

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DEL EFECTO DE SÓLIDOS EN LA ESTABILIDAD DE UNA
EMULSIÓN DE AGUA EN ACEITE BAJO UN CAMPO ELÉCTRICO DC**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Rebolledo F. Melania de J.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

CARACAS, 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL EFECTO DE SÓLIDOS EN LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE AGUA EN ACEITE BAJO UN CAMPO ELÉCTRICO DC

Tutores Académicos: Profa. Nólides Guzmán

Prof. Mario Alayón

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rebolledo F. Melania de J.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2007

Caracas, Junio de 2007


Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller Rebolledo, F. Melania de J., titulado

“Estudio del efecto de sólidos en la estabilidad de una emulsión de agua en aceite bajo un campo eléctrico DC”

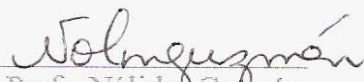
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por la autora, lo declaran **APROBADO**



Prof. José A. Correntino
(Jurado)



Prof. Wadoú Baré
(Jurado)



Profa. Nólides Guzmán
(Tutora)

Prof. Mario Alayón
(Tutor)

Rebolledo F., Melania de J.

ESTUDIO DEL EFECTO DE SÓLIDOS EN LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE AGUA EN ACEITE BAJO UN CAMPO ELÉCTRICO DC

Tutores: Prof. Mario Alayón y Profa. Nólides Guzmán. Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2007, 82p

Palabras clave: Formulación de Emulsiones, Emulsiones W/O, Deshidratación Electroestática, coalescencia, sólidos hidrofílicos, sólidos lipofílicos.

Resumen: Las emulsiones sintéticas tienen una importante aplicación en el estudio de la desestabilización de emulsiones de agua – crudo, ya que permiten comprender el mecanismo de separación con miras a recuperar el crudo.

Este trabajo se realizó con el fin de estudiar el efecto de los sólidos en la estabilidad de emulsiones de agua en aceite con un campo eléctrico DC. Los sólidos empleados en esta experiencia son el Sílice (13,4 μm), Bentonita (15,7 μm) y Carbonato de Calcio (23,9 μm).

Para alcanzar este objetivo se realizó la revisión bibliográfica sobre los antecedentes de la preparación de emulsiones de agua en aceite con presencia de sólidos, así como de los fundamentos teóricos de la formulación.

La metodología experimental realizada consistió en una serie de pruebas en las que se prepararon emulsiones con los surfactantes no-iónicos Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Nonil Fenol Etoxilado de diez moles de Óxido de Etileno (Arkopal N100), con la finalidad de hallar una emulsión estable. Para la preparación de las emulsiones se utilizó principalmente agua destilada y parafina líquida como fase orgánica. La agitación de las emulsiones se llevó a cabo con un mezclador manual a una velocidad de agitación de 13400 rpm durante 5 minutos. Una vez preparadas las emulsiones, se colocaron en tubos de ensayo y en zanaforias graduadas y se dejaron en reposo con la finalidad de cuantificar diariamente, durante un mes, el volumen de fases separadas, tanto de agua como de parafina; tomándose el porcentaje de volumen separado como una medida de la estabilidad.

Para llevar a cabo los experimentos fue necesario desarrollar un protocolo de formulación de emulsiones estables del tipo W/O con un porcentaje de agua igual al 20 y 30 % y diferentes concentraciones de sólidos, dichas emulsiones poseen un HLB igual a 5,2. Una vez formulada la emulsión estable, se empleó el campo eléctrico que permaneciera más estable, el cual tiene un valor de 1,5 KV/cm; se empleó una celda para el estudio macroscópico del efecto de sólidos en la deshidratación electroestática.

Para determinar el efecto que tienen los sólidos en la estabilidad de una emulsión se empleó sólo el efecto de la gravedad para observar la separación de fases, dando como resultado que el sólido mejora la estabilidad de una emulsión. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la gravedad, como fuerza impulsora natural, no contribuye a la desestabilización de la emulsión formulada.

Para evaluar el efecto que tiene el tipo de sólido y la concentración de este en una emulsión en el proceso de deshidratación electrostática se fijó el campo eléctrico en el valor deseado; obteniéndose que la recuperación de las fases depende de la naturaleza del sólido y de la cantidad de sólidos añadida al sistema.

En otra de las experiencias realizadas se estudió el efecto que tiene el tamaño de la partícula en la recuperación de las fases, realizando para ello un barrido de Carbonato de Calcio con tamaño de partículas de 23,9 y 43 μm ; comparándose la recuperación en cada caso y obteniéndose que la recuperación de parafina es mayor que para el tamaño de partícula de 43 μm . No obstante se pudo observar que a medida que se disminuye la cantidad de sólidos en la emulsión el tamaño de partícula es independiente para la recuperación de la parafina.

*Dedico este trabajo a mi Dios,
fuerza impulsora de mi vida.*

*A mis padres quienes me guiaron y
tuvieron la paciencia necesaria.*

AGRADECIMIENTOS

- ❖ A mi alma mater, la Universidad Central de Venezuela, por darme la oportunidad y la dicha de formarme como profesional en la principal casa de estudios del país, patrimonio cultural de la humanidad del cual siempre me sentiré orgullosa y al cual siempre permanece UUUUCV.
- ❖ A Dios, mi fortaleza; quien me acepta tal cual como soy y me enseña a fortalecerme en las debilidades.
- ❖ A mi mami quien me ha formado todos estos años con gran esfuerzo. Mami este triunfo es tuyo!!
- ❖ A mi papá quien siempre me enseña que a veces se pierden batalles y que lo importante siempre es levantarse TU CUSA ya es INGENIERA.
- ❖ A mis tutores Nólides Guzmán y Mario Alayón quienes siempre estuvieron dispuestos y me brindaron la ayuda y orientación en momentos claves para el desarrollo de este trabajo.
- ❖ A mi mejor amiga, Yelitza, por estar siempre dispuesta, por entender mis malos y buenos ratos, por celebrar conmigo mis triunfos y fracasos, por estar cuando muchos se iban y por ser simplemente mi AMIGUI!!! Poder de las gemelas fantásticas.....
- ❖ A mi mamá Carmen, a Nidia, Miriam, Liliam, a Mauricio, Bárbara, Francisco, Grecia, cada uno de ustedes siempre estaba en mis pensamientos.
- ❖ A María y a Erick por abrirme las puertas de su casa y sentir ese calor de hogar a pesar de estar lejos de casa, les estoy total y absolutamente agradecida
- ❖ A mi amiga, Maria Angélica por ser gran compañera y colaboradora en momentos indicados y por todo su apoyo y cariño.
- ❖ A William, por compartir conmigo el desarrollo de este trabajo, por ser mi amigo y compañero de tesis y por en el momento preciso animarme para la culminación del trabajo realizado.
- ❖ A mis amigos: Ángel, Valentina, Leo, Liz, Betsy, Yumaiti, Erick, Thays, Ghislaine por también compartir este sueño y alegría; y por entender mis ausencias.

Melania Rebolledo

ÍNDICE GENERAL

	pág
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	v
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.2. OBJETIVOS.....	5
1.2.1. Objetivo General.....	5
1.2.2. Objetivos Específicos.....	5
1.3. ANTECEDENTES.....	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	10
2.1. FOSAS PETROLERAS.....	10
2.2. SURFACTANTES.....	11
2.2.1. Definición.....	11
2.2.2. Propiedades de los surfactantes.....	12
2.2.3. Clasificación de los surfactantes.....	14
2.3. EMULSIONES.....	15
2.3.1. Definición.....	15
2.3.2. Propiedades de las emulsiones.....	16
2.4. ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES.....	18
2.4.1. Medición de la estabilidad.....	20
2.4.2. Mecanismos involucrados en la estabilidad.....	21
2.5. FORMULACIÓN DE LAS EMULSIONES.....	23
2.5.1. Formulación fisicoquímica.....	23
2.5.2. Balance Hidrofílico-lipofílico (HBL).....	24
2.6. PRESENCIA DE SÓLIDOS EN EMULSIONES.....	25
2.6.1. Efecto de la presencia de sólidos en las emulsiones....	25

2.6.2. Mojabilidad y Ángulo de contacto.....	26
2.6.3. Estabilidad de las emulsiones por partículas.....	29
2.6.5. Partículas como surfactantes.....	31
2.7. SEPARACIÓN DE LAS EMULSIONES.....	33
2.7.1. Mecanismos de ruptura.....	32
2.7.2. Deshidratación de crudos.....	35
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	40
3.1. Equipos.....	41
3.1.1 Formulación de Emulsiones.....	41
3.1.2 Efecto del campo eléctrico.....	42
3.1.2.1 Microscopio Óptico.....	42
3.1.2.2 Cámara captadora de imágenes CCD.....	43
3.1.2.3. Celdas	44
A) Celdas para el estudio macroscópico.....	44
B) Celdas para el estudio microscópico.....	45
3.1.2.4 Fuente de Poder de Voltaje Variable.....	45
3.2. Formulación de emulsiones.....	46
3.3. Determinación del efecto del campo eléctrico.....	48
3.4 Análisis Microscópico.....	48
CAPITULO IV ANÁLISIS DE DATOS.....	50
4.1. PREPARACIÓN DE LA EMULSIÓN SINTÉTICA.....	50
4.1.1 Pruebas realizadas con diferentes surfactantes	50
4.1.1.1 Pruebas Realizadas con Span-80 y Span-20...	50
4.2 BARRIDO DE HLB.....	51
4.2.1 Pruebas Realizadas con mezcla de Span 20 y Span 80.....	51
4.2.2 Pruebas Realizadas con mezcla de Span 80 y N-100	52
4.2.3 Pruebas Realizadas para detrmnarla mejor forma de agregar el sólido a la Emulsión.....	53
4.2.4 Pruebas Realizadas con mezcla de Span 80 y N-100 y sólidos.	54

4.3 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES	56
4.4 APLICACIÓN DE CAMPO ELECTRICO DC.....	57
4.5. CAPTACIÓN DE IMÁGENES	58
CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	59
5.1 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN CON SÓLIDOS Y SIN SÒLIDOS	59
5.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE CAMPO ELÉCTRICO EN LA DESESTABILIZACIÓN DE UNA EMULSIÓN CON Y SIN SÓLIDOS.....	65
5.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS.....	74
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES	77
CAPÍTULO VII RECOMENDACIONES.....	78
CAPÍTULO VIII REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Disposición del crudo en las fosas de producción.....	10
Figura 2. Partes de un anfífilo.....	11
Figura 3. Disposición del agente surfactante en la interfase de emulsiones.....	12
Figura 4. Micela.....	13
Figura 5. Tipos de surfactantes.....	14
Figura 6. Diferentes tipos de emulsiones.....	16
Figura 10. Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del tiempo.	21
Figura 11. Floculación.....	22
Figura 12. Sedimentación y creaming.....	22
Figura 13. Coalescencia.....	23
Figura 14. Representación gráfica de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes presentes en el petróleo crudo.....	26
Figura 15. Definición del ángulo de contacto.....	27
Figura 16. Mojabilidad.....	28
Figura 17. Ángulos de contacto en función del tipo de sólidos.....	30
Figura 18. Efecto del drenaje y la concentración.....	34
Figura 19. Moléculas de desemulsionantes.....	35
Figura 20. Representación del fenómeno de coalescencia eléctrica de gotas de agua, A y B.....	37
Figura 21. Efecto de inducción eléctrica del crudo en un campo eléctrico (E)....	38
Figura 22. Movimiento de una gota de agua entre dos electrodos de polaridad dual.....	39
Figura 23. (A) Sistema bureta, beacker, mezclador.....	41
Figura 24. Mezclador Manual BRAUN MR 5550.....	42

Figura 25. Microscopio Óptico Nikon ME600.....	43
Figura 26. Cámara captadora de imágenes CCD.....	44
Figura 27. Dimensión de la celda para el estudio macroscópico.....	45
Figura 28 Celda para el estudio microscópico.....	45
Figura 29. Fuente de Poder.....	46
Figura 30. Emulsiones con SPAN 20 (A) y SPAN 80 (B) antes y después de centrifugar.....	51
Figura 31. Comparación entre emulsiones formuladas con una mezcla de SPAN 20 y 80 (B, C, D) con una emulsión preparada con una mezcla de SPAN 80 y N-100 (A).....	56
Figura 32. Emulsiones antes y después de centrifugar.....	57
Figura 33. Diferentes fases en una emulsión.....	57
Figura 34. Emulsión al 20% y 30% de agua sin sólidos.....	58
Figura 35. Preparación de las muestras con diferentes velocidades de agitación.	58
Figura 36. Estabilidad de emulsiones formuladas con una mezcla de SPAN 20 y SPAN 80.....	60
Figura 37. Comparación de estabilidad de emulsiones con 2 g de diferentes sólidos.....	65
Figura 38. Emulsión con Sílice.....	67
Figura 39. Emulsión con Bentonita.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 20 Y SPAN 80.....	52
Tabla 2. Emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 80 y N-100 y un porcentaje de alcohol de 2%.....	52
Tabla 3. Emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 80 y N-100 y un porcentaje de alcohol de 1% y sin alcohol.....	53
Tabla 4. Estabilidad de emulsiones para diferentes formas de agregar el sólido.	54
Tabla 5. Emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 80 y N-100 y sólidos con un HLB de 5,2 y una concentración de sólidos de 1,3gr/100mL.....	55
Tabla 6 Porcentaje de Separación del agua para diferentes cantidades de sólidos.....	70

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1. Estudio de la estabilidad de una emulsión con Carbonato de Calcio y sin Carbonato de Calcio para una mezcla de SPAN 20 y SPAN 80.....	60
Gráfico 2. Estudio de la estabilidad de una emulsión sin sólidos para una mezcla de N-100 y SPAN 80.....	62
Gráfico 3. Estudio de la estabilidad de una emulsión con diferentes concentraciones de Bentonita para una mezcla de N-100 y SPAN 80.....	62
Gráfico 4. Estudio de la estabilidad de una emulsión al agregar diferentes concentraciones de Sílice para una mezcla de N-100 y SPAN 80.....	63
Gráfico 5. Estudio de la estabilidad de una emulsión al agregar diferentes concentraciones de Carbonato de Calcio para una mezcla de N-100 y SPAN 80.	64
Gráfico 6. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar diferentes concentraciones de sílice (13,4 μ m) aplicando un campo eléctrico de 1,5KV/cm	66
Gráfico 7. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar diferentes concentraciones de bentonita (15,7 μ m) aplicando un campo eléctrico de 1,5KV/cm.....	68
Gráfico 8. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar diferentes concentraciones de carbonato de calcio (23,9mm) aplicando un campo eléctrico de 1,5KV/cm.....	69
Gráfico 9. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar 2g/100mL de diferentes sólidos en una emulsión aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.	71

Gráfico 10. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar 1g/100mL de diferentes sólidos en una emulsión aplicando un campo eléctrico de 1,5KV/cm.....	72
Gráfico 11. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar 0,5g/100mL de diferentes sólidos en una emulsión aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.	72
Gráfico 12. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar 0,2g/100mL de diferentes sólidos en una emulsión aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm	73
Gráfico 13. Porcentaje de recuperación de parafina para emulsiones con 0,5g/100mL de Carbonato de Calcio para diferentes tamaños de partícula aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.....	74
Gráfico 14. Porcentaje de recuperación de parafina para emulsiones con 1g/100mL de Carbonato de Calcio para diferentes tamaños de partícula aplicando un campo eléctrico de 1,5KV/cm.....	75
Gráfico 15. Porcentaje de recuperación de parafina para diferentes tamaños de partícula aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS

A: área interfacial

$\overset{\circ}{A}$: Ångstrom

A_{CO} : Sumatoria de las interacciones entre el surfactante y la fase aceite (adimensional)

A_{CW} : Sumatoria de las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa (adimensional)

A_{HH} : Sumatoria de las interacciones entre las partes hidrofílicas (adimensional)

A_{LL} : Sumatoria de las interacciones entre las partes lipofílica (adimensional)

A_{OO} : Sumatoria de las interacciones entre la fase aceite y la fase aceite (adimensional)

A_{WW} : Sumatoria de las interacciones entre la fase acuosa y la fase acuosa (adimensional)

C: constante de la ecuación 7

G: energía libre superficial

HLB: Parámetro de estabilidad Balance Lipofílico-Hidrofílico del surfactante (%)

k: constante de celda

Kp: coeficiente de reparto

q^- : carga negativa

q^+ : carga positiva

q^* : carga inducida

R: Relación de Winsor (Ec. 2) (adimensional) y constante universal de los gases de las Ec. 5, 9 y 10

S: surfactante en las figuras 16, 17 y 18 y sólido en la ecuación 6, 8, 9,

T: temperatura absoluta (K)

t: Tiempo (min)

V: Volumen (mL)

Vc: Volumen coalescido (mL)
AC: corriente alterna
DC: corriente directa
DTG: Distribución del tamaño de gotas
Le: longitud de los electrodos (cm)
O: Aceite
O/W: Emulsión de aceite en agua
SAD: Diferencia de afinidad del surfactante (adimensional)
W: agua
W/O: Emulsión de agua en aceite
 ΔG : cambio de energía libre
 γ : tensión interfacial
 ΔA : incremento de área interfacial
 $\Delta S(\text{conf})$: el cambio de entropía conformacional del sistema
 μ_o : Potencial químico del surfactante en la fase aceite (adimensional)
 μ_o^* : Potencial químico estándar del surfactante en la fase aceite (adimensional)
 μ_w : Potencial químico del surfactante en la fase acuosa (adimensional)
 μ_w^* : Potencial químico estándar del surfactante en la fase acuosa (adimensional)
 θ : ángulo de contacto (grados)
 λ_{12} : energía libre superficial por unidad de área de las fases de dos líquidos inmiscibles
 λ_{2S} : energía libre superficial por unidad de área de la partícula sólida y la fase 2
 λ_{1S} : energía libre superficial por unidad de área de la partícula sólida y la fase 1
W(θ): función que depende del ángulo de contacto (adimensional)
 θ_c : ángulo de contacto en el equilibrio (grados)
 ΔW : diferencia de funciones dependientes del ángulo de contacto

INTRODUCCIÓN

Las etapas de separación son parte esencial de muchos procesos industriales en el mundo entero y le dan mayor valor al producto final, sobre todo en referencia a las industrias petroleras; sin embargo, a su vez estas industrias producen gran cantidad de desechos que requieren tratamiento.

Por muchos años la industria petrolera ha insistido en la necesidad de tratar las emulsiones de crudo y agua para eliminar así la mayor cantidad de agua posible, con la finalidad de vender petróleo de acuerdo a las especificaciones del mercado.

En la actualidad dos terceras partes de la producción mundial de crudo se obtiene en forma de emulsión, que necesariamente debe ser tratada. El agua salada fluye con el aceite en forma de baches (más o menos grandes) o como pequeñas gotas dispersas en forma estable en la masa del aceite. En el primer caso se trata de una simple mezcla de aceite y agua; en el segundo de una emulsión.

Generalmente, el tratamiento de las emulsiones se efectúa combinando los efectos gravitacionales, mecánicos, térmicos, químicos y eléctricos. Aunque el conocimiento de la naturaleza de las emulsiones de agua y aceite ha influido en el establecimiento de la tecnología básica para su tratamiento, los enfoques empíricos para el desarrollo de procesos y productos, en estudios de laboratorio, plantas piloto e instalaciones de campo siguen siendo factores decisivos.

Los métodos de tratamiento de las emulsiones han evolucionado notablemente, desde el simple reposo en vasijas convencionales hasta la aplicación de voltajes eléctricos elevados, pasando por los diferentes métodos mecánicos, térmicos y químicos. Desde el punto de vista de eficiencia de energía se considera a la demulsificación eléctrica la mejor técnica para lograr la desestabilización y conseguir separar la emulsión a través de separadores y/o sedimentadotes.

Los diferentes tamaños de las gotas y de partículas presentes en la emulsión influyen significativamente en el proceso de separación y tanto la distribución como el diámetro promedio de gotas, dependen entre otros factores de diversas variables de formulación.

En el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela se desarrolla una línea de investigación, como parte del trabajo doctoral del Prof. Carlos Morales quien en pruebas preliminares ha encontrado factible la separación electrostática como técnica de separación.

Para profundizar en el estudio fundamental del mecanismo de la electrocoalescencia, se hace un estudio del efecto de sólidos en la estabilidad de una emulsión de agua en aceite bajo un campo eléctrico con diferentes composiciones y tamaño de partículas sólidas con variables de formulación controladas, a través de la medición de la distribución del tamaño de gotas antes y después de aplicar el campo eléctrico.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante los años de operaciones de producción petrolera en Venezuela una significativa cantidad de residuos han sido depositados en las fosas petroleras. Estos residuos están conformados por emulsiones muy estables, debido a las sustancias químicas que contienen y a las condiciones climáticas a las que han estado sometidos durante años. Este tipo de residuo presenta un importante impacto sobre el ambiente, ya que la mezcla de fluidos se encuentra en contacto directo con el suelo y expuesta a la atmósfera sin recibir tratamiento alguno.

Se espera en los próximos años que entren en vigencia normas ambientales con el fin de disminuir el impacto ambiental causado por estos depósitos, por lo que es indispensable establecer procedimientos para el saneamiento de estas fosas.

En Venezuela hay excavaciones donde se han almacenado por décadas desechos de las actividades de exploración y producción, con millones de barriles de petróleo oxidado junto a aceites, agua, lodos, piedras, metales y otros sedimentos. Las fosas petroleras están situadas en los alrededores de los taladros, donde los petroleros de hace más de seis décadas, desviaban y almacenaban temporalmente el petróleo, agua y otros desechos identificados, como rípios del proceso de producción (Suárez, 2001).

Según un inventario de PDVSA del año 2001, hay en las tres regiones petroleras de oriente, occidente y el sur, 12.366 fosas, que contienen aproximadamente unos 9 millones de barriles de petróleo oxidado, 70 millones de barriles de agua y 50 millones de barriles de sedimentos y lodos imposibles de ser reciclados mediante refinación; la idea es sanear las fosas y retornar el terreno a su estado natural (Suárez, 2001).

Las macrofosas son realmente las preocupantes y de mayor extensión (extensión aproximadamente de 6 hectáreas). Algunas fosas pueden tener hasta 5 mil barriles de petróleo, potencialmente recuperables con tecnologías especializadas.

El desarrollo de una tecnología eficiente para el tratamiento de estos desechos, debiera incluir la recuperación del valor energético de estos residuales y su reintroducción en el proceso productivo.

Es de destacar la dificultad para el tratamiento pues no solo se debe a la presencia de crudo emulsionado de diferentes segregaciones, con características distintas y propiedades diferentes, sino también al largo tiempo que se ha mantenido el crudo emulsionado y sin tratamiento, expuesto a procesos de oxidación y polimerización, lo cual ha ayudado a formar una emulsión muy estable entre el crudo y el agua (Donis y Ricaurte, 2005)

Cuando cierta cantidad de partículas sólidas son agregadas a una emulsión estabilizada por un surfactante, caso típico en la producción de crudo donde partículas de arena y/o arcilla son arrastrados por el flujo de aceite-agua, la acumulación de moléculas activas y de sólidos en la interfase aceite-agua, produce una película mecánicamente fuerte y rígida que actúa como una barrera y previene así la coalescencia de las gotas, particularmente en la deshidratación de crudo (Sullivan y Kilpatrick, 2002).

El proceso de deshidratación de crudo tiene como objetivo la separación del agua de formación, las sales y los sedimentos asociados al crudo proveniente de los pozos, hasta llevar estos parámetros a valores bajos y cumplir con las especificaciones de la dieta de la refinería y de las ventas de crudo.

La aplicación de un campo eléctrico de corriente continua o corriente alterna, mediante el cual se logra la coalescencia de las gotas de agua emulsionada para la deshidratación del crudo de producción, es el método comúnmente utilizado en la industria petrolera por su gran efectividad a la hora de separar la emulsión de agua en aceite; partiendo del hecho de que el crudo de la fosa tiene un comportamiento similar, sólo que posee más cantidad de agua y de sedimentos al de producción, se

puede pensar que la aplicación de un campo eléctrico también será exitosa a la hora de separar la emulsión.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo General

Determinar el efecto que ejerce un sólido en la estabilidad de una emulsión de agua en aceite bajo un campo eléctrico.

1.2.2. Objetivos Específicos

1. Preparar emulsiones estables con agua-aceite y sólido, con diferentes tamaños de partículas y cantidad de sólidos.
2. Estudiar la estabilidad de la emulsión preparada al aplicar campo eléctrico.
3. Comparar la estabilidad de emulsiones sin sólidos y con sólidos bajo efecto del mismo campo eléctrico.

1.3. ANTECEDENTES

Por muchos años la industria petrolera ha insistido en la necesidad de tratar las emulsiones de crudo y agua para eliminar así la mayor cantidad de agua posible, con la finalidad de vender petróleo de acuerdo a las especificaciones del mercado.

El conocimiento de que partículas sólidas finamente divididas podían estabilizar emulsiones tiene inicio desde hace más de 100 años. El primer trabajo realizado en esta área lo realizó Pickering (1907) quien notó:

- Las partículas coloidales que eran mojadas más por agua que por aceite podían actuar como un agente emulsificante para emulsiones de aceite en agua.
- En las emulsiones preparadas con sólidos éstos se ubicaban en la superficie de la gota.
- La estabilidad de las emulsiones con sólidos depende de la distribución del tamaño de las partículas.

Lucassen-Reynders y Van den Tempel (1963) estudiaron emulsiones de agua en aceite (parafínico) que podían ser estabilizadas por cristales de glicerol. La estabilidad de la emulsión se realizó mediante la determinación del área específica; la floculación de los sólidos fue evaluada por el cambio en la viscosidad, observándose que al agregar el surfactante el ángulo de contacto no variaba de 110° ; sin embargo mejoraba la estabilidad de las emulsiones y causaba una disminución de la energía de interacción entre las partículas vecinas; este resultado es visto en la disminución de la viscosidad.

Estos investigadores establecieron que las emulsiones pueden estabilizarse por sólidos si:

- El ángulo de contacto entre los líquidos y el sólido favorece la adsorción del sólido sobre la interfase.
- Las partículas están en un estado de floculación incipiente.
- La cantidad de sólidos debe ser mucho mayor que la cantidad de gotas para que éstos puedan rodearlas. La acción estabilizadora de los sólidos es sensible a pequeños cambios en la energía de interacción entre partículas.

Menon, Nikolov y Wasan (1987) observaron que la extensión de la estabilidad de una emulsión depende de la resistencia ofrecida por la capa interfacial de las partículas para coalescer.

Ellos establecieron que:

- El ángulo de contacto es un importante parámetro que describe el tipo y estabilidad de las emulsiones.
- Cuando las partículas hidrofóbicas están presentes en la interfase, el proceso de coalescencia no comienza hasta que la red de partículas es rota.
- La energía de interacción entre dos partículas es la suma de varias formas de contribuciones: fuerzas de Van der Waals, repulsión estérica, repulsión electrostática y atracción capilar.

Denkov, Ivanov y Kralchevshy (1992) hicieron un estudio donde propusieron algunas explicaciones de experimentos realizados con emulsiones estabilizadas por pequeñas partículas adsorbidas. Estos experimentos mostraron que:

- La energía de adsorción es claramente un importante factor en la determinación de la eficiente estabilidad, porque la capa de adsorción debe ser suficientemente densa para que ocurra la estabilización.
- El ángulo de contacto es un factor que gobierna la posición estable de la adsorción de una partícula en la interfase.
- La energía de adsorción considera que la partícula de adsorción es más estable a 90° y más inestable a 0° .
- Polvos finamente divididos pueden ser agentes muy eficientes en la estabilización de las emulsiones.

Tambe y Sharma (1993) estudiaron el sistema Agua-nDecano-Surfactante (Ac. Esteárico) junto con los sólidos: Carbonato de Calcio, Sulfato de bario, Bentonita y Carbón grafito, ellos establecieron que:

- Con sólidos hidrofílicos se forman emulsiones O/W, los sólidos hidrofóbicos forman emulsiones W/O. Con solo surfactante no existe estabilidad de la emulsión.
- A pH bajos se favorecen las emulsiones O/W, a pH altos se favorecen emulsiones W/O.
- A mayor contenido de sólidos mejora la estabilidad, pero al incrementar la cantidad de surfactante disminuye la misma
- La presencia de sales orgánicas disminuye la estabilidad de la emulsión
- La presencia de sólidos disminuye la coalescencia de las gotas

Yan, Gray y Masliyah (2001) estudiaron la estabilidad de emulsiones de agua en aceite por partículas sólidas con diferentes hidrofobicidades, para lo cual utilizaron como partículas sólidas: partículas de arcillas tratadas con asfaltenos, sílica hidrofílica e hidrofóbica y microesferas de poliestireno. La estabilidad fue medida con respecto al tiempo en que se separan las fases y el volumen.

El resultado experimental demostró que la sílica hidrofílica puede sólo estabilizar emulsiones de aceite en agua por un corto período de tiempo. Si partículas hidrofóbicas (sílica o poliestireno) eran suspendidas primeramente en la fase acuosa antes de la emulsificación, ellas podrían sólo producir emulsiones de aceite en agua. Sólo partículas hidrofóbicas suspendidas en la fase orgánica antes de la emulsificación pueden estabilizar emulsiones de agua en aceite.

Establecieron que la estabilidad producida en las emulsiones depende de la hidrofobicidad de las partículas, sólo partículas con hidrofobicidades intermedias pueden producir emulsiones muy estables de agua en aceite, y depende de en qué fase reside la partícula antes de la emulsificación.

Sullivan y Kilpatrick (2002) estudiaron el efecto de partículas sólidas inorgánicas en la estabilidad de emulsiones de agua en aceite, la estabilidad de las emulsiones fue estudiada por la cantidad de agua después de la centrifugación y el campo eléctrico requerido para el rompimiento de la emulsión.

Todas las partículas usadas fueron hidofílicas y estabilizaron emulsiones de aceite en agua cuando éstas eran pequeñas y si su superficie no era modificada, pero ellas estabilizaban emulsiones de agua en aceite si se les añaden asfaltenos. Una disminución del tamaño de la partícula oleosa mojada resulta en un incremento de la estabilidad de las emulsiones de agua en aceite.

La similitud de los efectos de partículas sólidas inorgánicas en crudo y en sistemas de emulsión es un buen indicador de que fracciones de resinas y asfaltenos son responsables efectivamente de la estabilización de emulsiones de agua en aceite.

Marfisi (2004) empleó campo eléctrico para tratar emulsiones de agua en aceite, para acelerar la coalescencia de las gotas en la fase dispersa. Para ello trabajó en la evaluación de cuatro tipos de químicos deshidratantes a base de resinas fenol formaldehído etoxiladas, siliconas y nonil fenol etoxilados, realizando pruebas de separación con presencia y ausencia de campo eléctrico DC, concluyendo que para todas las experiencias la velocidad de separación de la fase acuosa aumentó considerablemente por la presencia del campo eléctrico y se logró relacionar la estabilidad de las emulsiones W/O con el proceso de deshidratación de crudos. Además, analizó la influencia de diferentes variables de composición-formulación fisicoquímica en la estabilidad de la emulsión. El estudio del rompimiento de las emulsiones se basó en su caracterización, lo cual consistió en la determinación de la proporción de fases acuosa y orgánica, y porcentaje de sólidos presentes, con la finalidad de escoger el método a aplicar para su desestabilización.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. FOSAS PETROLERAS

Las fosas son depósitos de hidrocarburos, agua y sedimentos conformados en su mayoría por desechos de perforación y producción de las áreas operacionales de PDVSA. Se encuentran ubicadas cerca de las estaciones de producción en donde se almacena el crudo fuera de especificaciones.

Algunas fosas de producción son de gran tamaño, en éstas se encuentra depositado un volumen considerable de crudo recuperable, estas son llamadas macrofosas de producción. Las fosas de perforación son excavaciones en el suelo, acondicionadas para almacenar fluidos de perforación y rípios, producto del proceso de perforación de pozos. Las fosas de producción son excavaciones en el suelo construidas con muros de contención, donde en el pasado almacenaban agua salada, procedente de los procesos de deshidratación del crudo; estas fosas contienen una capa de crudo, o crudo emulsionado que es recuperable (Padrón y Zúñiga, 2005).

En la figura 1 se muestra en forma esquemática la disposición del crudo en las fosas de producción.

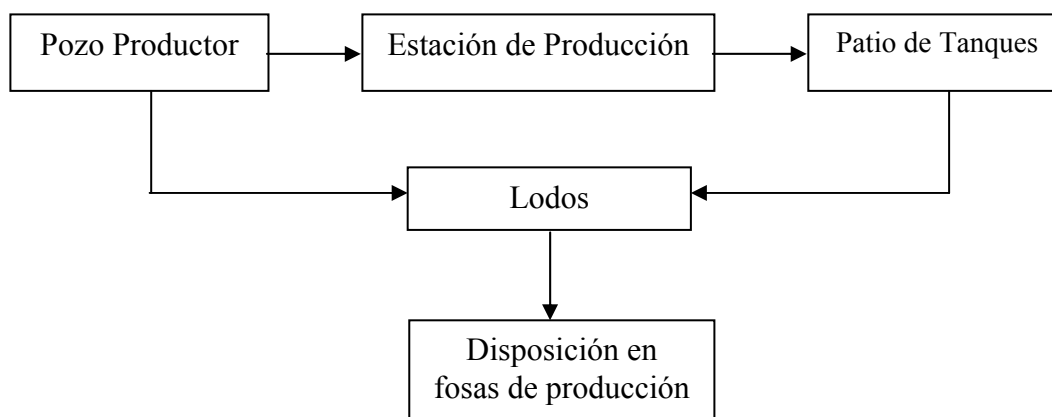


Figura 1. Disposición del crudo en las fosas de producción (Padrón y Zúñiga, 2005)

2.2. SURFACTANTES

Cuando se examina una superficie o una interfase, es decir, un límite entre dos sustancias inmiscibles, hay una fuerte probabilidad de encontrar un fenómeno interfacial que pone en juego a un surfactante.

2.2.1. Definición

Una sustancia anfífila tiene una doble afinidad, la cual se define desde el punto de vista físico-químico como una doble característica a la vez polar y apolar, ya que las sustancias anfífilas tienen una fuerte tendencia en migrar hacia una superficie o una interfase se han denominado también surfactantes como contracción de las palabras inglesas "*surface-active substances*" (Salager, 1992)

La parte polar tiene afinidad para los solventes polares, particularmente el agua, mientras que la parte apolar tiene afinidad para los solventes orgánicos, en particular los hidrocarburos, aceites o grasas, o simplemente está repelida por el agua (Salager, 1992). En la figura 2 se puede observar la forma de representar las partes de un anfífilo.

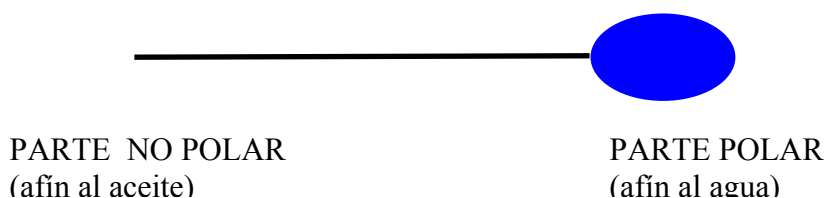


Figura 2. Partes de un anfífilo

Por esta razón la parte polar se denomina también hidrofílica, mientras que a la parte apolar le corresponde el calificativo de lipofílico o hidrófobo. En la práctica, casi todos los anfífilos de interés son surfactantes, es decir, que presentan un grupo polar y un grupo apolar que garantizan una fuerte dualidad de interacción que puede satisfacerse sólo cuando la molécula migra en la interfase.

2.2.2. Propiedades del Surfactante

Los surfactantes son susceptibles de compatibilizar el agua con los aceites, permitiendo la formación de estructuras que asocian agua y aceite en una sola fase.

En vista de su dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante no puede satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar, ni en un solvente orgánico. Cuando una molécula de surfactante se coloca en una interfase agua-aire ó agua-aceite, ella puede orientarse de manera que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubique fuera del agua, en el aire o en el aceite.

En la Figura 3 se presenta el ordenamiento y fijación de las moléculas de surfactantes a la interfase agua-aceite para los casos de emulsiones aceite en agua y agua en aceite, en los cuales las cabezas hidrofílicas se orientan hacia la zona acuosa (lado azul) y las colas hidrofóbicas hacia la zona oleosa (lado negro).

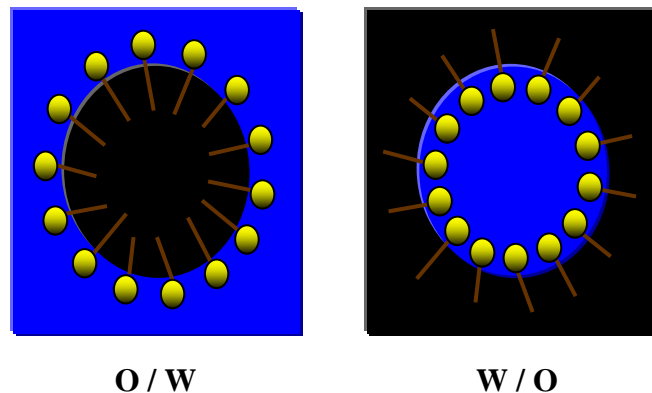


Figura 3. Disposición del agente surfactante en la interfase de emulsiones

Se puede decir que todas las propiedades y usos de los surfactantes provienen de dos propiedades fundamentales de estas sustancias: por una parte, su capacidad de adsorberse a la interfase y, por otra parte, su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas (Salager, 1992).

La manera en que actúan los surfactantes, en general, se debe a la absorción y adsorción del mismo en la interfase. La primera implica el paso hacia el interior del material que absorbe, mientras que la adsorción se refiere a la adherencia a la superficie que adsorbe. Luego, el surfactante se adhiere mediante la cadena hidrofóbica a la superficie de la partícula de aceite, dejando la cabeza hacia afuera en el ambiente acuoso permitiendo que se puedan formar polímeros de agregación llamados micelas.

La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable (ver Figura 4). En solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas del agua y la formación un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante (Salager, 1992)

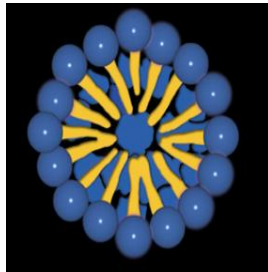


Figura 4. Micela

Las micelas son responsables de una propiedad fundamental de las soluciones de surfactantes: su poder solubilizante.

La adsorción de surfactantes no se limita a las interfases fluido-fluido. Ella se produce también en las interfases líquido-sólido, y eventualmente gas-sólido. La fuerza motriz de la adsorción en una interfase líquido-sólido puede incluir uno o varios de los efectos siguientes: atracción polar por la presencia de cargas eléctricas en el sólido, efecto hidrófobo, formación de estructuras de baja energía, así como algunos otros efectos de menor interés (Salager, 1992).

2.2.3. Clasificación de los Surfactantes

Desde el punto de vista comercial los surfactantes se clasifican según su aplicación. Sin embargo se observa que muchos surfactantes son susceptibles de ser utilizados en aplicaciones diferentes, lo que provoca confusiones. Por tanto, se prefiere, clasificarlos de acuerdo a la estructura de su molécula, o más exactamente según la forma de disociación en el agua (Salager y Fernández, 2002). La Figura 5 indica algunos casos típicos.

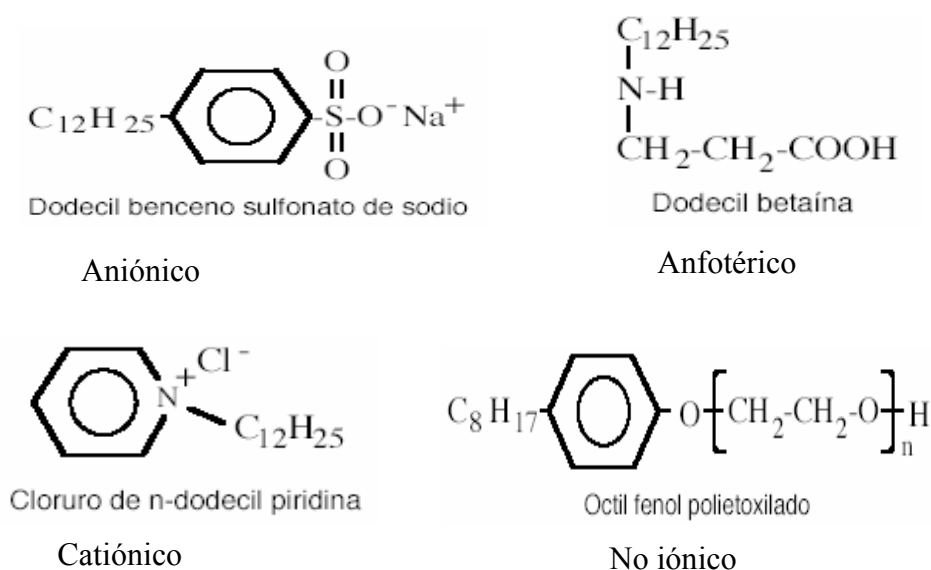


Figura 5. Tipos de surfactantes (Salager y Fernández, 2002)

El surfactante iónico consta de un grupo lipófilo orgánico y un grupo hidrófilo. Los surfactantes iónicos se subdividen en aniónicos y catiónicos, según sea la naturaleza del grupo activo.

Los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos) entre otros.

Los surfactantes catiónicos se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario.

Los surfactantes no iónicos en solución acuosa son totalmente covalentes y no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida.

La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado anfótero.

2.3. EMULSIONES

2.3.1. Definición

Las emulsiones son sistemas dispersos, constituidos por dos líquidos inmiscibles, uno de ellos es la fase continua, la cual contiene al otro líquido o fase interna, disperso en forma de pequeñas gotas (Rivas y otros, 2003).

Estos sistemas son termodinámicamente inestables y poseen cierta estabilidad cinética, conferida por la presencia de un tercer componente con actividad interfacial que es adsorbido en la interfase de las gotas en la fase dispersa, denominado surfactante, el cual por ser capaz de disminuir la tensión interfacial la formación de la emulsión y prolonga el tiempo de vida de ésta, manteniendo su estabilidad.

En lo que sigue, se utiliza la nomenclatura anglosajona para definir las emulsiones. Los dos líquidos se denominan agua (W = water) y aceite (O = oil), que sean realmente estos líquidos o que representen la fase polar y la fase apolar. El uso de la simbología inglesa se debe a que en castellano ambas palabras empiezan por la misma letra.

Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersadas en agua (W), se le llamará emulsión aceite en agua (O/W), la emulsión normal para todas las aplicaciones con excepción de la producción del petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa. También son conocidas como emulsiones de tipo oleoacuosa. El combustible Orimulsión[®] es una emulsión de bitumen (fase dispersa) en agua (fase continua).

Si la fase dispersada es el agua, se llama una emulsión agua en aceite (W/O), emulsión normal para los petroleros, inversa para los demás. También son conocidas como emulsiones hidrooleosas.

El tipo de emulsión formada depende fundamentalmente del tipo de agentes emulsificantes.

La figura 6 muestra los diferentes tipos de emulsiones que pueden formarse y su respectiva fase dispersa y fase continua.

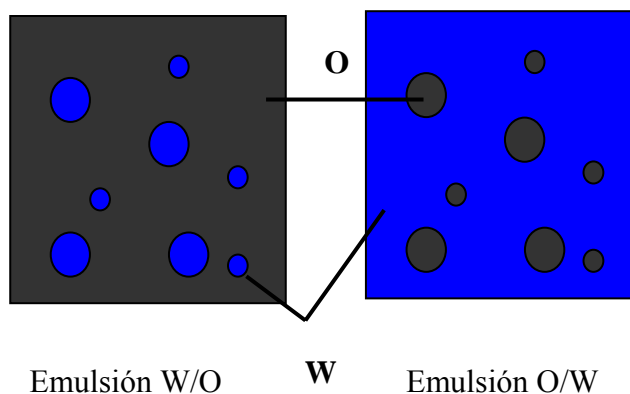


Figura 6. Diferentes tipos de emulsiones

2.3.2 Propiedades de las emulsiones

Las propiedades de una emulsión dependen en gran parte de su composición y de su modo de preparación. Estas propiedades físicas son también las verdaderas consideraciones que rigen la estabilidad del sistema.

La conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas. Por lo tanto, una emulsión de fase continua agua (con electrolito) O/W posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad. Esta característica permite deducir inmediatamente el tipo de emulsión de un dato de conductividad aun bastante aproximado.

Todos los modelos teóricos o empíricos indican una relación de proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase externa, la cual contiene en general el agente emulsionante. La proporción de la fase interna es obviamente un factor de primera importancia en la viscosidad de los sistemas dispersados tanto emulsiones como suspensiones sólidas. En efecto, es perfectamente razonable desde el punto de vista intuitivo considerar que a mayor contenido de gotas, mayores interacciones entre gotas y, por lo tanto, mayor viscosidad.

La tensión interfacial es la fuerza que se requiere para romper la superficie entre los líquidos no miscibles; es de interés en la emulsificación en virtud de que cuanto menor es la tensión interfacial entre las dos fases de una emulsión, tanto más fácil es la emulsificación.

La dispersabilidad (solubilidad) de una emulsión es determinada por la fase continua; si la fase continua es hidrosoluble, la emulsión puede ser diluida con agua, si la fase continua es oleosoluble, la emulsión se puede disolver en aceite.

El tamaño y la distribución de tamaños de las gotas de una emulsión son gobernados por la cantidad y la eficacia del emulsificante, el orden de la mezcla y la clase de agitación que se haga. Si se reduce poco a poco el tamaño de las partículas de la emulsión, varían el color y el aspecto de ésta. Gotas muy pequeñas, menores de 10 μm , generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de gotas resulta en general en una emulsión menos estable. Cuando menor el tamaño de gota, mayor la viscosidad. Cuando más amplia la distribución de tamaño de gota, menor la viscosidad.

La facilidad de formación es modificada en mayor grado por la eficiencia y la cantidad del emulsificante y por las propiedades inherentes de ambas fases.

2.4. ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

Cuando dos líquidos inmiscibles se agitan juntos, uno de los dos se dispersa, temporalmente, en el otro, excepto en el caso de las emulsiones muy diluidas de aceite en agua (hidrosoles de aceite) que son algo estables, en la mayoría de los casos pronto se separan los líquidos en capas perfectamente definidas. El hecho de que estos dos líquidos inmiscibles no permanezcan mezclados durante algún tiempo se explica porque las fuerzas moleculares de cohesión en cada líquido son superiores a las fuerzas de adhesión existentes entre ambos líquidos; las fuerzas de cohesión de cada fase se manifiestan en forma de energía o tensión interfacial en la superficie de separación de ambos líquidos. (Bibliotca Virtual de Chile, 2006)

El trabajo necesario para lograr la emulsificación se aminora utilizando los agentes emulsionantes o emulgentes, los cuales, en virtud de la existencia de dos fases acuosa y oleosa, dispersas entre sí, se orientarán en la interfase líquido-líquido de tal manera que se reduzca al mínimo la energía libre interfacial. En ausencia de surfactante, la dispersión líquido-líquido coalesce rápidamente mientras que en presencia de un agente emulsionante, la emulsión puede presentar una cierta segregación gravitacional, pero la coalescencia de las gotas es notablemente retardada, aun cuando se tocan.

La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero se refiere a una casi ausencia de cambio durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años. Para muchos fines industriales la definición de estabilidad incluye forzosamente la no coalescencia de las gotas de la emulsión y la no sedimentación.

Entonces para que una emulsión sea estable se requiere de los siguientes elementos:

A) *Dos líquidos inmiscibles* .Esta condición se cumple en la industria petrolera, por la presencia simultánea de aceite y agua en los pozos productores.

B) *Un agente emulsificante*. Estas sustancias favorecen la formación de la emulsión mediante la formación de barreras entre la gota de agua y el aceite. Los emulsificantes más solubles en la fase aceite favorecen la formación de la emulsión W/O. Los emulsificantes más comunes en la emulsión del petróleo son los asfaltenos, las sustancias resinosas, arcilla, sulfatos metálicos, sulfuros de metales y aditivos químicos.

C) *Suministro de energía de mezclado*. Para dispersar el agua dentro del aceite es necesaria la energía de mezclado. En general, una mayor agitación o energía aplicada produce una emulsión más estable. Esta estabilidad es el resultado de la reducción del tamaño de las gotas de la fase interna.

El cambio de energía libre (ΔG) durante el proceso de formación de una emulsión, viene dado por :

$$\Delta G_f = \gamma * \Delta A - T\Delta S \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde: γ es la tensión interfacial

ΔA el incremento de área interfacial

T la temperatura absoluta

$\Delta S(\text{conf})$ el cambio de entropía conformacional del sistema.

El primer término del lado derecho de la ecuación 1 ($\gamma * \Delta A$), representa el trabajo que debe suministrarse al sistema para expandir la interfase durante la emulsificación. Esto significa que la energía que debe suministrarse al sistema para crear una determinada área interfacial, es menor mientras menor sea γ . Así, la presencia de un surfactante en la formulación, el cual reduce substancialmente el valor de γ , facilita considerablemente el proceso de formación de una emulsión (Santana, 2006).

El término $T\Delta S$ (conf) de la ecuación 1, representa el aumento de entropía como resultado de la dispersión de un componente en un gran número de gotas, dicho término es positivo y promueve la emulsificación. No obstante, para el caso de las macroemulsiones (diámetro de gotas mayor a 1 micra) $\gamma \Delta A > T\Delta S(\text{conf})$, por lo cual $\Delta G > 0$ (ecuación 1), lo que significa que el proceso de emulsificación es un proceso no espontáneo. Por consiguiente, las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, y su estabilidad es determinada por efectos cinéticos (Santana, 2006).

La estabilidad de una emulsión depende de la preservación de sus interfases por lo que cualquier agente fisicoquímico que estabilice la región interfacial estabilizará la dispersión. También depende del espesor y compatibilidad de la película protectora (capa de interfase), y de la carga eléctrica de las gotas o la película, de la viscosidad del medio de dispersión y de la diferencia de densidad entre los dos líquidos.

La emulsificación y estabilización de una mezcla de líquidos inmiscibles depende de un gran número de factores químicos y físicos, del balance hidrófilo-lipófilo de los agentes emulsificantes, de la relación de volumen existente entre las dos fases y del tamaño y distribución de las gotas dispersas (Biblioteca Virtual de Chile, 2006)

2.4.1. Medición de la estabilidad

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la medición de la variación de la distribución del tamaño de gota con el tiempo.

Por lo tanto, la estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas; la interna (coalescida) y la externa

(clarificada). Se ha demostrado recientemente que estos criterios dan resultados satisfactorios cuando se le da una interpretación adecuada (Salager, 1999)

La figura 10 indica la fracción de volumen coalescido en función del tiempo. Esta curva posee una forma sigmoide, la cual es característica de un proceso con varias etapas. Durante un cierto período inicial no se separa ningún volumen; este período de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas no se tocan.

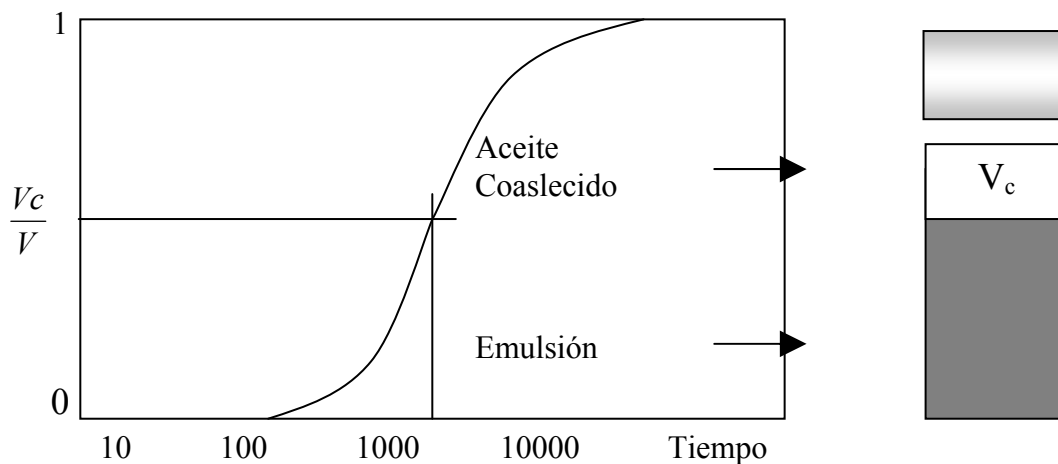


Figura 10. Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del tiempo

Cuando las películas llegan a alcanzar un espesor del orden de 200\AA , son susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen separado. Esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva, cuya forma sigmoide puede interpretarse como la función acumulativa de una distribución normal o log-normal, lo que no es de extrañar por el carácter aleatorio del proceso de ruptura (Salager, 1999).

2.4.2 Mecanismos involucrados en la estabilidad

Floculación: Proceso de agregación de gotas sin que éstas pierdan su identidad, y sin cambio en el diámetro promedio de las mismas (ver Figura 11). La floculación es el resultado de las atracciones de Van der Waals y de las interacciones

electrostáticas y estéricas entre moléculas de surfactante adsorbidas sobre la superficie de gotas adyacentes.

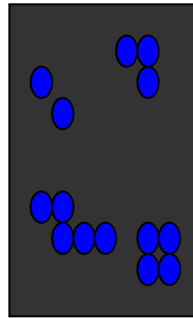
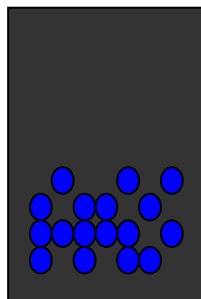
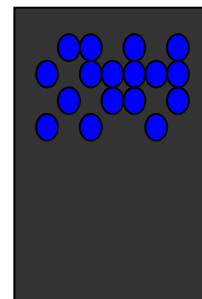


Figura 11. Floculación

Sedimentación: Agregación de las gotas bajo la influencia de la gravedad, como consecuencia de una diferencia de densidad apreciable entre las fases continua y dispersa (ver Figura 12). Cuando la fuerza de gravedad excede el movimiento térmico de las gotas, se desarrolla un gradiente de concentración en el sistema, en el que las gotas más grandes se mueven a mayor velocidad hacia la superficie (si la densidad de la fase dispersa es menor que la de la continua), o hacia el fondo (si la densidad de la fase dispersa es mayor que la de la continua). En los casos extremos, las gotas se concentran en la superficie ("*creaming*") o en el fondo (sedimentación). En ninguna de estas situaciones, las gotas pierden su individualidad y el proceso es reversible.



Sedimentación



Creaming

Figura 12. Sedimentación y *creaming*

Coalescencia: El proceso de coalescencia en una emulsión, que implica la unión de varias gotas para formar otras más grandes, conduce a la separación de las fases (ver figura 13). Para que se produzca la coalescencia, es necesario que la película líquida interfacial que rodea las gotas, así como la monocapa de surfactante adsorbida sobre la superficie de las mismas sufran un completo deterioro. La coalescencia es un proceso irreversible, difícil de explicar teóricamente. Este es monitoreado a través del diámetro promedio de las gotas.

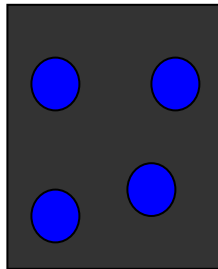


Figura 13. Coalescencia

2.5. FORMULACIÓN DE EMULSIONES

2.5.1 Formulación fisicoquímica

Se llama formulación físico-química a un conjunto de variables que definen la naturaleza de las sustancias utilizadas (surfactante, agua, aceite y otros), así como las variables de estado, temperatura y presión. La formulación físico-química tiene que ver con la naturaleza de los componentes. En el sistema más simple, a saber el ternario mínimo, hay tres componentes: el surfactante, el agua y el aceite, cada uno con su potencial químico estándar que define su estado físico-químico a cierta temperatura y presión (Salager, 1999)

Las principales variables de formulación han sido reconocidas como aquellas que caracterizan los tres componentes principales y sus interacciones en la interfase: la longitud de cadena alquilo del surfactante, así como su grupo hidrofílico, la salinidad de la fase agua (tipo de electrólito y su concentración), el tipo de aceite (su estructura, su volumen molar y su polaridad), la presencia de alcoholes, la temperatura y la presión.

2.5.2. Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)

El obtener una emulsión del tipo O/W o del tipo W/O depende, principalmente, de las propiedades del agente emulsificador y, en especial, de su balance hidrófilo-lipófilo, o lo que es lo mismo, de su naturaleza polar o no polar (Vernon, 2001)

De las diversas propiedades de los emulsificantes, una de las más importantes es el equilibrio hidrófilo-lipófilo. Este es una expresión de atracción simultánea relativa de un emulsificante con respecto al agua y al aceite.

Griffin en 1949 propuso el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) como una medida de la afinidad relativa del surfactante para las fases agua y aceite. El HLB depende esencialmente del surfactante aunque el método original de Griffin, ahora abandonado por su complejidad e imprecisión, tomaba en cuenta la naturaleza del aceite. Hoy el HLB mide en escala de 0 a 20 la importancia relativa del grupo hidrofílico y del grupo lipofílico en la molécula de surfactante (Salager, 1999)

El valor de HLB es quizás el criterio más empleado para clasificar y emplear emulsificantes; aquellos con HLB bajos (menor a 8) muestran mayor solubilidad en aceite y son por ello más efectivos para preparar emulsiones W/O; por el contrario, los emulsificantes con HLB alto (mayor a 14) son más solubles en agua, y por lo tanto, se recomiendan para preparar emulsiones O/W (Vernon, 2001).

Como consecuencia el HLB no da cuenta de la salinidad del agua, ni del tipo de aceite, ni de la temperatura, ni de otras variables de formulación. Las imprecisiones sobre HLB pueden ser considerables, a veces del orden de 2 unidades. De todas formas el HLB ha sido y es todavía una escala muy usada en la práctica, probablemente por su extrema simplicidad, y también porque suministra un excelente método de comparación entre sistemas semejantes, por ejemplo con surfactantes de la misma familia (Salager, 1999)

2.6. PRESENCIA DE SÓLIDOS EN EMULSIONES

2.6.1. Efecto de la presencia de sólidos en una emulsión

Las propiedades de una emulsión pueden ser alteradas cuando partículas sólidas son agregadas a la misma; los efectos de agregar partículas sólidas son (1) una modificación de la formulación aparente, detectada por un cambio en la formulación óptima, (2) una mejora en la estabilidad de las emulsiones principalmente para las emulsiones del tipo W/O, esto debido a la mojabilidad de la partícula (Alayón y otros, 2002).

Muchos sistemas complejos son formulados como una emulsión y suspensiones de partículas sólidas. Ellos contienen dos líquidos no miscible, un surfactante y un sólido, el cual puede ser dispersado en uno de los líquidos o pegarse en la frontera líquido-líquido, en cuyo caso juega un papel interfacial y es probable que altera las propiedades del sistema disperso. En algunos casos una alta estabilidad es buscada para pinturas, lodos de perforación; sin embargo, en otros casos la dispersión multifase ha resuelto la separación de componentes, como en la industria de tratamiento de desechos, particularmente en la producción de petróleo.

.Es conocido que los sólidos finamente divididos son capaces de estabilizar las soluciones (ver Figura 14), esto es debido a que las partículas finas adsorbidas en la superficie de la gota actúan como una barrera que previene la formación de la coalescencia de la gota (Yan, Gray y Masliyah, 2001). La formación de tal emulsión es una constante fuente de problemas para las industrias petroleras y afines. Las emulsiones estables de agua en aceite y sólidos, son formadas durante la recuperación del petróleo debido a los cortes de petróleo, agua y partículas minerales en los estranguladores y válvulas.

Para ser agentes emulsionantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física. En la

figura 19 se muestra la adsorción de diferentes partículas emulsionantes en una gota de agua (Salager y Marfisi, 2004)

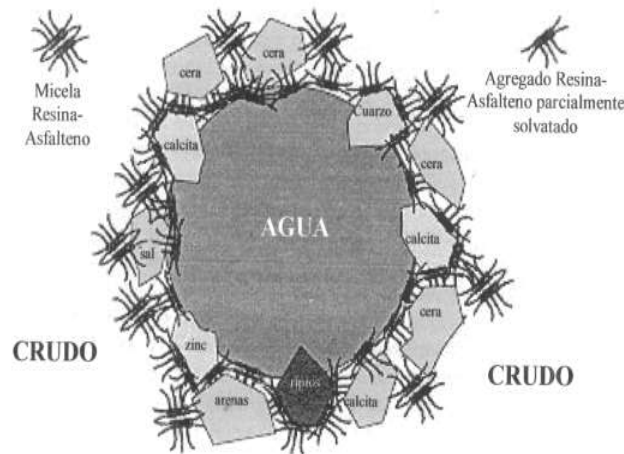


Figura 14. Representación gráfica de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes presentes en el petróleo crudo (Salager y Marfisi, 2004)

El conocimiento que las partículas finas de sólido pueden estabilizar una emulsión comenzó en 1900 cuando Pickering notó que partículas coloidales eran mojadas más por agua que por aceite, lo que puede actuar como un agente emulsificante para emulsiones de aceite en agua. Sin embargo, no fue hasta el trabajo de Finkle que la relación entre el tipo de sólido y el tipo de emulsión fue conocida, estableciéndose que en una emulsión que contiene partículas sólidas, uno de los líquidos probablemente mojará más al sólido que el otro líquido.

Según se favorece o no la adhesión de una de las fases sobre las otras se dice que existe una mayor o menor mojabilidad (con una fase sólida) o una mayor tendencia a expandirse (tres fases fluidas).

2.6.2. Mojabilidad y ángulo de contacto

Se define *mojabilidad* como la capacidad de poseer un líquido para esparcirse sobre una superficie dada. La mojabilidad es una función del tipo de fluido y de la

superficie sólida. La capacidad de un líquido para mojar es resultado de su tensión interfacial.

La mojabilidad es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, y el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto (Salager, 2002)

El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido (ver Figura 15).



Figura 15. Definición del ángulo de contacto (López, 2006)

El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Es función de la energía interfacial en las interfaces aceite-agua, aceite-sólido, y agua-sólido; esta energía superficial es dependiente de la concentración de la actividad superficial de las especies presentes en la interfase (Menon y Wasan, 1988).

El ángulo de contacto (θ) de las tres fases es un parámetro importante para describir el tipo y la estabilidad de las emulsiones. Desde el punto de vista de estabilización de emulsiones el concepto de ángulo de contacto es similar al HLB de los surfactantes (Yan, Gray y Masliyah, 2001).

Cuando $\theta < 90^\circ$, el fluido moja al sólido y se llama fluido mojante. Cuando $\theta > 90^\circ$, el fluido se denomina fluido no mojante. A los ángulos de contacto mayores a 90° las emulsiones de W/O son estabilizadas mientras que los ángulos de contacto menores a 90° las emulsiones O/W se ven favorecidas. Otra forma de expresarlo es que para ángulos de contacto menores de 90° la partícula reside mayoritariamente en

el agua. Si el ángulo es mayor que 90° la mayor parte de la partícula reside en el aceite (ver Figura 16).

El tipo de emulsión se cree que es determinado de alguna manera por la mojabilidad de la partícula, expresado en términos del ángulo de contacto que forman las partículas sólidas con la interfase aceite-agua, donde el líquido menos mojado viene en la fase discontinua. Así, si θ es menor a 90° las partículas de condición hidrofílica son llevadas a la interfase y estabiliza emulsiones O/W, mientras que si θ es mayor a 90° las partículas de carácter hidrofóbico son llevadas a la interfase, pero estabilizan las emulsiones W/O. Si las partículas están completamente mojadas con agua o aceite, ellas quedan dispersas en cualquier fase y no forman emulsiones estables (Binks y Lunsdon, 2000).

En las figuras 16 y 17 se muestran el tipo de emulsión que puede formarse según el ángulo de contacto y la estabilidad que presentan al estar las partículas dispersadas.

El ángulo de contacto es uno de los métodos más antiguos y aún más ampliamente usados para determinar la mojabilidad. Aunque el ángulo de contacto como concepto fundamental es fácil de comprender, la medida y uso del ángulo de contacto en trabajos de mojabilidad es complejo.

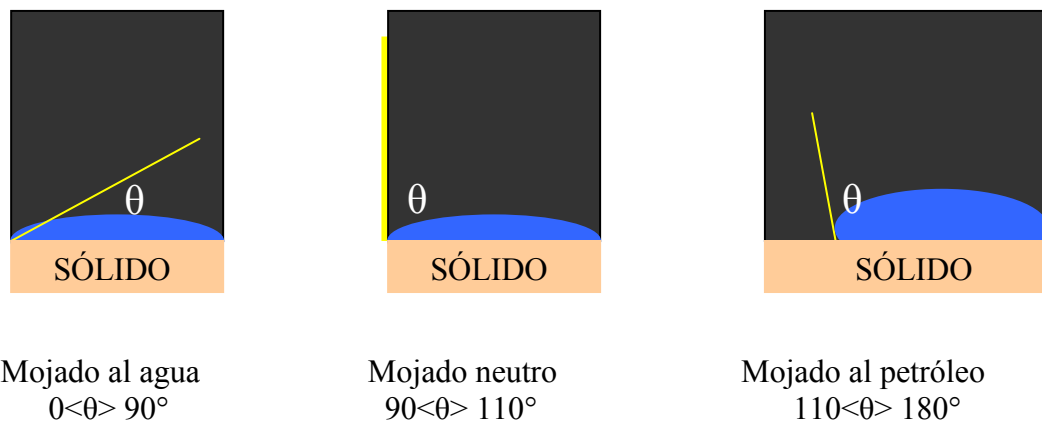


Figura 16. Mojabilidad

2.6.3. Estabilidad de emulsiones por partículas:

Dependiendo del sistema hay al menos dos mecanismos por los cuales las partículas estabilizan las emulsiones. En primer lugar, las partículas necesarias son adsorbidas en la interfase aceite-agua y permanecen allí formando una película densa alrededor de las gotas dispersas impidiendo la coalescencia; la adsorción de las partículas en la superficie de la gota de aceite debe formar una capa protectora rígida que es de importancia para la estabilidad de las emulsiones.

En segundo lugar, la estabilización adicional surge porque las interacciones partículas-partículas son tantas que se desarrolla una red tridimensional de partículas en la fase continua alrededor de las gotas.

Partículas adsorbidas en la interfase aceite-agua estabilizan emulsiones de agua en aceite proporcionando un impedimento estérico que previene la coalescencia de las gotas. La estabilidad de una emulsión depende de la partición y posición de las partículas en la interfase aceite-agua, lo que es realzado por la hidrofobicidad de las partículas. Si las partículas son muy poco hidrofílicas una gran fracción del volumen de la partícula reside en la fase acuosa. En este caso las partículas no proveen una barrera suficiente para prevenir que las gotas de agua coalescan y la emulsión se hace más inestable. Por otra parte, si las partículas son muy hidrofóbicas una gran cantidad de partículas estará en la fase oleosa resultando en una menor protección para que las gotas de agua coalescan, en este caso la emulsión tampoco es estable. Las partículas deben ser medianamente hidrofóbicas para que estén entre ambas fases y proveer la protección necesaria para que las gotas no coalescan resultando así en una emulsión estable (Yan, Gray y Masliyah, 2001)

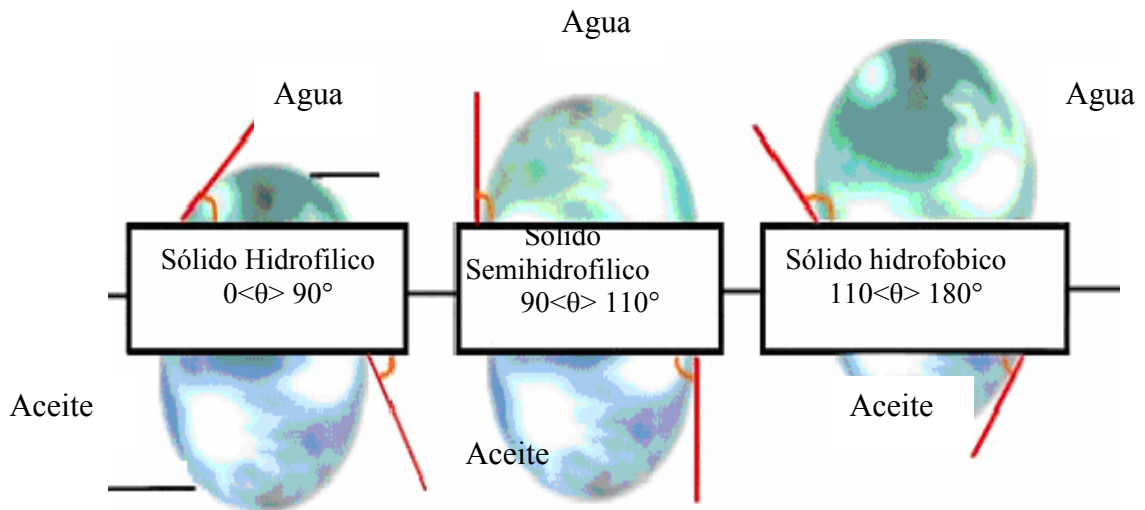


Figura 17. Estabilidad y Ángulos de contactos en función del tipo de sólidos (López, 2006)

Cuando las partículas están presentes en la interfase, el proceso de coalescencia no comienza hasta que la red de partículas es rota. La coalescencia ocurre en tres etapas: (1) aproximación de las gotas a través de la fase continua, (2) deformación de las gotas para formar una película delgada entre ellas y (3) adelgazamiento de esta película hasta una delgadez mínima donde después de ella las gotas coalescen (Menon, Nikolov y Wasan, 1988).

La presencia de partículas sólidas juega un papel importante en prevenir el adelgazamiento de la película líquida entre las gotas. Por lo anteriormente discutido, la energía de adsorción es claramente un importante factor en la determinación de la eficiente estabilidad porque la capa de adsorción debe ser suficientemente densa para que ocurra la estabilización.

Entonces las emulsiones pueden ser estabilizadas por partículas sólidas si:

1. El ángulo de contacto entre los dos líquidos y la partícula tiene un valor que favorezca la adsorción de la partícula en la interfase líquido-líquido.
2. Las partículas están en un estado incipiente de floculación (Lucassen Reymders y Van den Tempel, 1963).

La formulación y estabilización de emulsiones sólidos-estables ocurre en tres etapas: (1) aproximación de partículas sólidas a la superficie de la gota, (2) de partículas en la interfase aceite-agua, y (3) estabilización interfacial por formación de red de partículas (películas). La primera etapa es una función del tamaño de la partícula, concentración y densidad, viscosidad de las fases continuas y energía de mezclado. La segunda etapa depende principalmente del ángulo de contacto de las tres fases, la tensión interfacial, la viscosidad interfacial, tipo de surfactante o desmulsificante, concentración y pH. La formación de la red de partículas en la interfase es dependiente de la magnitud de las interacciones entre partícula, lo cual es una función de algunos de los parámetros mencionados anteriormente (Menon y Wasan, 1988).

Una disminución en el tamaño de la partícula resulta en un incremento en la estabilidad hasta un tamaño crítico, por debajo de este tamaño la estabilidad de la emulsión decrece. Un incremento en la concentración de las partículas sólidas usualmente resulta en un incremento en la estabilidad de la emulsión, hasta que la interfase O-W comienza a cubrirse con las partículas.

El efecto de concentración de sólidos en la estabilidad de la emulsión está estrechamente relacionado con el tamaño de la partícula y la magnitud de interacciones interpartículas. El número de partículas que pueden ser acomodadas en la interfase es función de estas dos variables. La reducción en la energía libre asociada con la transferencia de partículas de la fase continua a la superficie de la gota es proporcional al número de partículas. Esto implica que la magnitud de la energía libre barrera para coalescencia es proporcional a la concentración de sólidos.

2.6.5 Partículas como surfactantes:

Existen similitudes entre partículas sólidas y surfactantes como estabilizadores. Partículas sólidas pueden funcionar de manera similar como surfactantes, pero tienen diferencias como el hecho de que las partículas individuales no se ensamblan para dar agregados de la misma manera que moléculas de un surfactante forman micelas y, por lo tanto, el fenómeno de solubilización está ausente (Binks, 2002).

El número de partículas que pueden ser acomodadas en la superficie de la gota es dependiente de la energía de interacción entre las partículas. La fuerza de la película interfacial observadas en las gotas de emulsiones estables-sólidos es una consecuencia de la red de partícula que se forma en la interfase. Las redes son estabilizadas por reacciones complejas con la fase acuosa, así como por un intercontacto de fuerzas de atracción y repulsión entre las partículas individuales.

La energía de interacción entre dos partículas es la suma de varias formas de contribuciones: fuerzas de Van der Waals, repulsión electrostática, repulsión estérica y atracción capilar (Menon, Nikolov y Wasan, 1988).

Las interacciones electrostáticas entre partículas es la que aporta la mayor contribución de la energía de interacción global de las partículas. La carga superficial es una función fuerte de la actividad de las especies adsorbidas en la interfase. En adición a las interacciones electrostáticas, Van der Waals, capilaridad e interacciones estéricas que también contribuyen a la energía total.

Hay al menos cuatro mecanismos por medio de los cuales las emulsiones son estabilizadas: (1) repulsión electrostática, (2) repulsión estérica, (3) efecto Marangoni-Gibbs y (4) estabilización de la película delgada.

2.7.SEPARACIÓN DE LAS EMULSIONES

Es posible por diversos procedimientos romper las emulsiones, es decir, transformarlas en dos capas líquidas separadas; a este proceso se le puede llamar *demulsificación*. Los métodos como calentamiento, solidificación y centrifugación se emplean para romper emulsiones.

2.7.1. Mecanismos de ruptura

Diversos estudios se han hecho sobre los mecanismos de ruptura de una emulsión W/O. Según el análisis de Jeffreys y Davies (1971) estas etapas se reducen a tres:

Etapa 1. Acercamiento macroscópico de las gotas

Cuando las gotas de fase dispersa son más o menos grandes se aproximan por sedimentación gravitacional, gobernadas por las *leyes de Stokes* (basada en la suposición de gotas esféricas rígidas, ecuación 5) o de *Hadamard* (movimiento convectivo interno en las gotas y efecto de la viscosidad de la fase interna), pero si son menores de 5 μm está presente el *movimiento Browniano* (Salager y Marfisi, 2004).

Etapa 2. Drenaje de la película

Al final de la etapa anterior, las gotas se deforman y se genera una *película intergota*, dando inicio así a la segunda etapa del proceso llamada “drenaje de la película”, donde están involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos (Salager y Marfisi, 2004).

Una vez que dos gotas se acercan, se produce una deformación de su superficie (adelgazamiento del orden de 0,1 μm o menos) y se crea una película de fluido entre las mismas, con un espesor alrededor de 500 Å.

La velocidad de drenaje de la película depende de las fuerzas que actúan en la interfase de la película. Cuando dos gotas de fase interna de una emulsión se aproximan una a la otra debido a las fuerzas gravitacionales, convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película disminuye.

El flujo de líquido de la película trae consigo moléculas de surfactantes naturales adsorbidas debido al flujo convectivo creando un gradiente de concentración en la interfase. Este gradiente de concentración produce una variación en el valor local de la tensión interfacial (gradiente de tensión) que genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película (Figura 18 (a), (b)) (Salager y Marfisi, 2004).

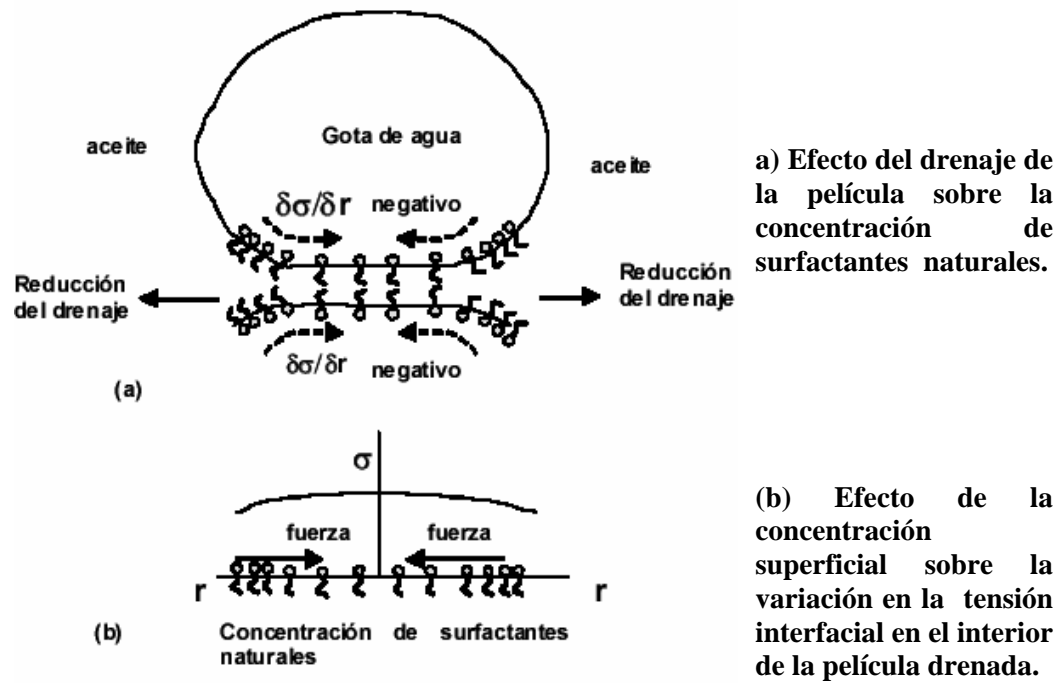
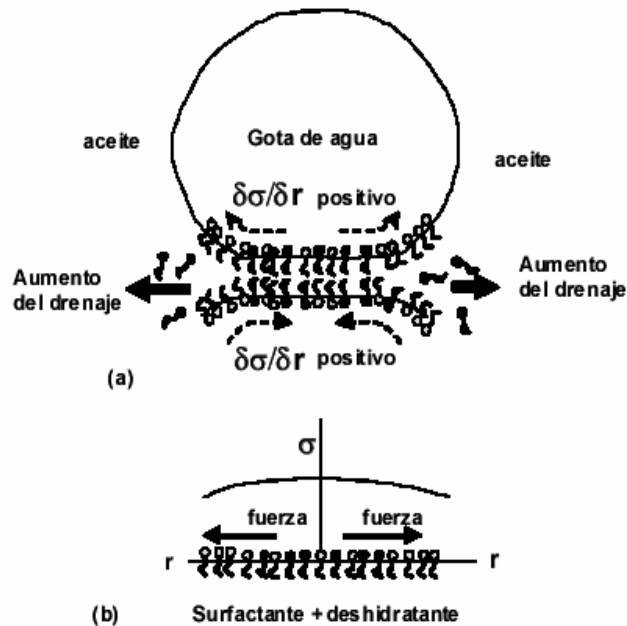


Figura 18. Efecto del drenaje y la concentración(Salager y Marfisi, 2004)

El esfuerzo de corte asociado con el drenaje tiende a concentrar la mayor parte de las moléculas de surfactante natural fuera de la película y a disminuir su concentración en el interior de la película. Las moléculas de desemulsionantes son adsorbidas en los espacios dejados por los surfactantes naturales en la película (figura 19 (a), (b)) (Salager y Marfisi, 2004).

Por la variación de la tensión interfacial con el tiempo, la tasa de adsorción de los desemulsionantes en la interfase crudo/agua es más rápida que la de los surfactantes naturales del crudo. Cuando la película llega a ser muy delgada y debido a la proximidad de la fase dispersa, las fuerzas de atracción de Van der Waals dominan y ocurre la coalescencia.



a) Ilustración esquemática de la adsorción del surfactante deshidratante en la superficie libre de la película

(b) Efecto de la concentración superficial del surfactante natural y las moléculas de deshidratante sobre la variación de la tensión interfacial en el interior de la película drenada.

Figura 19. Moléculas de desulsionantes (Salager y Marfisi, 2004)

Etapa 3. Coalescencia

Se define como un fenómeno irreversible en el cual las gotas pierden su identidad, el área interfacial se reduce y también la energía libre del sistema (condición de inestabilidad). Sin embargo, este fenómeno se produce sólo cuando se vencen las barreras energéticas asociadas con las capas de emulsionante adsorbido y la película de fase continua entre las dos gotas. Esta etapa puede considerarse como instantánea respecto a las dos primeras etapas.

2.7.2. Deshidratación de crudos

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada con el crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado. Generalmente, este porcentaje es igual o inferior al 1 % de agua (Salager y Marfisi, 2004).

Dependiendo del tipo de aceite y de la disponibilidad de recursos se combinan cualquiera de los siguientes métodos típicos de deshidratación de crudo: químico, térmico, mecánico y eléctrico. En general, se usa una combinación de los métodos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr la deshidratación efectiva de la emulsión W/O.

El proceso de separación más comúnmente usado por su efectividad es el empleo de un campo eléctrico de corriente continua o corriente alterna, mediante el cual se logra la coalescencia de las gotas de agua emulsionada. Sin embargo, conforme los valores de las propiedades físicas del crudo (viscosidad y densidad, principalmente) son más altos, la aplicación de este proceso se dificulta.

Este método es utilizado en combinación con los métodos químico y mecánico en la deshidratación de crudos y consiste en utilizar un campo eléctrico, relativamente fuerte, que induce una orientación polarizada de cargas sobre las moléculas en las superficies de las gotas de agua, coaccionando los cambios de polaridad del campo eléctrico aplicado, una alta frecuencia de choques entre las gotas de agua acelerando la coalescencia y reduciendo significativamente el tiempo de reposo requerido por el crudo tratado (Núñez, 2000).

La aplicación de la deshidratación electrostática goza de ventajas sobre los otros métodos de tratamiento de emulsiones:

- a) La capacidad de tratar el crudo a una temperatura relativamente baja
- b) La rapidez de coalescencia de las gotas de agua.
- c) Se cree que el campo eléctrico impuesto también tiene el efecto de reorganizar las moléculas polares de la película; esto debilita enormemente la película, incrementando la probabilidad de que se rompa en caso de colisión de dos gotas.

La aplicación de un campo eléctrico a la emulsión del crudo orienta las cargas eléctricas dentro de las gotas de agua emulsionada causando su coalescencia. Por lo tanto, esto provoca que se formen gotas más grandes, las cuales precipitarán debido a la fuerza eléctrica y de la gravedad, obteniéndose la deshidratación del crudo.

La separación de las fases mediante campo eléctrico utiliza varios mecanismos para promover la floculación (contacto de las gotas de agua) y la coalescencia (unión de las gotas). Estos mecanismos proporcionan una separación eficiente de las fases.

En general, el mecanismo de coalescencia eléctrica consiste en aplicar un campo eléctrico al sistema emulsionado. Este campo provoca que dos gotas con carga eléctrica y una distancia considerable se influyan debido a la fuerza eléctrica. Es decir, las cargas positivas que rodean a la gota de agua se orientarán hacia el cátodo y las negativas hacia el ánodo. Esta influencia provocará que las gotas se fusionen en una más grande, logrando más rápidamente su precipitación debido a la fuerza de gravedad (ver figura 20) (Pérez y Garfias, 2002).

Lo anterior se debe a que dentro de un campo eléctrico ocurre una separación de las cargas dentro de las gotas de agua emulsionadas. Por lo tanto, la fuerza de atracción entre las gotas de agua se incrementa conforme se aumente la intensidad del campo eléctrico.

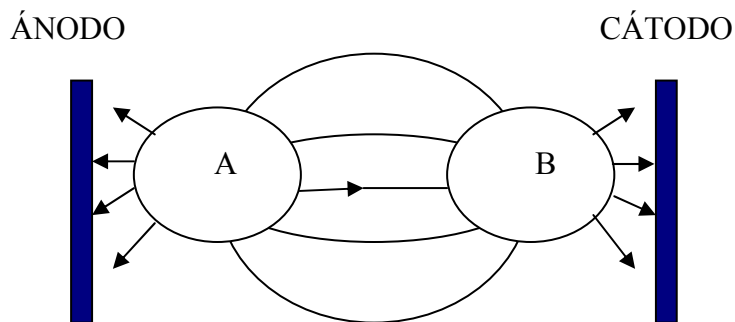


Figura 20. Representación del fenómeno de coalescencia eléctrica de gotas de agua, A y B.

La deshidratación del petróleo por campo eléctrico se basa en el principio mostrado en la Figura 21, en el cual el petróleo funciona como un material dieléctrico y las gotas de agua emulsionadas incrementan su constante dieléctrica y por lo tanto, su capacitancia.

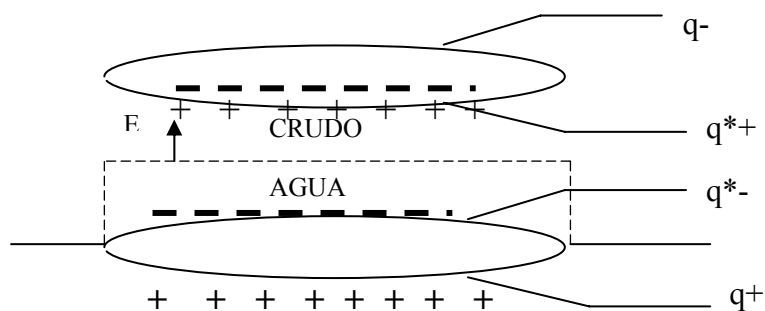


Figura 21. Efecto de inducción eléctrica del crudo en un campo eléctrico (E).

Puesto que la constante dieléctrica del agua es mucho mayor a la del crudo (para el agua 78 y para el crudo 2.2), al colocar ambas fases entre las placas de un condensador (ver Figura 21), la inducción del agua emulsionada en el crudo es más rápida que si estuviera únicamente presente el crudo. Esto disminuye la resistencia dieléctrica del crudo, por lo que se aumenta la rapidez de coalescencia eléctrica, el cual se ve reflejado en un aumento de la rapidez de deshidratación.

Esto significa que la carga q^- viajará más rápidamente hasta la interfase agua/crudo que la carga q^+ , indicando que la fase acuosa transmite la carga hasta la interfase y atrae a las gotas de agua emulsionadas en el crudo. Por consiguiente, estas gotas de agua a su vez inducirán a las demás hasta que la carga eléctrica llegue al otro electrodo (negativo) generando así una cadena electrolítica entre ambos electrodos

Es importante mencionar que se adoptó el concepto de “cátodo” y “ánodo” en la Figura 21 únicamente para indicar los polos opuestos. Por el contrario, el significado estricto de cátodo y ánodo no es aplicable para este caso, ya que requiere de la presencia de reacciones de oxidación y reducción, como ocurre en las celdas electrolíticas o galvánicas (Pérez y Garfías, 2002).

En investigaciones previas se ha podido estudiar el fenómeno que hace que los voltajes DC sean tan efectivos y permitan remover grandes cantidades de agua. Este principio se esquematiza en la Figura 22, donde se representa un crudo fluyendo verticalmente con una sola gota de agua presente. A medida que la gota entra en el alto gradiente DC entre los electrodos, éste le induce una carga a la superficie de la

gota, que es igual a la del electrodo más cercano, por lo que inmediatamente ambos se repelen y la gota es atraída hacia el electrodo de carga contraria.

Cuando la gota se acerca al electrodo de carga contraria, la carga superficial de la gota se altera por el gran potencial del ahora electrodo más cercano, lo que hace que sea repelida de nuevo y atraída por el electrodo de carga contraria. Este movimiento de la gota es una migración ordenada entre los electrodos. Los altos potenciales D.C. retienen a las gotas de agua hasta que sean suficientemente grandes como para sedimentar.

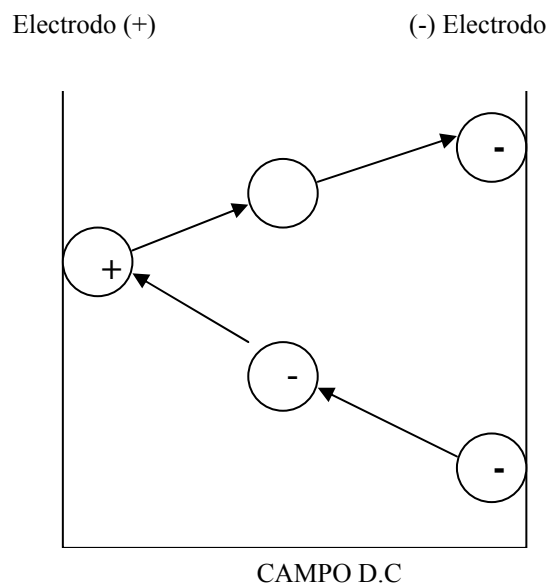


Figura 22. Movimiento de una gota de agua entre dos electrodos de polaridad dual

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se estudió el efecto de los sólidos en la estabilidad de una emulsión de agua en aceite bajo un campo eléctrico DC; para ello se formuló una serie de emulsiones con diferentes tamaños de partículas sólidas, aplicando luego un campo eléctrico a través de una fuente de poder.

Para la preparación de las emulsiones se utilizó agua y parafina líquida como fase orgánica. Se emplearon los surfactantes no-iónicos Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Nonil Fenol Etoxilado de 10 moles de Óxido de Etileno (Arkopal N100). Los sólidos empleados fueron: carbonato de calcio, bentonita (que es una de arcilla de uso común en la industria petrolera) y sílice.

Se prepararon emulsiones de 100mL, con porcentajes de agua del 20% y 30 %. La metodología realizada permitió estudiar el efecto sobre la estabilidad, del balance hidrofílico –lipofílico (HLB) en dichas emulsiones y el efecto de añadir sólidos a una emulsión, así como la mejor forma de preparación.

Para el estudio de deshidratación electrostática a nivel macroscópico y microscópico se requirió el uso de dos celdas transparentes, una donde se realizó la deshidratación de las emulsiones para visualizar y medir la separación física de las fases en el tiempo, y otra celda para visualizar en un equipo de aumento de imagen los fenómenos que involucran la coalescencia, con sus correspondientes tapas y electrodos de cobre, conectados por medio de cables a una fuente de poder de alto voltaje.

Se aplicó campo eléctrico estable a las emulsiones dentro de dichas celdas con la finalidad de determinar el efecto del mismo en la estabilidad de la emulsión.

Para visualizar el mecanismo de ruptura de las emulsiones se empleó el Microscopio disponible en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Universidad Central de Venezuela (LSM-UCV) que permitió elaborar un video para

estudiar el fenómeno de coalescencia y sedimentación de las gotas cualitativamente; este estudio se realizó tanto para una emulsión sin sólidos como para una emulsión con sólidos y una vez dispuesto el microscopio y colocada la celda se aplicó un campo eléctrico a las emulsiones tanto a 0,5 KV/cm como de 1,5 KV/cm.

Después de la aplicación del campo se cuantificó su efecto, evaluando la cantidad de agua y parafina coalescida a través del tiempo. Las pruebas microscópicas realizadas son una forma de reforzar lo que ocurre a nivel macroscópico y establecer comparaciones.

3.1.Equipos

3.1.1 Formulación de Emulsiones:

Para la formulación de las emulsiones se empleó un sistema conformado por una bureta, una pipeta y beacker (ver Figura 23). Es importante mencionar que se realizaron emulsiones con dos tipos de agitadores.



Figura 23. Sistema bureta, beaker, mezclador (Guerrero y Ortega, 2007)

Para el estudio del efecto del campo eléctrico a nivel microscópico se empleó el agitador de la Figura 23, que tiene un rango de velocidad entre 100 y 1000rpm, además de aspas removibles. Se usó un agitador de cuatro (4) aspas semiplanas con una potencia de 75 W.

Para el estudio del efecto del campo eléctrico a nivel macroscópico se utilizó mezclador manual BRAUN MR 5550, que tiene un rango de velocidades de 6100-13400 rpm. (Ver Figura 24)



Figura 24. Mezclador Manual BRAUN MR 5550 (Guerra, 2006)

3.1.2 Efecto del campo eléctrico:

3.1.2.1 Microscopio Óptico

Es el equipo utilizado para visualizar el efecto de los sólidos en las emulsiones es un sistema conformado por el Microscopio Óptico Nikon Eclipse ME 600D, una platina motorizada y al igual que el Microscopio Estereoscópico posee una cámara captadora de imágenes CCD y el programa Image Pro Plus.

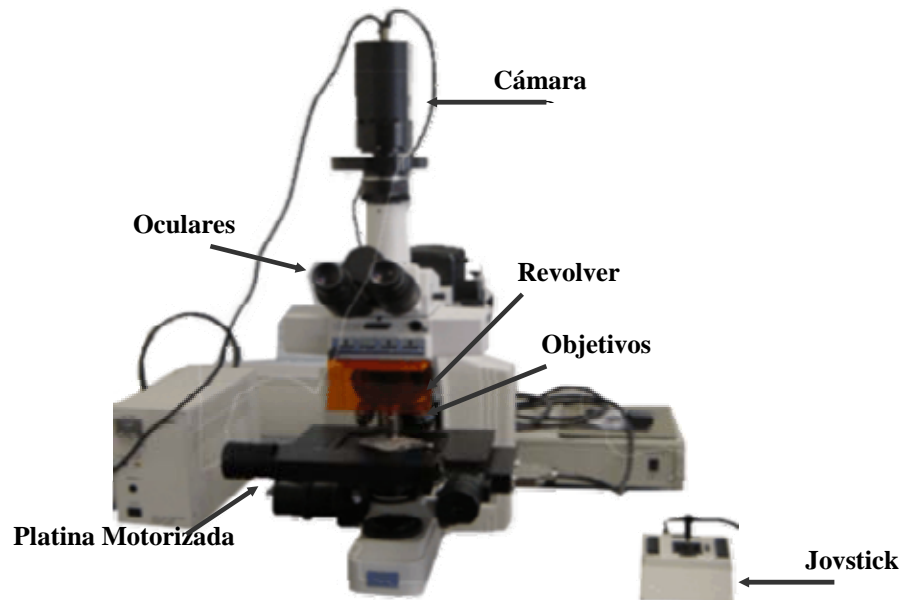


Figura 25. Microscopio Óptico Nikon ME600

El equipo está compuesto por tres sistemas:

- (a) Sistema mecánico para el enfoque. Está formado por: el pie, el tubo, el revólver, el asa, la platina, el carro el tornillo micrométrico y el tornillo macrométrico.
- (b) El sistema óptico consiste en un conjunto de objetivos y los oculares.
- (c) El sistema de iluminación viene dado por una luz que se refleja, se transmite y regula para obtener la imagen. Está compuesto por el espejo, el condensador y el diafragma.

3.1.2.2 Cámara captadora de imágenes CCD

Es un dispositivo cuya función es tomar fotos digitales con ayuda del software Image Pro Plus, obteniéndose así una secuencia de fotos y así conformar un video.



Figura 26. Cámara captadora de imágenes CCD (Padròn y Zuñiga, 2005)

3.1.2.3 Celdas.

Para esta experiencia se emplearon diferentes tipos de celdas.

A) Celdas para el estudio macroscópico

Consistió en una cubeta de vidrio rectangular de 6,0 cm de longitud por 6,0 cm de alto y 0,6 cm de ancho, con una base rectangular de 7,0 cm de largo por 3,0 cm de ancho adherida al fondo exterior de la celda. (ver Figura 27)

La tapa de la celda consistió en un rectángulo de 4,0 cm de largo por 0,6 cm de ancho con dos electrodos de cobre de 0,50 cm de ancho y 5,5 cm de largo distanciados uno del otro por 4 cm.

La constante que caracteriza a la celda tiene un valor de 0,69 cm,

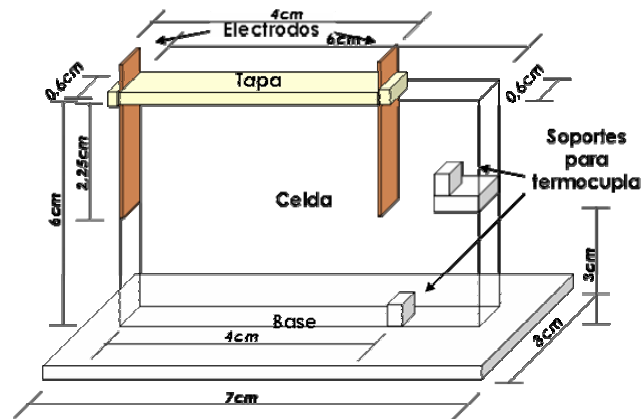


Figura 27. Dimensión de la celda para el estudio macroscópico (De Almeida y Rodríguez, 2006)

B) Celdas para el estudio microscópico

Esta celda está diseñada para ser usada en microscopía óptica en la aplicación de campo eléctrico. Consiste en una lámina hueca de PVC que tiene a sus lados acoplados los electrodos de cobre, de manera que pueden ser adaptados al sistema que se desea observar. (ver Figura 28)



Figura 28 Celda para el estudio microscópico (Guerrero Y Ortega, 2007)

3.1.2.4 Fuente de Poder de Voltaje Variable

Es un equipo que opera a una intensidad de corriente fija (amperaje fijo) y aporta una alta diferencia de potencial. En esta fuente de poder, el voltaje varía desde 0 hasta 8 voltios (ver Figura 29).



Figura 29. Fuente de Poder

3.2. Formulación de emulsiones

La emulsión preparada tiene un $HLB=5,2$. El volumen de agua es medido por medio de una bureta de 50 mL, el volumen de parafina es medido a través de un cilindro graduado de 100 mL, el volumen de Span 80 y el N-100 se midió por medio de pipetas de 1mL y el pesaje de cada sólido se realizó a través de una balanza digital.

El procedimiento general para la preparación de 100mL de emulsiones del tipo W/O con sólidos y un contenido de agua del 20% consistió en:

- (a) Añadir la cantidad establecida de sólidos a 80 mL de parafina contenida en un beaker de 600 mL y agitar suavemente con una varilla de vidrio hasta formar una sola fase. Dejar en reposo por 24 horas.
- (b) Agitar la mezcla con una velocidad de 13000rpm durante un (1) minuto.
- (c) Agregar 0,9 mL de surfactante no iónico SPAN 80 ($HLB=4,3$) y 0,1 mL de surfactante no iónico N-100 (Nonil Fenol Etoxilado, $HLB=13,3$) a la mezcla de parafina con sólido y se agitar suavemente hasta disolver.
- (d) Añadir 20 gotas de colorante rojo oleico, con la finalidad de observar con mayor claridad la separación de las fases.
- (e) Añadir 20mL de agua destilada en la solución olèica agregando el agua poco a poco durante dos (2) minutos, mientras se agita la mezcla a una velocidad de 13000 rpm durante cinco (5) minutos.

- (f) Dejar en reposo la emulsión, por lo menos dos horas, antes de hacer cualquier uso o medición.

El procedimiento general para la preparación de 100mL de emulsiones sintéticas del tipo W/O con sólidos y un contenido de agua del 30% consistió en:

- (a) Añadir la cantidad establecida de sólidos a 70 mL de parafina contenida en un beaker de 600mL y agitar suavemente con una varilla de vidrio hasta formar una sola fase. Dejar en reposo
- (b) Agitar la mezcla a una velocidad de 13000rpm durante un (1) minuto.
- (c) Agregar 0,9 mL de surfactante no iónico SPAN 80 (HLB=4,3) y 0,1 mL de surfactante no iónico N-100 (HLB=13,3) a la mezcla de parafina con sólido y agitar suavemente hasta disolver.
- (d) Añadir 20 gotas de colorante rojo oleico, con la finalidad de observar con mayor claridad la separación de las fases.
- (e) Añadir 30 mL de agua destilada en la solución oleica agregando el agua poco a poco durante dos (2) minutos, mientras la mezcla se agita a una velocidad de 13000 rpm durante cinco (5) minutos.
- (f) Se dejó reposar la emulsión, por lo menos dos horas, antes de hacer cualquier uso o medición.

Se tomaron muestras de 50mL de las emulsiones en tubos de ensayos y de 15 mL, las cuales se dejaron en reposo en una gradilla con la finalidad de registrar día a día el volumen separado por gravedad de las fases.

Es importante mencionar que las emulsiones preparadas para el estudio microscópico se realizaron de la misma forma, sólo que en lugar de usar 13000 rpm se emplearon 500rpm.

Las especificaciones para la formulación se obtuvieron en base a las experiencias realizadas y a las pruebas preliminares (Guerra, 2006)

3.3. Determinación del efecto del campo eléctrico

El procedimiento aplicado para el uso de este sistema se describe a continuación:

- (a) Se alimentó la celda con 20 mL de muestra cuidando de no dejar burbujas de aire durante el llenado.
- (b) Se colocó la tapa que contiene los electrodos removibles para la aplicación del campo eléctrico en la boca de la celda de deshidratación electrostática.
- (c) Se verificó que los electrodos quedaran sumergidos un poco más de la mitad de la muestra. Se tomó siempre en cuenta el contenido de agua de la muestra para asegurar que los electrodos nunca queden sumergidos en ésta durante la aplicación del campo eléctrico y así evitar un corto circuito.
- (d) Se ajustaron los cables de los electrodos a la fuente de poder.
- (e) Se encendió la fuente de poder de voltaje DC y con la perilla de regulación de voltaje se colocó en 6KV por un tiempo de hora y media (90 min.), para asegurar que no ocurra más separación.
- (f) Se tomó nota de los datos de volumen separado en función del tiempo durante el proceso. Adicionalmente, se utilizó una lámpara que permitió una mejor visualización de las fases.
- (g) Luego del tiempo de aplicación del campo eléctrico, se apagó la fuente de poder y removieron los electrodos de la celda.
- (h) Se dejó reposar por 24 horas, para una mayor separación de las fases.

3.4 Análisis Microscópico:

Para realizar el análisis de los fenómenos y mecanismos que se presentan en la ruptura de emulsiones con sólidos por la aplicación de campo eléctrico se empleó la técnica de microscopía óptica.

Para las muestras a ser analizadas en el Microscopio el procedimiento general fue el siguiente:

- (a) En la celda para el estudio microscópico se dispuso un porta objeto donde se colocó una muestra de la emulsión.
- (b) Luego se colocó el cubreobjeto con cuidado de forma que no se encuentre aire en el sistema.
- (c) Se fijaron los electrodos.
- (d) Se colocó la celda en la platina.
- (e) Se fijó un campo eléctrico de 0,5 KV/cm y 1,5 KVcm.
- (f) Se visualiza por medio del programa Image Pro Plus 6.0 el efecto del campo eléctrico en la emulsión.

CAPITULO IV

ANÁLISIS DE DATOS

A continuación se presentan diferentes experiencias que permitieron establecer los parámetros necesarios para optimizar los resultados.

4.1. PREPARACIÓN DE LA EMULSIÓN SINTÉTICA

Con la finalidad de obtener una emulsión estable del tipo W/O, se realizaron diferentes pruebas que permitieron fijar las variables de formulación más adecuadas para alcanzar una emulsión estable

Para este estudio la estabilidad de la emulsión se refiere a los cambios que ocurren en la apariencia de la misma durante un tiempo suficiente para el propósito de la aplicación práctica, este tiempo fue estimado en un mes para la vida media de la emulsión (50% de separación en una de las fases).

4.1.1 Pruebas realizadas con diferentes surfactantes:

4.1.1.1 Pruebas Realizadas con Span-80 y Span-20

Estos surfactantes son líquidos viscosos que poseen un bajo valor de HLB de 4,3 y 8,6 respectivamente; el cual les confiere solubilidad en solventes apolares, como en la parafina y se emplean para preparar emulsiones del tipo W/O. Por medio de las experiencias realizadas se lograron emulsiones de este tipo; sin embargo, no se alcanzó la estabilidad deseada.

Las pruebas que se realizaron fueron las siguientes:

- Preparación de la emulsión (fw=0,20) a diferentes concentraciones de surfactante, específicamente al 1, 2 y 4%v/v. Se obtuvieron emulsiones del tipo W/O que presentaron una separación paulatina de 1 a 3 días, obteniéndose entonces emulsiones de baja estabilidad para los fines prácticos.

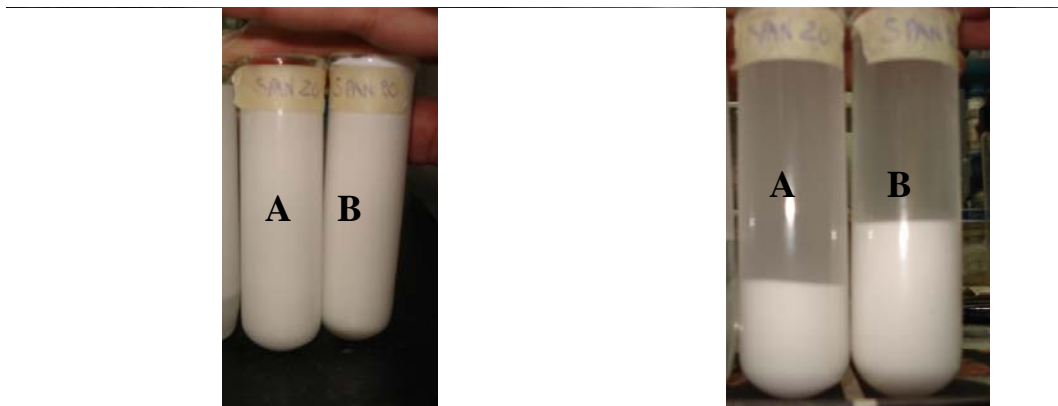


Figura 30. Emulsiones con SPAN 20 (A) y SPAN 80 (B) antes y después de centrifugar

4.2 BARRIDO DE HLB

En esta parte del estudio se probaron con diferentes proporciones de surfactante para encontrar la relación óptima en cuanto a estabilidad.

4.2.1 Pruebas Realizadas con mezcla de Span 20 y Span 80

Las pruebas que se realizaron fueron las siguientes:

- Preparación de la emulsión ($fw=0,20$) con concentraciones de surfactante, de 1 y 2%v/v y diferentes HLB.

En estas pruebas se observó muy poca estabilidad de la emulsión, tres (3) horas después de emulsionadas ya se presentaba separación de fases y entre dos (2) y tres (3) días después de su preparación estaban completamente separadas.

En la siguiente tabla se muestran las proporciones de la mezcla de surfactante y el HLB correspondiente a cada emulsión:

Tabla 1. Emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 20 y SPAN 80

Emulsión	Concentración de surfactante Span 20 (%)	Concentración de Surfactante Span 80 (%)	HLB
E-1	0	100	4,3
E-2	17	83	5
E-3	28	72	5,5
E-4	100	0	8,6

4.2.2 Pruebas Realizadas con mezcla de Span 80 y N-100

Las pruebas que se realizaron fueron las siguientes:

- Preparación de la emulsión (fw=0,20) con una concentraciones de surfactante, de 1, 2 y 4 %v/v y diferentes HLB.

En las tablas 2 y 3 se muestran las proporciones de la mezcla de surfactante y el HLB correspondiente a cada caso:

Tabla 2. Emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 80 y N-100 y un porcentaje de alcohol de 2%

Emulsión	% Surfactante	HLB	tiempo (días)	Volumen de Parafina separada (ml)	Volumen de Agua separada (ml)
E-1	4	5,5	30	5	2
E-2	4	5	30	4	0,5
E-3	4	8,8	30	11	0
E-4	1	5	15	1	0
E-4	2	5	15	0,5	0

Tabla 3. Emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 80 y N-100 y un porcentaje de alcohol de 1% y sin alcohol

Emulsión	% Surfactante	HLB	% de Alcohol	tiempo (días)	Volumen de Parafina separada (ml)	Volumen de Agua separada (ml)
E-5	1	5	1	15	1	0
E-6	2	5	1	15	0,5	0
E-7	1	5	0	15	1	0,5
E-8	2	5	0	15	0,5	0

4.2.3 Pruebas realizadas para determinar la mejor forma de agregar el sólido a la emulsión

Para obtener la mejor forma de agregar el sólido en la emulsión se prepararon varias emulsiones, partiendo de lo siguiente:

- a) Se dejaron 2g de sólidos en agua por 24 hrs
- b) Se dejaron 2 g sólidos en parafina por 24hrs
- c) Se agregaron 2 g de sólidos justo en el momento en que se empieza a emulsionar.

Esta experiencia demostró que la mejor forma de agregar el sólido es dejándolo en parafina por 24 hr.

En la tabla 4 se muestra la estabilidad de las emulsiones preparadas con una mezcla de SPAN 80 y N-100 para este estudio.

Tabla 4. Estabilidad de emulsiones para diferentes formas de agregar el sólido

Emulsión	% Surfactante	tiempo (días)	Volumen Parafina separada (ml)	Volumen Agua separada (ml)	Sólidos (gr)
E-1	4	30	3	0	2,8gr de CaCO ₃ en agua
E-2	4	30	1	0	2,8gr de CaCO ₃ en parafina
E-3	4	30	2,5	0	2,8gr de CaCO ₃ al momento de emulsionar
E-4	4	30	3,5	0	1,3gr de bentonita en agua
E-6	4	30	1	0	1,3 gr de bentonita en parafina
E-7	4	30	1	0	1,3 gr de bentonita al momento de emulsionar

4.2.4 Pruebas realizadas con mezcla de Span 80, N-100 y sólidos:

Las pruebas que se realizaron fueron las siguientes:

Preparación de la emulsión ($fw=0,20$) de HLB igual a 5 con diferentes concentraciones de surfactante, específicamente al 1, 2 y 4 %v/v y diferentes HLB, así como la agregación de diferentes sólidos.

En la siguiente tabla se muestran las proporciones de la mezcla de surfactante, el HLB correspondiente y la cantidad de sólido agregada:

Tabla 5. Emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 80 y N-100 y sólidos con un HLB de 5,2 y una concentración de sólidos de 1,3gr/100mL

Emulsión	% Surfactante	tiempo (días)	Volumen de Parafina separada (ml)	Volumen de Agua separada (ml)
E-1	1	15	3	0
E-2	2	15	2	0
E-3	4	30	5	0,5
E-4	4	30	4	0
E-5	4	30	2,5	0
E-6	4	30	3,5	0
E-7	2	30	3	0
E-8	2	30	2	0
E-9	2	30	2	0
E-10	1	30	4	0
E-11	1	30	3	0
E-12	1	30	3,5	0

De las experiencias realizadas se obtuvo que las mejores mezclas de surfactantes son las mezclas de Span-80 y N-100 con un HLB entre 5 y 5,5; basado en la gran estabilidad que poseen estas emulsiones por los fines prácticos. Las emulsiones con 1 y 2% de surfactante presentan estabilidades similares, seleccionándose la concentración de 1% por criterio económico. Y la mejor forma de agregar el sólido en la emulsión es primero agregándolo en la parafina y dejándolo por 24 horas.

En la Figura 31 se muestra la comparación entre emulsiones formuladas con mezcla de SPAN 20 y 80 (B), (C) y (D) con una emulsión preparada con una mezcla de SPAN 80 y N-100 (A); donde se observa que la emulsión (A) es quien presenta mejor estabilidad para un mismo tiempo de medición.

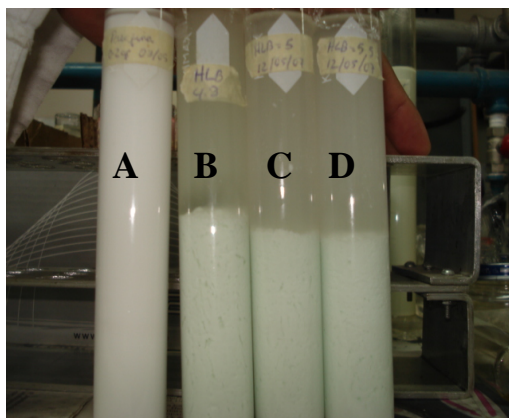


Figura 31. Comparación entre emulsiones formuladas con una mezcla de SPAN 20 y 80 (B, C, D) con una emulsión preparada con una mezcla de SPAN 80 y N-100 (A)

4.3 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

Para demostrar que la separación viene dada por efecto de la aplicación del campo eléctrico DC, se debe garantizar que las emulsiones preparadas sean estables, siendo un período aceptable para el estudio de un mínimo de un mes antes de presentarse la separación de las fases.

Muestras de emulsión fueron sometidas a la centrifugación por espacio de 30 minutos y así asegurar también por este medio la estabilidad de las mismas.

En la Figura 32 se muestran emulsiones antes y después de centrifugar para cantidad de Carbonato de Calcio de 1, 1,5 y 2 g. Donde se puede observar la estabilidad que presentan aun después de la centrifugación.



Figura 32. Emulsiones antes y después de centrifugar

Para determinar si el método de formulación es repetible, se prepararon 3 emulsiones a un mismo porcentaje de agua y de cada una de ellas se tomaron 3 muestras, observándose los cambios tanto al aplicar el campo eléctrico, como al tenerlas en reposo por 30 días. En estas pruebas se validó la repetibilidad de los resultados.

4.4 APLICACIÓN DE CAMPO ELECTRICO DC

En la Figura 33, se puede observar claramente la diferencia entre las fases, se encuentran en el fondo de la celda los sólidos más el agua, la emulsión (la fase de color rosa claro) se encuentra en el medio y la fase oléica (color rosa oscuro) se encuentra en el tope.

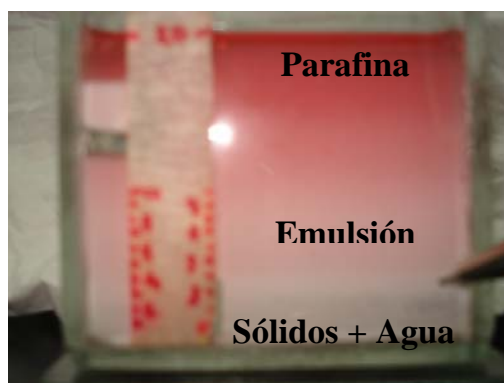


Figura 33. Diferentes fases en una emulsión

Las pruebas preliminares permitieron fijar la configuración de los electrodos tomando la decisión de diseñar electrodos que abarcaran 14 de los 20 mL de la muestra; para de esta forma garantizar una mayor aplicación de campo a toda la muestra.

De igual forma se tomó la decisión de aumentar el porcentaje de agua a 30% para efectos de mejor visualización (ver Figura 34)

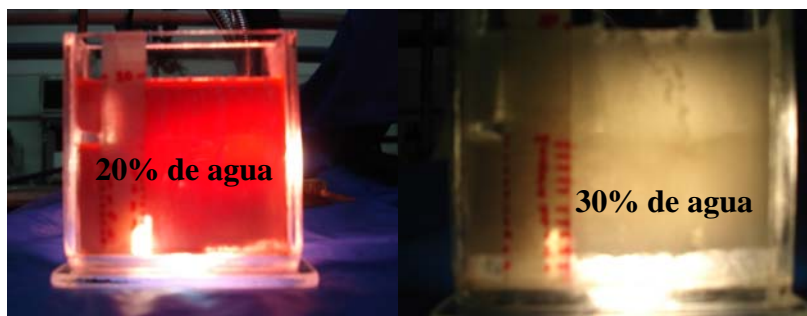


Figura 34. Emulsión al 20% y 30% de agua sin sólidos

4.5. CAPTACIÓN DE IMÁGENES

Es importante mencionar con respecto a este punto que se prepararon emulsiones con diferentes tipos de mezcladores, debido a que las emulsiones preparadas a mayor velocidad de agitación no se podían ver satisfactoriamente en el microscopio; esto debido a que el tamaño de gota es muy pequeño. Por lo tanto se decidió emulsionar algunas pruebas a menor velocidad para así tener un mayor tamaño de gota y por lo tanto una mejor visualización de los fenómenos (Figura 35).

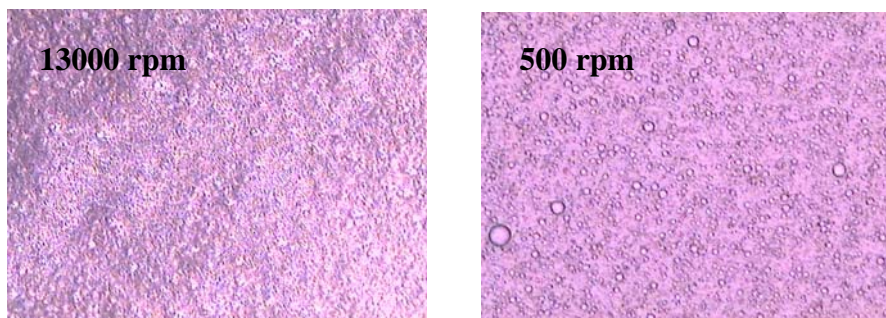


Figura 35. Preparación de las muestras con diferentes velocidades de agitación.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de campo eléctrico DC a 3 tipos de emulsiones de agua en aceite con los siguientes sólidos sílice, bentonita y carbonato de calcio. Se reportan los valores promedio para un total de 3 repeticiones por prueba. Primero se presenta un estudio de la estabilidad de las emulsiones elaboradas, seguido del análisis de la desestabilización de las mismas bajo campo eléctrico de 1,5 KV/cm y finalmente, se hace un estudio del efecto del tamaño de partículas en la estabilidad y en la desestabilización de la emulsión por campo eléctrico.

5.1 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSION CON SÓLIDOS Y SIN SÓLIDOS:

Para el estudio de la estabilidad de una emulsión con y sin sólidos se establecieron dos casos de estudio:

Primero se formularon emulsiones con una mezcla de SPAN 20 y SPAN 80 con un HLB de 5,2; esta emulsión no es muy estable pues se empieza a notar separación de las fases rápidamente; sin embargo, se preparó con la finalidad de comprobar la estabilidad de una emulsión con y sin presencia de sólidos.

Mediante un barrido de HLB fue posible encontrar una emulsión que no se separara tan rápido, con una vida media de 24h.

La figura 36 muestra la estabilidad de las emulsiones formuladas con la mezcla de SPAN 20 y SPAN 80 en el momento de ser formuladas y después de pasar 24 horas notándose más separación de la parafina en las emulsiones sin sólidos. Igualmente este comportamiento puede verse reflejado en el Gráfico 1.

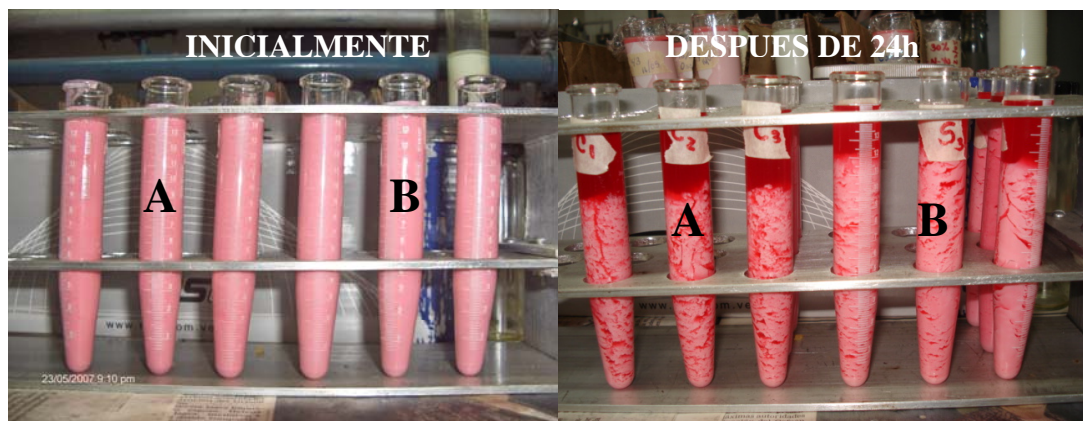


Figura 36. Estabilidad de emulsiones formuladas con una mezcla de SPAN 20 y SPAN 80 sin sólidos (A) y con sólidos (B)

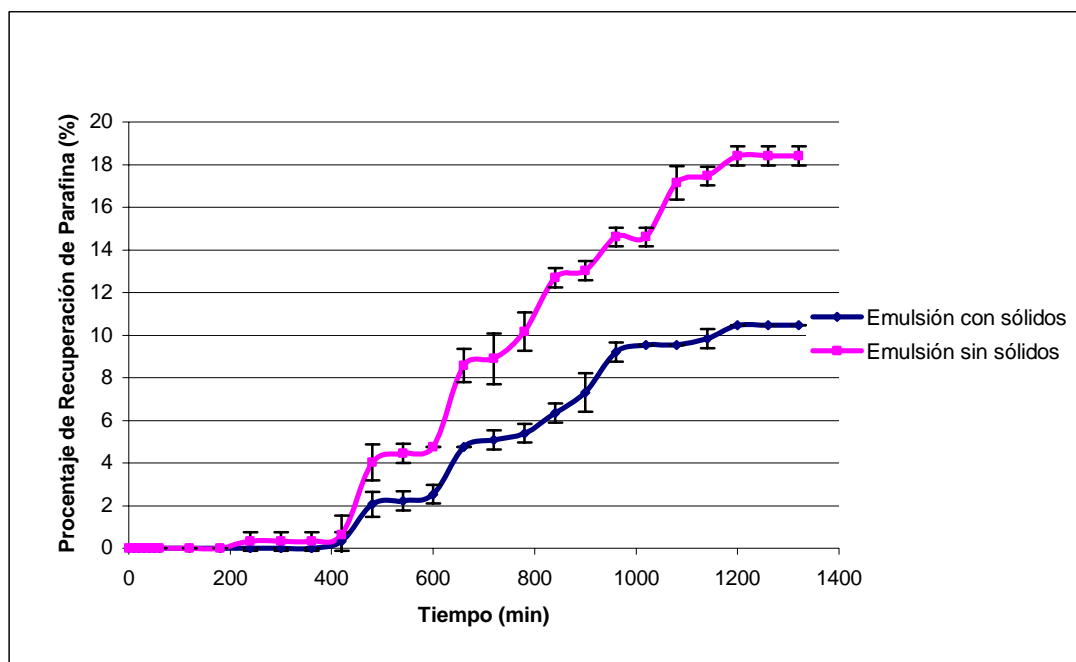


Gráfico 1. Estudio de la estabilidad de una emulsión con Carbonato de Calcio y sin Carbonato de Calcio para una mezcla de SPAN 20 y SPAN 80

La otra experiencia fue realizada con una mezcla de SPAN 80 y N-100 para una emulsión de HLB de 5,2 que presenta una gran estabilidad, pues no se nota una significativa separación de las fases rápidamente, permitiendo hacer un estudio de la presencia de diferentes sólidos en una emulsión.

La estabilidad de la emulsión W/O fue evaluada preparando tres mezclas por separado; éstas permanecieron a temperatura ambiente bajo acción de la gravedad como fuerza impulsora natural, promoviendo la separación de las fases a medida que transcurría el tiempo.

Las observaciones se realizaron diariamente de forma simultánea en cada emulsión siguiendo un registro de datos durante un período de tiempo de 20 días, el cual corresponde al tiempo de vida media de la emulsión (50% de la separación de la parafina). En este estudio se observó el 50% de separación para el caso de la bentonita mientras para los otros sólidos no se alcanzó una separación mayor. Dichos cambios se evidenciaron en pequeñas variaciones en la apariencia física de la emulsión y en la cantidad de parafina concentrada en el tope.

Es importante mencionar que a pesar de elaborar sistemas de emulsiones con el mismo valor de HLB existe una notable diferencia entre sus estabilidades y esto se presume que sea por un efecto de sinergia.

En los gráficos del 2 al 5 muestran el porcentaje de parafina separada durante la ruptura de la emulsión sintética W/O sin aplicación de campo eléctrico DC en función del tiempo para diferentes sólidos. Sólo se observó la formación de una capa concentrada o clarificada de fase externa en la parte superior de la emulsión.

Los sólidos con mejor estabilidad son el Carbonato de Calcio y el Sílice (ver Gráfica 2 y 3) quienes alcanzan una separación de 7 y 16% respectivamente para una cantidad de 2g; y valores menores a medida que se agrega menos cantidad de dichos sólidos.

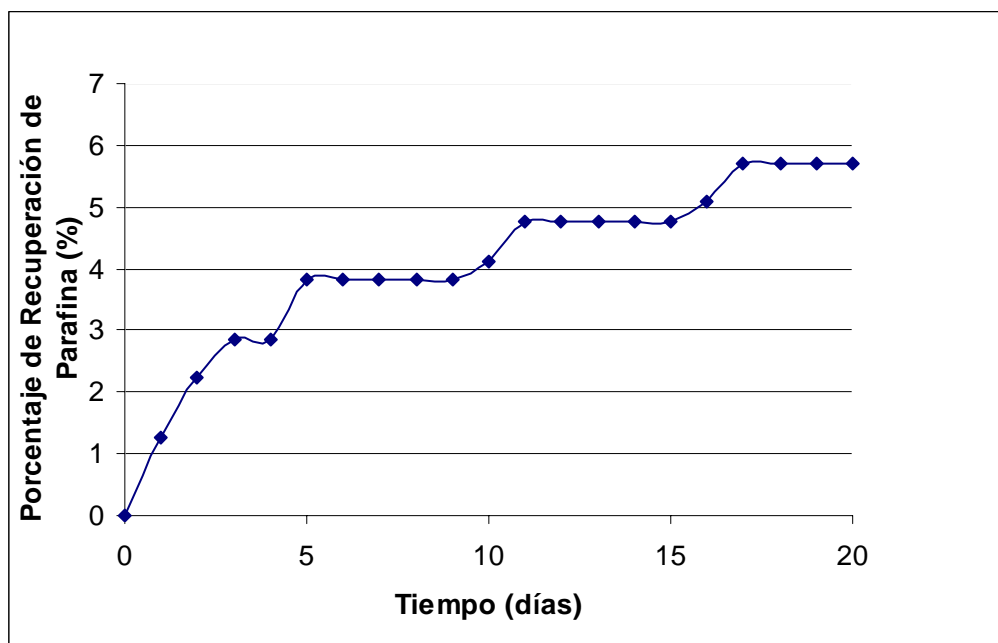


Gráfico 2. Estudio de la estabilidad de una emulsión sin sólidos para una mezcla de N-100 y SPAN 80

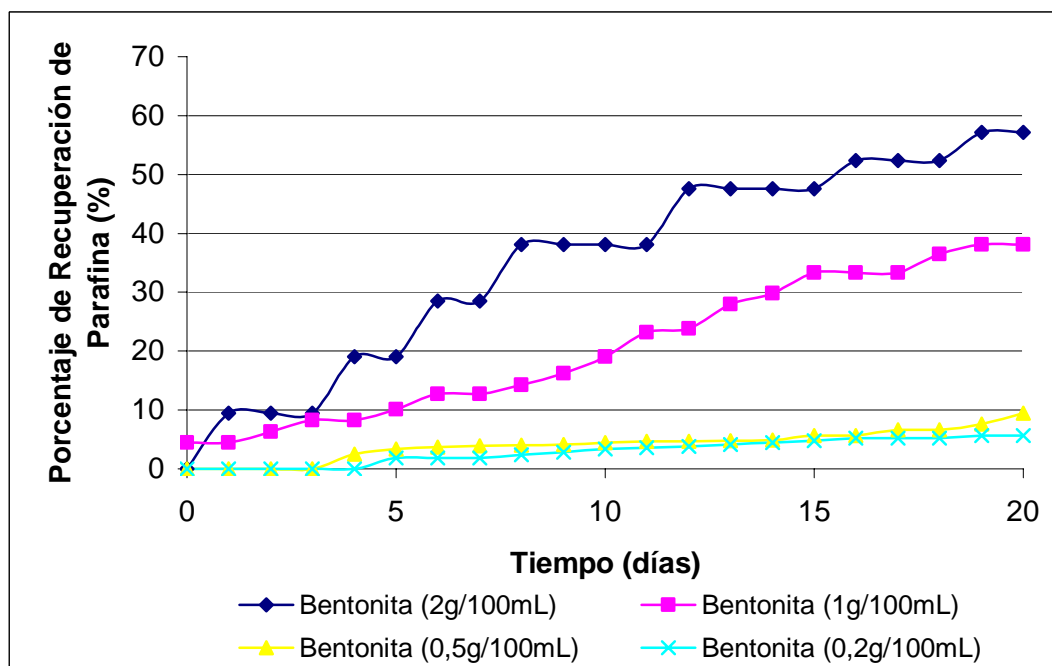


Gráfico 3. Estudio de la estabilidad de una emulsión al agregar diferentes concentraciones de Bentonita para una mezcla de N-100 y SPAN 80

La Bentonita es quien presenta la mayor inestabilidad de las emulsiones preparadas, con cantidades de 2g llega a un porcentaje de separación cercana al 60% y a medida que se disminuye la concentración de ésta en la emulsión se muestra un aumento en de la estabilidad.

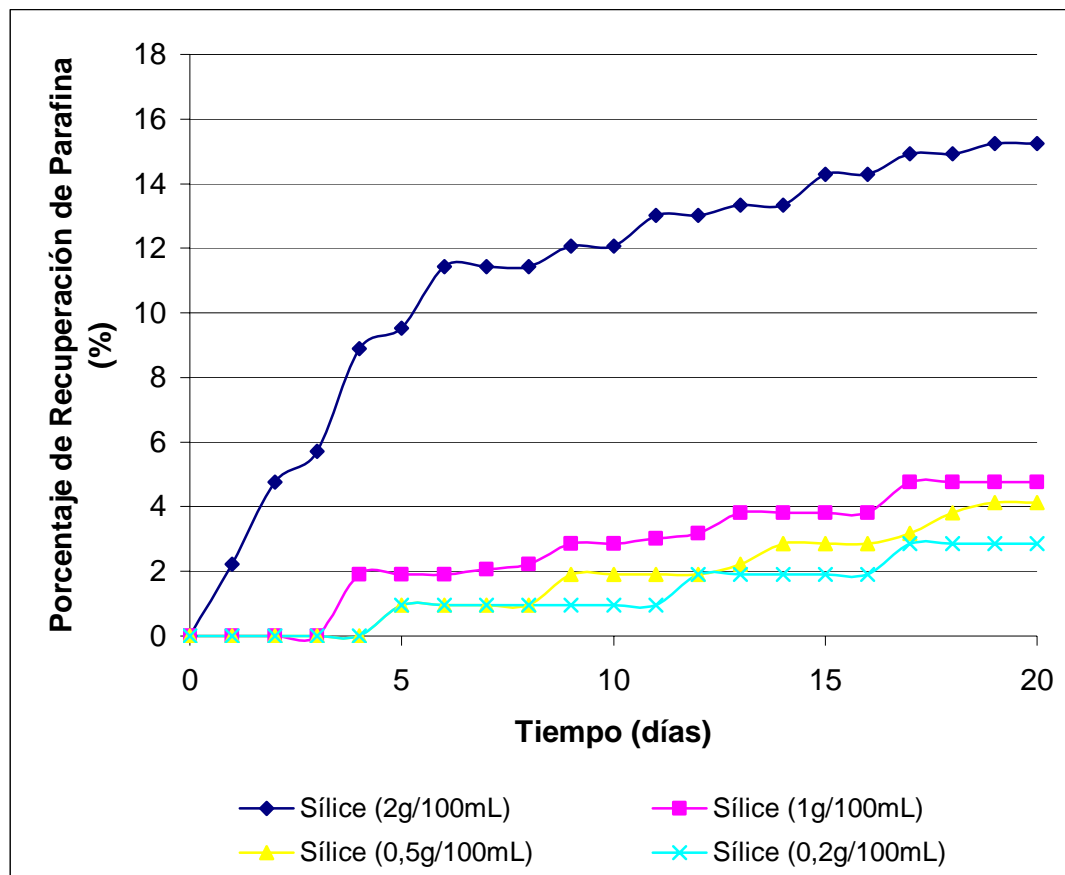


Gráfico 4. Estudio de la estabilidad de una emulsión al agregar diferentes concentraciones de Sílice para una mezcla de N-100 y SPAN 80

También se puede observar que la estabilidad de una emulsión depende del tipo de sólido y de las cantidades que se agreguen, el mayor porcentaje de separación de parafina se obtuvo con 2g de bentonita seguida por la misma cantidad de sílice; para la otra cantidad de sólidos evaluada, 0,2 g, la separación de parafina no pasa de un 18% para cada uno de los casos estudiados. Un incremento en la concentración de

partículas sólidas usualmente resulta en un incremento de la estabilidad, debido a que las partículas forman una estructura rígida que produce un impedimento para la coalescencia de las gotas.

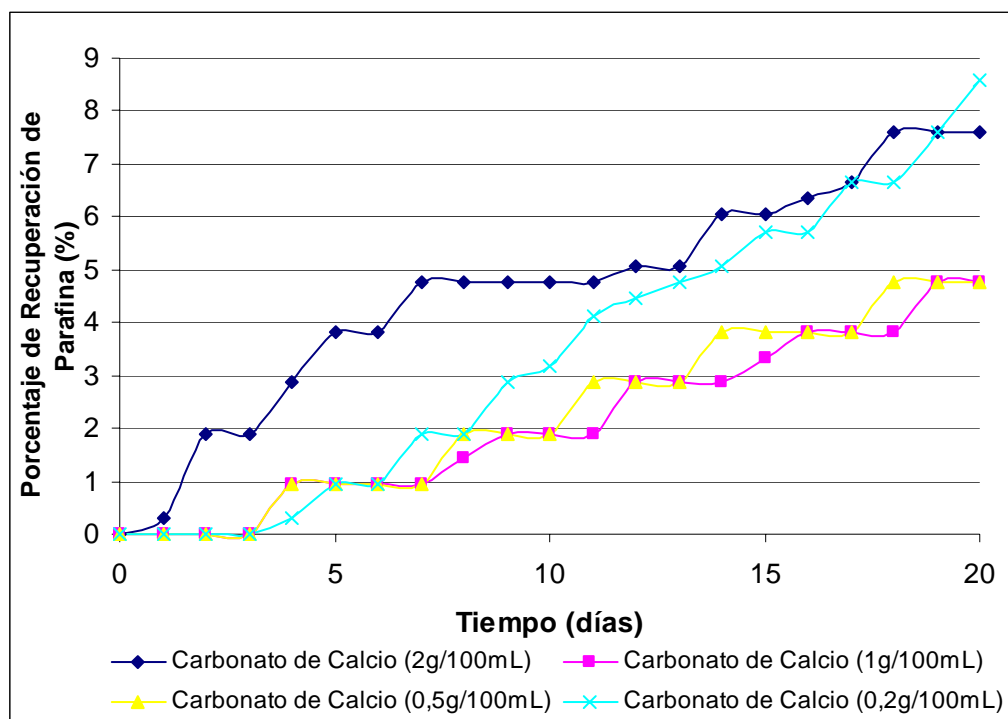


Gráfico 5. Estudio de la estabilidad de una emulsión al agregar diferentes concentraciones de Carbonato de Calcio para una mezcla de N-100 y SPAN 80

De las graficas anteriores se puede decir que la bentonita es más hidrofílica que el carbonato de calcio y de la sílice; a la bentonita no le gusta la fase aceite por lo tanto se aglomera entre ella formándose estructuras más pesadas que producen una gran inestabilidad en la emulsión. (ver Figura 37)



Figura 37. Comparación de estabilidad de emulsiones con 2 g de diferentes sólidos

5.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE CAMPO ELÉCTRICO EN LA DESESTABILIZACIÓN DE UNA EMULSIÓN CON Y SIN SÓLIDOS

En los gráficos que se presentarán en esta sección se puede visualizar el efecto del campo eléctrico para diferentes cantidades de sólidos en la recuperación de parafina y agua a través del tiempo.

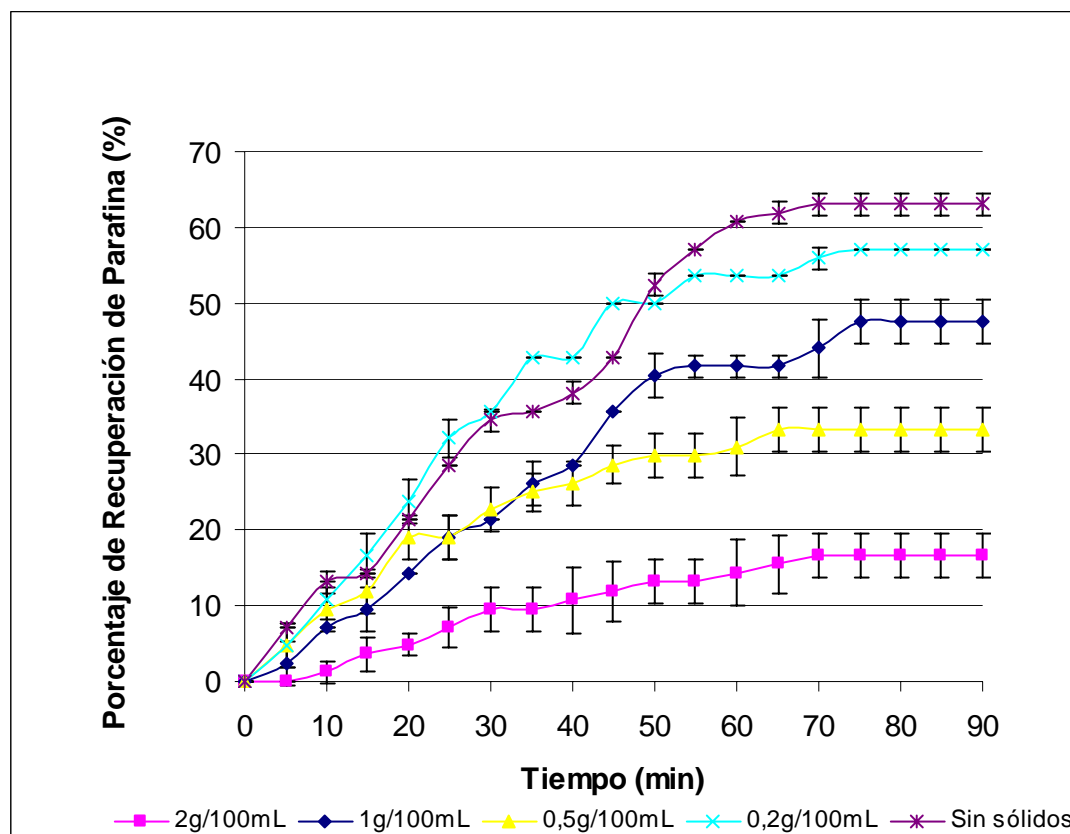


Gráfico 6. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar diferentes concentraciones de sílice (13,4µm) aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.

En el Gráfico 6 se puede observar la recuperación de parafina para emulsiones formuladas con sílice con un diámetro de volumen proyectado de 13,4 µm. Para este caso se puede observar que la sílice tiene menor porcentaje de recuperación para todas las cantidades de agregación del sólido con respecto a la emulsión preparada sin sólidos. Para 0,2 g se puede observar que en los primeros 40 min está a la par de la emulsión sin sólidos; sin embargo a partir de este punto la recuperación tiende a mantenerse cerca, pero siempre menor.

Teóricamente se esperaba que la cantidad de parafina recuperada fuese mayor para emulsiones con sólidos; sin embargo, éste no es el caso para la sílice, debido su naturaleza.

Este comportamiento se explica por la gran acumulación de sílice entre los dos electrodos, lo que produce una resistencia adicional al campo eléctrico. Eventualmente a medida que la cantidad de sílice disminuye la recuperación tiende a ser mayor, pues el campo ya no estaría impedido (ver Figura 38).

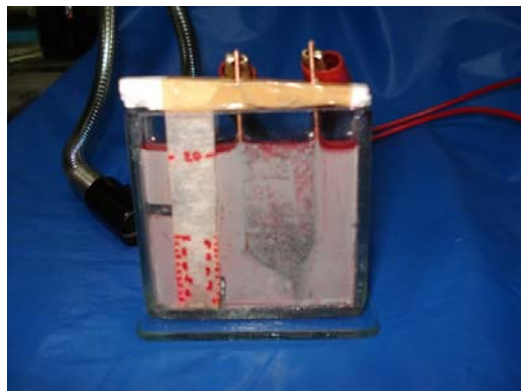


Figura 38. Emulsión con Sílice

En el Gráfico 7 se muestra la recuperación de parafina para emulsiones formuladas con bentonita, con diámetro de volumen proyectado de $15,7 \mu\text{m}$. Para este caso se puede observar que la bentonita tiene menor porcentaje de recuperación para las cantidades de agregación del sólido de 2g y un mayor porcentaje de recuperación a 0,2g.

El comportamiento de menor recuperación puede ser explicado debido a que la bentonita tiene la propiedad de ser densificante y, por lo tanto, aumenta la viscosidad de la emulsión; a grandes cantidades de ésta el campo se encuentra totalmente impedido para promover la coalescencia de las gotas.

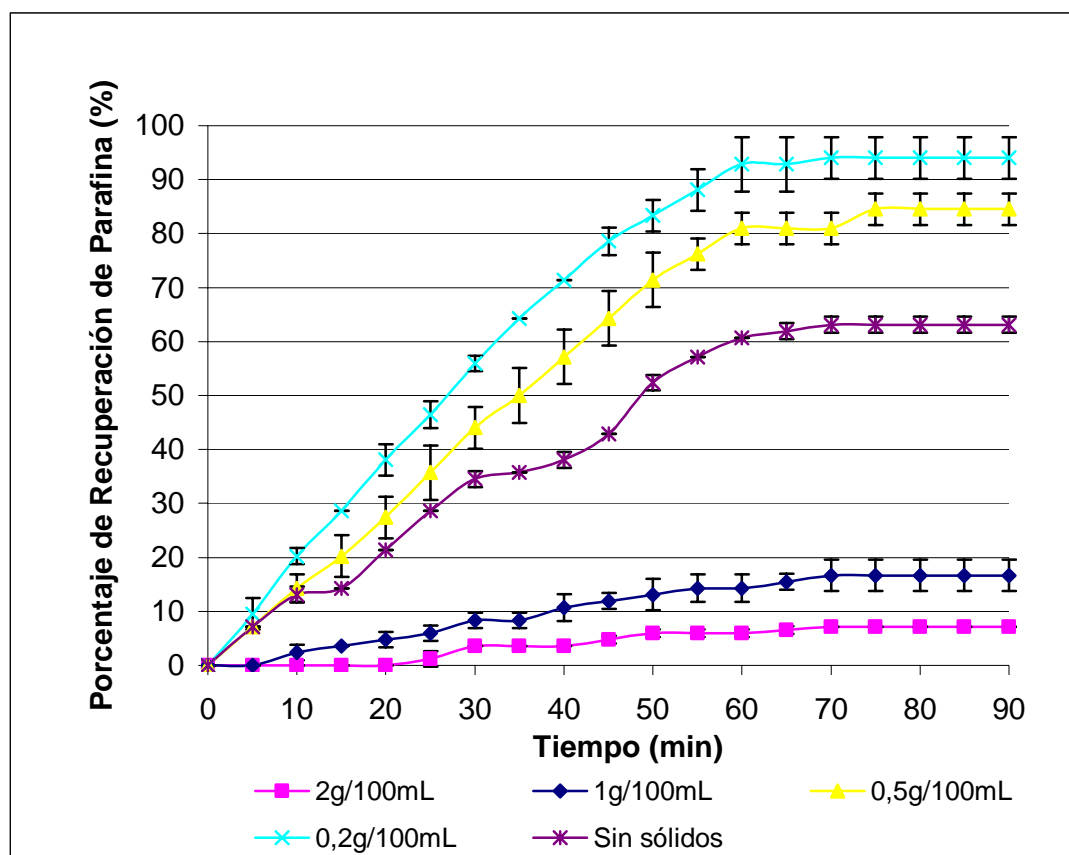


Gráfico 7. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar diferentes concentraciones de bentonita (15,7 μm) aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.

Por otra parte, la mayor recuperación de parafina para menores cantidades de sólidos puede explicarse porque al existir menor cantidad de bentonita en la emulsión el campo eléctrico será más heterogéneo y esto promueve la coalescencia de las gotas.



Figura 39. Emulsión con Bentonita

Se esperaba que la cantidad de parafina recuperada fuese mayor para emulsiones con sólidos; sin embargo, éste no es el caso para todas las agregaciones de bentonita; en este punto de la experiencia se puede pensar que la cantidad de sólidos en una emulsión es determinante a la hora de recuperación de cualquier fase.

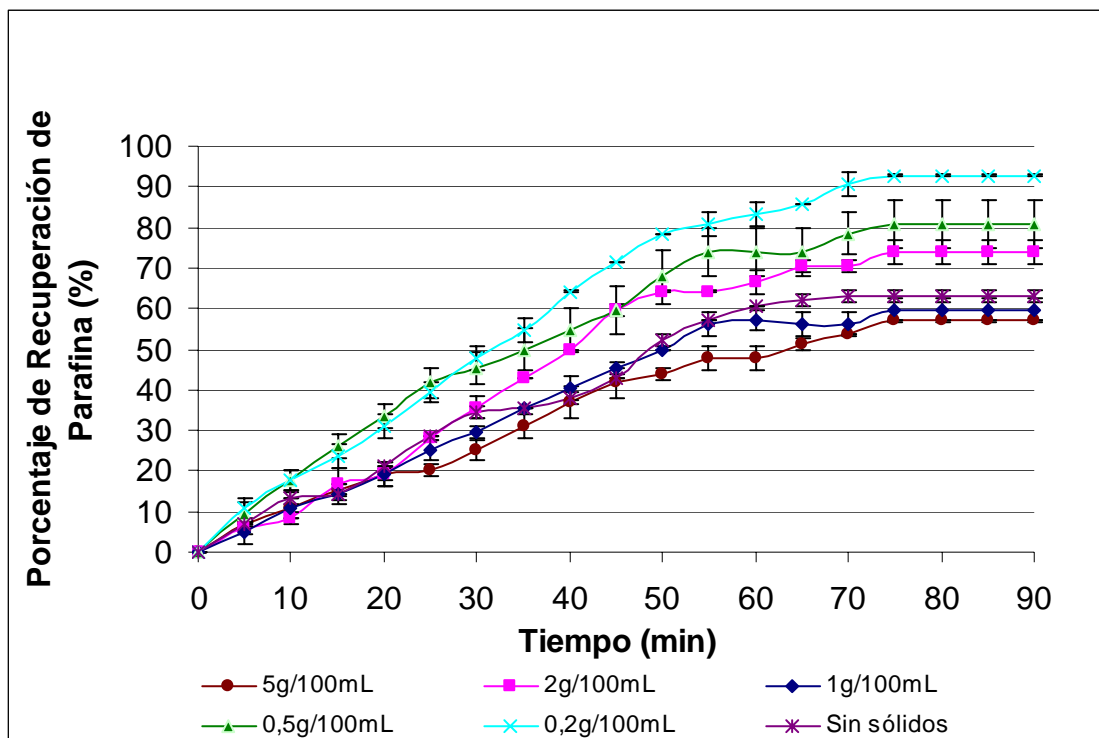


Gráfico 8. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar diferentes concentraciones de carbonato de calcio ($23,9\mu\text{m}$) aplicando un campo eléctrico de $1,5\text{ KV/cm}$.

En el Gráfico 8 se presenta la recuperación de parafina para emulsiones formuladas con Carbonato de Calcio con un diámetro de volumen proyectado de 23,9 μm . Para este caso se puede observar que el carbonato de calcio permite mayor porcentaje de recuperación para todas las cantidades de agregación del sólido.

Se cumple que la cantidad de parafina recuperada es mayor para emulsiones con sólidos; esto debido a que la presencia de este sólido para cualquier agregación produce heterogeneidad en el campo eléctrico, lo que promueve la coalescencia de las gotas.

En la tabla 6 se muestra la recuperación de agua al pasar una hora de aplicación del campo eléctrico

Tabla 6 Porcentaje de Separación del agua para diferentes cantidades de sólidos

Porcentaje de Separación del agua para diferentes cantidades de sólidos (%)				
Sólido (gr)	0,2	0,5	1	2
Carbonato (23,9 μm)	16,7	25,0	16,7	50,0
Bentonita (15,7 μm)	16,7	0,0	0,0	0,0
Sílice (13,4 μm)	27,8	47,2	33,3	0,0
Carbonato (43 μm)	16,7	25,0	16,7	33,3
Sin sólidos	44			

En esta tabla se observa que con Carbonato de Calcio de 23,9 μm para una cantidad de 2g se recupera la mayor cantidad de agua; con este sólido se obtiene la fase acuosa más limpia (con menor cantidad de otras fases). Para el resto de los sólidos la visualización se dificultó, esto ocurre porque el sílice y la bentonita son mas hidrofílicas y, por lo tanto, en el fondo de la celda hay una mezcla de sólidos más agua.

En los gráficos 9 al 12 se puede visualizar la comparación de los diferentes porcentajes de recuperación de parafina al agregar diferentes cantidades de sólidos al aplicar campo eléctrico en la recuperación de parafina y agua a través del tiempo.

En el Gráfico 9 se observa el porcentaje de recuperación de parafina al agregar 2g de sólido en una emulsión.

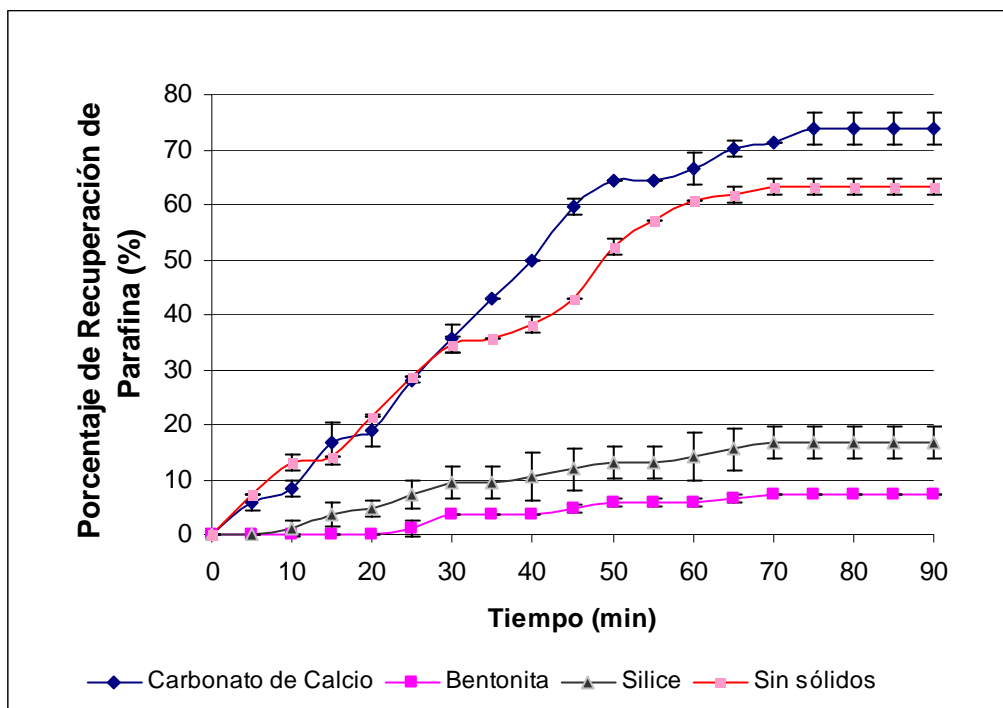


Gráfico 9. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar 2gr/100mL de diferentes sólidos en una emulsión aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.

En los Gráficos 9 y 10 se puede observar la recuperación de parafina para emulsiones formuladas con sílice, bentonita y carbonato de calcio (23 μ m). En estos casos el carbonato de calcio tiene mayor porcentaje de recuperación seguido por la sílice y la bentonita; sin embargo para esta cantidad de sólidos la bentonita y la sílice están por debajo de la recuperación de una emulsión sin sólidos. Esto puede explicarse tanto por la naturaleza de la partícula como por la cantidad agregada de las mismas puesto que debilita el campo eléctrico aplicado en la emulsión.

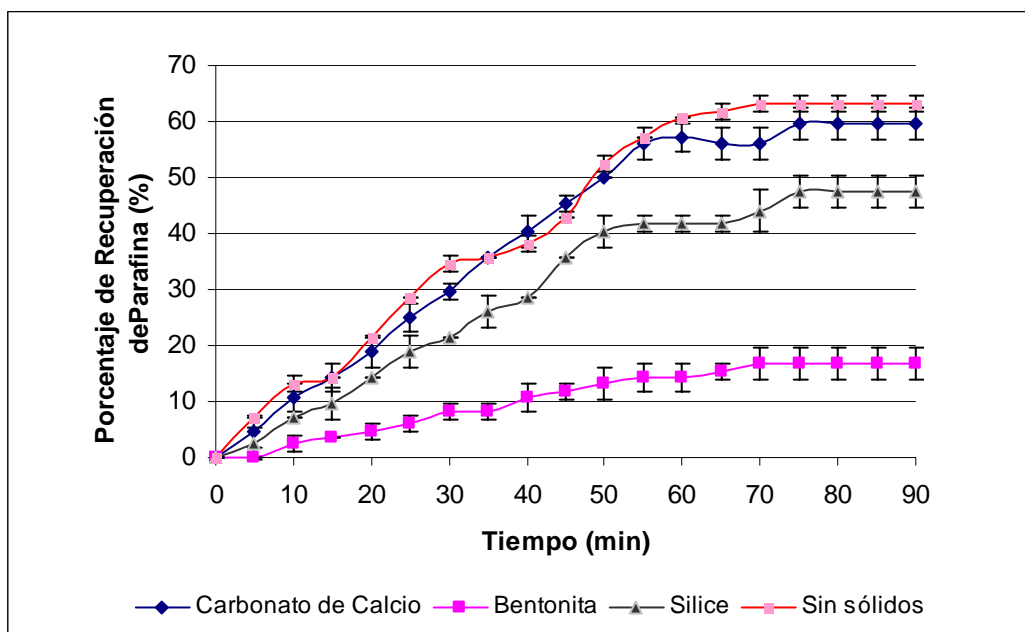


Gráfico 10. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar 1g/ 100mL de diferentes sólidos en una emulsión aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.

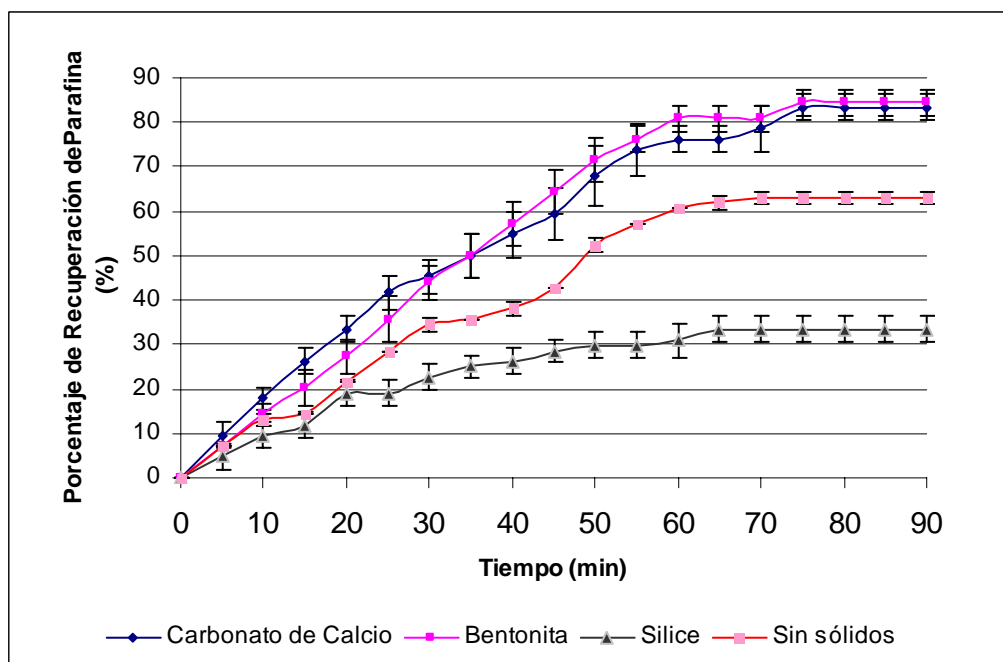


Gráfico 11. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar 0,5g/100mL de diferentes sólidos en una emulsión aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.

En el Gráfico 11 se presenta la recuperación de parafina para emulsiones formuladas con sílice, bentonita y carbonato de calcio. Para el caso en que se agregó 0,5 g se puede observar que el carbonato de calcio y la bentonita tienen mayor porcentaje de recuperación y que la sílice está por debajo de la emulsión sin sólidos. Este comportamiento de la sílice puede explicarse por la cantidad agregada del mismo puesto que debilitan el campo eléctrico aplicado en la emulsión. La cantidad agregada de de bentonita y carbonato de calcio promueven la heterogeneidad del campo eléctrico y se promueve la coalescencia de las gotas.

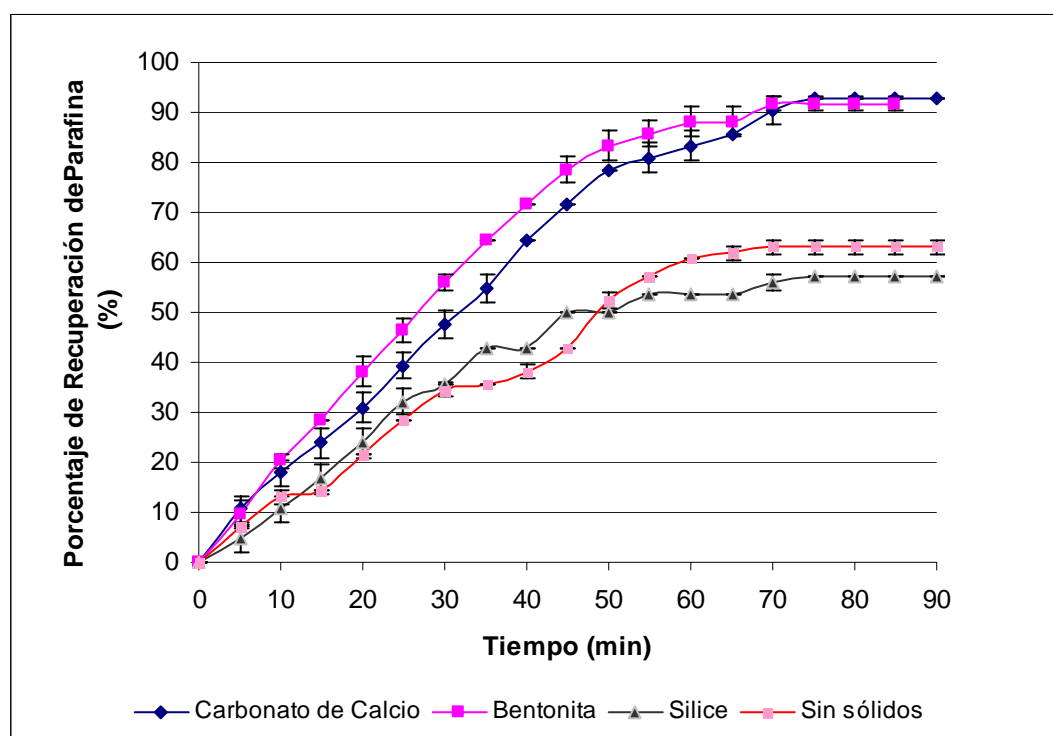


Gráfico 12. Porcentaje de recuperación de parafina al agregar 0,2g/100mL de diferentes sólidos en una emulsión aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.

En el Gráfico 12 se muestra la recuperación de parafina para emulsiones formuladas con 0,2 g sílice, bentonita y carbonato de calcio. Como se puede observar la bentonita produce mayor porcentaje de recuperación, seguido por el carbonato de

calcio y la sílice; para esta cantidad de sólidos la bentonita y la sílice tienen un óptimo en su recuperación, esto puede explicarse tanto por la naturaleza de la partícula como por la cantidad agregada de las mismas y a la promoción de la coalescencia de las gotas por medio de un campo eléctrico heterogéneo.

5.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULAS:

Para ver el efecto del tamaño de partículas de los sólidos en la emulsión se procedió a formular dos emulsiones con Carbonato de calcio de dos tamaños de partículas diferentes, 23,9 μm y 43 μm .

A continuación se presentan los Gráficos 13 y 14 para observar el porcentaje de recuperación de parafina al agregar carbonato de calcio con diferente tamaño de partículas en una emulsión. Consiguiéndose que la recuperación de parafina es mayor con el carbonato de calcio de menor diámetro.

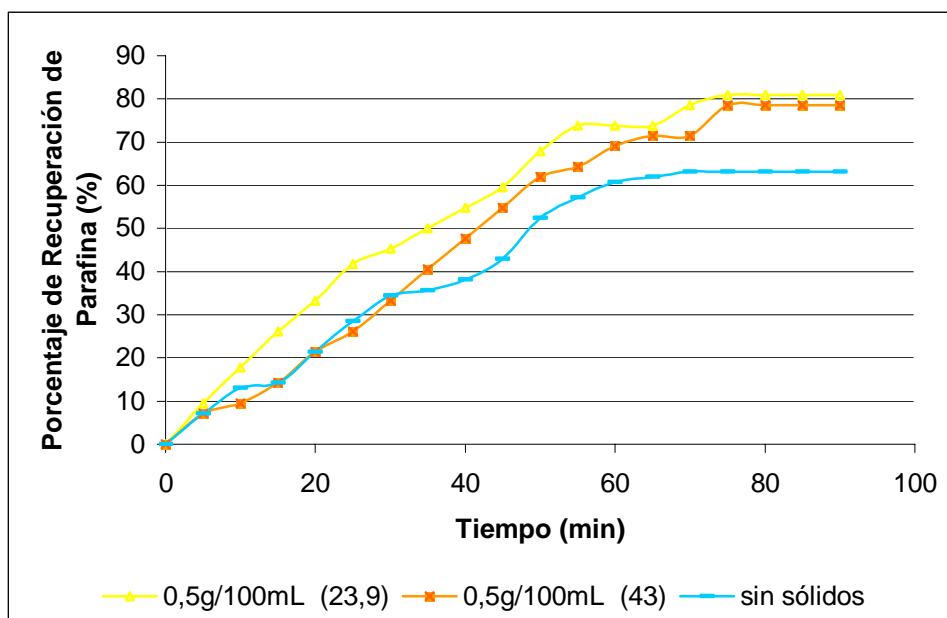


Gráfico 13. Porcentaje de recuperación de parafina para emulsiones con 0,5g/100mL de Carbonato de Calcio para diferentes tamaños de partícula aplicando un campo eléctrico de 1,5KV/cm.

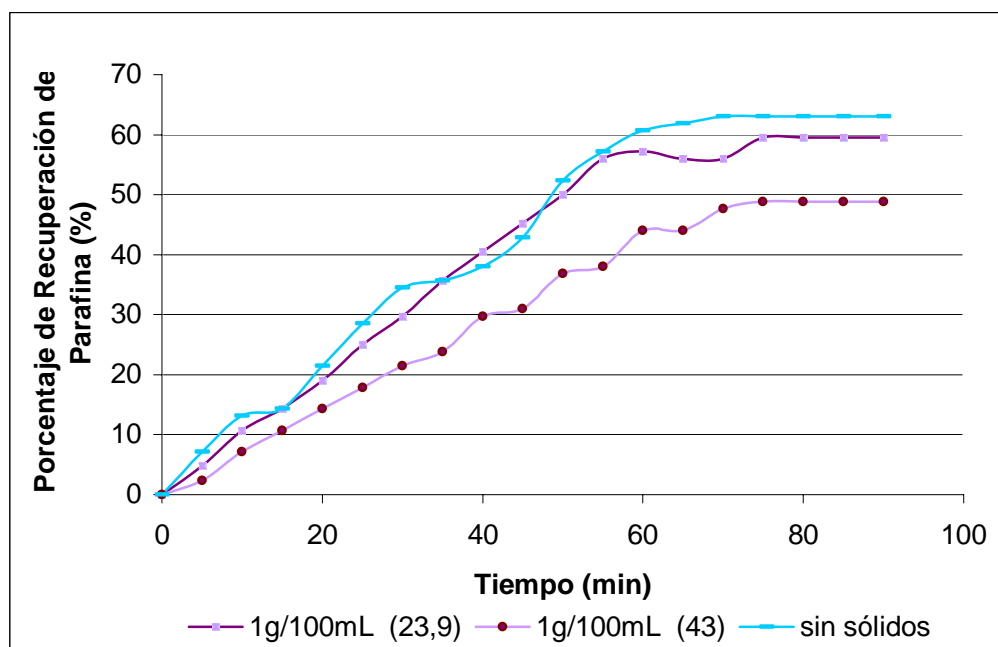


Gráfico 14. Porcentaje de recuperación de parafina para emulsiones con 1g/100mL de Carbonato de Calcio para diferentes tamaños de partícula aplicando un campo eléctrico de 1,5KV/cm.

No obstante en el gráfico 15 se puede observar que a medida que se disminuye la cantidad de sólidos en la emulsión el tamaño de partícula no afecta sustancialmente la recuperación de la parafina.

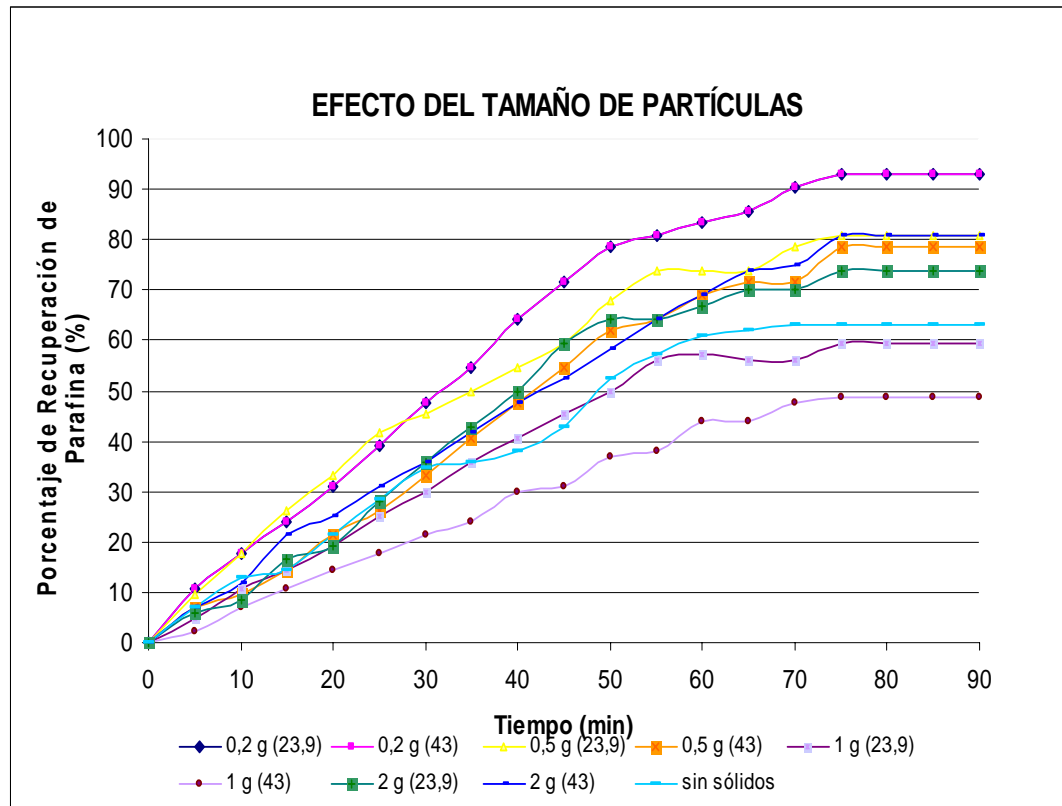


Gráfico 15. Porcentaje de recuperación de parafina para diferentes tamaños de partícula aplicando un campo eléctrico de 1,5 KV/cm.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Después de los resultados obtenidos se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

- La estabilidad de emulsiones con sólidos es mayor que sin la presencia de éstos.
- La estabilidad de una emulsión con sólido depende del tipo del sólido y de las cantidades que se agreguen de los mismos.
- Para las emulsiones que se estudiaron, la Bentonita produce emulsiones menos estables; la Sílice y el Carbonato de Calcio producen una gran estabilidad en las emulsiones.
- La aplicación de campo eléctrico de corriente DC a una emulsión del tipo W/O permite la desestabilización y separación de los componentes.
- Para el estudio realizado con la Sílice la recuperación para cada barrido es siempre menor a la recuperación obtenida con emulsiones sin presencia de sólidos.
- La cantidad de sólidos en una emulsión es determinante a la hora de recuperar cualquier fase. Sin embargo, en este estudio se observó que el tamaño de las partículas no juega un papel importante.
- La mayor recuperación de las fases de las emulsiones que contienen 1 y 2 g de sólidos, se logró con el Carbonato de Calcio.
- Para emulsiones con una cantidad de 0,5 g de sólidos, tanto el Carbonato de Calcio como la bentonita producen alta recuperación de las fases.
- Para emulsiones con una cantidad de 0,2 g de sólidos, la Bentonita permite recuperar mayor cantidad de las fases.

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES

- Hacer un estudio más detallado de la influencia de los factores fluomecánicos (densidad, viscosidad, etc.) en la estabilidad de la emulsión.
- Una manera efectiva para remover agua y sólidos de una emulsión de agua en aceite estabilizada por sólidos sería formular emulsiones con sólidos más hidrofílicos; así el agua y el sólido pueden ser removidos al mismo tiempo resultando en aceite más limpio.

CAPÍTULO VIII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alayon, Mario y otros (2002). **Efecto de partículas de arcilla hidrofóbica en la formulación y propiedades de una emulsión.** 3^{er} Congreso Mundial sobre Emulsiones, Lyon Francia
- Binks, Bernard (2002). **Partículas como surfactantes: similitudes y diferencias.** Current Opinion in Colloid and Interface Science 7: 21-41
- Biblioteca digital de la Universidad de Chile. **Reología de los sistemas dispersos. emulsiones, suspensiones y dispersiones semisólidas.** Disponible en: mazinger.sisib.uchile/repositorio/ap/ciencia_quimica_y_farmaceuticas/ap-fisquim-farm14/c21.html. (Consultado Julio 2006)
- Binks, B.P. y Lunsdon, S.O (2000). **Influencia de la mojabilidad de las partículas en el tipo y estabilidad de emulsiones libres de surfactante.** Langmuir. Vol 16: 8622-8631
- De Almeida, A. y Rodríguez, N. (2006) Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química. Caracas
- Donis, R. y Ricaurte, M. (2005). **Evaluación integral de la deshidratación del crudo SLOP en el patio de tanques Lagunillas Norte.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería de Petróleo, Caracas.
- Guerra, M. (2006). **Desarrollo de un protocolo para la preparación de emulsiones estables y reproducibles de agua en aceite.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química. Caracas.

- Guerrero, Nadia y Ortega, Yumaiti (2007). **Estudio de la influencia del campo eléctrico DC y del contenido de agua en la estabilidad de emulsiones de agua en aceite.** Trabajo Especial de Grado. En Desarrollo. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Lopez, Javier. **Tratamiento de un concentrado de cobre.** Disponible en: http://www.unap.cl/museomin/basededatos/mineria_metalicos.htm. (Consulta: Agosto 2006)
- Lucassen-Reynders, H. y Van den Tempel, M (1963) **Stabilization of water in oil emulsions by solid particles.** Physicochemical Vol. 67
- Menon, V. B., Nikolov, D. y Wasan, D (1988). **Interfacial effects in solids-stabilized emulsions: Measurements of film tension and particle interaction energy.** Journal of Colloid and Interface Science. Vol 124, N°I. Julio
- Menon, V.B. y Wasan, D (1988). **A review of the factors affecting the stability of solids-stabilized emulsions.** Separation Science and Technology. Vol 23: 2131-2142
- Menon V.B. Wasan D (1988) **A review of the factors affecting the stability of solids-stabilized emulsions.** Separation Science and Technology. Vol 23.
- Nuñez, Orlando (2000). **Manual de deshidratación de crudos en el oriente de Venezuela**
- Padrón, A. y Zúñiga, P. (2005). **Aplicación de la Técnica de Microscopía Óptica para la Caracterización de Sistemas Dispersos Formados por Crudo, Agua y Sólidos.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química, Caracas.

-
-
- Pérez, B. y Garfías, F (2002). **Deshidratación del crudo Maya mediante un campo eléctrico de corriente continúa.** Revista de la Sociedad Química de México. Vol 46, N°3.
 - Rivas, H y otros. (2003). **Sobre emulsiones de bitumen en agua.** Acta Científica Venezolana, Vol 54 N°3
 - Salager, Jean Louis (1999). **Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas.** Cuaderno FIRP S747 parte B: Propiedades de las emulsiones y su medición. Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Mérida
 - Salager, Jean Louis (1999). **Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas.** Cuaderno FIRP S747 parte A: Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica. Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Mérida
 - Salager, Jean Louis (2002). **Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios poroso.** Cuaderno FIRP S122. Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Mérida
 - Salager, Jean Louis (1992). **El mundo de los surfactantes.** Cuaderno FIRP 311.Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Mérida.
 - Salager, Jean Louis y Fernández, A (2002).**Surfactantes tipos y usos.** Cuaderno FIRP S300-A .Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Mérida.
 - Salager, Jean Louis y Marfisi,S (2004). **Deshidratación del crudo.** Cuaderno FIRP 853-PP. Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Mérida.
 - Santana, Raúl. **Definición y propiedades de las Emulsiones**
 - Disponible en: <http://www.textoscientificos.com> (Consulta; Mayo 2006.)

- Suárez, José (2001). **PDVSA saneará 12 mil fosas de desechos petroleros.** El Mundo/Economiza. Disponible en <http://www.elmundo.com.ve/ediciones/2001/04/p1-9s1.html> (Consulta: Abril 2006)
- Sullivan, A. y Kilpatrick, P (2002). **The effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability.** Journal Ind. Engineering Chemical N°41: 3389-3404
- Vernon C, Jaime.(2001). **Manual de Laboratorio de Operaciones Unitarias Práctica 2 Emulsificación.** Univeridad Autónoma Metropolitana Unidad Iztalapa México.
- Yan, N., Gray, M. y Masliyah, J (2001). **On water-in-oil emulions stabilized by fine solids.** Elsevier Science Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engeniering Aspects 193: 97-107