhanced Oil Recovery – An Overview, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 63, 9-19
- 8.- Angle C. 2001. Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery - A Review, Cap. 24, Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom (Ed.), Marcel Dekker, New York.
- 9.- Adamson A., Gast A. 1997. Physical Chemistry of Surfaces, 6<sup>ta</sup> edición, Wiley-Interscience, USA.
- 10.- Israelachvili J. N., Mitchell J. N., Ninham B. W. 1976. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72, 1525-1568.
- 11.- Winsor P. A. 1968. Binary and Multicomponent Solutions of Amphiphilic Compounds. Solubilization and the Formation, Structure and Theoretical Significance of Liquid Crystalline Solutions. Chem Rev. 68, 1, 1-40.
- 12.- Aubry J. M., Schorsch G. 1999. Formulation Présentation Générale, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J2110.
- 13.- Salager J. L. 1977. Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixtures: phase behavior, microemulsión formation and interfacial tension. Thesis Ph. D. Univ. de Texas, Austin
- 14.- Salager J. L., Morgan J. C., Shechter R. S., Wade W. H., Vasquez E. 1979. Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension and Phase Behavior, Soc. Pet. Eng. J., 10, 107-115.
- 15.- Bourrel M., Salager J. L., Lipow A., Wade W. H., Shechter R. S. 1978. Properties of Amphiphile/Oil/Water Systems at an Optimum Formulation-for Phase Behavior, SPE 7450, 1-8.
- 16.- Cayias J. L., Shechter R. S., Wade W. H. 1976. Modeling Crude Oils for Low Interfacial Tension, Soc. Pet. Eng. J., 16, 351-357.

- 17.- Salager J. L. 1988. Phase Transformation and Emulsion Inversion on the Basis of Catastrophe Theory, Cap. 2, Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume 3, Paul Becher (Ed.), Marcel Dekker, New York.
- 18.- Griffin W. C. 1949. Classification of Surface-Active Agents by HLB, J. Soc. Cosmetic Chem., 1, 311 – 326.
- 19.- Griffin, W. C. 1954. Calculation of HLB Values of Non-ionic Surfactants, J. Soc. Cosmet. Chem., 5, 249.
- 20.- Becher P. 1987. Nonionic Surfactants, Surfactant Science Series, Volume 1, M. J. Schick (ed.), Marcel Dekker, New York.
- 21.- Davies, J. T. 1957. A Quantitative Kinetic Theory of Emulsion Type. I. Physical Chemistry of the Emulsifying Agent, en Gas/Liquid and Liquid/Liquid interfaces. Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Congress Surface Activity, 426 - 438, Butterworths, London, 1957.
- 22.- Shinoda K., Arai H. 1964. The Correlation between PIT in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier, J. Phys. Chem., 3485 – 3490.
- 23.- Shinoda K., Arai H. 1967. The Effect of Phase Volume on the Phase Inversion Temperature of Emulsions Stabilized with Nonionic Surfactants, J. Colloid Interface Sci., 25, 429-431.
- 24.- Shinoda K., Saito H. 1969. The Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and the HLB of Emulsifiers: The Emulsification by PIT- method, J. Colloid Interface Sci., 30, 258-263.
- 25.- Shinoda K. 1969. The Comparison between the PIT System and the HLB-value System to Emulsifier Selection, Proceedings of the 5th International Congress of Surface Activity, Barcelona, España, Vol 2, 275-283.
- 26.- Shinoda K., Kunieda H. 1983. Phase Properties of Emulsions: PIT and HLB, Encyclopedia of Emulsion Technology, Volumen 1, Paul Becher (Ed), Marcel Dekker, New York.
- 27.- Kunieda H., Shinoda H. 1980. Solution Behavior and Hydrophile-Lipophile Balance Temperature in the Aerosol OT-Isooctane-Brine System: Correlation Between Microemulsions and Ultralow Interfacial Tensions, J. Colloid Interface Sci., 75, 601-606.
- 28.- Winsor P. 1954. Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, Butterworth, London.
- 29.- Scriven L. E. 1976. Equilibrium Bicontinuous Structure, Nature, 263, 123-125.

- 30.- Salager J. L. 1996. Guidelines for the Formulation, Composition and Stirring to Attain Desired Emulsion Properties (type, droplet size, viscosity and stability), Surfactants in Solution, Cap. 16, A. Chattopadhyay & K. Mittal (Eds), Marcel Dekker, New York.
- 31.- Bourrel M., Chambu C. 1982. The rules for Achieving High Solubilisation of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules, Paper SPE 10676, 3rd Joint SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa.
- 32.- Beerbower A., Hill M. W. 1983. Application of Cohesive Energy Ratio (CER) Concept to Anionic Surfactants, Soc. Pet. Eng. J., 23, 327-338.
- 33.- Hildebrand J. H. 1936. Solubility of Non- Electrolytes, 2nd edition, Reinhold, New York.
- 34.- Hansen C. M. 1967. The Three-dimensional Solubility Parameter key to Paint Component Affinities, J. Paint Technol., 39, 104-117.
- 35.- Reed R. L., Healy R.N. 1977. Some Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding: a Review, Improved Oil Recovery by Polymer and Surfactant Flooding, D.O. Shah, R.S. Schechter (Eds.), Academic Press, New York.
- 36.- Johansen R. T., Berg R. L. (Eds.). 1979. Chemistry of Oil Recovery, Am. Chem. Soc. Symposium Series No. 91.
- 37.- Bourrel M., Salager J. L., Schechter R. S., Wade W. H. 1980. A Correlation for Phase Behavior of Nonionic Surfactants, J. Colloid Interface Sci., 75, 2, 451-461.
- 38.- Antón R. E., Yajure A. 1997. A Correlation for Three-phase Behavior of Cationic Surfactant-Oil-Water Systems, J. Dispersion Sci. Technol., 18, 539-555.
- 39.- Wade W. H., Morgan J., Jacobson J., Salager J. L., Schechter R. S. 1978. Interfacial Tension and Phase Behavior of Surfactant Systems, Soc. Petrol. Eng. J., 18, 242 – 252.
- 40.- Salager, J. L. 1979. Físico – química de los Sistemas Surfactante – Agua – Aceite: aplicación a la recuperación de petróleo, Rev. Inst. Mex. Petrol., 11, 59-71.
- 41.- Salager J. L., Marquez N., Graciaa A., Lachaise, J. 2000. Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion-Oil-Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation, Langmuir, 16, 5534-5539.
- 42.- Márquez N., Antón R. E., Graciaa A., Lachaise J., Salager J.-L. 1995. Partitioning of Ethoxylated Alkylphenol Surfactants in Microemulsion-Oil-Water Systems, Colloids Surf. A, 100, 225-231.

43. Márquez N., Antón R. E., Graciaa A., Lachaise J., Salager J.-L. 1998. Partitioning of Ethoxylated Alkylphenol Surfactants in Microemulsion-Oil-Water Systems. Part II: Influence of Hydrophobe Branching, *Colloids Surf. A*, 131, 45-49.
- 44.- Salager J. L. 1999. Microemulsions, *Handbook of Detergents – Part A: Properties*, Cap. 8, G. Broze (Ed), Marcel Dekker, New York.
- 45.- Becher P. 1977. *Emulsions: Theory and Practice*, Reprint, R. Krieger.
- 46.- Brochette P. 2000. *Émulsification Élaboration et Étude des Émulsions*, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*.
- 47.- Nakajima H., Tomomossa S., Okabe M. 1993. *Proceedings of the First Emulsion Conference*, Paris.
- 48.- Nakajima H. 1997. *Industrial Applications of Microemulsions*, C. Solans, H. Konieda (ed.). Marcel Dekker, New York.
- 49.- Ugelstadt J., El-Aassar M. S., Vanderhoff J. W. 1973. Emulsion Polymerization-Initiation of Polymerization Monomer Droplets, *J. Polym. Sci.*, 11, 503-513
- 50.- El-Aasser M. S., Miller C. M. 1997. *Preparation of Latexes Using Miniemulsions*, *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, J. M. Asua (ed.): Kluwer Academic, The Netherlands.
- 51.- Davies J. G. 1971. Coalescence of Liquid Droplets and Liquid Dispersion, *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, C. Hanson (Ed.), Pergamon Press, New York.
- 52.- Melik D., Fogler H. S., *Fundamentals of Colloidal Stability in Quiescent Media*, *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 3, P. Becher (Ed.), Basic Theory, Measurements, Applications, Marcel Dekker, New York.
- 53.- Walstra P. 1996. *Emulsion Stability*, *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 4, P. Becher (Ed.), Marcel Dekker, New York.
- 54.- Salager J. L. 2000. *Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them*, Cap. 3, *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, F. Nielloud y G. Marti-Mestres (Eds.), Marcel Dekker, New York.
- 55.- Hadamard H. 1911. Slow Steady-State Movement of a Viscous Liquid Sphere in a Viscous Liquid, *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*, 152, 1735-1738.
- 56.- Hamaker H.C.1937. The London-Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4, 1058-1072.
- 57.- Kruyt H. R. 1952. *Colloid Science*, Volume I, Elsevier Science, Amsterdam.



- 58.- Deryaguin B. V., Landau L. 1941. *Acta Physicochem*, 14, USSR, 633.
- 59.- Verwey E. J. W., Overbeek J. T. G. 1948. *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Science, Amsterdam.
- 60.- Wasan D. T. 1992. *Interfacial Transport Processes and Rheology – Structure and Dynamics of Thin Films*, Chem. Eng. Educ., Spring, 104-111.
- 61.- Salager J. L. 1990. *The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant. Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion*, *Int. Chem. Eng.*, 30, 103 – 116.
- 62.- Langevin D. 2000. *Influence of interfacial Rheology on Foam and Emulsion Properties*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 88, 209-222.
- 63.- Salager J.-L., Loaiza-Maldonado I., Miñana-Pérez M., Silva F. 1982. *Surfactant-Oil-Water Systems Near the Affinity Inversion - Part I: Relationship Between Equilibrium Phase Behavior and Emulsion Type and Stability*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3, 279-292.
- 64.- Ostrovsky M. V., Good R. J. 1986. *The Methodology of Experimental Investigation of The Kinetic and Aggregative Instability of Macroemulsions*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 7, 95-125.
- 65.- Milos F. S., Wasan D. T. 1982. *Emulsion Stability of Surfactants Systems Near the Three Phase Region*, *Colloids and Surfaces*, 4, 91-96.
66. Bourrel M., Graciaa A, Shechter R. S., Wade W. H. 1979. *The Relation of Emulsion Stability to Phase Behavior and Interfacial Tension of Surfactant Systems*, *J. Colloid Interface Sci.*, 72, 161-163.
67. Viniatieri J. E. 1980. *Correlation of Emulsion Stability With Phase Behavior in Surfactant Systems for Tertiary Oil Recovery*, *Soc. Petrol. Eng. J.*, 20, 402-406.
- 68.- Dukhin S. S., Sjöblom J., Sæther Ø. 2006. *An Experimental and Theoretical Approach to the Dynamic Behavior of Emulsions*, Cap. 1. *Emulsions and Emulsion Stability*, Segunda Edición, J. Sjöblom (Ed), Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton.
- 69.- Salager J.L., Quintero L., Ramos E. y Andérez J. 1980. *Properties of Surfactant-Oil-Water Emulsified Systems in The Neighborhood of Three-Phase Transition*, *J. Colloid Interface Sci.*, 288-289.
- 70.- Salager J.L., Grosso J.L., Eslava M.A. 1982. *Flow Properties of Emulsified Surfactant-Oil-Water Systems Near Optimum Formulation*, *Rev. Tecn. INTEVEP*, 2, 149-155.
- 71.- Salager J.L., Miñana-Pérez M., Andérez J., Grosso J., Rojas C. y Layrresse I. 1983.

Surfactant-Oil-Water Systems Near the Affinity Inversion - Part II: Viscosity of Emulsified Systems, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 4, 161-173.

72.- Salager J.L., Miñana-Pérez M., Pérez-Sanchez M., Ramírez-Gouveia M. y Rojas C. 1983. Surfactant-Oil-Water Systems Near the Affinity Inversion - Part III: The Two Kinds of Emulsion Inversion, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 4, 313-329.

73.- Binks B. P., Dong J. 1998. Emulsions and Equilibrium Phase Behavior in Silicone Oil + Water + Nonionic Surfactant Mixtures. *Colloids Surf. A* , 132, 289-301.

74.- Miller D., Henning T., Grunbein W. 2001. Phase inversion of W/O Emulsions by adding Hydrophilic Surfactant – A Technique for Making Cosmetic Products. *Colloids Surf. A*, 183-185, 681-688.

75.- Förster T., Rybinski W. Von, Wadle A. 1995. Influence of Microemulsion Phases on the Preparation of Fine-Disperse Emulsions, *Advances Colloid Interface Science*, 58, 119-149.

76.- Bancroft W.D. 1913. The Theory of Emulsification V. *J. Phys. Chem.*, 17, 501-519.

77.- Bancroft W.D. 1915. The theory of emulsification VI. *J. Phys. Chem.*, 19, 275-309.

78.- Antón R.E., Salager J.L. 1986. Emulsion Instability in the Three-Phase Behavior Region of Surfactant-Alcohol-Oil-Brine systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 111, 54-59.

79.- Hazlett R. y Schechter R.S. 1988. Stability of Macroemulsions, *Colloids Surf. A*, 29, 53 – 69.

80.- Kabalnov A., Wennerström H. 1996. Macroemulsion Stability: The Oriented Wedge Theory Revisited, *Langmuir*, 12, 276-292.

81.- Ramírez-Gouveia M. 1992. Reporte Técnico FIRP # 9210, Universidad de Los Andes, Mérida Venezuela.

82.- Salager J.-L., Ramírez-Gouveia M., Bullón J. 1995. Properties of Emulsion Mixtures, *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 98, 173-176.

83.- Salager J.L., Pérez-Sanchez M., Garcia Y. 1996. Physicochemical Parameters Influencing the Emulsion Drop Size, *Colloid. Polym. Sci.*, 274, 81-84.

84.- Tolosa L. I., Forgiarini A., Moreno P., Salager J. L. 2006. Combined Effects of Formulation and Stirring on Emulsion Drop Size in the Vicinity of Three-Phase Behavior of Surfactant-Oil Water Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3810 – 3814.

85.- Salager J.-L., Bullón J., Pizzino A., Rondón-González M., Tolosa L. 2010. Emulsion Formulation Engineering for the Practitioner, Encyclopedia of Surface & Colloid Science, en prensa.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

***CAPITULO III***  
***EMULSIONES PETROLERAS***

### **III.- EMULSIONES PETROLERAS**

#### **III.1.- Ocurrencia y Formación**

Con el pasar del tiempo, la cantidad de agua producida por un pozo petrolero tiende a aumentar, pudiendo estar bajo la forma de agua libre (fácilmente separable por gravedad) o agua emulsionada. La proporción global de agua puede variar entre 1% y más del 90%, no obstante en las emulsiones W/O esta relación oscila en el intervalo comprendido entre menos de 1% y 40%, y su tamaño de gota tiene igualmente un rango variable (1 – 100  $\mu\text{m}$ ) [1-6].

En el yacimiento y estaciones de producción se tienen todas las condiciones necesarias para la generación de una emulsión: 1) dos fases líquidas inmiscibles (agua y petróleo); 2) energía, aportada por dispositivo de bombeo mecánico, restricciones, codos y otros equipos de manipulación en superficie y 3) agentes emulsificantes ó surfactantes, bien sea que están presentes naturalmente en el crudo (resinas y asfaltenos) ó son añadidos en las operaciones de recuperación mejorada [1, 7, 8].

Es importante destacar que en el yacimiento, la mezcla petróleo crudo y agua se desplaza a través del medio poroso a una velocidad promedio de un (1) pie por día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión, por lo tanto, la energía necesaria para dispersar el agua en el crudo es proporcionada en las diversas instalaciones de producción.

Las emulsiones de agua en crudo, llamadas también por su apariencia “mousse de chocolate” o “mousse” (del francés espuma), poseen una estabilidad variable, cuya magnitud depende de factores como: contenido de fase interna; tamaño de las gotas de agua; naturaleza, gravedad API y viscosidad del crudo. Así, petróleos de baja gravedad API y/o alta viscosidad tienden a formar emulsiones muy estables; lo mismo ocurre si el crudo es de base asfáltica o el tamaño de gota de la emulsión es muy pequeño [1].

#### **III.2.- Asfaltenos**

Constituyen la fracción más pesada y polar del petróleo. Su definición desde el punto de vista operacional se basa en la solubilidad; los asfaltenos son insolubles en hidrocarburos no polares con tensiones superficiales por debajo de los 25 mN/m (@ 25 °C), tales como nafta de petróleo, éter de petróleo, n-heptano y n-pentano; y solubles en líquidos con tensiones superficiales por

encima de los 25 mN/m (@ 25 °C), tales como piridina, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, benceno y tolueno [9-11].

En cuanto a la composición, los asfaltenos poseen una matriz hidrocarbonada con cantidades variables de heteroátomos. La relación atómica carbono/hidrógenos (C/H) varía entre 0.5 y 1.15; el contenido de oxígeno varía de 0.3 a 4.9 %; el contenido de azufre oscila entre 0.3 y 10.3% y el contenido de nitrógeno se encuentra entre 0.6-3.3%. Cabe destacar que la composición de los asfaltenos es sensible al tipo de alcano empleado en su separación [10,12].

Diversos grupos funcionales pueden encontrarse en la fracción asfalteno, tal es el caso de: pirrol, piridina, carboxilo, fenol, cetona, benzotiofenos, dibenzotiofenos, nafteno, alquilsulfuros, alquilarilsulfuros y arilsulfuros; igualmente metales como vanadio y níquel se encuentran formando parte de la estructura de porfirinas. Dependiendo del grado de maduración de la materia orgánica, la distribución de estos grupos varía. Speight muestra una excelente revisión sobre el tema [10,12].

Varios autores coinciden en la concepción general de la estructura de la molécula de asfaltenos, constituida por un sistema de anillos aromáticos polinucleares unidos a cadenas alifáticas laterales [11, 13-15]. Los heteroátomos se encuentran distribuidos en ambos componentes (aromático y alifático) de la molécula. Con el aumento del peso molecular, se incrementa igualmente la aromaticidad y el contenido de heteroátomos [16].

Han sido propuestos diversas moléculas modelo de asfaltenos, con estructura, peso y volumen moleculares particulares. En la tabla III.1 se muestran las principales características de algunas de las moléculas de asfaltenos referidas en la literatura; así mismo en la figura III.1 se aprecian 2 de tales estructuras.

Tabla III.1. Características fisicoquímicas de varias moléculas modelo de asfaltenos

Propiedad\Modelo	Groenzin y Mullins [17]	Speight [18]	Zajac y col. [14]	Murgich y col. [19]
<b>Fórmula</b>	H <sub>98</sub> C <sub>72</sub> S <sub>1</sub>	H <sub>79</sub> C <sub>80</sub> N <sub>2</sub> O <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	H <sub>63</sub> C <sub>57</sub> N <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	H <sub>159</sub> C <sub>138</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
<b>Peso molecular (uma)</b>	995.64	1149.67	794.2	1955.95
<b>Volumen molecular (Å<sup>3</sup>)</b>	794.6	892.7	637.3	1574.6

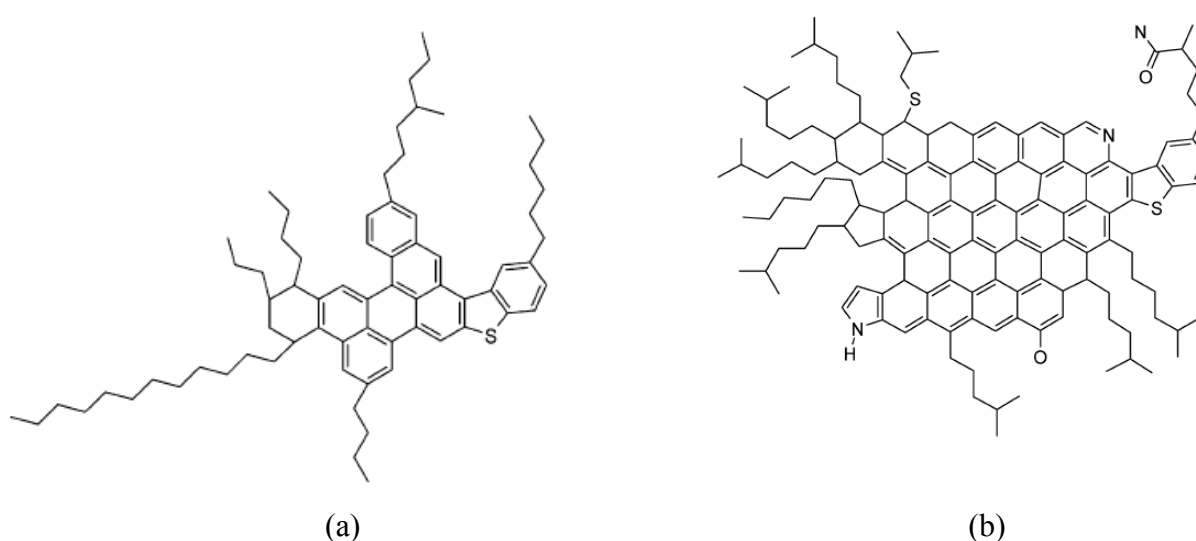


Figura III.1. Representación de dos moléculas de asfalteno: (a) Según Groenzin y Mullins [17], del crudo California y (b) Según Murgich y col. [19], de un crudo venezolano

Una propiedad ampliamente estudiada y determinante a la hora de proponer modelos moleculares es el peso molecular. Numerosos métodos y técnicas de medición han sido empleados con el objeto de cuantificar este importante parámetro. Entre ellos se distinguen: a) Métodos termodinámicos coligativos, donde la propiedad en estudio depende de la concentración del soluto en soluciones diluidas, tales como: Osmometría de presión de vapor (VPO), criometría, ebuliometría, osmometría y viscosimetría; b) Métodos de separación, cromatografía de exclusión por tamaño, cromatografía con fluidos super críticos, cromatografía líquida, ultracentrifugación, ultrafiltración; y c) Métodos espectroscópicos. Speight [10] y Pina y col. [20] publicaron revisiones muy concisas sobre la determinación de pesos moleculares de asfaltenos.

Peso moleculares cuyos valores van desde millones hasta algunos cientos han sido reportados. Estudios recientes, llevados a cabo con técnicas de depolarización fluorescente demuestran que el peso molecular de los asfaltenos oscila entre 500 y a 1000 uma, con un rango de diámetro molecular entre 10 y 20 Å, y una estructura constituida por un núcleo alquil aromático que posee entre 4 y 10 anillos aromáticos [15, 17, 21].

El factor más importante que ha dificultado, durante largo tiempo, la determinación precisa de los pesos moleculares de asfaltenos es su tendencia a asociarse y formar agregados en solventes orgánicos a muy bajas concentraciones de dilución [22-27], lo cual dificulta el estudio de

moléculas individuales. Pfeiffer y Saal propusieron en 1939 [13] un modelo de constitución del petróleo en el cual los asfaltenos, agrupados en forma de micelas, se encuentran peptizados por los maltenos (resinas, parafinas y aromáticos). La estructura de estos agregados fue establecida inicialmente por Yen y colaboradores y consiste en un conglomerado de algunas moléculas ordenadas en forma de red tridimensional [28, 29], con interacciones intermoleculares entre la componente aromática y la componente alifática. Estudios posteriores con SAXS, XRD y SANS confirman este modelo [30-32].

### ***III.3.- Estabilización de Emulsiones de Agua en Crudo***

Numerosos estudios se han realizado con el objeto de determinar los mecanismos involucrados en la estabilización de emulsiones petroleras, coincidiendo en su mayoría en la enorme influencia que al respecto tiene la presencia en la interfase agua-aceite de surfactantes naturales provenientes del petróleo, así como también de finas partículas sólidas [33-38].

La resistencia a la coalescencia de las gotas de agua es debida principalmente a la formación en la interfase de una película rígida, viscoelástica, estable y de alta resistencia mecánica, constituida principalmente por agregados de asfaltenos, lo que genera una especie de recubrimiento en las gotas que por efectos estéricos dificulta la ruptura de la emulsión [39-42]. La cinética de adsorción de los asfaltenos en la interfase es lenta e irreversible [42], por lo tanto, un aspecto clave en la deshidratación de petróleo es aplicar tratamiento al sistema (procesos de deshidratación) inmediatamente después que la emulsión se ha formado (a la salida del pozo productor), antes de que la película asfáltica se consolide alrededor de las gotas de agua. Normalmente esto ocurre durante las primeras 24 horas una vez que la emulsión es producida.

McLean y colaboradores [43,44] han relacionado el estado de agregación de los asfaltenos, con su capacidad de ubicarse en la interfase agua-aceite y estabilizar emulsiones; sugiriendo que la actividad interfacial de esta fracción del petróleo es mayor cuando sus moléculas se encuentran como agregados en el medio aceitoso. En la figura III.2 puede visualizarse la situación planteada.



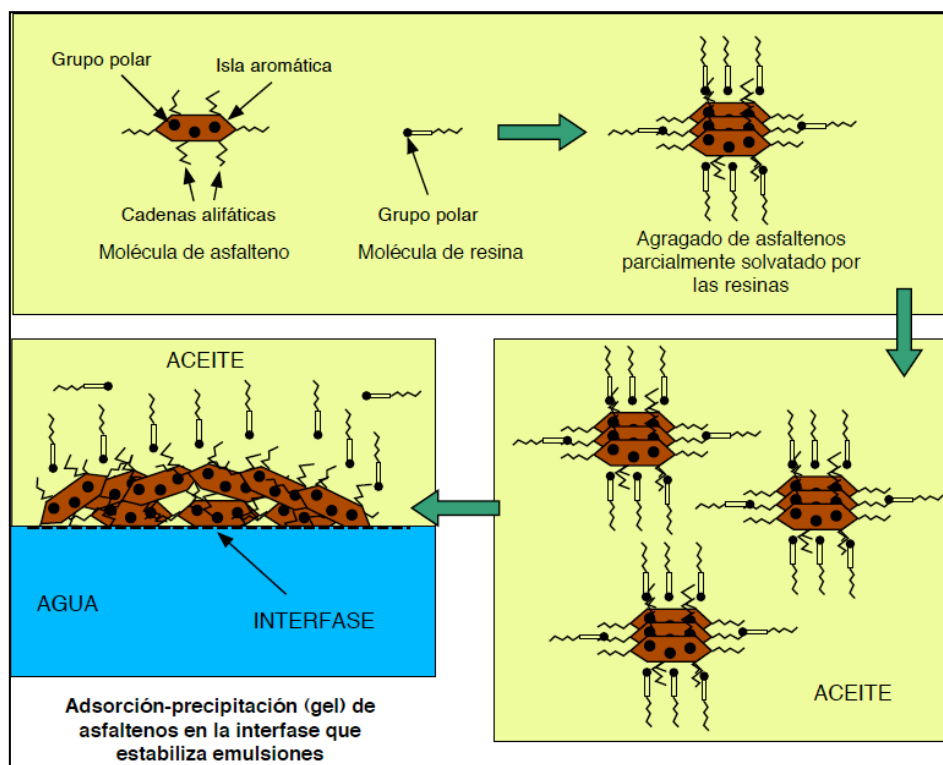


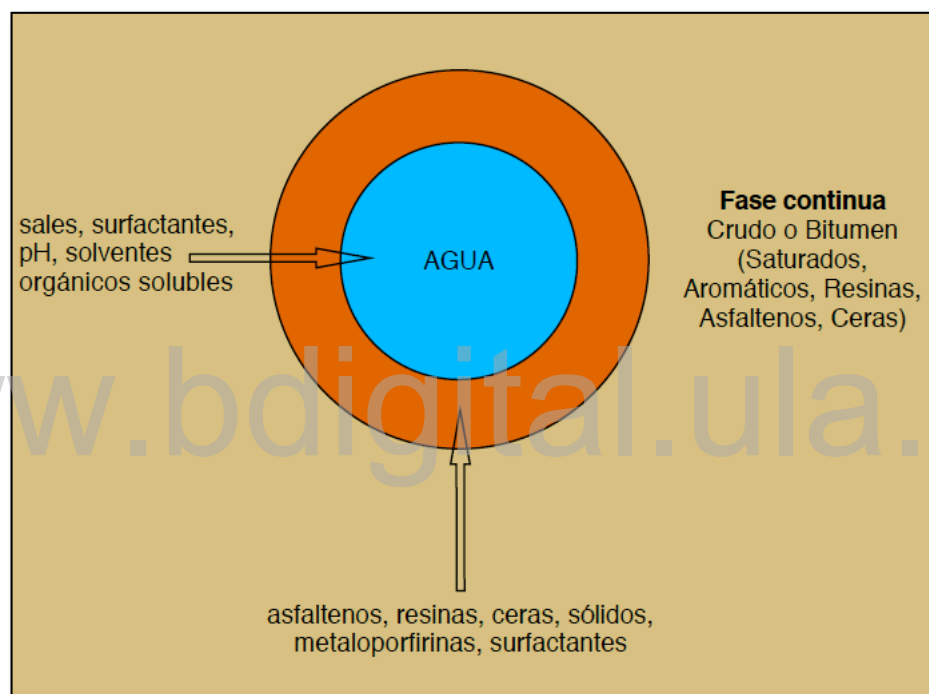
Figura III.2. Mecanismo de estabilización de emulsiones: absorción de agregados asfálticos (adaptada de la referencia 39)

Otros autores [45] sostienen que la concentración de asfaltenos en el sistema también es un factor determinante en la estabilidad de las emulsiones, pues cambia la configuración de las moléculas en la interfase y su densidad de empaquetamiento, pasando de una posición casi planar a bajas concentraciones hasta una alineación vertical a concentraciones elevadas, lo que origina una diferencia significativa en el recubrimiento de las gotas de agua. Bauget y col. [46] y Álvarez y col. [47] empleando mediciones de tensión y reología interfacial, encontraron que sobre una concentración crítica de asfaltenos la estructuración de la película interfacial es tal que se hace rígida y compacta, lo que se evidencia por un aumento de su módulo elástico.

El poder solubilizante de las resinas, respecto a los asfaltenos, deriva en una disminución en la estabilidad de las emulsiones [48,49].

Otros componentes del petróleo interfacialmente activos que también deben considerarse son: metaloporfirinas, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos y surfactantes naturales, estos últimos con la capacidad de disminuir significativamente la tensión interfacial agua-aceite y

promover la formación de emulsiones estables de tamaño de gota pequeño [1, 50-52]. Angle [3] y McKay [53] proponen un modelo que además de los asfaltenos involucra el resto de las especies activas como constituyente de la película interfacial (figura III.3); sin embargo, Yan y colaboradores [33] afirman que de los componentes del bitumen, sólo los asfaltenos y las partículas sólidas son determinantes en la estabilidad de emulsiones W/O, por lo que el crudo desfaltado, a pesar de poseer moléculas pequeñas como resinas que disminuyen la tensión interfacial, no tiene la capacidad de estabilizar tales emulsiones.



*Figura III.3. Representaci6n esquem6tica de los componentes del crudo y del bitumen que deben considerarse en una emulsi6n y en la pel6cula interfacial (adaptada de la referencia 3)*

#### **III.4.- Desestabilizaci6n de Emulsiones Agua en Crudo**

A pesar de que las emulsiones W/O formadas en las operaciones de producci6n petrolera son diferentes unas de otras, en lo que se refiere a la composici6n del crudo, contenido salino del agua, fracci6n volum6trica de agua, tama1o de gota, etc., las operaciones de separaci6n 6 tratamiento de las mismas son pr6cticamente de uso generalizado.

El objetivo fundamental de los m6todos de tratamiento es inducir la coalescencia de las gotas de tal manera que la fase acuosa sea f6cilmente separable por efecto de la gravedad. Para lograr

tal fin es necesario acelerar el proceso de sedimentación y desestabilizar la película de surfactantes naturales que rodean las gotas, modificando el ambiente fisicoquímico del sistema a deshidratar.

Los métodos de tratamiento de emulsiones petroleras más importantes a nivel industrial son [1, 54,55]:

- Calentamiento
- Tratamiento químico (Química deshidratante)
- Aplicación de campo eléctrico
- Adición de diluentes o reductores de viscosidad

Dependiendo de las necesidades de campo, pueden emplearse individualmente o combinados; acoplados necesariamente a una etapa de separación gravitatoria, donde la fase acuosa coalescida se descarta por diferencia de densidad.

El calentamiento permite: a) reducir la viscosidad de la fase continua, lo cual incrementa considerablemente la velocidad de sedimentación; b) incrementa la energía térmica de las gotas y como consecuencia su movimiento y frecuencia de colisión; c) incrementa la diferencia de densidad entre las fases (tanto para crudos livianos como pesados) d) atenuar el efecto estabilizante de los surfactantes naturales en la película interfacial debido a la disminución de su adsorción o incrementar la acción de los agentes deshidratantes, pues entre otros aspectos, aumenta la velocidad de migración de estos a la interfase. Tres de los efectos causados por la aplicación de calor a las emulsiones se relacionan directamente con la primera etapa, mencionada en el apartado anterior, de la secuencia involucrada en la ruptura de emulsiones.

Los agentes deshidratantes (demulsificantes), son surfactantes de naturaleza variada capaces de modificar el ambiente fisicoquímico del sistema hasta alcanzar una situación donde la estabilidad de las emulsiones es mínima. En general, tales sustancias son compuestos orgánicos hidrofílicos solubilizados en hidrocarburos e inocuos para los catalizadores empleados en los procesos de refinación.

Dado el desconocimiento general que aún existe sobre el mecanismo fisicoquímico específico mediante el cual actúa un agente deshidratante, en la práctica industrial actual, tales agentes son seleccionados en el laboratorio utilizando una metodología denominada “prueba de botella” (bottle test). Este método consiste en realizar barridos unidimensionales en

concentración y naturaleza de la sustancia, y determinar por ensayo y error, cuál agente deshidratante y en que proporción es el más eficiente para desestabilizar una determinada emulsión.

En combinación con el calentamiento y el tratamiento químico, usualmente se aplica también un campo eléctrico para incrementar la velocidad de acercamiento de las gotas y en consecuencia su coalescencia. La naturaleza del campo puede ser de corriente alterna ó corriente directa , no obstante, los efectos son prácticamente los mismos: a) polarizar las gotas de agua, aumentando su atracción mutua y b) inducir un re-arreglo de los compuestos polares en la interfase agua-aceite, desestabilizándola.

La adición de diluentes constituye un procedimiento típicamente aplicado en el tratamiento y manejo de crudos pesados y extrapesados para estabilizar el fluido, evitando la precipitación de ciertas fracciones polares y reducir su viscosidad.

### ***III.4.1.- Desestabilización Química***

#### ***III.4.1.1.- Generalidades***

Como se vio en secciones anteriores, a medida que las gotas de agua se aproximan entre si, la película de líquido inter-gota drena y una vez que la distancia entre las interfases es suficientemente pequeña se produce la coalescencia. No obstante, cuando existen surfactantes adsorbidos en la interfase, como es el caso de los asfaltenos en las emulsiones petroleras, el drenaje de la película en dirección tangencial a las interfases genera una deslocalización de las moléculas tensioactivas por arrastre del líquido. Se crea una distribución no uniforme de surfactante, con zonas donde su concentración es mayor, hacia los bordes de la interfase deformada y regiones desprovistas de surfactantes, donde la curvatura es menor, tal como se observa en la figura III.4 [56].

Varios autores sostienen que la deslocalización de las moléculas de surfactante genera un gradiente de tensión que se opone al drenaje del líquido y a su vez estabiliza la película; el agente deshidratante debe por tanto adsorberse en la interfase, en los “vacíos” dejados por el estabilizante natural, y suprimir tal gradiente de tensión [56,57].

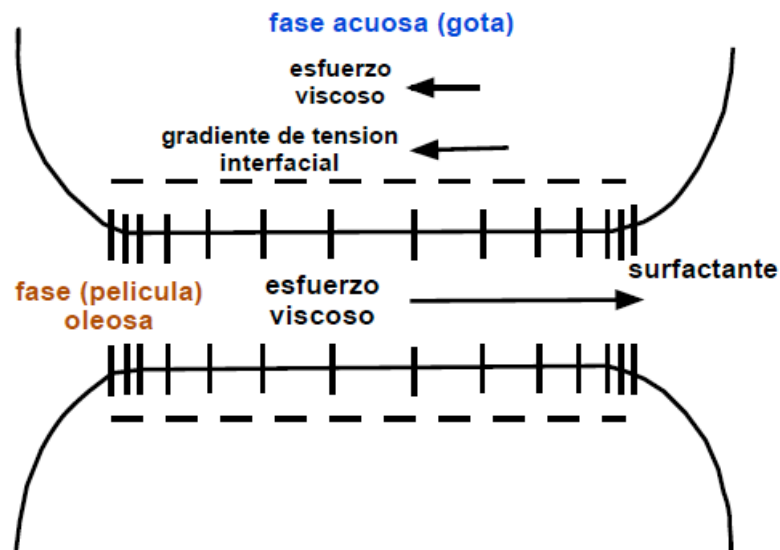


Figura III.4. Balance del esfuerzo tangencial en la película interfacial (adaptada de la referencia 56)

El efecto de un demulsificante sobre las características de la película interfacial de mezclas asfaltenos-deshidratante ha sido estudiado por Zhang y col. [58] mediante la técnica de la bandeja de Langmuir, encontrándose que la presencia de demulsificante hace la película más compresible y menos rígida en las interfases agua-aire y agua-aceite, lo cual se traduce en una disminución de su resistencia mecánica. Resultados similares son reportados por Ese y col. [59], y son atribuidos a la absorción preferencial del agente deshidratante en la interfase, originando una película de mayor compresibilidad que la formada únicamente por asfaltenos.

La desestabilización química de emulsiones empleando resinas fenólicas sugieren la ruptura de la estructura asfáltica interfacial que impide la coalescencia, formando una especie de “parches” de asfaltenos absorbidos, rodeados por regiones continuas libres de ese material [60].

De acuerdo a la experiencia práctica adquirida en un sin número de pruebas de campo, algunos autores resumen de manera muy general los requerimientos que debe cumplir un buen agente deshidratante, a saber [3, 61]:

- Ser soluble en el crudo.
- Poseer fuerte atracción por la interfase agua-aceite, de tal forma que sea capaz de desestabilizar la película interfacial y/o cambiar la mojabilidad de los sólidos que pudieran estar presentes en tal interfase. Esto a su vez genera una elevada velocidad de adsorción en la interfase.

- Facilitar la floculación de las gotas de agua.
- Promover la ruptura de la película interfacial e incrementar la atracción natural de las gotas de agua.
- Poseer un coeficiente de reparto en agua y aceite cercano a la unidad.
- Incrementar el drenaje del líquido interfacial por supresión del gradiente de tensión, reducción de la viscosidad e incremento de la compresibilidad.

La cuantificación de estas características es una tarea complicada y poco práctica en la industria dado lo complejo de los sistemas en cuestión. Por otra parte, no hay garantía de que un surfactante que "cumpla" con todos los requerimientos mencionados sea un buen deshidratante de petróleo, es necesario verificar por ensayo y error (prueba de botella) la eficiencia del demulsificante.

Prácticamente todo tipo de surfactante ha sido empleado como demulsificante de petróleo: ésteres de poliglicoles, aminas cuaternarias ( $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$ , donde R es un grupo alquílico o arílico) derivados de resinas de bajo y alto peso molecular, sulfonatos ( $\text{R-PhSO}_3\text{Na}$  ó  $\text{RSO}_3^-\text{M}^+$ , M: metal), ésteres y aceites polimerizados, ésteres grasos [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ], alcanolaminas, éteres de alcoholes grasos [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ], fenoles oxialquilados, poliaminas, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno, alcoholes y aminas etoxilados, resinas etoxiladas, nonilfenoles etoxilados, sales de ácido sulfónico, etc., bien como compuestos puros o combinaciones de estos.

En la tabla III.2 se presenta un resumen de los principales surfactantes empleados como deshidratantes de petróleo, su dosificación típica y el momento histórico de su aplicación.

Normalmente, las formulaciones son mezclas orgánicas que contienen: solventes, floculantes, agentes humectantes y surfactantes. Los solventes constituyen, en cantidad, la mayor fracción del producto y un factor determinante en su desempeño. Se requiere que los solventes solubilizan el demulsificante sin restarle actividad interfacial y que además disperse los surfactantes naturales (asfaltenos) para evitar la formación de geles o películas rígidas en la interfase; sustancias como benceno, tolueno, xilenos, alcoholes de cadena corta y naftas aromáticas han sido empleadas con este fin [3,61].

Dada la complejidad del sistema agua-crudo y de la variedad de fenómenos que intervienen en la desestabilización de emulsiones petroleras, la eficiencia de un demulsificante depende de numerosos factores, algunos ligados directamente a su naturaleza anfifílica y otros al ambiente

fisicoquímico donde es aplicado. Entre los primeros se tiene la naturaleza del surfactante (hidrofilicidad), peso molecular y configuración molecular; en lo que respecta al medio debe considerarse el contenido de agua de la emulsión, acidez del crudo, temperatura, pH del agua y contenido de sales [3, 57, 62].

Tabla III.2. Químicos usados como desestabilizantes de emulsiones petroleras [63]

Período	Dosificación (ppm)	Demulsificantes
1920	1000	Jabones, sales o ácidos nafténicos, sulfonatos aromáticos o alquilaromáticos.
1930	1000	Sulfonatos de petróleo, ésteres de ácido sulfosuccínicos, di-epóxicos
Desde 1935	500-1000	Etoxilatos de ácidos grasos, alcoholes grasos y alquilfenoles
Desde 1950	100	Copolímeros de oxido de etileno (EO) oxido de propileno (PO), resinas de p-alquilfenol-formaldehído + EO/PO y modificaciones
Desde 1965	30-50	Alcoxilatos de aminas
Desde 1986	5-20	Poliesteraminas y sus mezclas

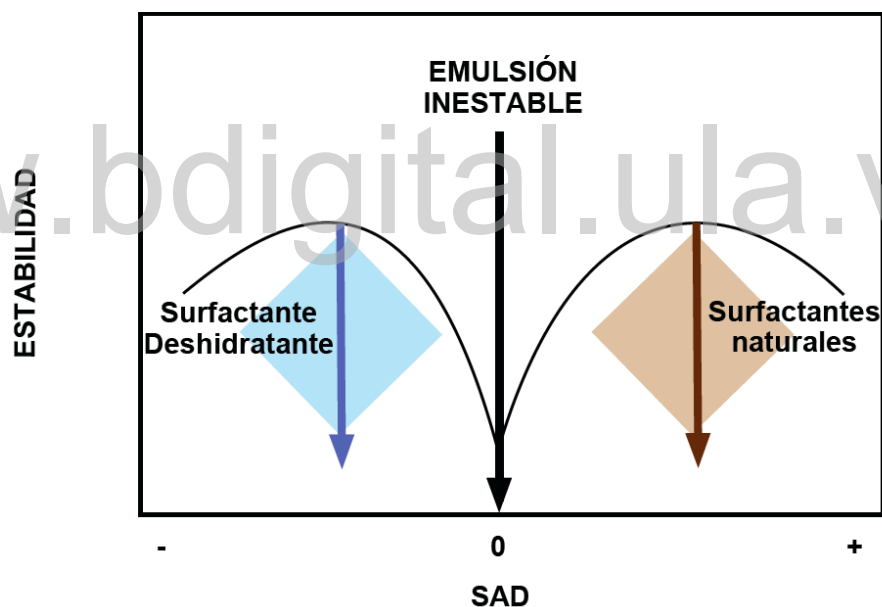
Una enorme cantidad de trabajo de laboratorio se desarrollado en las últimas décadas con el objeto de sistematizar la selección de agentes deshidratante de petróleo. Se tiene gran cantidad de información experimental que conduce a suposiciones y conjeturas satisfactorias en algunos casos pero aún no se conocen con certeza los mecanismos fisicoquímicos reales involucrados en la desestabilización de emulsiones petroleras y por tanto es hacia allí donde debe enfocarse la investigación aplicada en el campo.

#### **III.4.1.2.- Relación con la Formulación Óptima de Sistemas SOW**

Cuando un sistema SOW se encuentra en la formulación óptima ( $SAD = 0$ ), las emulsiones formadas presentan cambios significativos en el valor de sus propiedades, tal como se muestra en la sección II.3.4. Al respecto, el mínimo estabilidad en la formulación óptima representa una condición fisicoquímica ideal en la deshidratación del petróleo [64].

Salager [64] describe el mecanismo fisicoquímico de la deshidratación en base a la consecución de la condición fisicoquímica de mínima estabilidad, para lo cual debe establecerse una mezcla interfacial entre la química deshidratante y los surfactantes naturales tal que el sistema se ubique en la formulación óptima. Las emulsiones petroleras W/O poseen un SAD > 0 y son estabilizadas por asfaltenos y surfactantes naturales. La adición de un surfactante hidrofílico (deshidratante) modifica el ambiente fisicoquímico interfacial del sistema desplazándolo hacia SAD = 0 (formulación óptima), tal como se muestra en la figura III.5.

Es posible correlacionar el comportamiento de fases del sistema SOW con la acción del surfactante empleado como deshidratante. Específicamente la aparición de la zona trifásica (Winsor III) coincide con la estabilidad mínima de las emulsiones formadas.



*Figura III.5. Acción del deshidratante sobre la formulación fisicoquímica de emulsiones petroleras [64]*

En ese mismo sentido, años más tarde Goldzal y Bourrel [65] proponen la relación entre el R de Winsor y la efectividad de un surfactante como deshidratante; cuando  $R=1$ , ocurre la condición óptima, donde se obtiene la mayor cantidad de agua separada. Tal condición puede ser alcanzada variando la concentración de surfactante en el sistema, hasta equilibrar las interacciones en la interfase con los surfactantes naturales lo que favorece la coalescencia de las



gotas de agua. Así mismo, sugieren que la rápida absorción del surfactante en la interfase, favorece igualmente el proceso de desestabilización de la emulsión. En la figura III.6 se muestra el efecto de la concentración de demulsificante sobre las interacciones interfaciales.

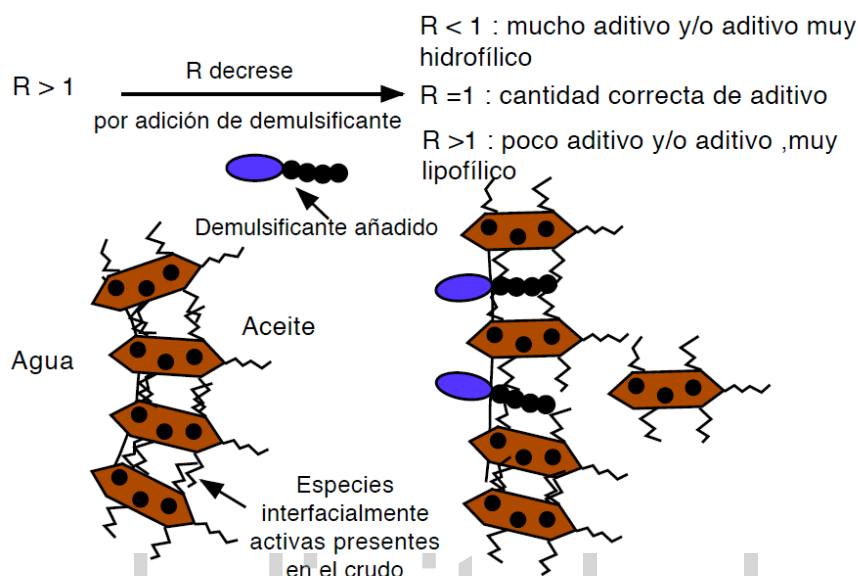


Figura III.6. Representación esquemática del efecto de la concentración de demulsificante (adaptada de la referencia 65)

Recientemente Rondón y col. desarrollaron un modelo sencillo de la mezcla interfacial deshidratante-surfactantes naturales [66]. La contribución de cada especie anfifílica en la interfase aceite-agua puede expresarse con una regla de mezcla lineal para un sistema binario integrado por 2 pseudo-componentes: los asfaltenos y surfactantes naturales (A) y el surfactante empleado como deshidratante (D). Así, para una determinada composición interfacial donde  $SAD = 0$ , la estabilidad de la emulsión es mínima.

Por simplicidad, la mezcla interfacial se formula en función de los valores de HLB de los tensioactivos involucrados; de acuerdo a esto, el HLB de la mezcla interfacial ( $HLB_M$ ) puede expresarse como:

$$HLB_M = X_A HLB_A + X_D HLB_D = (1 - X_D) HLB_A + X_D HLB_D \quad (III.1)$$

Por tanto, para una proporción interfacial dada de demulsificante ( $X_D$ ) existe un  $HLB_D$  óptimo, en el que la estabilidad es mínima; igualmente si naturaleza del deshidratante es fija ( $HLB_D$ ), entonces la formulación óptima se alcanza en un determinado valor de  $X_D$ .

Varios autores han relacionado la naturaleza del surfactante con su desempeño como deshidratante. Ahmed y Nassar [67] trabajaron con dodecifenoles polietoxilados y encontraron que a medida que aumenta el HLB del surfactante se incrementa también la eficiencia en la demulsificación. Resultados similares son reportados por Sharma y col. [68] en pruebas realizadas con alquil fenoles polietoxilados, sus sulfonatos y sulfonatos de sodio; así mismo, estos últimos investigadores resaltan la importancia de aplicar la dosis precisa de surfactante, pues si la cantidad no es la suficiente, la emulsión persiste y si por el contrario se sobre-dosifica el químico, la emulsión puede invertirse a una emulsión O/W no deseada.

Rondón y col. [66] relacionaron la hidrofiliidad del deshidratante con su eficiencia; para ello emplearon nonilfenoles polietoxilados con diferentes números de óxidos de etileno (EON), y utilizaron como parámetros de comparación la cantidad de surfactante requerida y la estabilidad de las emulsiones, medida como tiempo necesario para separar la mitad de agua. Sus resultados muestran que a medida que el surfactante es más hidrofílico, la cantidad requerida para alcanzar la formulación óptima es más pequeña pero la persistencia (estabilidad) de las emulsiones aumenta; por el contrario, un surfactante poco hidrofílico requiere ser dosificado en una mayor cantidad para alcanzar el mínimo de estabilidad, e igualmente el tiempo de separación del agua se incrementa. Por lo tanto, la mejor condición para la ruptura de emulsiones W/O petroleras es obtenida cuando la concentración de demulsificante requerida es baja y el tiempo de desestabilización de las emulsiones es corto.

En la figura III.7 se muestran las curvas de estabilidad versus la concentración de demulsificante para una familia de surfactantes polietoxilados con diferente EON. Para cada demulsificante se aprecia un mínimo de estabilidad (señalado con un círculo negro), que en conjunto generan una especie de envolvente cuyo punto inferior (menor estabilidad) es señalado con una estrella y constituye el más bajo de todos los mínimos ó *minimum minimorum*. Este punto representa el mejor compromiso entre una gran cantidad de un demulsificante poco hidrofílico (4.75 EO) y una pequeña cantidad de un demulsificante muy hidrofílico (20 EO). A medida que aumenta hidrofiliidad del demulsificante ( mayor número de EO) la concentración requerida es menor pero la estabilidad de las emulsiones aumenta, debido que la molécula tiene mayor tendencia en permanecer en el agua con una baja fuerza motriz para desplazarse a la interfase dada su baja concentración. Por el contrario, cuando el demulsificante es ligeramente hidrofílico, pudiera ocurrir el fraccionamiento de algunas especies a la fase aceite y en

consecuencia la formulación interfacial puede cambiar [69]. En cualquiera de los casos, un incremento del peso molecular del demulsificante origina una cinética de absorción en la interfase lenta y en un aumento en la estabilidad de las emulsiones.

Estos resultados sugieren dos aspectos importantes: Un buen agente deshidratante debe ser hidrofílico pero no demasiado hidrofílico; cuando hay demasiado de algunas de las especies (demulsificante o asfaltenos) el concepto de mezcla ideal expresado en la ecuación III.1 pierde validez y no modela convenientemente la situación real. Trabajos publicados por otros autores concuerdan con estos resultados [65, 70, 71].

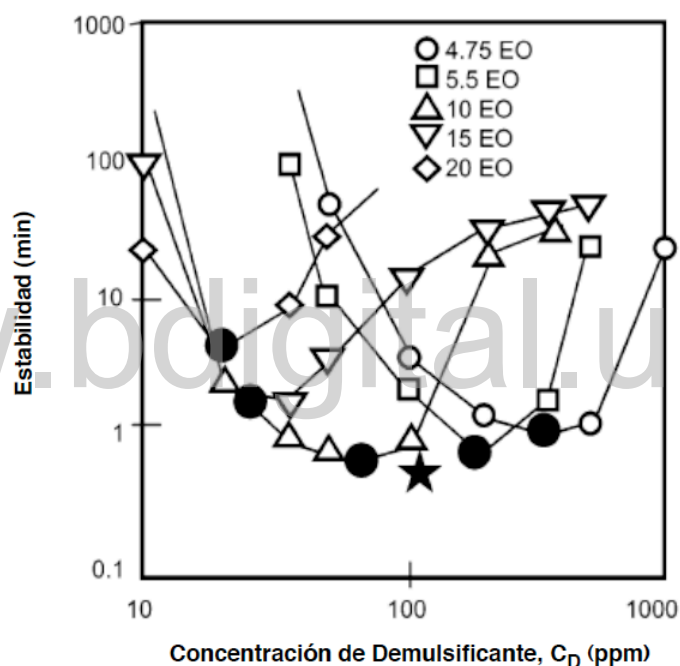


Figura III.7.- Estabilidad (tiempo requerido para separar el 50% del agua) vs concentración de demulsificante a EON constante para diferentes valores de EON. El mínimo de estabilidad para cada EON es indicado por un círculo negro y el mínimo de la envolvente (*optimum optimorum*) es indicado por una estrella (adaptada de la referencia 66)

Variando la concentración de asfaltenos ( $C_A$ ) en la fase aceite diluyendo el crudo con ciclohexano [66,72], es posible determinar para cada  $C_A$  la concentración óptima de demulsificante ( $C_D^*$ ) para la cual se obtiene el mínimo de estabilidad de las emulsiones ( como los representados en la figura III.7 con círculos negros) . Graficando en escala logarítmica la variación  $C_D^*$  en función de  $C_A$  se obtiene un mapa [72] como el mostrado en la figura III.8 para

un nonilfenol etoxilado con 5.5 óxidos de etileno por molécula, donde además se muestran los contornos de isoestabilidad.

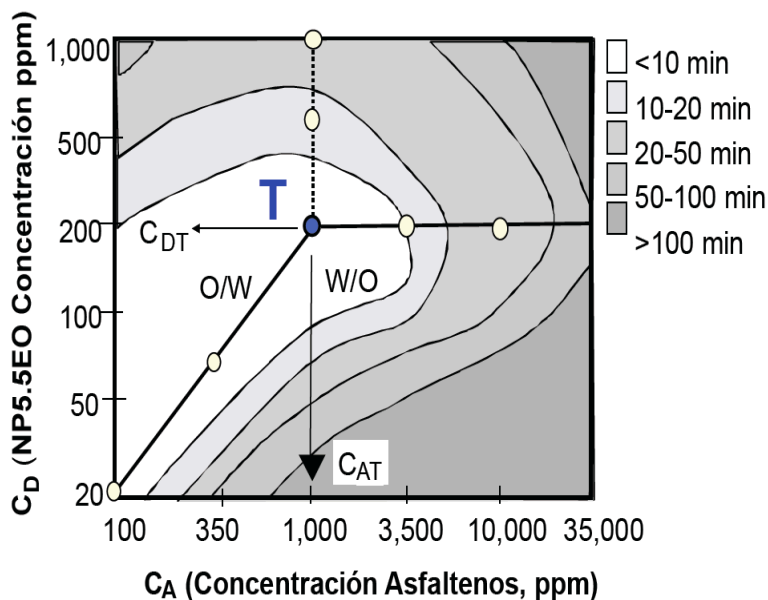


Figura III.8. Concentración de deshidratante y estabilidad de emulsiones en función de la concentración de asfaltenos [adaptada de la referencia 72]

La variación de  $C_D^*$  ocurre a lo largo de dos segmentos de recta que se intersectan en punto que constituye una especie de umbral, denotado con la letra T (inicial de la palabra inglesa “threshold”, que significa umbral), de coordenadas  $C_{AT}$  y  $C_{DT}$ . A concentraciones de asfaltenos por debajo de  $C_{AT}$  la concentración óptima de demulsificante se incrementa proporcionalmente con la concentración de asfaltenos y se obtienen los valores mas bajos de estabilidad; esta región del mapa ha sido denominada “régimen proporcional”.

En esta región de la figura la pendiente de la línea es unitaria, lo que implica (y más aún en escala logarítmica), que hay proporcionalidad entre las concentraciones.

Por encima de  $C_{AT}$  la concentración óptima de demulsificante se mantiene aproximadamente constante, a pesar del incremento de la concentración de asfaltenos en la fase oleosa; esta región representa una especie “régimen de saturación”.

En el régimen proporcional la fracciones molares de asfaltenos ( $X_A$ ) y de demulsificante ( $X_D$ ) en la interfase están en equilibrio con las concentraciones de ambas especies en el seno de la fase acuosa y oleosa ( $C_A$  y  $C_D$ ), así, dado que las concentraciones globales de asfaltenos y demulsificante son bajas y que el área interfacial de las emulsiones es grande, puede asumirse

que la mayor parte de las moléculas tensioactivas se adsorben en la interfase luego de la emulsificación. De acuerdo a esta suposición, la relación entre las fracciones interfaciales y las concentraciones globales son esencialmente la misma y puede determinarse a partir de la data experimental:

$$\frac{X_D^*}{X_A} = \frac{C_D^*}{C_A} = k_{\text{interfase}} \quad (\text{III.2})$$

En el régimen de saturación, se supone que la interfase se recubre de una monocapa de asfaltenos y el exceso de tales especies (por encima de  $C_{AT}$ ) se agrega y forma estructuras (especie de gel asfáltico) que no interactúan en la interfase con el demulsificante. La estabilidad de las emulsiones va aumentando con la concentración de asfaltenos, debido al aumento de la rigidez y del carácter viscoelástico de la película interfacial causado probablemente por el incremento del espesor del gel asfáltico [72,73].

### ***III.5.- Orientación de las Investigaciones en el Campo de la Deshidratación del Petróleo***

El desarrollo de la tecnología química en el campo petrolero se orienta actualmente a la optimización de procesos de producción y procesamiento de crudos de diversos origen y naturaleza. Por tal razón, es necesario incrementar el conocimiento del comportamiento fisicoquímico de sistemas surfactante (deshidratante)-agua-petróleo, de manera que puedan aplicarse las correlaciones de formulación como herramienta cuantificadora de las variables involucradas y así seleccionar sistemáticamente las mejores condiciones para la deshidratación.

Como fue mencionado en el capítulo anterior, en buena parte de las aplicaciones prácticas de sistemas SOW, no sólo es importante obtener la formulación óptima, sino que además debe tenerse en cuenta la magnitud de las propiedades físicas del sistema en esta condición; específicamente en la deshidratación del petróleo, el agente deshidratante debe ser capaz de contrarrestar adecuadamente el efecto interfacial de los asfaltenos y desplazar las condiciones fisicoquímicas del sistema a la formulación óptima, donde la estabilidad de las emulsiones es mínima, empleando para ello la menor concentración posible; no obstante, este mínimo de estabilidad (tiempo de persistencia de la emulsión) debe ser menor al tiempo de residencia de los equipos (tanques y separadores) diseñados para la separación del agua.

Por lo tanto es importante establecer el concepto de desempeño de un demulsificante, tomando en cuenta factores como la concentración (dosificación) empleada y tiempo de ruptura de la emulsión y correlacionarlo con su naturaleza y estructura (HLB, hidrofiliidad, peso

molecular, grupo polar, estructura molecular).

En los últimos años se han llevado a cabo estudios en el Laboratorio FIRP de la Universidad de Los Andes en conjunto con otros Institutos de Investigación y Universidades en Francia que sugieren que la eficiencia de un surfactante como demulsificante de petróleo, depende en gran medida de la “compatibilidad” o semejanza de su estructura y peso molecular con la de los surfactantes naturales del crudo (asfaltenos). De acuerdo a esto, la orientación de la investigación en el campo de la deshidratación del petróleo debe orientarse a sistematizar el efecto que tiene parámetros estructurales de las moléculas surfactantes, sobre su desempeño como rompedores de emulsiones W/O.

En el presente trabajo se estudia el desempeño de surfactantes de variada naturaleza como agentes deshidratantes de petróleo, evaluando el tiempo requerido para la ruptura de la emulsión (estabilidad) y la concentración (dosificación) necesaria. Se emplean moléculas del tipo nonilfenol etoxilado con grado de etoxilación variable y surfactantes extendidos con grupos polares y diferentes números de grupos tipo óxidos de etileno y óxidos de propileno. La hidrofiliidad de los surfactante es modificada como consecuencia de la variación de los parámetros estructurales ya mencionados.

### ***III.6.- Referencias***

- 1.- Smith V. H. 1992. Crude Oil Emulsions, Cap. 19, Petroleum Engineering Handbook, Howard B. Bradley (Ed.), Society of Petroleum Engineers, Texas.
- 2.- Kilpatrick P., Spiecker M. 2001. Asphaltene Emulsions, Cap. 30. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom (Ed.), M. Dekker, New York.
- 3.- Angle, Ch. 2001. Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery - A Review, Cap. 24. Encyclopedic Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom (Ed), Marcel Dekker, New York.
- 4.- Sjöblom J., Urdahl O., Nordli Berve K., Mingyuan L., Saeten J. O., Christy A. A., Tiren G. 1992. Stabilization and Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf. Correlation with Model Systems, Adv. Colloid Interface Sci., 41, 241-271.
- 5.- Fingas M., Fieldhouse B. 2003. Studies of the Formation Process of Water-in-Oil Emulsions, Mar. Pollut. Bull., 47, 369-396.

- 6.- Fingas M., Fieldhouse B., Mullin J. 1999. Water-in-oil Emulsions Results of Formation Studies and Applicability to Oil Spill Modelling, *Spill Sci. Technol. Bull.*, 5, 81-91.
- 7.- Egloff G., Nelson E., Maputo C., Wirteh C. 1937. Improper Acidizing Presents Desalting problems to Refining Industry, *Oil & Gas J.*, 14, 57-73.
- 8.- Liu Q., Dong M., Yue X., Hou J. 2006. Synergy of Alkali and Surfactant in Emulsification of Heavy Oil in Brine. *Colloids Surf., A*, 273, 219-228.
- 9.- Long R. 1981. The Concept of Asphaltenes, Cap. 2, *Chemistry of Asphaltenes*, James W. Bunger y Norman C. Li (Eds.), American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series*, 195, USA.
- 10.- Speight J. 2004. Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum, *Oil & Gas Sci. Technol. – Rev. IFP.*, 59, 467-477.
- 11.- Speight J. 2007. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Fourth Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- 12.- Speight J., 1996. Asphaltenes in Crude Oil and Bitumen: Structure and Dispersion, Cap. 8. *Suspensions: Fundamental and Applications in the Petroleum Industry*, American Chemical Society, Boca Raton.
- 13.- Pfeiffer, J. Ph., Saal, R. N. J. 1939. Asphaltic Bitumen as Colloid System Presented at the Sixteenth Colloid Symposium, Stanford University, Palo Alto, CA, July 6-8, 139-165.
- 14.- Zajac G.W., Sethi N.K., Joseph J.T. 1994. Molecular imaging of petroleum asphaltenes by scanning tunneling microscopy: verification of structure from <sup>13</sup>C and proton nuclear magnetic resonance data, *Scanning Microscopy*, 8, 463-470.
- 15.- Groenzin H., Mullins O.C. 2007. Asphaltene Molecular Size and Weight by Time-Resolved Fluorescence Depolarization, Cap. 2. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, O. C. Mullins, E. Sheu, A. Hammadi, A. Marshall (Eds.), Springer, New York.
- 16.- Koots J. A., Speight J. 1975. Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes, *Fuel*, 54, 179-184.
- 17.- Groenzin H., Mullins O.C. 2000. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources, *Energy and Fuels*, 14, 677-684.
- 18.- Speight J. G., Moschopedis S.E. 1981. On the Molecular Structure of Petroleum Asphaltenes, in *Chemistry of Asphaltenes*, Cap. 1. James W. Bunger y Norman C. Li (Eds.), American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series*, 195, USA.

- 19.- Murgich J., Rodriguez J., Aray Y. 1996. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins, *Energy & Fuels*, 10, 68-76.
- 20.- Pina A., Mougin P., Béhar E. 2006. Characterisation of Asphaltenes and Modelling of Flocculation – State of the Art, *Oil & Gas Sci. Technol. – Rev. IFP*, 61, 319-343.
- 21.- Badre S., Goncalves C., Norinaga K., Gustavson G., Mullins O. 2006. Molecular Size and Weight of Asphaltene and Asphaltene Solubility Fractions from Coals, Crude Oils and Bitumen, *Fuel*, 85, 1-11.
- 22.- Rogel E., León O., Torres G., Espidel J. 2000. Aggregation of asphaltenes in Organic Solvents Using Surface Tension Measurements, *Fuel*, 79, 1389-1394.
- 23.- Oh K., Ring T. A., Deo M. D. 2004. Asphaltene Aggregation in Organic Solvents, *J. Colloid Interface Sci.*, 271, 212-219.
- 24.- Sheu E., Long Y., H. Hamza. 2007. Asphaltene Self-Association and Precipitation in Solvents—AC Conductivity Measurements, Cap. 10, *Heavy Oils, and Petroleomics*, O. C. Mullins, E. Sheu, A. Hammadi, A. Marshall (Eds.), Springer, New York.
- 25.- Merino-Garcia D., Andersen S. I. 2007. Application of Isothermal Titration Calorimetry in the Investigation of Asphaltene Association, Cap. 13, *Heavy Oils, and Petroleomics*, O. C. Mullins, E. Sheu, A. Hammadi, A. Marshall (Eds.), Springer, New York.
- 26.- Yudin I. K., Anisimov M. A. 2007. Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in Crude Oils and Hydrocarbon Solutions, Cap. 17, *Heavy Oils, and Petroleomics*, O. C. Mullins, E. Sheu, A. Hammadi, A. Marshall (Eds.), Springer, New York.
- 27.- Ekulu G., Sadiki A., Rogalski M. 2010. Experimental Study of Asphaltenes Flocculation Onset in Crude Oils Using the Densitometry Measurement Technique, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 31, 1495-1503.
- 28.- Yen T. F., Erdman J. G., Pollack S. 1961. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction, *Analytical Chemistry*, 33, 1587-1594.
- 29.- Dickie J. P., Yen T. F. 1967. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods, *Analytical Chemistry*, 39, 1847-1852.
- 30.- Storm D., Sheu E., Characterization of Colloidal Asphaltenic Particles in Heavy Oil, 1995, *Fuel*, 74, 1140-1145.



- 31.- Tanaka R., Sato E., Hunt J., Winans R., Sato S., Takanohashi T. Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering Energy & Fuels, 2004, 4, 1118-1125.
- 32.- Rodríguez-Abreu C., Delgado-Linares J., Bullón J. 2006. Properties of Venezuelan Asphaltenes in the Bulk and Dispersed State, J. Oleo Sci., 11, 563-571.
- 33.- Yan Z., Elliot J., Masliyah J. 1999. Roles of Various Bitumen Components in the Stability of Water-in-Diluted-Bitumen Emulsions, J. Colloid Interface Sci., 220, 329-337.
- 34.- Lee R. 1999. Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions, Spill Sci. Technol. Bull., 5, 117-126.
- 35.- Sjoblom J., Mingyuan L., Christy A., Ronningsen H. 1995. Water-in-Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf 10. Ageing of the Interfacially Active Components and the Influence on the Emulsion Stability, Colloids Surf., A, 96, 361-272.
- 36.- Sztukowski D., Yarranton H. 2005. Oilfield Solids and Water-in-Oil Emulsion Stability, J. Colloid Interface Sci., 285, 821-833.
- 37.- Hannisdal A., Ese M. H., Hemmingsen P., Sjoblom J. 2006. Particle-Stabilized Emulsions: Effect of Heavy Crude Oil Components Pre-adsorbed onto Stabilizing Solids, Colloids Surf., A, 276, 45-58.
- 38.- Acevedo S., Gutierrez X., Rivas H. 2001. Bitumen-in-Water Emulsions Stabilized with Natural Surfactants, J. Colloid Interface Sci., 242, 230-238.
- 39.- Kilpatrick P., Spiecker M. 2001. Asphaltene Emulsions, Cap. 30. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjoblom (Ed.), M. Dekker, New York.
- 40.- Yarranton H., Sztukowski D. M., Urrutia P. 2007. Effect of Interfacial Rheology on Model Emulsion Coalescence I. Interfacial Rheology, J. Colloid Interface Sci., 310, 246-252.
- 41.- Yarranton H., Sztukowski D. M., Urrutia P. 2007. Effect of Interfacial Rheology on Model Emulsion Coalescence II. Emulsion Coalescence, J. Colloid Interface Sci., 310, 253-259.
- 42.- Langevin D., Poteau S., Hénaut I., Argillier J. F. 2004. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation, Oil & Gas Sci. Technol. – Rev. IFP., 59, 511-521.
- 43.- Mclean J., Kilpatrick P. 1997. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions, J. Colloid Interface Sci., 189, 242-253.
- 44.- Mclean J., Kilpatrick P. 1997. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions, J. Colloid Interface Sci., 196, 23-34.

- 45.- Gafonova O., Yarranton H. 2001. The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins, *J. Colloid Interface Sci.*, 241, 469-478.
- 46.- Bauget F, Langevin D., Lenormand R. 2001. Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil–Air Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 239, 501-508.
- 47.- Álvarez G., Poteau S., Argillier J. F., Langevin D., Salager J.-L. 2009. Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution, *Energy & Fuels*, 23, 294-299.
- 48.- Xia L., Lu S., Cao G. 2004. Stability and Demulsification of Emulsions Stabilized by Asphaltenes or Resins, *J. Colloid Interface Sci.*, 271, 504-506.
- 49.- Carnahan N., Salager J.-L., Antón R., Dávila A. 1999. Properties of Resins Extracted from Boscán Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscán and Hamaca Crude Oils, *Energy & Fuels*, 13, 309-314.
- 50.- Acevedo S., Borges B., Quintero F., Piscitelly V., Gutierrez L. 2005. Asphaltenes and Other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil. Stepwise Adsorption at the Water/Toluene Interface: Film Formation and Hydrophobic Effects, *Energy & Fuels*, 19, 1948-1953.
- 51.- Varadaraj R., Borns C., 2007. Molecular Origins of Heavy Oil Interfacial Activity Part 1: Fundamental Interfacial Properties of Asphaltenes Derived from Heavy Crude Oils and Their Correlation To Chemical Composition, *Energy & Fuels*, 21, 195-198.
- 52.- Aguilera B., Delgado J., Cárdenas A. 2010. Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Asphaltenes Obtained from Venezuelan Crude Oils, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 31, 359-363.
- 53.- MacKay, D., 1987. Formation and Stability of Water-in-Oil Emulsions, Report EE-93, Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- 54.- Petroleum Extension Services, University of Texas at Austin. 1990. Treating Oilfield Emulsions, Fourth Edition, Texas.
- 55.- Van Dyke K. 1997. Fundamentals of Petroleum, Petroleum Extension Services, University of Texas at Austin, Texas.
- 56.- Krawczyk M., Wasam D., Shetty C. 1991. Chemical Demulsification of Petroleum Emulsions Using Oil-Soluble Demulsifiers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 367-375.
- 57.- Djuve J., Yang X., Fjellanger I. J., Sjoblom J., Pelizzetti E. 2001. Chemical Destabilization of Crude Oil Based Emulsions and Asphaltene Stabilized Emulsions, *Colloid Polym. Sci.*, 279, 232-239.

- 58.- Zhang L. Y., Xu Z., Masliyah J. 2003. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Mixed Asphaltene and a Demulsifier, *Langmuir*, 19, 9730-9741.
- 59.- Ese M.-H., Galet L., Clause D., Sjöblom J. 1999. Properties of Langmuir Surface and Interfacial Films Built up by Asphaltenes and Resins: Influence of Chemical Demulsifiers. *J. Colloid Interface Sci.*, 220, 293-301.
- 60.- Peña A., Hirasaki G., Miller C. 2005. Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1139-1149.
- 61.- Kokal S. 2002. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review, SPE 77497, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 29 September – 02 October.
- 62.- Al-Sabagh A. M., Maysour N. E., Naser N. M., Noor El-Din M. R. 2007. Synthesis and Evaluation of Some Modified Polyoxyethylene-Polyoxipropylene Block Polymer as Water-in-Oil Emulsion Breakers, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 28, 537-545.
- 63.- Staiss F., Bohm R., Kupfer R. 1991. Improved Demulsifier Chemistry: A Novel Approach in Dehydration of Crude Oil. *SPE Production Engineering*, 334-338.
- 64.- Salager J. L. 1990. The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant. Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion, *Int. Chem. Eng.*, 30, 103 – 116.
- 65.- Goldszal, A., Bourrel, M. 2000. Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2746-2751.
- 66.- Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., Salager, J. L. 2006. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action, *Energy & Fuel*, 20, 1600 – 1604.
- 67.- Ahmed N., Nassar A. M. 2001. Polyoxyethylenated Dodcylphenol for Breaking Up Water in Oil Emulsions, *J. Polym. Res.*, 8, 191-195.
- 68.- Sharma I. C., Haque I., Srivastava S. N. 1982. Chemical Demulsification of Natural Petroleum Emulsions of Assam (India), *Colloid. Polym. Sci.*, 260, 616-622.
- 69.- Graciaa A., Lachaise J., Sayous J. G., Grenier P., Yiv S., Schechter R. S., Wade W. H. 1983. The Partitioning of Complex Surfactant Mixtures between Oil/Water/Microemulsion Phases at High Surfactant Concentrations, *J. Colloid Interface Sci.* 1983, 93, 474-486.
- 70.- Fan Y., Simon S., Sjöblom J. 2009. Chemical Destabilization of Crude Oil Emulsions: Effect of Nonionic Surfactant as Emulsions Inhibitors, *Energy & Fuels*, 23, 4575-4583.

- 71.- Pereira J. C., Delgado-Linares J. G., Scorzza C., Rondón M., Rodríguez S., Salager J.-L. 2011. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 4. Estimation of the Demulsifier Surfactant Nature to Destabilize the Asphaltenes Effect, *Energy & Fuels*, 25, 1045-1050.
- 72.- Rondón, M., Pereira, J. C., Bouriat, P., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J. L. 2008. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action, *Energy & Fuel*, 22, 702-707.
- 73.- Pereira J. C. 2009. Fenómenos de Ruptura e Inversión de Emulsiones: Aspectos Fisicoquímicos y Cinéticos, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

***CAPITULO IV***  
***METODOLOGÍA EXPERIMENTAL***

## IV.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### IV.1.- Materiales y Equipos

#### IV.1.1.- Surfactantes

Se emplearon los siguientes surfactantes:

- Monooleato de sorbitan etoxilado con 20 grupos de óxido de etileno por molécula, vendido como Tween 80 (simbolizado como SM-1310-15) con HLB = 15 (reportado por el fabricante) y peso molecular de 1310, proporcionado por Sigma Aldrich.
- Copolímeros de tribloque de (CP) óxido de polietileno - óxido de polipropileno - óxido de polietileno, de la serie Pluronic de BASF, de denominación comercial PE 4300 y PE 9400, y etiquetados como CP-1750-14 y CP-4600-19 respectivamente, donde el primer número indica el peso molecular y el segundo el HLB (dado por el fabricante).
- Nonilfenoles etoxilados (NF) de diferente grados de etoxilación (referidos como EON), provenientes de la casa comercial Witco Corporation. Se emplea la siguiente nomenclatura: *NF-peso molecular-número de óxidos de etileno por molécula*. En la tabla IV.1 se muestran las principales características de esta familia de surfactantes.
- Surfactantes extendidos [1,2], iónicos y no iónicos, sintetizados en el Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Las principales características de esta familia se muestran en la tabla IV.2.

Tabla IV.1. Características de los nonilfenoles etoxilados

Surfactante	Numero de óxidos de etileno (EON)	Peso Molecular	HLB <sup>a</sup>	Denominación
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_6OH$	6	440	10.9	NF-440-6
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_8OH$	8	572	12.3	NF-572-8
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{11}OH$	11	704	13.8	NF-704-11
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{30}OH$	30	1540	17.1	NF-1540-30

<sup>a</sup> Calculado como 1/5 del porcentaje en peso de los óxidos de etileno presentes en la molécula

Tabla IV.2. Características de los surfactantes extendidos

Surfactante <sup>b</sup>	Peso Molecular	HLB <sup>c</sup>	$\sigma$	Denominación
C <sub>12</sub> (PO) <sub>14</sub> (EO) <sub>12</sub>	1526	13,5	9	M17
C <sub>12</sub> (PO) <sub>14</sub> (EO) <sub>12</sub> -SO <sub>4</sub> Na	1628	n.a.	-2.79	M17S
C <sub>12</sub> (PO) <sub>14</sub> (EO) <sub>12</sub> -PO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	1666	n.a.	n.d.	M17F
C <sub>12</sub> (PO) <sub>14</sub> (EO) <sub>7</sub> -SO <sub>4</sub> Na	1408	n.a.	-3.47	M16S
C <sub>12</sub> (PO) <sub>14</sub> (EO) <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	1226	n.a.	n.d.	M2F
C <sub>12</sub> (PO) <sub>14</sub> (EO) <sub>2</sub> - SO <sub>4</sub> Na	1188	n.a.	-2.20	M2S
C <sub>12</sub> (PO) <sub>14</sub> (EO) <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub> Na	1152	n.a.	-2.22	M2C
C <sub>12</sub> (PO) <sub>14</sub> (EO) <sub>20</sub> -SO <sub>4</sub> Na	1980	n.a.	-2.67	M3S
C <sub>12</sub> (PO) <sub>4</sub> (EO) <sub>10</sub>	858	18.2	9	M11
C <sub>12</sub> (PO) <sub>10</sub> (EO) <sub>10</sub>	1206	17	8	M14
C <sub>12</sub> C <sub>16</sub> GA(PO) <sub>10</sub> (EO) <sub>20</sub>	1871	12.4	n.d	M18

<sup>b</sup> EO = grupo óxido de etileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-); PO = grupo óxido de propileno (-CHCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-),

C<sub>12</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>; C<sub>16</sub> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> y GA= ramificación tipo alcohol de Guerbet.

<sup>c</sup> Estimado a partir de la formulación óptima en mezclas [3]; n.a.: no aplica; n.d.: no determinado.

#### IV.1.2- Reactivos

A continuación se listan las sustancias utilizadas:

- n-heptano, de J.T. B Baker.
- Ciclohexano, proporcionado por Fisher Scientific.
- Agua destilada.

#### IV.1.3.- Crudo

Se empleo crudo Hamaca, proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, cuyas propiedades son: 8 °API, 11% de asfaltenos, número ácido = 2 mg KOH/g y viscosidad cinemática a 100 °F = 225000 cSt.

La concentración de asfaltenos en el crudo fue determinada de acuerdo al procedimiento que se describe a continuación: Los asfaltenos se precipitan por adición de n-heptano (relación volumétrica crudo: n-heptano, 1:40). El precipitado se somete a lavados sucesivos con n-heptano en un extractor Soxhlet, para retirar las resinas que co-precipitan, hasta que el solvente se torna

transparente. El n-heptano remanente en los asfaltenos se elimina mediante evaporación al vacío en una cámara de secado hasta constatar peso constante del sólido. Finalmente se calcula el porcentaje en peso del residuo sólido respecto a la muestra original de crudo y se reporta como contenido de asfaltenos.

#### ***IV.1.4.- Equipos***

Agitador tipo turbina Ultraturrax de la marca IKA-Werk Modelo T25 basic y deshidratador electrostático modelo DE110-M3, elaborado por el Centro de Innovación Tecnológica (CITEC) de la Universidad de Los Andes.

#### ***IV.2.- Preparación de las Emulsiones y Medición de su Estabilidad***

Los surfactantes empleados como agentes deshidratantes son disueltos en agua y el crudo se diluye con ciclohexano para alcanzar las diferentes concentraciones de asfaltenos. El volumen total de cada muestra es de 10 ml, y la relación volumétrica agua:aceite es igual a la unidad. Antes de la emulsión, los sistemas se agitan levemente y se dejan en reposo a temperatura ambiente 24 horas, para alcanzar el equilibrio. Este tiempo de pre-equilibración garantiza la ausencia de procesos de transferencia de masa y fenómenos de no-equilibrio que pueden alterar la morfología de las emulsiones obtenidas [4,5].

Es importante resaltar, que en la práctica industrial el deshidratante se añade a la emulsión ya formada disuelto en un solvente orgánico apropiado y no mediante el protocolo planteado en este trabajo. No obstante, el colocar el demulsificante en la fase acuosa antes de la emulsificación, permite evaluar esencialmente el efecto de la formulación fisicoquímica sobre la desestabilización de la coalescencia de las gotas y descartar la influencia de la viscosidad del aceite y de fenómenos cinéticos no controlables como la difusión del demulsificante desde el seno del aceite hasta la interfase.

La emulsión se lleva a cabo en un beaker de vidrio de 50 ml con un agitador Ultraturrax tipo turbina a 11000 rpm durante 30 segundos. La emulsión se vierte en un tubo graduado donde permanece en reposo a temperatura ambiente ( $22\pm 2^\circ\text{C}$ ). La estabilidad de la emulsión se cuantifica como el tiempo requerido para la separación del 50% del volumen total de agua (2.5 ml); este criterio ha sido validado en trabajos previos [6-9].



Para estudiar el efecto del campo eléctrico sobre la estabilidad de las emulsiones, se utiliza el deshidratador electrostático DE 110-M3 con una diferencia de potencial de 200 V y corriente continua. En este caso se emplean 60 ml de muestra, emulsionada en un beaker de 250 ml a 11000 rpm durante un (1) minuto; la emulsión es vertida en un tubo tipo zanahoria de 100 ml donde son sumergidos los electrodos del equipo hasta la altura correspondiente a 17.5 ml de volumen del tubo (medidos desde su fondo); el campo se aplica mediante dos electrodos cilíndricos (diámetro = 4.8 mm y longitud = 19.5 cm) paralelos separados 1 cm.

#### ***IV.3.- Referencias***

- 1.- Miñana-Perez M., Graciaa A., Lachaise J., Salager J. L. 1995. Solubilization of Polar Oils with Extended Surfactants, *Colloids Surf. A*, 100, 217–224.
- 2.- Salager J.-L., Antón R. E., Sabatini D. A., Harwell J. H., Acosta E. J., Tolosa L. I. 2005. Enhancing Solubilization in Microemulsions—State of the Art and Current Trends, *J. Surfactants Deterg.*, 8, 3-21.
- 3.- Antón R. E., Andérez J. M., Bracho C., Vejar F., Salager J. L. 2008. Practical Surfactant Mixing Rules Based on the Attainment of Microemulsion-Oil-Water Three Phase Behavior Systems, *Adv. Polym. Sci.*, 218, 83–113.
- 4.- Salager J. L., Moreno N., Antón R. E., Marfisi S. 2002. Apparent Equilibration Time Required for a Surfactant-Oil-Water System to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation, *Langmuir*, 18, 607–611.
- 5.- Álvarez G., Antón R. E., Marfisi S., Márquez L., Salager J. L. 2004. Apparent Equilibration Time Required for Surfactant-Oil-Water Systems to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. Part 2: Effect of sec-Butanol Concentration and Initial Location, *Langmuir*, 20, 5179–5181.
- 6.- Salager J.L., Loaiza-Maldonado I., Miñana-Pérez M., Silva F. 1982b. Surfactant-Oil-Water Systems Near the Affinity Inversion - Part I: Relationship Between Equilibrium Phase Behavior and Emulsion Type and Stability, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3, 279-292.
- 7.- Antón R.E., Salager J.L. 1986. Emulsion Instability in the Three-Phase Behavior Region of Surfactant-Alcohol-Oil-Brine systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 111, 54-59.

8.- Salager J. L. 2000. Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them, Cap. 3, Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, Francoise Nielloud y Gilberte Marti-Mestres (Eds.), Marcel Dekker, New York.

9.- Rondón, M., Pereira, J. C., Bouriat, P., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J. L. 2008. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action, Energy & Fuel, 22, 702-707.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

***CAPITULO V***  
***DISCUSIÓN DE RESULTADOS***

## **V.- DISCUSION DE RESULTADOS**

### **V.1.- Efecto de la Formulación sobre la Acción del Deshidratante**

#### **V.1.1.- Concentración de Asfaltenos Constante**

La deshidratación del petróleo se basa en encontrar la un perfecto efecto de mezcla entre el surfactante (demulsificante) hidrofílico empleado como agente deshidratante y los surfactantes naturales lipofílicos (referidos como asfaltenos), para disminuir la estabilidad de las emulsiones de agua en petróleo. En tal sentido se busca cambiar las condiciones del sistema localizado originalmente en un  $SAD > 0$  hasta un  $SAD = 0$ , situación fisicoquímica donde la estabilidad de las emulsiones experimenta un mínimo [1-3].

La afinidad de la mezcla interfacial depende de la hidrofiliidad (HLB) de las especies presentes (asfaltenos y demulsificante) y de su concentración (X). Para visualizar el efecto de cada parámetro, se puede asumir que el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de la mezcla se pondera mediante una regla lineal, es decir,

$$HLB_M = X_A HLB_A + X_D HLB_D \quad (V.1)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación V.1 depende de los asfaltenos (A) y el segundo término del demulsificante (D); adicionalmente se supone como aproximación que en la formulación óptima el  $HLB_M$  es alrededor de 10 cuando el aceite es ciclohexano [4].

Cuando se trabaja a temperatura de 25 ° C, en ausencia de sal y alcohol y naturaleza del aceite constante (ACN), la formulación fisicoquímica, SAD, expresada por la relaciones II.14 y II.15, es una función de la naturaleza de la mezcla interfacial de surfactantes. Así, para un crudo dado ( $HLB_A$  y  $X_A$  fijos) puede variarse la naturaleza del demulsificante ( $HLB_D$ ) o su concentración ( $X_D$ ), y en cada caso se obtiene un valor óptimo de  $HLB_D^*$  o  $X_D^*$  que produce la mínima estabilidad de las emulsiones. En otras palabras, para una fase oleosa determinada, la formulación del sistema tiene dos grados de libertad.

Es importante tener en cuenta que lo propuesto en trabajos previos [4,5], a bajas concentraciones de asfaltenos la variación en la concentración de la especies surfactantes en el seno de cada una de la fases hace variar también la proporción de estas que se adsorbe en la interfase.

En la figura V.1 se muestra la variación de la estabilidad en función de la concentración de desmulsificante para una familia de surfactantes no iónicos del tipo nonilfenoles etoxilados, con 500 ppm de asfaltenos en la fase aceite. Para cada surfactante se presenta un mínimo de estabilidad en una concentración ( $C_D^*$ ) específica, que corresponde a la formulación óptima.

El NF-440-6 (HLB = 10.9) tiene la mayor concentración óptima (500 ppm) de esta serie de desmulsificantes, lo cual esta en concordancia con lo predicho por la ecuación V.1., cuando HLB es bajo el  $X_D$  es alto; se requiere entonces una elevada concentración de surfactante para compensar el efecto lipofílico de los asfaltenos en la interfase y desplazar la condición del sistema hasta la formulación óptima. Adicionalmente puede sugerirse que dado su baja hidrofiliidad, parte del desmulsificante (quizás algunas fracciones) migren al seno de la fase aceite, por lo que para compensar este efecto es necesario incrementar su concentración en el sistema.

Un valor igualmente alto de  $C_D^*$  de 450 ppm se obtiene para el nonifenol etoxilado, NF-1540-30 (HLB = 17.1), no obstante la situación es diferente; la elevada hidrofiliidad del desmulsificante lo lleva a ubicarse preferencialmente en el seno de la fase acuosa, generando esto un gradiente de concentración entre la interfase y el seno de la fase. Por tal motivo, la concentración de surfactante en la interfase es baja y para alcanzar la formulación óptima se requiere incrementar su concentración en el sistema.

Los desmulsificantes con HLB entre 12 y 14, NF-578-8 y NF-704-11, permiten alcanzar los valores mínimos de estabilidad a bajas concentraciones (entre 50 y 60 ppm respectivamente); en este rango de hidrofiliidad con poca cantidad de surfactante se neutraliza el efecto estabilizante de los asfaltenos.

Otro factor importante a considerar en el desempeño de un surfactante como desmulsificante es el tiempo necesario para romper las emulsiones en la formulación óptima; como se aprecia en la figura V.1, la estabilidad varia dependiendo del surfactante usado. El NF-1540-30 requiere el tiempo más largo para romper el 50 % de la emulsión (80 minutos), lo que puede adjudicarse fundamentalmente a su elevada tendencia a permanecer en la fase acuosa (HLB elevado) y a su relativamente alto peso molecular, ambas propiedades generan una cinética de adsorción en la interfase lenta.

Por el contrario, el NF-440-6 produce un rompimiento casi instantáneo de la emulsión, debido posiblemente a la rápida migración a la interfase por su bajo peso molecular. Por otro lado, a

medida que el sistema se aproxima a la formulación óptima la transferencia de masa es más rápida y el tiempo de equilibración entre las fases se reduce significativamente [6-8].

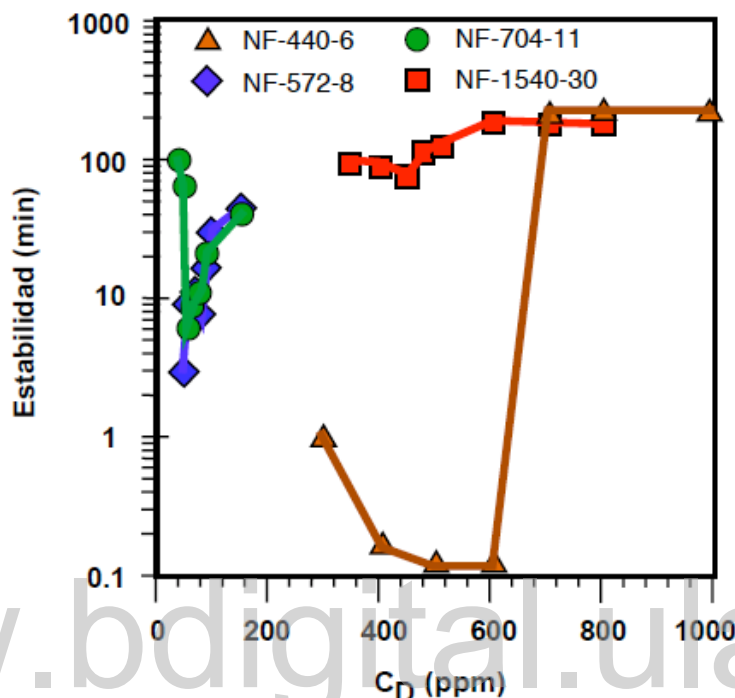


Figura V.1. Estabilidad versus concentración de demulsificante para diferentes nonilfenoles etoxilados, con  $C_A = 500$  ppm

Por su parte, la estabilidad de los sistemas preparados con el NF-572-8 y el NF-704-11 es baja (3 y 6 minutos respectivamente) respecto a los demulsificantes restantes, sin embargo, el menor peso molecular del NF-572-8 le concede una cinética de adsorción en la interfase dos veces más rápida que el NF-704-11; este comportamiento concuerda con lo ya reportado en trabajos previos, en los cuales se establece que pequeñas moléculas aceleran la velocidad de transferencia de masa y el mecanismo de coalescencia en las adyacencias de la formulación óptima [7,9].

Es claro que los nonilfenoles etoxilados con número de oxido de etileno bajo (HLB bajo) o muy alto (HLB elevado) son demulsificantes de petróleo muy deficientes. En ambos casos extremos la concentración requerida es alta y dependiendo de su peso molecular, la estabilidad de las emulsiones puede tornarse también elevada. Esto sugiere que la mezcla interfacial demulsificante-asfaltenos presenta desviaciones de la idealidad, debido a fenómenos como el fraccionamiento interfacial de los surfactantes y a la segregación del aceite. Al respecto debe

puntualizarse que los nonilfenoles etoxilados son una mezcla de oligómeros de diferentes EON, por tanto el fraccionamiento en la interfase es prácticamente inevitable cuando se emplea esta familia de surfactantes [10,11].

Por su parte la segregación del aceite, tiene que ver con la diferencia en composición que pudiera ocurrir entre la interfase y el seno de la fase oleosa, dada la multiplicidad de componentes y naturaleza compleja del petróleo.

Tomando en cuenta lo discutido previamente, para establecer el desempeño de un agente deshidratante deben tenerse en cuenta dos factores determinantes: la concentración requerida (dosificación) y el tiempo necesario para romper la emulsión (estabilidad). En la figura V.2 se observa que, para la serie de los nonilfenoles etoxilados considerada, el mejor demulsificante es aquel que a bajas concentraciones desestabiliza la emulsión en períodos de tiempo relativamente cortos. De acuerdo a esto, el NF-572-8 presenta el mejor compromiso entre ambos criterios.

La evidencia experimental indica que se requiere una hidrofiliidad intermedia, dada por un HLB entre 12 y 13, y un peso molecular alrededor de 600, para que un surfactante tipo nonilfenol etoxilado sea empleado satisfactoriamente como agente deshidratante de petróleo; resultados similares han sido reportados recientemente [4,12]. Igualmente se ha demostrado que cuando se emplean octilfenoles polietoxilados como demulsificantes de petróleo, la mayor eficiencia la poseen las moléculas con números de EO entre 9 y 10 [13].

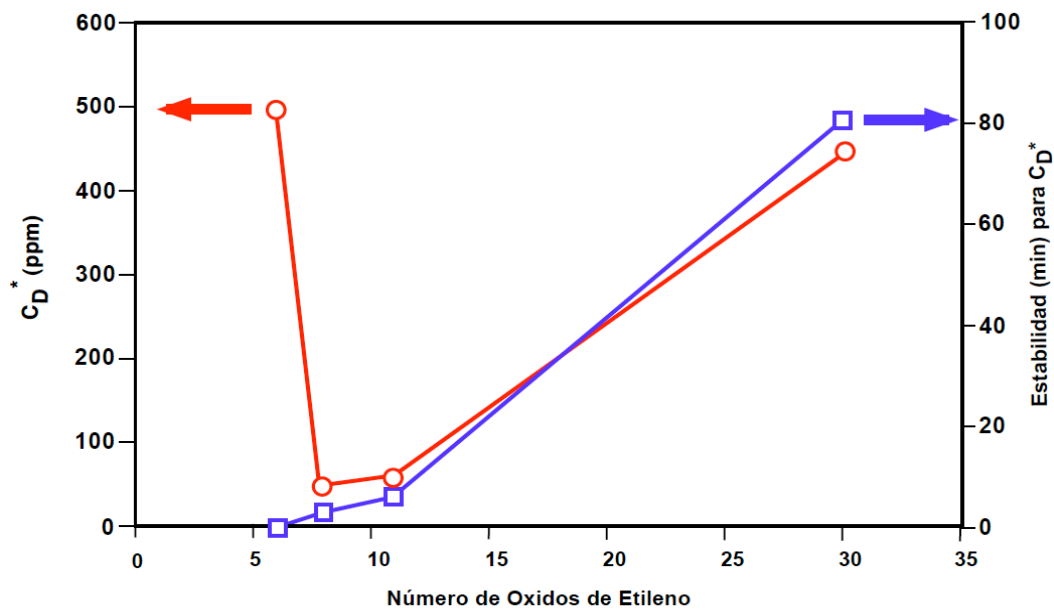


Figura V.2. Concentración óptima y estabilidad en función del EON para diferentes nonilfenoles etoxilados, con  $C_A = 500$  ppm

### V.1.2.- Concentración de Asfaltenos Variable

De acuerdo a la relación V.1, para un crudo determinado, es posible variar la naturaleza ( $HLB_D$ ) y la concentración ( $C_D$ ) del agente deshidratante, encontrando en cada caso la situación donde la estabilidad de la emulsión es mínima, es decir, la formulación óptima. No obstante, si se cambia el primer término de la derecha de la relación mencionada, por variación de la concentración de asfaltenos del sistema ( $C_A$ ) y se mantiene constante la naturaleza del demulsificante ( $HLB_D$ ), se tiene entonces para cada valor de  $C_A$  su correspondiente  $C_D^*$  concentración de demulsificante óptima; el cambio en  $C_A$  se logra por dilución del crudo con un solvente apropiado, como el ciclohexano.

Las curvas de estabilidad de las emulsiones en función de la concentración de demulsificante NF-704-11 para diferentes concentraciones de asfaltenos se indican en la figura V.3.



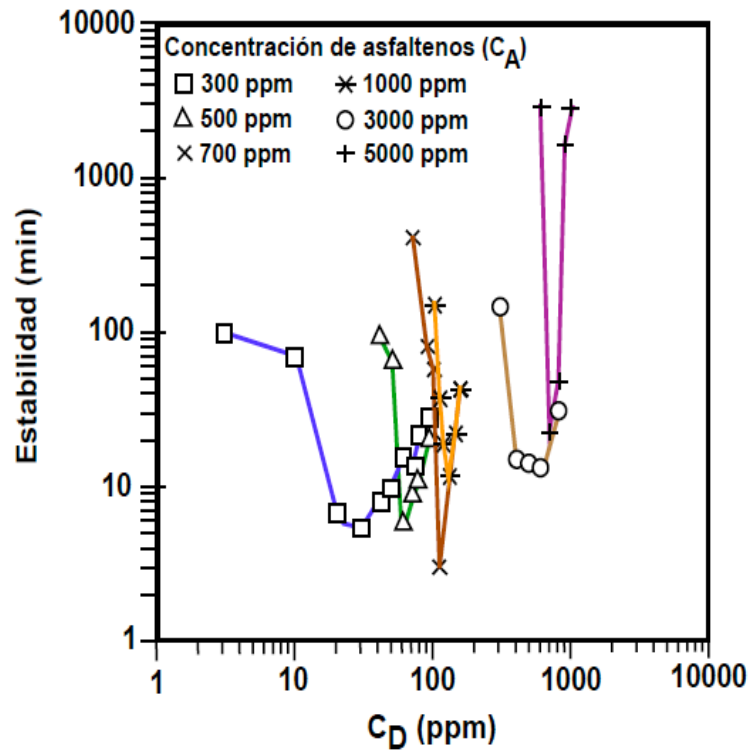


Figura V.3. Estabilidad de las emulsiones versus concentración de demulsificante NF-704-11 para diferentes concentraciones de asfaltenos

A medida que aumenta  $C_A$  aumenta también  $C_D^*$ , para un rango de valores de  $C_A$  por debajo de 3000 ppm; encima de esta concentración  $C_D^*$  permanece aproximadamente constante en un valor cercano a 650 ppm. Se aprecia además que el valor del mínimo de estabilidad va aumentando a medida que la concentración de asfaltenos se incrementa.

Graficando en escala logarítmica los valores de  $C_D^*$  versus  $C_A$  para el sistema con NF-704-11, se obtiene una curva como la mostrada en la figura V.4. Como ya se indicó en la sección III.4.1.2, la variación de  $C_D^*$  con  $C_A$  ocurre a lo largo de dos segmentos de recta, que en este caso se intersectan en una concentración de asfaltenos de 3000 ppm; por debajo de este valor ambas concentraciones son aproximadamente proporcionales, es decir, si hay dos veces más asfaltenos en la fase aceite, se requieren dos veces más demulsificante en la fase acuosa para contrarrestar su efecto, ó en otras palabras, para que haya las mismas proporciones relativas en la interfase y en consecuencia la misma formulación.

Como ya fue mencionado en la sección III.4.1.2, este rango ha sido denominado régimen proporcional [14], y se cumple que en la formulación óptima:

$$\frac{X_D^*}{X_A} = \frac{C_D^*}{C_A} = k_{interfase} \quad (\text{III.3})$$

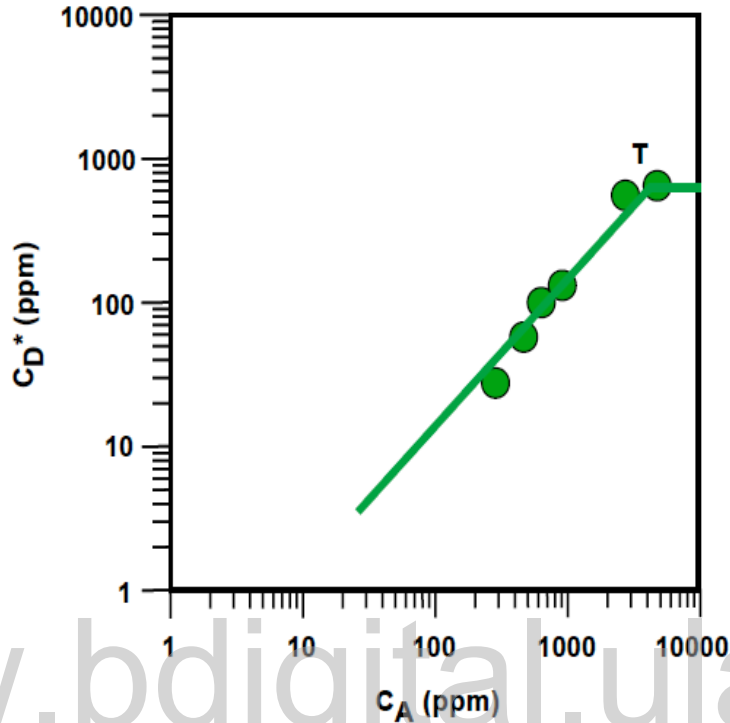


Figura V.4. Concentración óptima de demulsificante versus concertación de asfaltenos empleando el NF-704-11

La región proporcional de la figura  $C_D^*$  versus  $C_A$  (en escala log-log) permite calcular  $K_{interfase}$ . Además, en el óptimo la ecuación V.1 se transforma en:

$$(1 - X_D^*)HLB_A + X_D^*HLB_D = HLB_{opt} \quad (\text{V.2})$$

Donde el  $HLB_{opt}$  esta alrededor de 10 [4] y el  $HLB_D$  puede ser estimado caracterizando el demulsificante por métodos precisos [15,16]. Así, y como se demostró en trabajos recientes [14], a partir de las ecuaciones III.3 y V.2 puede ser estimado el  $HLB_A$ , parámetro que constituye una medida de la lipofilidad de los surfactantes naturales presentes en el crudo.

Para un  $C_A$  por encima de 3000 ppm  $C_D^*$  es esencialmente constante e igual a 650 ppm; Por encima de este valor de  $C_A$  se asume que la interfase se satura con una capa de asfaltenos y el exceso de tales especies puede formar agregados ó estructuras organizadas fuera de la interfase y que no interactúan con el demulsificante [5,14,17].

La intersección de las dos rectas de la figura V.4 se denomina punto T (de coordenadas  $C_{AT}$ ,  $C_{DT}$ ) o punto Tope (en inglés Threshold) . Para  $C_A$  mayores a  $C_{AT}$  la estabilidad mínima de las emulsiones tiende a aumentar, debido probablemente a la formación de estructuras asfálticas (especie de gel) que incrementan la rigidez de la película interfacial . Como ya se referenció en el capítulo III, comportamientos similares han sido reportados en sistemas con crudos de otros orígenes y diferentes familias de surfactantes [14,17].

Algunos autores [17] plantean que para concentraciones de  $C_A$  por encima de  $C_{AT}$ , a la formulación óptima, posiblemente el demulsificante genere fracturas en el gel de asfaltenos y en consecuencia la desestabilización de la emulsión.

Las gráficas  $\log C_D^*$  versus  $\log C_A$  para una familia de demulsificantes del tipo nonilfenoles etoxilados se muestran en la figura V.5; debe resaltarse la ocurrencia, en todos los casos, de los dos regímenes (proporcional y de saturación) descritos anteriormente.

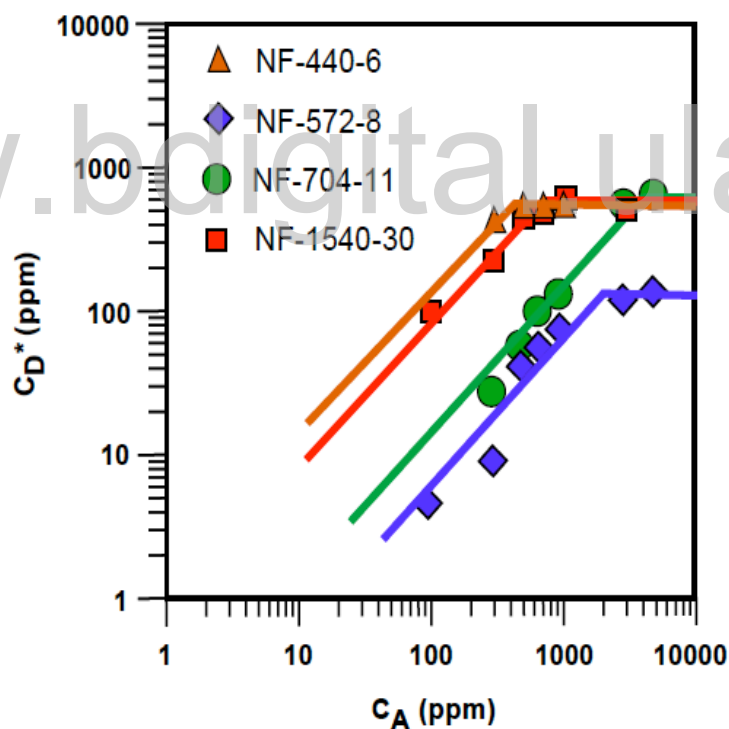


Figura V.5. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes no iónicos del tipo nonilfenoles etoxilados

Se corrobora que la concentración necesaria para alcanzar el mínimo estabilidad varía con la hidrofiliicidad del surfactante. En este caso, las discrepancias son aún más notorias en el régimen proporcional, en el cual puede determinarse fácilmente cuál es el mejor demulsificante en función de la dosificación requerida. Así mismo, la concentración  $C_D^*$  en el punto T, constituye la

concentración de cada demulsificante que debe emplearse en la práctica industrial para deshidratar el petróleo, dado que sobre  $C_{AT}$  la concentración óptima de demulsificante permanece prácticamente constante.

Los demulsificantes NF-572-8 y NF-704-11, son los que tienen los valores de  $C_D^*$  más bajos, principalmente en la región proporcional, seguidos por el NF-1540-30 y NF-440-6 respectivamente. El  $C_{DT}$  del NF-572-8 es el menor de todos; el resto de los demulsificantes exhiben valores de  $C_{DT}$  similares, no obstante el tiempo en que desestabilizan las emulsiones (figura V.1) constituye en este caso el criterio complementario para jerarquizar su desempeño.

La figura V.5 ratifica lo que ya se había discutido en la sección anterior, el hecho que aumente el carácter hidrofílico del demulsificante no implica necesariamente que aumente su desempeño; todo depende de las interacciones demulsificante-asfaltenos en la interfase, que a su vez son influenciados por factores como el fraccionamiento interfacial de ambas especies anfífilas, y de su peso molecular. Esto sugiere que la estructura de un buen agente deshidratante debe ser similar a la de los asfaltenos, ya que a medida que las moléculas sean estructuralmente más parecidas menor es su desviación de la idealidad [11].

### V.1.3.- *Surfactantes Extendidos como Deshidratantes*

Con el objeto de reducir el fraccionamiento de la mezcla interfacial demulsificante-asfaltenos, se emplean surfactantes cuyas moléculas poseen en su estructura grupos lipofílicos tipo óxidos de propileno (PO) y grupos hidrofílicos tipo óxidos de etileno (EO) y pesos moleculares semejantes al de los asfaltenos. Tales especies son conocidas como surfactantes extendidos [18,19] y se caracterizan por su alta capacidad de solubilizar aceites polares (ésteres de ácidos grasos, di- y triglicéridos) en la fase microemulsión de sistemas SOW. Esta elevada solubilización es debida al efecto de "lipophilic linker"[20-22] que introduce los grupos PO intramoleculares.

En la figura V.6 se presentan las curvas de estabilidad en función de  $C_D$  para el surfactante M17S (ver estructura en la tabla IV.2). Similar a lo que ocurre en el caso de los nonilfenoles etoxilados, para cada concentración de asfaltenos se obtiene un valor mínimo de estabilidad en  $C_D^*$ , que representa la formulación óptima.

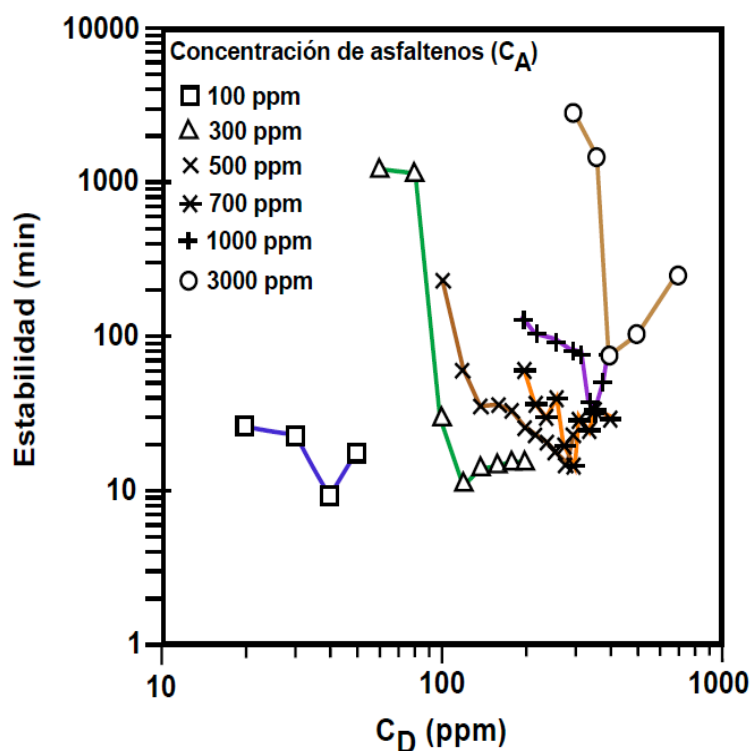


Figura V.6. Estabilidad de las emulsiones versus concentración de M17S para diferentes concentraciones de asfaltenos

Por encima de una concentración de asfaltenos de 1000 ppm,  $C_D^*$  permanece aproximadamente constante e igual a 380 ppm; a medida que se incrementa  $C_A$ , lo hace también el valor del mínimo de estabilidad.

La variación de  $C_D^*$  en función de  $C_A$  se muestra en la figura V.7. Tal y como ocurre con el nonilfenol etoxilado estudiado, se observan dos regiones bien definidas, la que corresponde al llamado régimen proporcional y la de saturación, ambas coincidentes en el punto tope (T), cuyo valor en este caso es de 700 ppm.

Debe resaltarse que la fisicoquímica de la deshidratación de petróleo cuando se emplea el M17S, expresada en la estabilidad de las emulsiones y la variación de las concentraciones óptimas de demulsificante, es similar al reportado para surfactantes comerciales (nonilfenoles etoxilados). Comparando los demulsificantes considerados en detalle hasta ahora, NF-704-11 y M17S, se aprecia que la concentración de este último para alcanzar la formulación óptima por encima del punto T (caso real) es prácticamente la mitad de la requerida por el primero; así

mismo, los valores de estabilidad mínima para ambos demulsificantes están en el mismo orden de magnitud, lo que permite inferir que el surfactante estirado posee el mejor desempeño de los dos.

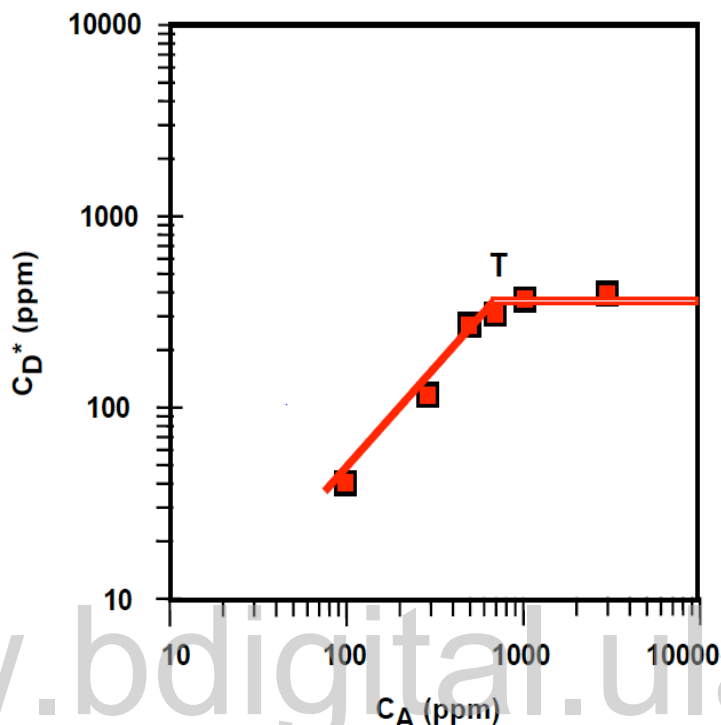


Figura V.7. Concentración óptima de demulsificante versus concentración de asfaltenos empleando el M17S

Adicionalmente puede notarse que de los demulsificantes etoxilados, solo el NF-572-8 exhibe un desempeño superior al M17S, traducido en valores de  $C_D^*$  (por encima del punto T) casi 70 % menores y baja estabilidad de las emulsiones; esto sugiere que la hidrofiliidad de la molécula extendida, su estructura y peso molecular actúan de manera sinérgica en función de contrarrestar el efecto estabilizante de los asfaltenos en la interfase más eficientemente que los demulsificantes tipo nonilfenoles etoxilados.

Estudios recientes [23,24] indican que los primeros 2 ó 3 grupos óxidos de propileno del surfactante extendido se hidratan parcialmente y se ubican cerca de la interfase generando una ligera inclinación en la parte propoxilada de la cadena, es decir, la molécula no se ubica de manera perpendicular a la interfase (ver figura V.8.). Esto podría introducir cierto desorden y disminuye el empaquetamiento de los agregados asfálticos del lado oleoso de la interfase [25].

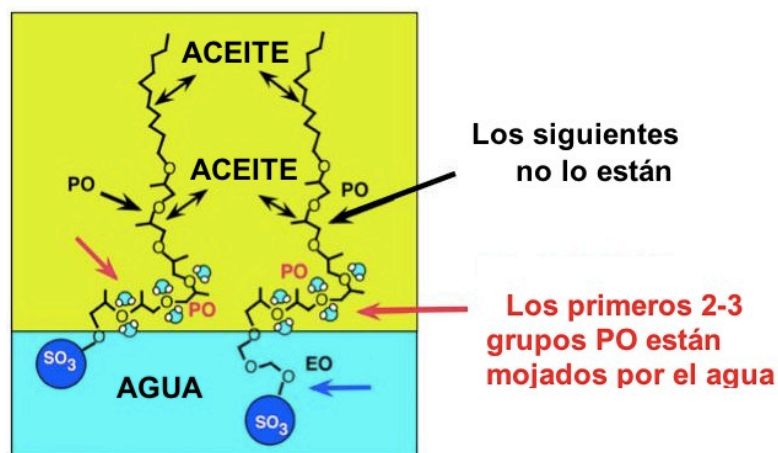


Figura V.8. Ubicación del surfactante extendido en la interfase agua-aceite

Por tanto, la estructura del surfactante extendido es tal que inhibe la formación del gel de asfaltenos lo que probablemente favorece la ruptura de la emulsión. Ya otros autores han sugerido que es favorable la química deshidratante altere el estado de agregación de los asfaltenos porque eso tiende a disminuir su poder estabilizante de emulsiones de agua en crudo [26,27].

#### V.1.3.1.- Efecto del Grupo (Cabeza) Hidrofílico

La variación de  $C_D^*$  en función de  $C_A$  se muestra en la figura V.9 para la serie de demulsificantes M17X (no iónico y con cabeza aniónica fosfato y sulfato), con 14 grupos óxidos de propileno (PO) por molécula y 12 grupos óxidos de etileno (EO).

El surfactante M17 no iónico, por ser el menos hidrofílico, es el que requiere mayor concentración para alcanzar la formulación óptima; el M17F (fosfato) por su parte tiene dos cargas en el grupo polar que lo hacen el más hidrofílico de la serie mostrada, sin embargo las concentraciones  $C_D^*$  se ubican por debajo del demulsificante no iónico pero son mayores a las del M17S (sulfato). El surfactante con cabeza fosfato es demasiado hidrofílico, por lo que su  $C_D^*$  es más elevada que la correspondiente al surfactante con grupo sulfato.

El orden relativo de hidrofiliicidad de los surfactantes extendidos ha sido reportado en trabajos recientes y se relaciona con el grado de ionización del grupo polar [24].

En la figura V.10 se muestran las curvas de estabilidad versus  $C_D$  para la serie 17, con  $C_A = 500$  ppm en la región proporcional.

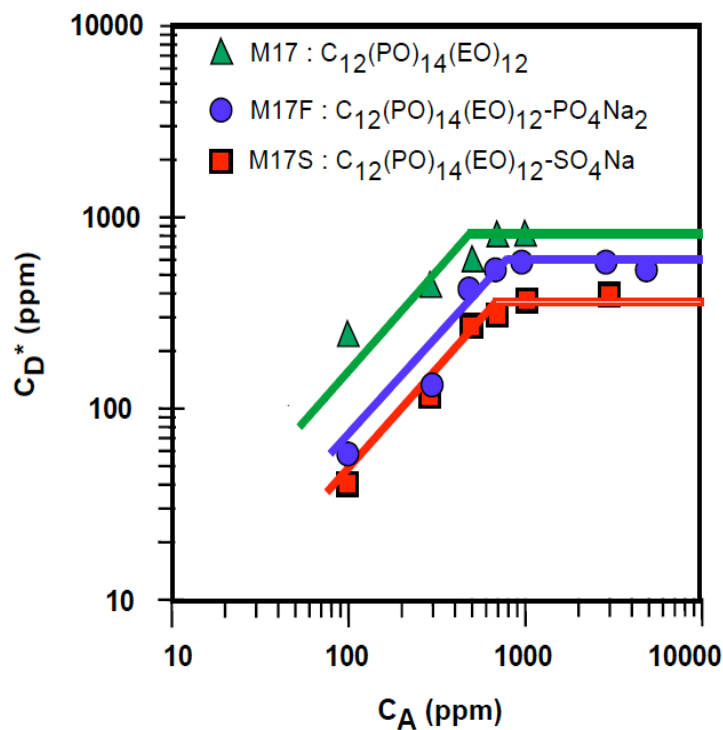


Figura V.9. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes extendidos de la serie 17

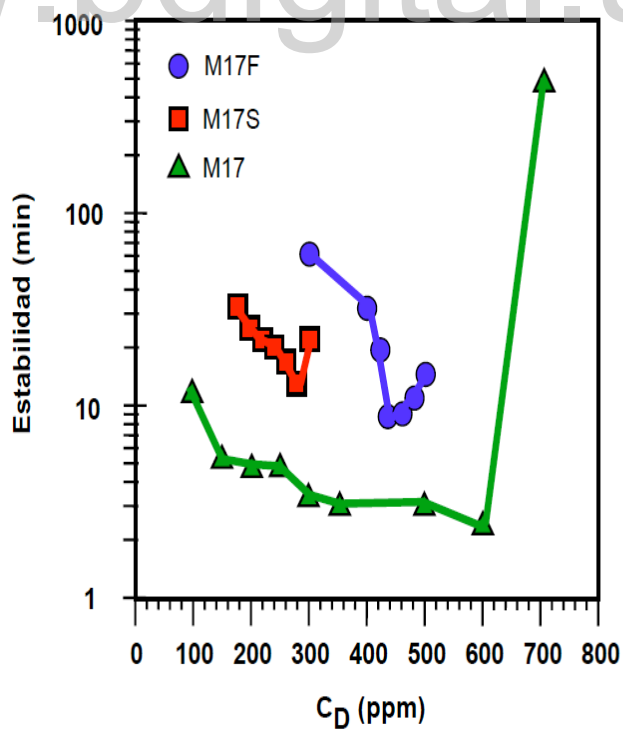


Figura V.10. Estabilidad versus concentración de demulsificante para surfactantes extendidos de la serie 17, con  $C_A = 500$  ppm



El demulsificante no iónico desestabiliza las emulsiones en el menor tiempo (2 minutos), debido posiblemente a su menor peso molecular y mas rápida migración a la interfase. Por su parte los surfactantes M17F y M17S muestran estabilidades comparables (alrededor de 10 minutos para  $C_D^*$ ), lo que sugiere cinéticas de adsorción en la interfase similares.

Debe resaltarse además, que el rango de concentraciones que corresponde a los menores valores de estabilidad del demulsificante M17 no iónico es bastante amplio respecto al de los surfactantes iónicos, esto confiere mayor flexibilidad al momento de la dosificación en sistemas industriales, pues si el intervalo de concentraciones para los cuales la estabilidad es mínima es muy estrecho, un error en la dosificación podría generar emulsiones estables.

Normalmente la zona de mínima estabilidad ( $SAD = 0$ ) es bastante estrecha, por lo tanto es necesario ser muy preciso al formular sistemas para alcanzar tal condición. La figura V.10 evidencia que el surfactante extendido no iónico podría conferirle cierta “robustez” a la formulación deshidratante en un amplio rango de concentraciones, lo que constituiría una herramienta de gran utilidad en la práctica.

En base a los criterios establecidos de concentración necesaria para alcanzar la formulación óptima y el tiempo requerido para romper las emulsiones, puede establecerse que de la serie extendida 17, el surfactante extendido M17 (no iónico) es el que exhibe el mejor desempeño. En este caso es necesario resaltar el hecho de que la zona de mínima estabilidad para la molécula no iónica es muy amplia y posee valores (de estabilidad) menores que los correspondientes mínimos de los surfactantes aniónicos.

Incluso, si se considera el deshidratante que posee la menor  $C_D^*$ , es decir el M17S, se tiene que para todas las  $C_D$  evaluadas (incluyendo la  $C_D^*$ ), los valores de estabilidad están por encima (multiplicados por un factor 5 aproximadamente) de los correspondientes valores del M17. Todo parece indicar que el surfactante no iónico de la serie M17X combina dos características muy valiosas en la industria, a saber, flexibilidad en la dosificación y rápida acción desestabilizadora de las emulsiones.

En las figuras V.11 y V.12 se presentan el grafico  $C_D^*$  en función de  $C_A$  y las curvas de estabilidad versus  $C_D$  respectivamente para la serie 2.

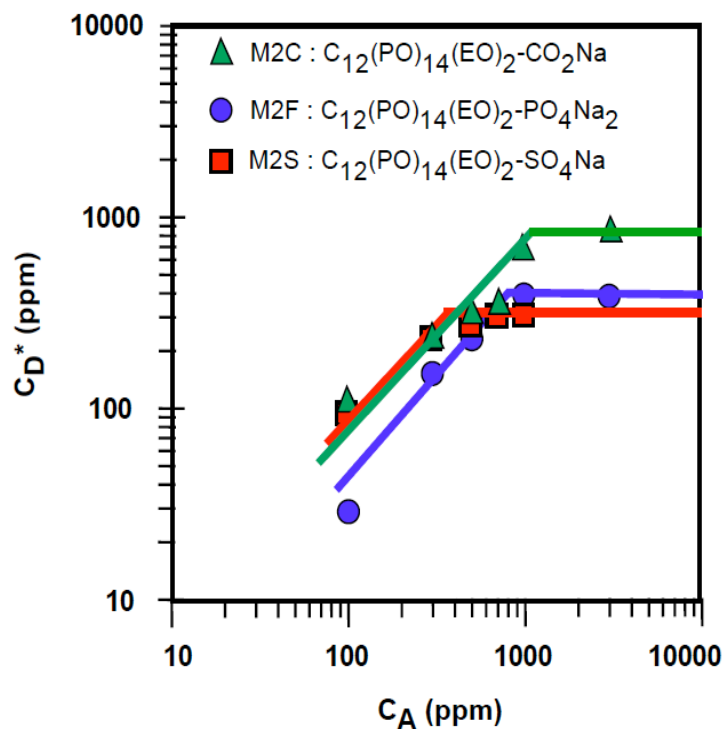


Figura V.11. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes extendidos de la serie 2

El número de EO de esta serie es 2, 10 unidades menos que en la serie 17, lo que implica la menor hidrofiliicidad de los surfactantes que la integran y donde el cambio proviene sólo del grupo aniónico.

El M2C (carboxilato) es el que presenta mayores valores de  $C_D^*$  y estabilidad, lo que traduce un pobre desempeño como demulsificante de petróleo; por su parte el M2S (sulfato) y el M2F (fosfato) muestran valores de estabilidad muy cercanos (alrededor de 30 minutos), no obstante, en lo que respecta a la dosificación, se aprecia en la figura V.11 que en el régimen proporcional el M2F presenta valores de  $C_D^*$  significativamente menores (alrededor de la mitad) a los del M2S, mientras que en el régimen de saturación las concentraciones óptimas son prácticamente las mismas para ambos surfactantes. Esto implica que para esta serie de surfactantes, a medida que disminuye la hidrofiliicidad del grupo polar disminuye también el desempeño como deshidratantes de petróleo, lo que es consistente con el efecto combinado de la hidrofiliicidad y la dosificación.

De acuerdo a esto el demulsificante mas hidrofílico, M2F, es el que en conjunto ( $C_D^*$  y estabilidad) muestra el mejor desempeño, seguido del M2S y finalmente el M2C.

Es necesario puntualizar algunos aspectos derivados de la disminución del número de EO en la serie 2 respecto a la serie 17. En primer lugar, el mínimo de estabilidad de las emulsiones se incrementa levemente cuando se emplean surfactantes con menor número de EO, lo que puede atribuirse a la mayor dificultad del demulsificante para desestabilizar el gel asfálténico interfacial debido probablemente a su menor hidrofiliicidad y peso molecular, no obstante la zona de baja estabilidad se torna más amplia.

En segundo lugar, el demulsificante fosfatado con 12 EO no presenta el mejor desempeño de su serie debido a su elevada hidrofiliicidad; por el contrario el demulsificante fosfatado con 2 EO es el demulsificante más eficiente de su serie y el más hidrofílico. Esto sugiere que la presencia de numerosos grupos EO ejerce una influencia importante en el desempeño del surfactante como deshidratante y no basta con considerar solo la hidrofiliicidad del grupo polar (cabeza iónica) para seleccionar el mejor demulsificante, debe también tomarse en cuenta el resto de la estructura molecular.

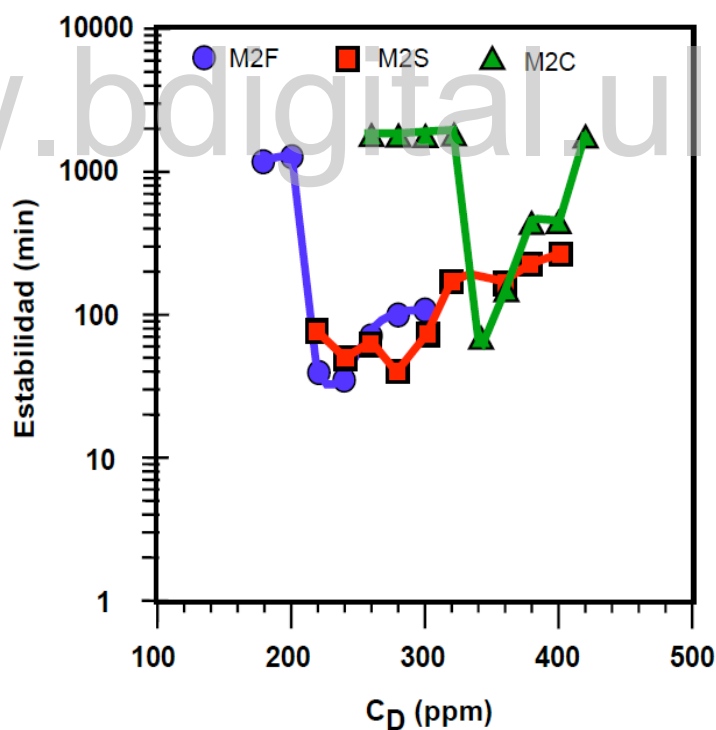


Figura V.12. Estabilidad versus concentración de demulsificante para surfactantes extendidos de la serie 2, con  $C_A = 500$  ppm

Si se comparan los surfactantes más hidrofílicos de cada serie, M17F y M2F (figuras V.13 y V.14), se aprecia que el que posee mayor número de EO (más hidrofílico de los dos) exhibe los

valores de  $C_D^*$  mas elevados (casi 200 ppm más que el M2F). Tomando como referencia sólo la concentraciones requeridas para alcanzar la formulación óptima, puede afirmarse que la elevada hidrofiliicidad del M17F disminuye su desempeño como demulsificante; como fue puntualizado para los nonilfenoles etoxilados, un demulsificante muy hidrofílico tiende a permanecer en el seno de la fase acuosa, lo que disminuye su efecto en la interfase. En cuanto al punto umbral T, se observa que ambos demulsificantes exhiben prácticamente la misma  $C_{AT}$ , a pesar de que la concentración  $C_{DT}^*$  es menor para el M2F.

Por otra parte, como ya se mencionó anteriormente, la menor hidrofiliicidad y peso molecular del M2F aumenta su dificultad para desestabilizar el gel asfáltico en la interfase, por lo tanto, el tiempo requerido en desestabilizar las emulsiones es mayor con respecto al M17F.

Para los demulsificantes extendidos fosfatados, debe resaltarse que la alta hidrofiliicidad de la cabeza, debido a su doble carga, se compensa disminuyendo el carácter polar de la cola (número de EO). Se ratifica entonces lo establecido en secciones anteriores: un buen demulsificante de petróleo debe ser hidrofílico, no obstante si la hidrofiliicidad es muy alta su desempeño tiende a disminuir.

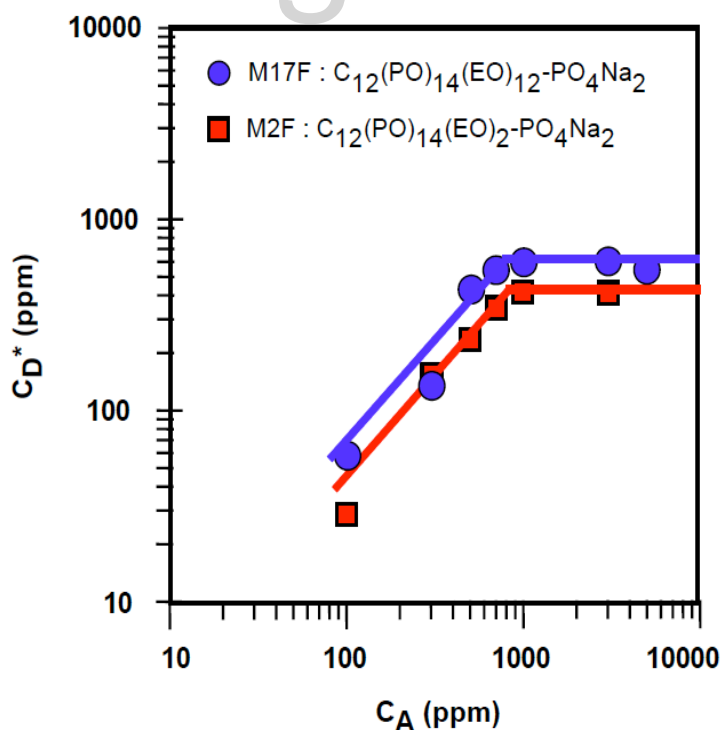


Figura V.13. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes extendidos con grupo polar fosfato

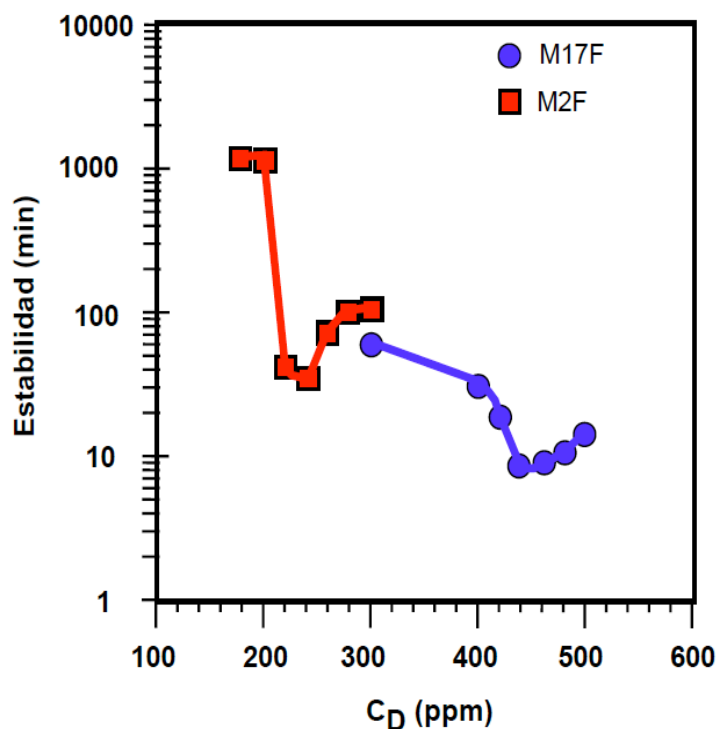


Figura V.14. Estabilidad versus concentración de demulsificante para surfactantes extendidos con grupo polar fosfato, con  $C_A = 500$  ppm

### V.1.3.2.- Efecto del Número de Óxidos de Etileno (EO)

Para tener datos aún mas precisos sobre este aspecto, se estudió el efecto del número de óxidos de etileno sobre el desempeño como deshidratantes de diversas moléculas de surfactantes extendidos con cabeza tipo sulfato de sodio; este barrido (en EO) es equivalente a realizar una variación de la hidrofiliicidad del surfactante, es decir, mayor número de EO más hidrofílica la molécula. En la figura V.15 se muestra la variación de  $C_D^*$  en función de  $C_A$  para la serie de demulsificantes sulfatados; al igual que para la mayoría de los demulsificantes extendidos estudiados, en todos los casos se aprecian los regímenes proporcional y de saturación.

El surfactante más hidrofílico, M3S, es el que tiene los valores de  $C_D^*$  menores, principalmente en el régimen de saturación ( $C_{DT}^* = 180$  ppm). A medida que disminuye el número de EO se requiere mayor concentración de demulsificante en la formulación óptima, alcanzando este parámetro valores sobre los 280 ppm para el resto de los surfactantes empleados; sin embargo, a medida que las moléculas son menos hidrofílicas la diferencia en  $C_D^*$  es menos acentuada. Tal comportamiento se mantiene en ambos regímenes, proporcional y de saturación y

es consistente con la ecuación V.1, es decir, a mayor hidrofiliidad del demulsificantes, menor cantidad se requiere.

De acuerdo a las curvas de estabilidad presentadas en la figura V.16, el surfactante M16S (7 EO) es el que rompe las emulsiones en el menor tiempo, con valores de estabilidad por debajo de 10 minutos en las cercanías del óptimo. El resto de los demulsificantes muestran un incremento gradual de la estabilidad en función del número EO de la molécula; así, el M2S con 2 EO y el M3S con 20 EO, son los que consumen mayor tiempo en desestabilizar las emulsiones, alrededor de 40 y 20 minutos respectivamente. En el primer caso la baja hidrofiliidad de la molécula hace que disminuya su fuerza motriz de desplazamiento a la interfase, lo que implica una reducción en la cinética de deshidratación; en el segundo caso, la elevada hidrofiliidad del surfactante aumenta su tendencia a permanecer en el seno de la fase acuosa lo que aunado a su mayor peso molecular disminuye la velocidad de absorción en la interfase y en consecuencia la velocidad de ruptura de las emulsiones.

De acuerdo a lo sugerido por Krawczyk y col. [28], la eficiencia de los demulsificantes está relacionados con su coeficiente de reparto entre las fases acuosa y aceitosa; así, un surfactante de hidrofiliidad intermedia poseerá una mayor tendencia a ubicarse en la interfase, más que en el seno de una de las fases.

Como fue establecido en otras familias de demulsificantes mostradas en secciones anteriores y en publicaciones recientes [4,25] el mejor desempeño lo tiene el surfactante que requiera ser dosificado a una relativamente baja concentración para obtener la formulación óptima del sistema y que a su vez desestabilice las emulsiones en períodos de tiempos cortos; de acuerdo a estos criterios el M16S es el demulsificante de la serie con cabeza tipo sulfato con el mejor desempeño.

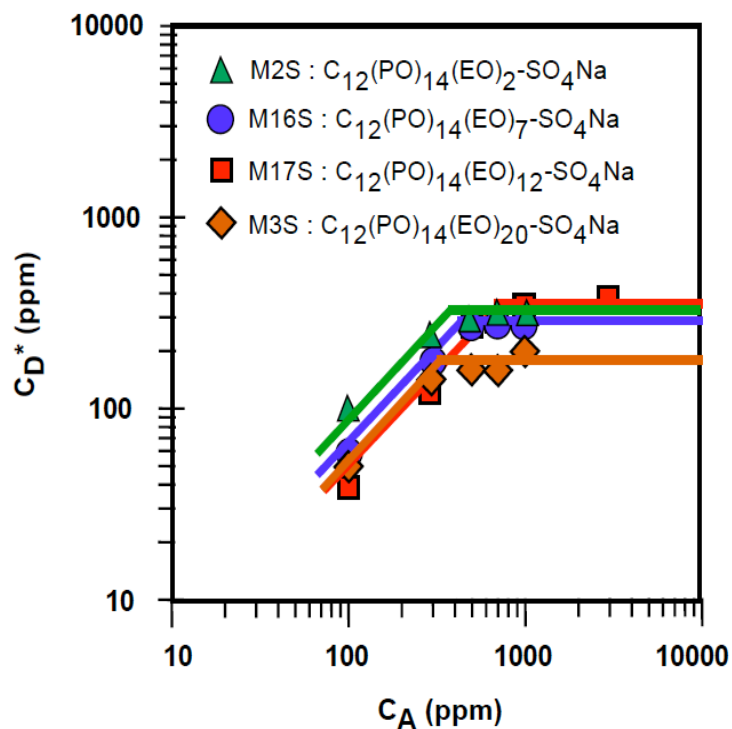


Figura V.15. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes extendidos con grupo polar Sulfato. Variación del número de EO

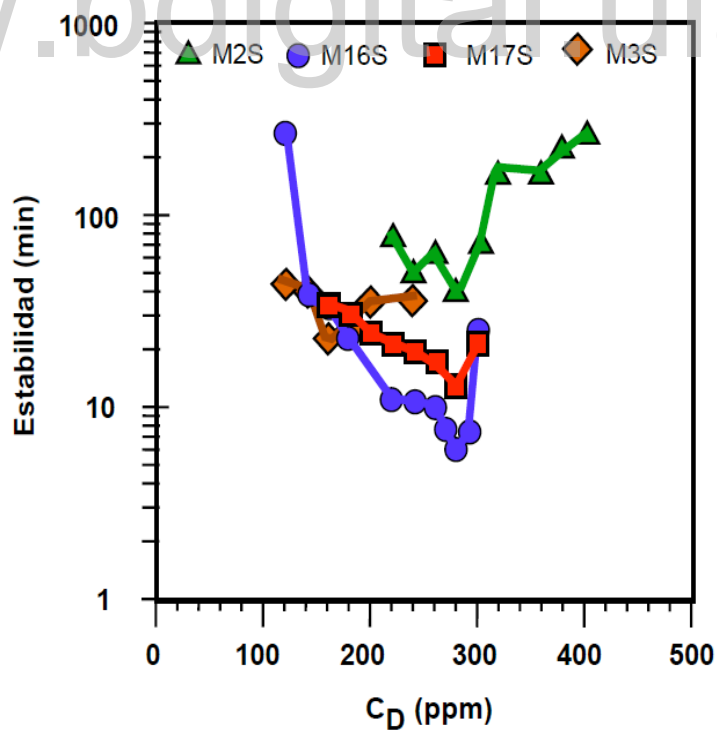
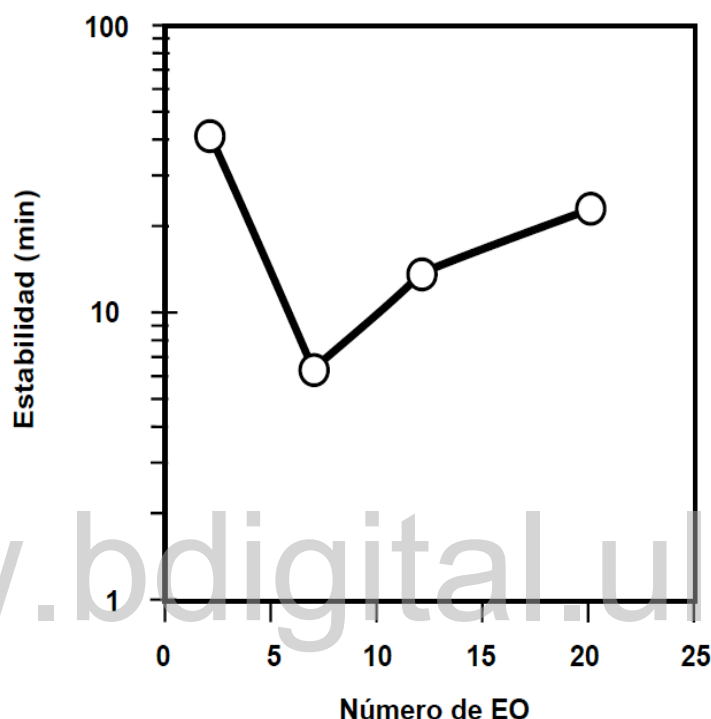


Figura V.16. Estabilidad versus concentración de demulsificante para surfactantes extendidos con grupo polar sulfato, con  $C_A = 500 \text{ ppm}$

La figura V.17 relaciona la estabilidad de las emulsiones en la formulación óptima, para un  $C_A = 500$  ppm, con el número de EO. Esta representación es otra manera de visualizar la información ya presentada en la figura V.16, pero involucra directamente una variable medida en campo (estabilidad) con características estructurales de las moléculas (número de EO).



*Figura V.17. Estabilidad en la formulación óptima versus número de óxidos de etileno para demulsificantes extendidos con grupo polar sulfato, con  $C_A = 500$  ppm*

Cabe resaltar el hecho de que en este trabajo se construyen por primera vez los mapas  $C_D^*$  en función de  $C_A$  para familias de demulsificantes iónicos y que la fenomenológica fisicoquímica de la ruptura de emulsiones petroleras observada para este tipo de moléculas es similar a la reportada para demulsificantes no iónicos comerciales [14,25]. Así mismo, la magnitud de la estabilidad de las emulsiones es comparable a la obtenida con demulsificantes de uso industrial [12, 29-31].

#### **V.1.3.3.- Efecto del Número de Óxidos de Propileno (PO)**

Otra manera de cambiar el carácter hidrofílico del demulsificante de tipo surfactante extendido, es variando el número de óxidos de propileno en la molécula, a saber, mayor número de óxidos de propileno, menor hidrofiliicidad. Con el objeto de determinar la influencia de este



parámetro estructural, fueron seleccionados dos surfactantes extendidos no iónicos, el M11 y el M14, con 4 y 10 PO respectivamente y ambos con 10 EO.

El mapa  $C_D^*$  versus  $C_A$  para los surfactantes extendidos no iónicos se presenta en la figura V.18. Al igual que para los surfactantes extendidos iónicos, la variación de  $C_D^*$  configura dos regiones bien diferenciadas denominadas régimen proporcional y régimen de saturación, lo cual indica la ocurrencia de la misma fenomenología fisicoquímica en la desestabilización de las emulsiones.

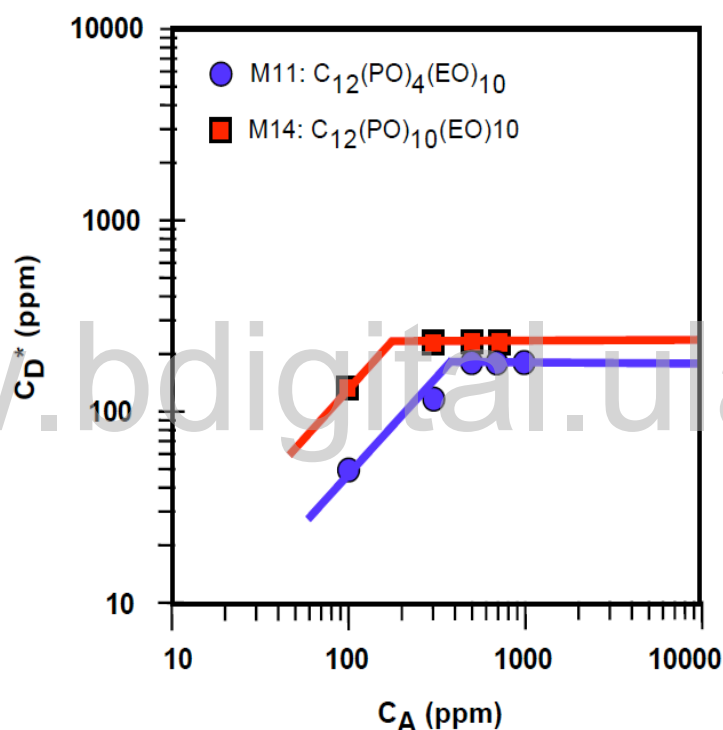


Figura V.18. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes extendidos no iónicos. Variación del número de PO

Siguiendo la tendencia general, el demulsificante más hidrofílico, M11 (HLB = 18.2) es el que requiere ser dosificado a una concentración menor para alcanzar la formulación óptima en ambos regímenes. Adicionalmente, los valores de  $C_{DT}$  para ambos surfactantes, 180 ppm para el M11 y 230 ppm para el M14, evidencian de alguna manera la mayor eficiencia del M11 como rompedor de emulsiones respecto al demulsificante menos hidrofílico M14 (HLB = 17).

En la figura V.19 se aprecia que ambos surfactantes desestabilizan las emulsiones en tiempos muy cortos, en la formulación óptima se tienen estabilidades mínimas de 2 minutos para el M11 y

4 minutos para el M14; no obstante, es importante destacar que la alcanzada con el M14 duplican la del M11. Por lo tanto, el demulsificante mas hidrofílico es el que requiere menor concentración y menor tiempo en romper las emulsiones, lo que es consistente con lo reportado para otras familias de demulsificantes no iónicos [14,25].

Es interesante destacar que el demulsificante M11 posee un menor peso molecular, lo que podría significar una mayor velocidad de migración a la interfase. Por otra parte, a pesar que los surfactantes de esta serie poseen diferente número de grupos PO, en ambos casos son los 2 ó 3 primeros grupos los que se acuestan en la interfase y producen desorden en el gel asfálténico

Adicionalmente, las concentraciones adyacentes a la formulación óptima ( $C_D^*$ ) del M11 muestran valores de estabilidad muy similares, lo que le confiere a este demulsificante un rango de dosificación más amplio. En función de esto, se infiere que de los dos surfactantes estirados no iónicos estudiados en esta sección, el M11 posee el mejor desempeño como deshidratante de petróleo.

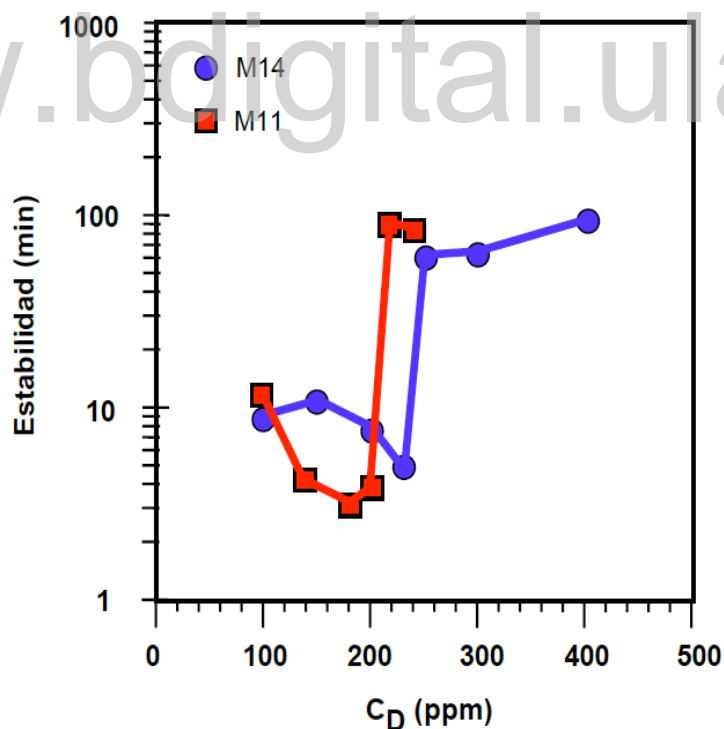


Figura V.19. Estabilidad versus concentración de demulsificante para surfactantes extendidos no iónicos, con  $C_A = 700 \text{ ppm}$

Vale la pena señalar que el HLB del M11 (mejor desempeño) es 18.2, cuyo valor es muy cercano al HLB de los demulsificantes de mejor desempeño de dos series de copolímeros de bloque de oxido de etileno-oxido de propileno, una reportada por Al-Sabagh y col. [32] y otra publicada por Pereira y col. [25], cuyos valores son 18.6 y 19 respectivamente.

A diferencia de las familias de demulsificantes etoxilados y estirados iónicos, en esta serie el aumento de la hidrofiliidad se logra, disminuyendo el número de PO (es decir, disminuyendo la hidrofobicidad), como consecuencia, un incremento de la hidrofiliidad genera una disminución de peso molecular. Se podría pensar entonces que la reducción en la velocidad de la ruptura de las emulsiones experimentada cuando se emplea el M14, es debida a la combinación de estos dos efectos, disminución de la hidrofiliidad y aumento del peso molecular del demulsificante.

La estabilidad de las emulsiones encontrada para ambos surfactantes extendidos esta en el mismo orden de magnitud a la reportada en la sección V.1.1 para la serie de nonilfenoles etoxilados de numero de EO similar (8 y 11). A pesar que el resto de la estructura molecular es diferente, puede inferirse que la parte polar (hidrofílica) de la molécula influye significativamente en su desempeño como demulsificante de petróleo.

Considerando el corto tiempo en que se desestabilizan las emulsiones y la baja concentración requerida para alcanzar la formulación óptima ( $< 300$  ppm, principalmente  $C_{DT}$ ), puede sugerirse que como familia, los demulsificantes extendidos no iónicos generalmente tienen mejor desempeño como deshidratantes de petróleo que los demulsificantes extendidos iónicos.

De acuerdo a los resultados discutidos hasta aquí, queda claro que el desempeño de un surfactante como deshidratante de petróleo, medido tal desempeño en función de la concentración requerida y del tiempo necesario en desestabilizar las emulsiones, depende no sólo de la hidrofiliidad de la molécula sino de parámetros estructurales que afectan tal hidrofiliidad y la velocidad de migración a la interfase agua-aceite (número de EO, número de PO, tipo de grupo polar, peso molecular).

#### ***V.1.3.4.- Demulsificantes Extendidos No Iónicos***

En la figura V.20 se muestra la variación de  $C_D^*$  en función de  $C_A$  para todos los demulsificantes extendidos no iónicos disponibles. Tanto en el régimen proporcional como en el de saturación los surfactantes M11 y M14 son los que requieren ser dosificados en menor concentración para alcanzar la formulación óptima.

Considerando los valores de HLB, es evidente que los demulsificantes con menor HLB, a saber, M17 (HLB = 13.5) y M18 (HLB = 12.4), son los que requieren mayores  $C_D^*$ 's. Tal y como se ha demostrado para familias de demulsificantes de otra naturaleza, la disminución en la hidrofiliicidad se compensa con un incremento en la concentración, lo que a su vez es consistente con lo expresado en la ecuación V.1. El M18 no muestra punto T, ya que sobre los 3000 ppm de asfaltenos (último valor reportado) la estabilidad mínima de las emulsiones es muy alta (mayor a 3 días) y no se determinó en las condiciones en las que fueron realizados los experimentos.

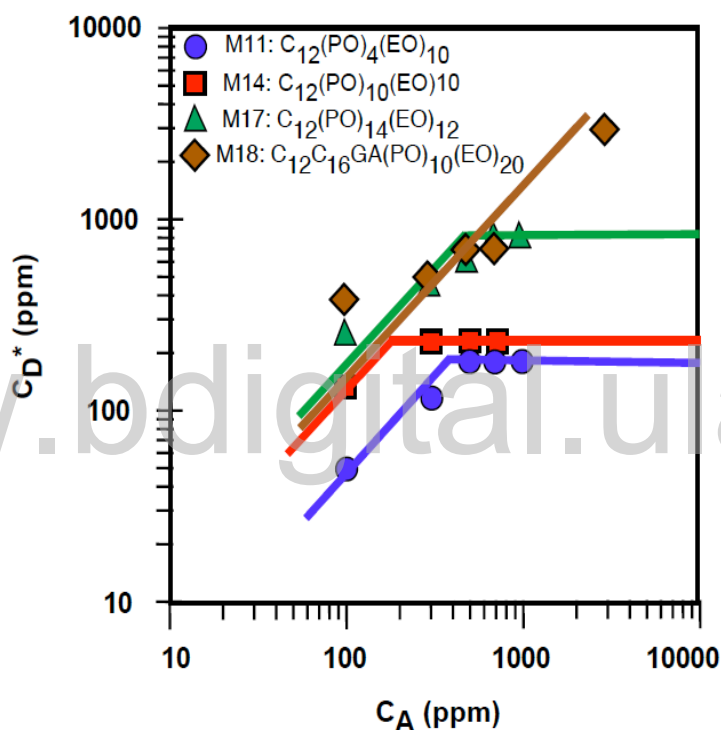


Figura V.20. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes extendidos no iónicos

En la figura V.21 se aprecia que con el M18 se obtienen los mayores valores de estabilidad (sobre los 10 minutos) de las emulsiones; para el resto de los demulsificantes, el tiempo de ruptura de las emulsiones están en el mismo orden de magnitud, 2 minutos o menos. El incremento en el tiempo de deshidratación del M18, puede adjudicarse a su elevado peso molecular, lo que junto a su baja hidrofiliicidad, retarda su migración a la interfase agua-aceite. Adicionalmente puede acotarse que este demulsificante es derivado de un alcohol de Guerbet, por lo cual su estructura no es lineal sino ramificada, lo que podría también dificultar su interacción en la interfase con el gel asfáltico. La estructura del surfactante influye en su ubicación en la

interfase agua-aceite y por lo tanto determina, en parte, su desempeño en la desestabilización de emulsiones de agua en petróleo [33] .

Peña y col. [30] en experiencias de desestabilización química de emulsiones petroleras, sugieren que moléculas ramificadas de elevado peso molecular como poliuretanos aceleran la etapa de floculación de las gotas de agua pero retardan la coalescencia. Al parecer el polímero actúa como un puente entre las gotas facilitando su acercamiento pero, dado su elevada afinidad por la fase aceite, se crea un impedimento estérico y entrópico que estabilizan la emulsión. Es posible que mecanismos similares ocurran cuando el M18 es empleado como demulsificante.

En este punto es importante destacar el hecho que el M17 desestabiliza las emulsiones en un tiempo más corto que el M18 (alrededor del 20% del tiempo requerido por éste), a pesar de que la diferencia en concentraciones ( $C_D^*$ ) es de apenas 100 ppm, lo que sugiere que el peso molecular y la estructura del demulsificante tiene influencia importante sobre la cinética de la deshidratación.

En este mismo orden de ideas, es interesante mencionar lo siguiente: El demulsificante de mejor desempeño de la familia de los nonilfenoles etoxilados utilizados en este trabajo es el NF-572-8 cuyo HLB es 12.3, un poco menor al HLB del M17, sin embargo, para el mismo valor de  $C_A$ , el  $C_D^*$  correspondiente al nonilfenol es aproximadamente 10 veces menor al  $C_D^*$  del demulsificante extendido. Algo similar ocurre con el M18 cuyo HLB es 12.4, sin embargo su  $C_D^*$  es también alrededor de 10 veces mayor al requerido por el NF-572-8 y la estabilidad de las emulsiones en el óptimo es cerca de 5 veces más alta. Esto evidencia la influencia de la estructura molecular del surfactante sobre la formulación fisicoquímica del sistema, es decir, el desempeño del demulsificante es función no sólo de su hidrofiliidad sino también de su estructura.

Considerando la concentración  $C_D^*$  y el tiempo requerido para desestabilizar las emulsiones, se establece el M11 como el demulsificante de mejor desempeño de la serie de los extendidos no iónicos.

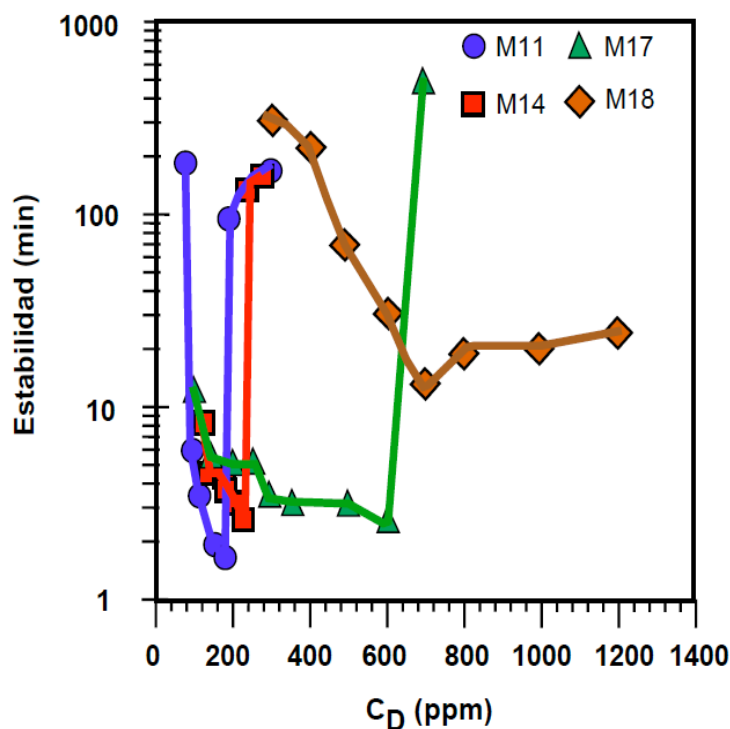


Figura V.21. Estabilidad versus concentración de demulsificante para surfactantes extendidos no iónicos, con  $C_A = 500$  ppm

### V.2.- Mezcla de Demulsificantes

Dada la complejidad de las formulaciones comerciales de agentes deshidratantes de petróleo, en las cuales generalmente se emplean combinaciones de surfactantes como principio activo, es necesario comenzar a sistematizar el estudio del desempeño de combinaciones de demulsificantes de naturaleza variada para así dilucidar paulatinamente la sinergia que pudiera existir entre los diferentes componentes de la mezcla.

En esta sección se estudia el desempeño de mezclas de demulsificantes en el proceso de desestabilización de emulsiones petroleras, para lo cual se emplean combinaciones en relación molar 1:1 de surfactantes de naturaleza diversa, saber: nonilfenoles etoxilados (NF-572-8 y NF-1540-30), copolímeros de tribloque de óxido de polietileno - óxido de polipropileno - óxido de polietileno (CP-1750-14 y CP-4600-19, empleados individualmente como deshidratantes por Pereira y col. [25]) y un copolímero de tribloque con un monooleato de sorbitan etoxilado con 20 EO por molécula (CP-4600-19 y SM-1310-15, este último también empleado como deshidratante en trabajos recientes [25]).

La variación de  $C_D^*$  en función de  $C_A$  para el primero de los casos propuestos se indica en la figura V.22. Los regimenes proporcional y de saturación de la mezcla se ubican entre los correspondientes regimenes de los dos demulsificantes, con la particularidad que los valores de  $C_D^*$  a bajas concentraciones de asfaltenos ( $< 500$  ppm) están mas cercanos a las  $C_D^*$  del NF-1540-30 (el de peor desempeño) mientras que por encima del punto tope ( $C_{DT}^*$ ) tales concentraciones son más próximas a las del NF-572-8. En la tabla V.1 se muestran los valores de  $C_{DT}^*$  de los demulsificantes y su mezcla equimolar.

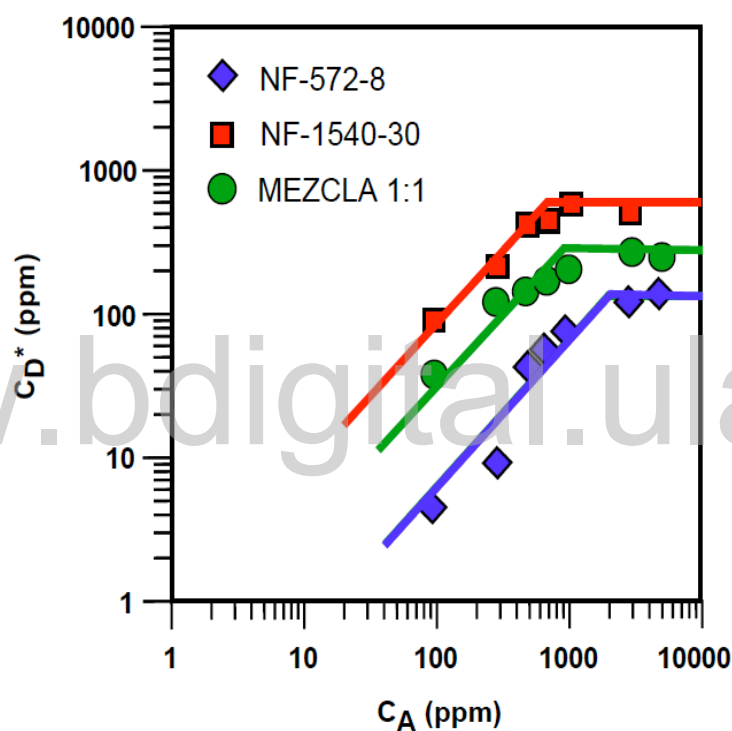


Figura V.22. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes no iónicos del tipo nonilfenoles etoxilados y su mezcla equimolar

Tabla V.1. Valores de  $C_{DT}^*$  para demulsificantes tipo nonilfenoles etoxilados y su mezcla

Demulsificante	$C_{DT}^*$ (ppm)
NF-572-8	145
NF-1540-30	550
Mezcla 1:1	290

En cuanto al tiempo de ruptura de las emulsiones, en la figura V.23 se aprecia que para una concentración de asfaltenos de 500 ppm, el sistema en el que se emplea la mezcla equimolar exhibe estabilidades en la formulación óptima relativamente cercanas a las mostradas por el NF-1540-30; la estabilidad de las emulsiones con la mezcla (50 minutos) es aproximadamente 17 veces más elevada que con NF-572-8 (3 minutos), pero corresponde al 63% del necesario cuando es empleado el NF-1540-30 (80 minutos). Esto sugiere que el demulsificante con 30 EO domina en cierta manera la velocidad de absorción de la mezcla en la interfase, debido a su mayor peso molecular.

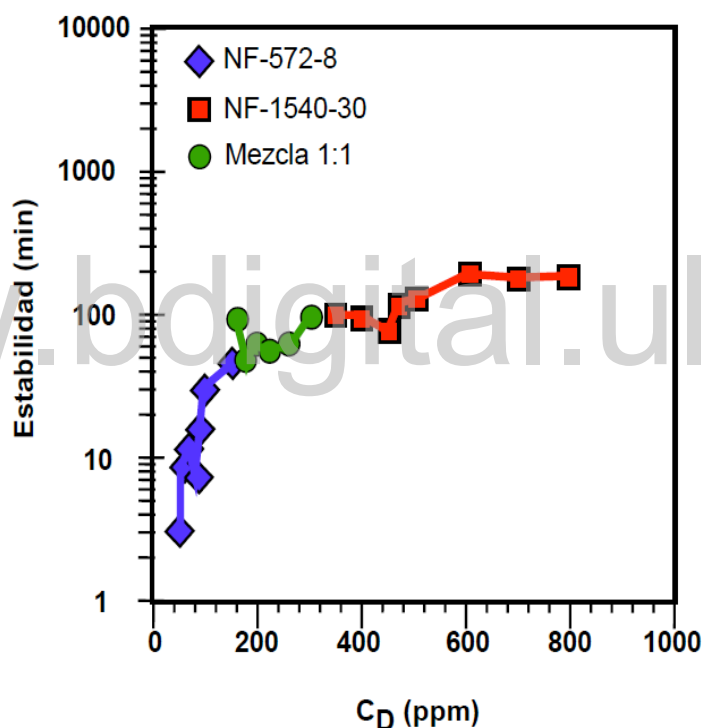


Figura V.23. Estabilidad versus concentración de demulsificante para demulsificantes no iónicos del tipo nonilfenoles etoxilados y su mezcla equimolar, con  $C_A = 500$  ppm

En la figura V.24 se muestra el mapa  $C_D^*$  versus  $C_A$  para la mezcla de copolímeros de tribloque. Los valores de concentración óptima de demulsificante de la mezcla se aproximan, en ambos regímenes, a los correspondientes del surfactante más hidrofílico (CP-4600-19); el copolímero de mejor desempeño individual domina la formulación de la mezcla. Los valores de  $C_{DT}^*$ , para los demulsificantes y su mezcla se muestran en la tabla V.2, donde además se aprecia



que a elevadas concentraciones de asfaltenos (caso real) la concentración requerida de la mezcla es prácticamente el doble de la del demulsificante de mayor HLB y 30% de la necesaria del demulsificante menos hidrofílico.

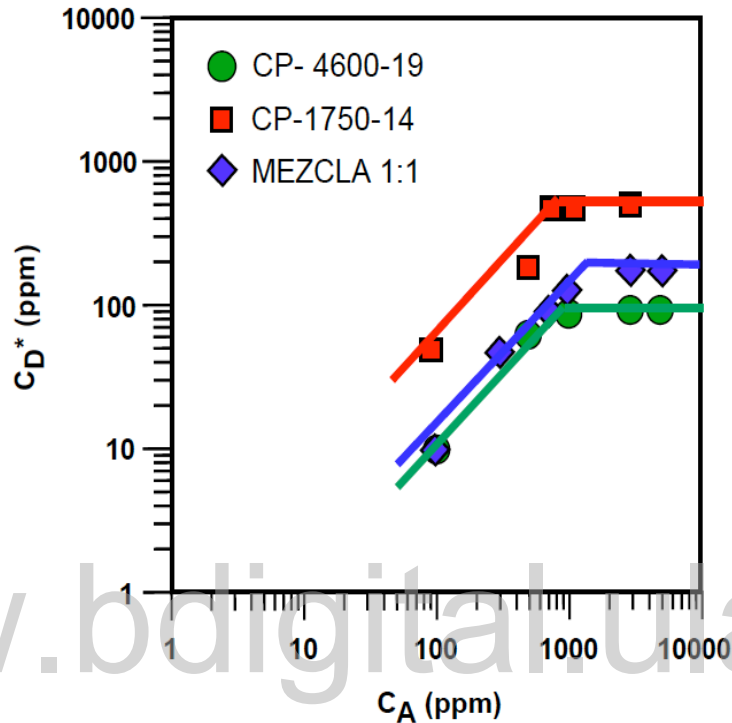


Figura V.24. Gráfico  $C_D^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes no iónicos del tipo copolímero de tribloque y su mezcla equimolar

Tabla V.2. Valores de  $C_{DT}^*$  para demulsificantes tipo copolímero de tribloque y su mezcla

Demulsificante	$C_{DT}^*$ (ppm)
CP-4600-19	100
CP-1750-14	600
Mezcla 1:1	180

La mezcla de copolímeros desestabiliza las emulsiones en períodos de tiempo muy similares a los requeridos por el CP-4600-19 (ver figura V.25) principalmente en la condición óptima, lo cual indica que este demulsificante no sólo es el más influyente en la formulación fisicoquímica del sistema, en lo que a concentración se refiere, sino que además su elevado HLB constituye un gradiente potencial suficientemente alto como para favorecer su rápida migración a la interfase.

En general estos resultados sugieren que la estructura e hidrofiliidad del CP-4600-19 le permiten competir en la interfase con los asfaltenos de manera mucho más efectiva que el CP-1750-14 cuando se dosifican mezclados.

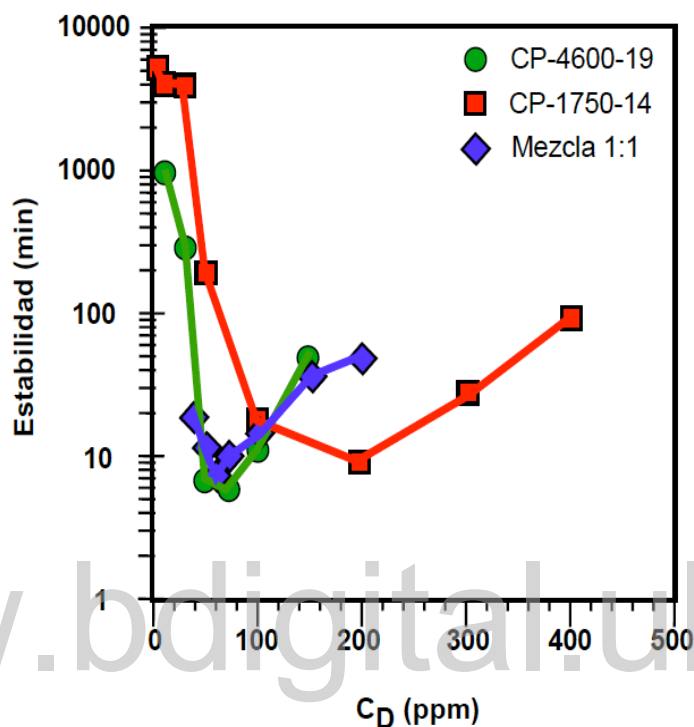


Figura V.25. Estabilidad versus concentración de demulsificante para demulsificantes del tipo copolímeros de tribloque y su mezcla equimolar, con  $C_A = 500$  ppm

Finalmente se presenta en la figura V.26 el la variación de  $C_D^*$  versus  $C_A$  para la mezcla de dos demulsificantes de naturaleza diferente, un copolímero de bloque en relación molar 1:1 con un monooleato de sorbitan. Este sistema presenta dos comportamientos bien definidos, dependiendo del régimen (proporcional o de saturación) considerado.

En primer lugar debe destacarse que la mezcla muestra una variación de  $C_D^*$  que configura los dos regímenes ya estudiados, el régimen llamado proporcional y el de saturación, a pesar de que uno de los surfactantes de la mezcla (SM-1310-15) no presenta individualmente el punto tope y en consecuencia la región denominada de saturación. El ramal proporcional de la figura correspondiente a la mezcla prácticamente se superpone al del monooleato de sorbitan, es decir, aparentemente el régimen proporcional de la mezcla es “dominado” por el demulsificante de menor HLB y peso molecular.

En 1000 ppm de asfaltenos se aprecia a aparición del punto T de la mezcla, cuyo valor coincide con del CP-4600-19. Tal y como se reporta en la tabla V.3, el  $C_{DT}^*$  de la mezcla es 2.3 veces el del copolímero de tribloque, no obstante como ya fue mencionado, el SM-1310-15 no exhibe régimen proporcional en el crudo estudiado; por lo tanto que puede afirmarse que el régimen de saturación es “dominado” por el copolímero de tribloque.

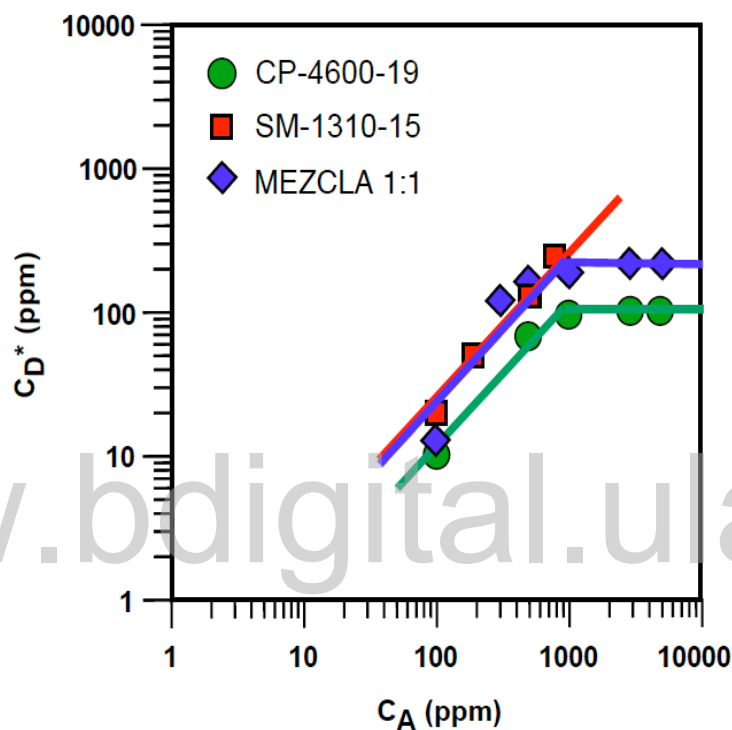


Figura V.26. Gráfico  $C_{DT}^*$  versus  $C_A$  para demulsificantes de naturaleza diferente y su mezcla equimolar

Tabla V.3. Valores de  $C_{DT}^*$  para demulsificantes de naturaleza diferente y su mezcla

Demulsificante	$C_{DT}^*$ (ppm)
CP-4600-19	100
SM-1310-15	-
Mezcla 1:1	230

A diferencia de las mezclas de demulsificantes de la misma naturaleza, en este último caso la estabilidad mínima de las emulsiones es mucho mas baja que la alcanzada con los demulsificantes individualmente. De acuerdo a indicado en la figura V.27, se genera una sinergia entre ambos surfactantes que incrementa la velocidad en que la mezcla se adsorbe y desestabiliza

las estructuras asfálticas en la interfase; así mismo, podría sugerirse también que la mezcla de ambos demulsificantes, debido a su estructura y peso molecular, permite un mejor “empate” con la monocapa interfacial debido a interacciones mas efectivas con los asfaltenos.

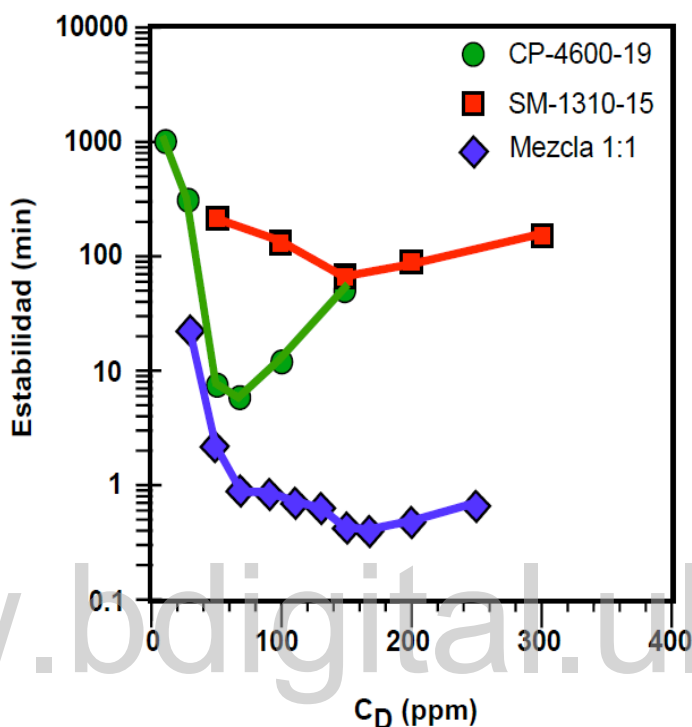


Figura V.27. Estabilidad versus concentración de demulsificante para demulsificantes naturaleza diferente y su mezcla equimolar, con  $C_A = 500$  ppm

Las diferentes situaciones consideradas demuestran que no importa si la naturaleza de cada componente es igual o diferente, la mezcla no puede modelarse mediante una regla lineal. Aunque puede afirmarse que en general en una mezcla binaria de demulsificantes, la variación de  $C_D^*$  sigue la tendencia impuesta por el surfactante que individualmente tiene el mejor desempeño como deshidratante de petróleo, el detalle muestra que depende del régimen considerado (proporcional o de saturación) el comportamiento de la mezcla no necesariamente se aproxima de manera monótona al de uno u otro demulsificante.

Algo similar ocurre con la estabilidad de las emulsiones; no necesariamente la velocidad de ruptura de las emulsiones a las que se aplicó la mezcla se asemeja a la velocidad de ruptura correspondiente al surfactante de mejor desempeño. En este trabajo se ha demostrado que el parámetro estabilidad puede estar comprendido entre los valores correspondientes a los

demulsificantes individualmente (con tendencia hacia uno o el otro, no necesariamente el mejor) e incluso puede alcanzar valores muy por debajo de los mostrados por cada uno de los componentes de la mezcla.

Tal y como se indicó en secciones anteriores, ahora es ratificado con el empleo de mezclas de demulsificantes como deshidratantes de petróleo, la mezcla interfacial demulsificante-asfaltenos se desvía de la linealidad debido a las diferencias estructurales que pudieran existir entre ambas especies anfífilas, así a como fenómenos de fraccionamiento y segregación en la interfase.

Es importante entonces a la hora de formular un buen agente deshidratante, tener en cuenta además de la hidrofiliidad de los componentes de la mezcla (si es el caso) factores estructurales como peso molecular y presencia de grupos polares (EO, PO, sulfato, fosfato, carboxilato, etc.) que pudieran mejorar su efectividad. Se debe evaluar su desempeño tomando en cuenta la concentración necesaria para alcanzar el mínimo de estabilidad y el tiempo requerido en desestabilizar las emulsiones, es decir, considerar factores de primer y segundo orden que cuantifican la calidad del demulsificante en función de la formulación fisicoquímica del sistema.

La construcción de gráficos  $C_D^*$  vs  $C_A$  y los diagramas de estabilidad de las emulsiones han demostrado ser en conjunto una herramienta de gran utilidad práctica que permite discriminar entre varios demulsificantes y/o mezclas de demulsificantes los (as) que muestran el mejor desempeño, es decir, requieren la menor dosificación para desestabilizar el gel asfáltico interfacial y actúan en intervalos de tiempo relativamente cortos.

Otro factor de gran relevancia a tomar en cuenta en la selección de un agente deshidratante a nivel industrial, y que esta fuera del alcance de este trabajo, es su costo; es preciso considerar junto con el desempeño fisicoquímico del demulsificante su disponibilidad y precio, con el objeto de establecer cuál de las opciones presentadas en el mercado constituyen el mejor equilibrio en la triada ***Cantidad-Tiempo de Acción-Valor Económico*** ó de ser necesario sintetizar moléculas “a la carta” que cubran las necesidades específicas de la industria.

### ***V.3.- Acción de un Campo Eléctrico***

Con el objeto de aumentar la velocidad de deshidratación y evaluar la formulación fisicoquímica en las nuevas condiciones, a dos sistemas de alta estabilidad se les aplico un campo eléctrico de corriente directa de 200 V en el Deshidratador Electroestático a escala de laboratorio elaborado por el CITEC-ULA.

Se ha demostrado que este equipo acelera significativamente la separación del agua en las pruebas de botella convencionales, reduciendo el tiempo de evaluación de demulsificantes comerciales de 8 horas ó más (prueba de botella clásica) a 15 ó 20 minutos (aplicando campo eléctrico). El mecanismo de electrocoalescencia reportado para este deshidratador es inducido por la formación de una película de agua sobre el electrodo, que promueve el drenaje del agua coalescida (efecto “ascensor descendente”) y en consecuencia una rápida separación del agua emulsionada [31].

Cuando un líquido no conductor de electricidad (petróleo) contiene dispersas pequeñas gotas de un líquido conductor (agua), y un campo eléctrico es aplicado al sistema, las gotas se combinan de acuerdo a los tres fenómenos físicos siguientes [34]:

a.- Las gotas se polarizan y se orientan en dirección de las líneas del campo eléctrico. Por atracción eléctrica las gotas se aproximan y coalescen.

b.- Las gotas de agua son atraídas hacia un electrodo impulsadas por la polarización eléctrica. En campos de corriente continua las gotas tienden a acumularse en los electrodos aumentando su tamaño hasta el punto de sedimentar por efecto de la gravedad.

Al respecto, Taylor [35] sugiere que entre un electrodo de corriente continua y una gota ocurre un fenómeno denominado Carga por Contacto, en el cual la gota adquiere la carga del electrodo que toca produciéndose una repulsión y una migración hacia el electrodo de carga opuesta, este movimiento favorece el choque con otras gotas y en consecuencia la coalescencia en la región inter-electrodos.

c.- El campo eléctrico puede distorsionar la película de agente emulsionante (asfaltenos) que rodea la gota, haciéndola cada vez más débil.

Independientemente del mecanismo que ocurra, la aplicación del campo eléctrico genera un movimiento aleatorio de las gotas que aumenta la frecuencia de colisión gota-gota; cuando los choques poseen la energía necesaria, la coalescencia ocurre. El incremento en el diámetro de las gotas producido por su coalescencia deriva en un aumento de la velocidad de sedimentación, regida por la Ley de Stokes (ecuación II.17), y en consecuencia la cinética de separación del agua emulsionada se incrementa significativamente [36].

Si además se emplean agentes demulsificantes que, junto con el campo eléctrico, contribuyan a desestabilizar la película asfáltica interfacial, el tiempo de separación del agua emulsionada

se reduce significativamente, por lo que es común en la práctica industrial la utilización simultánea de ambos métodos (químico y eléctrico) de deshidratación de petróleo [31, 37-40].

En la figura V.28 se muestra la estabilidad de emulsiones compuestas por crudo diluido en ciclohexano con 500 ppm de asfaltenos y surfactante comercial SM-1310-15 (Tween 80). El tiempo de ruptura de las emulsiones se reduce significativamente para todas las concentraciones de surfactante empleadas; en la formulación óptima (150 ppm de SM-1310-15) la estabilidad de la emulsión se redujo de 62 minutos (sin campo eléctrico) a 1.5 minutos (200 V), en otras palabras, la emulsión sin campo eléctrico requiere 42 veces más tiempo para liberar el 50% del agua.

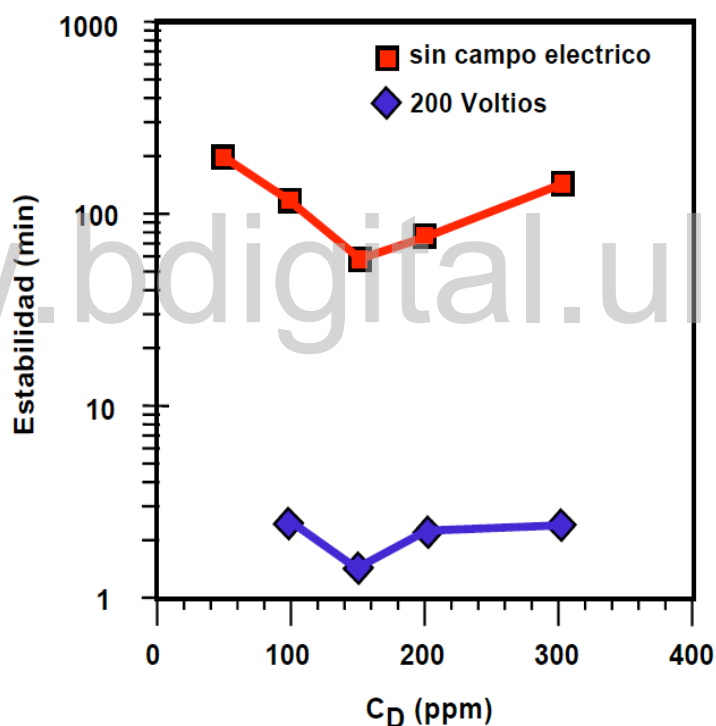


Figura V.28. Efecto del campo eléctrico sobre la estabilidad de las emulsiones con demulsificante SM-1310-15 y  $C_A = 500$  ppm

La concentración de demulsificante correspondiente a la mínima estabilidad es la misma con y sin la aplicación de campo eléctrico, lo cual sugiere que la diferencia de potencial aplicada acelera la velocidad de coalescencia de las gotas de agua pero no altera la formulación fisicoquímica del sistema.

Una experiencia similar fue realizada con emulsiones desestabilizadas con un surfactante extendido (M2C) de pobre desempeño como agente deshidratante, de acuerdo a los resultados mostrados en la sección V.1.3.1. La curva de estabilidad para sistemas con 1000 ppm de asfaltenos se indica en la figura V.29.

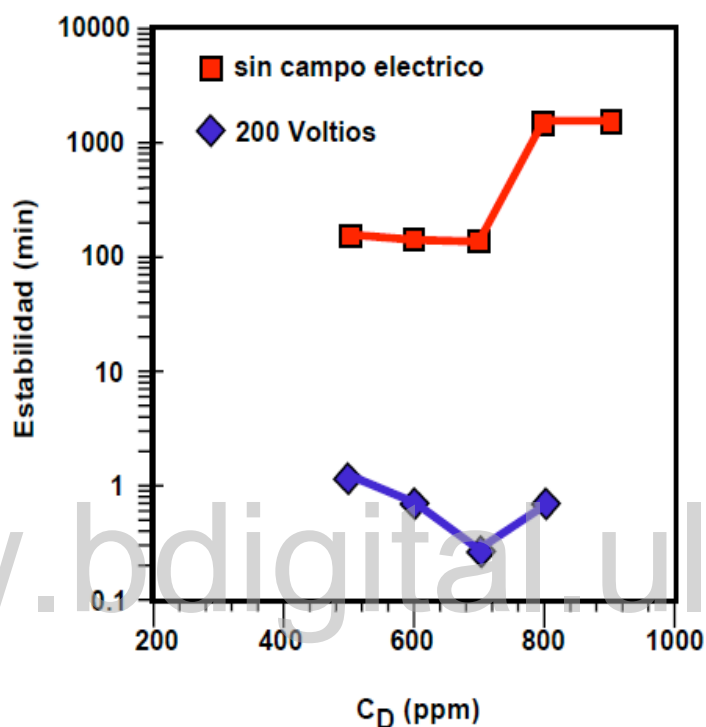


Figura V.29. Efecto del campo eléctrico sobre la estabilidad de las emulsiones con demulsificante M2C y  $C_A = 1000$  ppm

En este caso, la reducción de la estabilidad de las emulsiones es más acentuada que en los sistemas tratados con el demulsificante no iónico. En la formulación óptima el tiempo de ruptura de la emulsión pasó de 137 minutos a 0.28 minutos; sin aplicación de campo eléctrico se requiere aproximadamente 500 veces más tiempo para separar el agua emulsionada.

Al igual que el sistema tratado con SM-1310-15, la formulación se mantiene inalterada bajo la aplicación de una diferencia de potencial, es decir, la concentración de demulsificante donde la estabilidad de las emulsiones es mínima es la misma e igual a 700 ppm con y sin campo eléctrico, lo que demuestra que cuando se emplean demulsificantes iónicos, los métodos eléctricos de desestabilización de emulsiones sólo aceleran el proceso pero no modifican la condición fisicoquímica del sistema.



El voltaje aplicado en este trabajo es relativamente bajo si se compara con los valores reportados por otros autores [31, 35, 37, 41-43], que en su mayoría sobrepasan los 1000 V/cm, no obstante la marcada reducción en la estabilidad de las emulsiones puede atribuirse al mecanismo de electrocoalescencia tipo “ascenso descendente”, mediante el cual el agua coalescida forma una película en los electrodos y drena rápidamente por efecto de la gravedad.

Por lo tanto, el deshidratador electrostático constituye una excelente herramienta para comparar el desempeño de diferentes demulsificantes rápidamente y seleccionar el tipo y concentración de la química deshidratante adecuada para un determinado crudo, con la certeza de que la formulación fisicoquímica del sistema no es alterada por la aplicación de una campo eléctrico.

Se obtiene de esta manera información valiosa en períodos de tiempo cortos, lo cual en combinación con el conocimiento adecuado relacionado con el comportamiento fisicoquímico de sistemas demulsificante-agua-petróleo, redunda en importantes beneficios técnicos y económicos para el formulador de agentes deshidratantes.

#### *V.4.- Referencias*

- 1.- Antón R.E., Salager J.L. 1986. Emulsion Instability in the Three-Phase Behavior Region of Surfactant-Alcohol-Oil-Brine systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 111, 54-59.
- 2.- Salager J. L. 1990. The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant. Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion, *International Chemical Engineering*, 30, 103 – 116.
- 3.- Salager J. L. 2000. Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them, Cap. 3, *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Françoise Nielloud y Gilberte Marti-Mestres (Eds.), Marcel Dekker, New York.
- 4.- Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., Salager, J. L. 2006. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action, *Energy & Fuel*, 20, 1600 – 1604.
- 5.- Pereira J. C. 2009. Fenómenos de Ruptura e Inversión de Emulsiones: Aspectos Fisicoquímicos y Cinéticos, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

- 6.- Salager J. L., Moreno N., Antón R. E., Marfisi S. 2002. Apparent Equilibration Time Required for a Surfactant-Oil-Water System to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation, *Langmuir*, 18, 607–611.
- 7.- Álvarez G., Antón R. E., Marfisi S., Márquez L., Salager J. L. 2004. Apparent Equilibration Time Required for Surfactant-Oil-Water Systems to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. Part 2: Effect of sec-Butanol Concentration and Initial Location, *Langmuir*, 20, 5179–5181.
- 8.- Fillous L., Cárdenas A., Rouviere J., Salager J. L. 1999. Interfacial Mass Transfer vs. Formulation in Multiple Phase Anionic Surfactant-Oil-Water Systems, *J. Surf. Deterg.*, 2, 303-307.
- 9.- López, E. 2004. Influencia de la Formulación sobre la Estabilidad de las Emulsions, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela.
- 10.- Márquez N., Bravo B., Chávez G., Ysambertt F., Salager J.-L. 2000. Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems, *Anal. Chim. Acta*, 405, 267-275.
- 11.- Antón R. E., Andérez J. M., Bracho C., Vejar F., Salager J. L. 2008. Practical Surfactant Mixing Rules Based on the Attainment of Microemulsion-Oil-Water Three Phase Behavior Systems, *Adv. Polym. Sci.*, 2008, 83–113.
- 12.- Fan Y., Simon S., Sjoblom J. 2009. Chemical Destabilization of Crude Oil Emulsions: Effect of Nonionic Surfactant as Emulsions Inhibitors, *Energy & Fuels*, 23, 4575-4583.
- 13.- Aveyard R., Binks B. P., Fletcher P. D. I., LU J. R. 1990. The Resolution of Water-in-Crude Oil Emulsions by the Addition of Low Molar Mass Demulsifiers, *J. Colloid Interface Sci.*, 139, 128-138.
- 14.- Rondón, M., Pereira, J. C., Bouriat, P., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J. L. 2008. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action, *Energy & Fuel*, 22, 702-707.
- 15.- Salager J. L. 2000. Formulation Concepts for the Emulsion Maker, Cap. 2, *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Françoise Nielloud y Gilberte Marti-Mestres (Eds.), Marcel Dekker, New York.
- 16.- Salager J. L., Antón R. E., Forgiarini A. M., Márquez L. Formulation of Microemulsions, Cap 3, *Microemulsions-Background, New Concepts, Applications, Perspectives*; C. Stubenrauch,

(Ed.), Wiley-Blackwell Publishing, Chichester.

17.- Bouriat P., Rondón M., Lachaise J., Salager J. L. 2009. Correlation between Interfacial Tension Bump and Optimal Crude Oil Dehydration, *Energy & Fuels*, 23, 3998–4002.

18.- Miñana-Pérez M., Graciaa A., Lachaise J., Salager J.-L. 1995. Solubilization of Polar Oils in Microemulsion Systems, *Progr. Colloid Polymer Sci.*, 98, 177-179.

19.- Miñana-Pérez M., Antón R.E., Graciaa A., Lachaise J., Salager J.-L. 1995. Solubilization of Polar Oils with Extended Surfactants, *Colloids Surf. A*, 100, 217 -224.

20.- Graciaa A., Lachaise J., Cucuphat C., Bourrel M., Salager J.-L. 1993. Improving Solubilization in Microemulsion with Additives-Part 1: The Lipophilic Linker Role, *Langmuir*, 9, 669–672.

21.- Graciaa A., Lachaise J., Cucuphat C., Bourrel M., Salager J.-L. 1993. Improving Solubilization in Microemulsion with Additives-Part 2: Long Chain Alcohols as Lipophilic Linkers. *Langmuir*, 9, 3371–3374.

22.- Salager J.-L., Graciaa A., Lachaise J. 1998. Improving Solubilization in Microemulsion with Additives-Part III: Lipophilic Linker Optimization, *J. Surf. Deterg.*, 1, 403–406.

23.- Velasquez J., Scorzza C., Vejar F., Forgiarini A. M., Antón R. E., Salager J.- L. 2010. Effect of Temperature and Other Variables on the Optimum Formulation of Anionic Extended Surfactant–Alkane–Brine Systems, *J. Surfactants Deterg.*, 13, 69–73.

24.- Forgiarini A. M., Scorzza C., Velasquez J., Vejar F., Zambrano E., Salager J.- L. 2010. Influence of the Mixed Propoxy/Ethoxy Spacer Arrangement Order and of the Ionic Head Group Nature on the Adsorption and Aggregation of Extended Surfactants *J. Surfactants Deterg.*, 13, 451–458.

25.- Pereira J. C., Delgado-Linares J. G., Scorzza C., Rondón M., Rodriguez S., Salager J.-L. 2011. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 4. Estimation of the Demulsifier Surfactant Nature to Destabilize the Asphaltenes Effect, *Energy & Fuels*, 25, 1045-1050.

26.- Djuve J., Yang X., Fjellanger I. J., Sjoblom J., Pelizzetti E. 2001. Chemical Destabilization of Crude Oil Based Emulsions and Asphaltene Stabilized Emulsions, *Colloid Polym. Sci.*, 279, 232-239.

27.- Daniel-David D., Le Follotec A., Dalmazzone C., Noik C., Barré L., Kominjer L. 2008. Destabilisation of Water-in-Crude Oil Emulsions by Silicone Copolymer Demulsifiers, *Oil Gas Sci. Technol.*, 63, 165-173.

- 28.- Krawczyk M., Wasam D., Shetty C. 1991. Chemical Demulsification of Petroleum Emulsions Using Oil-Soluble Demulsifiers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 367-375.
- 29.- Dalmazzone C., Noik C., Komunjer L. 2005. Mechanism of Crude-Oil/Water Interface Destabilization by Silicone Demulsifiers, *Soc. Pet. Eng. J.*, 80241, 44-53.
- 30.- Peña A., Hirasaki G., Miller C. 2005. Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1139-1149.
- 31.- Marfisi S., Alvarez G., Paruta E., Moreno P., Anton R., Salager J.-L. 2009. **Deshidratador Electrostático de Laboratorio para Probar Formulaciones Desemulsionantes, Ciencia e Ingeniería, 3, 229-236.**
- 32.- Al-Sabagh A. M., Maysour N. E., El-Din M. R. 2007. Investigate the Demulsification Efficiency of Some Novel Demulsifiers in Relation to Their Surface Active Properties, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 28, 547-555.
- 33.- Abdel-Azim A., Zaki N. N., Maysour N. E. 1998. Polyoxyalkylenated Amines for Breaking Water-in-Oil Emulsions: Effect of Structural Variations on the Demulsification Efficiency, *Polym. Adv. Technol.* 9, 159-166.
- 34.- Smith V. H. 1992. Crude Oil Emulsions, Cap. 19, *Petroleum Engineering Handbook*, Howard B. Bradley (Ed.), Society of Petroleum Engineers, Texas.
- 35.- Taylor S. E. 1996. Theory and Practice of Electrically-Enhanced Phase Separation of Water-in-Oil Emulsions, *Transaction IChemE*, 74 Part A , 526-540.
- 36.- Noik C., Jiaqing C., Dalmazzone C. 2006. Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A State-of-the-Art Review. Paper SPE 103808.
- 37.- Kim B., Moon J., Sun T., Yang S., Kim J. 2002. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions by a Continuous Electrostatic Dehydrator, *Sep. Sci. Technol.*, 37, 1307-1320.
- 38.- Sullivan A., Zaki N., Sjöblom J., Kilpatrick P. 2007. The Stability of Water-in-Crude and Model Oil Emulsions, *Can. J. Chem. Eng.*, 85, 793-807.
- 39.- Less S., Hannisdal A., Bjørklund E., Sjöblom J. 2008. Electrostatic Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions: Application to a Real Case and Evaluation of the Aibel VIEC Technology, *Fuel*, 87, 2572-2581.
- 40.- Pérez Hernández B., Garfias Vásquez F. 2002. Deshidratación del Crudo Maya mediante un Campo Eléctrico de Corriente Continua, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 46, 227-234.

- 41.- Chen T. Y., Mohammed R. A., Bailey A. I., Luckham P. F., Taylor S. E. 1994. Dewatering of Crude Oil Emulsions 4. Emulsion Resolution by the Application of an Electric Field, *Colloids Surf. A*, 83, 273-284.
- 42.- Delgado J., Dalmazzone C., Noik C., Salager J.-L. 2010. Electrical Destabilization of Petroleum Emulsion, *World Congress on Emulsion 2010*, paper 206.
- 43.- Beetge JH., Horne B. O. 2004. Chemical Demulsifier Development Based on Critical Field Measurement, *SPE 93325*.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

***CAPITULO VI***  
***CONCLUSIONES***

## ***VI.- CONCLUSIONES***

La elección de un buen agente deshidratante de petróleo seleccionado por los lineamientos establecidos en los trabajos previos en base a la formulación fisicoquímica, debe fundamentarse principalmente en dos criterios cuantitativos: la concentración requerida (dosificación) y el tiempo necesario para romper la emulsión, que en conjunto determinan su desempeño.

Para todas las familias evaluadas se encontró que surfactantes muy hidrofílicos o muy poco hidrofílicos exhiben un pobre desempeño, en tales situaciones la concentración necesaria para alcanzar la formulación óptima es elevada y el tiempo requerido para desestabilizar las emulsiones es muy largo. En todos los casos se emplearon los gráficos que indican la concentración óptima de demulsificante ( $C_D^*$ ) en función de la concentración de asfaltenos ( $C_A$ ) en conjunto con las curvas de estabilidad de las emulsiones, como herramienta para comparar la eficiencia de los diversos deshidratantes.

Para la familia de los nonilfenoles etoxilados, se establece que demulsificantes con relativamente bajos pesos moleculares (500-700) y valores de HLB entre 12 y 14 son los que presentan el mejor desempeño.

Por su parte, los surfactantes extendidos probados muestran como deshidratantes de petróleo un comportamiento comparable al de los surfactantes comerciales, lo cual incrementa significativamente la importancia industrial de estas moléculas.

El desempeño de los demulsificantes extendidos iónicos depende del tipo de grupo polar y del número de grupos tipo óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula. Por otro lado, en la serie de surfactantes sulfatados, el que posee 7 óxidos de etileno es el más eficiente en términos de dosificación y desestabilización de las emulsiones.

Entre las 11 sustancias probadas, se encontró que los surfactantes extendidos no iónicos tienden a exhibir un mejor desempeño que sus homólogos iónicos, lo que sugiere un mayor efecto desestabilizador del gel asfáltico interfacial.