



**Lab. de Formulación, Interfases,  
Reología y Procesos**

Tel: ++58(0)274-2402954 fax 2402957  
<http://www.firp.ula.ve>



**2007 PUBLICATIONS AND COMMUNICATIONS  
BY LAB. FIRP ASSOCIATES**

**ROJAS O. J., BULLON J., YSAMBERTT F., FORGIARINI A., ARGYROPOULOS D. S., SALAGER J. L.**

**Lignin as Emulsion Stabilizers.**

In *Materials, Chemicals and Energy from Biomass*, D. Argyropoulos Ed., American Chemical Society. ACS Symposium Series N° 954. pp. 182-199 (2007)

**ABSTRACT.** We report on the use of (kraft and soda) lignins as polymeric amphiphiles for the stabilization of emulsions. Lignins' phase behavior in oil/water systems is presented and explained in terms of their molecular affinities. Emulsions with various oils were formulated and their properties were rationalized in terms of lignin surface activity as a function of pH and salinity. It is concluded that lignins are effective emulsion stabilizer; the resulting emulsions behave according to the balance of affinities between oil and water phases and lignin-based emulsions can be tailored to meet specific demands.

**QUESTE S., SALAGER J. L., STREY R., AUBRY J. M.**

**The EACN Scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams.**

*J. Colloid Interface Science* **312**, 98-107 (2007).

**ABSTRACT :** The phase behaviour of C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>-oil-water systems at constant o/w ratio and variable temperature (fish diagram) has been investigated for several homogeneous oil families. The temperature T\* and surfactant concentration C\* at the critical point were determined for 10 n-alkanes varying from C<sub>6</sub> to C<sub>28</sub>, as well as for a series of alkyl-cyclohexanes and alkylbenzenes. On the basis of T\*, equivalent alkane carbon numbers (EACN) were assigned to non-linear alkanes, alkylbenzenes and alkylcyclohexanes. The consistency of the method was shown by corroborating that the EACN values of oils previously investigated with other CiEj (dibutylether, squalane, isopropyl myristate and dodecylbenzene) are the same when determined with C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>. The fact that two oils of different nature but with the same EACN (i. e., the same T\*) do not exhibit the same C\* is discussed in terms of monomeric solubility of the surfactant in the oil (CMC<sub>oil</sub>).

**PIZZINO A., RODRIGUEZ M. P., XUEREB C., CATTE M., VAN HECKE E., AUBRY J. M., SALAGER J. L.**

**Light Backscattering as an Indirect Method for Detecting Emulsion Inversion.**

*Langmuir* **23**, 5286-5288 (2007)

**ABSTRACT:** Many phenomena take place during the different type of emulsion inversions, particularly a change in interface curvature and drop size which could be detected by the backward light scattering. The monitoring of the backscattering signal allows to detect the

emulsion inversion in the three main cases, one transitional and two catastrophic types. The backscattering data could give some clue on emulsion morphology which are not available from conductivity measurement.

**CELIS M. T., GARCIA-RUBIO L.**

**Spectroscopy as a tool for characterization of monomer emulsions,**

*J. Dispersion Science & Technology* **28**, 271-278 (2007)

**ABSTRACT:** Emulsion droplet size results of two competitive effects that take place during emulsification process i.e., drop break up and drop coalescence. The properties of the emulsions can be described by the droplet size distribution, which gives a statistical inventory of the dispersed phase fragmentation. This research reports measurements of droplet size distribution from multiwavelength transmission data and estimated of droplet size from electron microscope/osmium tetroxide technique. The quantitative interpretation of the transmission spectrum is performed in the spectral range (300 -820 nm) leading to reliable estimates of droplet size populations in the range of 1- 20  $\mu\text{m}$  as function of the monomer concentration. The measurements reported are simples, fast, highly reproducible and potentially applicable to further our understanding of particle nucleation in emulsion polymerization reactions.

**CARNAHAN N., SALAGER J. L., ANTON R. E.**

**Effect of Resins on Stability of Asphaltenes**

Paper OTC 19002. *Offshore Technology Conference* Houston, TX USA, April 30 - May 3, 2007.

**ABSTRACT:** For deepwater operations involving crudes with risk of asphaltenes destabilization, knowledge of the properties and behavior of the effective resins could be useful for selection of additives. Hydrocarbon reservoir fluids can exhibit a tendency to deposit asphaltenes, typically depositing them in pressure drop locations down hole, in subsea trees, and/or surface separators. Asphaltenes phenomena remain challenging to accurately predict and control. The key to advances in technology are related to improved experimental definition of the fundamental characteristics and behavior of this complex system. Asphaltenes deposition in wells, valves and flowlines decreases throughput and blocks production. Asphaltenes are a class of macromolecules that are soluble in aromatic solvents. They are insoluble in aliphatic solvents, although they may appear solubilized in the presence of certain types of resins. Asphaltenes are usually solubilized in undisturbed samples at the reservoir pressure and temperature. As the reservoir fluid is produced and the pressure drops, apparent solubility of asphaltenes decreases until the oil reaches the bubble point. As the pressure continues to drop, asphaltenes become increasingly unstable and may precipitate. Precipitated asphaltenes are sticky amorphous pseudo-solids, which tend to deposit on surfaces of tubing and production equipment. Experimental results indicate that naturally-occurring resins isolated from Boscan crude oil have a stabilizing effect on asphaltenes in Hamaca crude oil, as well as in Boscan crude oil. Subsequent laboratory study indicates that resins isolated from Cerro Negro and Furrial crude oils stabilize asphaltenes in samples of Boscan, Hamaca, Furrial and Cerro Negro crude oil. Resins of Type II were isolated from Boscan, Hamaca, El Furrial and Cerro Negro crude oil samples. Addition of extracted Resins II to samples of crude oil showed a stabilizing effect on asphaltenes. This study shows that resins isolated from one reservoir fluid could be useful for stabilizing asphaltenes in completely different crude oil systems having very different geologic origins. The Filter Drop Spreading Method is a simple experimental technique used to accurately detect the onset of flocculation for crude oils, crude oil mixtures, and for mixtures of crude oils plus additives.

**RONDON-GONZALEZ M., MADARIAGA L. F., SADTLER V., CHOPLIN L., MARQUEZ L., SALAGER J. L.**

**Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 6. Effect of the Phase Viscosity on the Inversion Produced by Continuous Stirring**

*Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**, 3595-3601 (2007).

**ABSTRACT:** When the emulsion inversion from an abnormal O/W system to a normal W/O morphology is produced by continuous stirring, the fraction of dispersed phase at which the inversion is triggered (known as critical dispersed phase fraction) and the inversion mechanism are affected by a change in viscosity. As the viscosity of any of the phases increases, the critical dispersed phase fraction is found to decrease. When the oil phase has a similar or higher viscosity than the water phase, inversion takes place through the formation of a multiple emulsion w/O/W, in which the “W” external phase is continuously included as “w” droplets in the dispersed “O” phase drops. Hence, the apparent volume of the dispersed phase increases until a critical value is reached and the inversion is triggered. On the other hand, if the water phase is much more viscous than the oil phase, the experimental evidence suggests that the inversion occur through the formation of a pseudo fibrous structure, in which the connectivity of the internal phase is produced by drop elongation.

**LABRADOR H., FERNANDEZ Y., TOVAR J., MUÑOZ R., PEREIRA J. C.**

**Ellipsometry study of the adsorption of asphaltenes films on glass surface.**

*Energy & Fuels* **21**, 1226-1230 (2007)

**ABSTRACT:** Asphaltene adsorption from a toluene solution on a glass surface was studied as a function of concentration, at ambient temperature and atmospheric pressure. The thickness of the asphaltene film measured by ellipsometry was found to be in the 20-298 nm range. The film thickness was found to increase by 38-70 nm after 24 h. Solutions containing asphaltene mixtures from different crude oils result in significant variations in film thickness when compared with single asphaltene cases. For CN-Ceuta and DM153- Ceuta mixtures, a diminution was observed, whereas an increase was found with the DM153-Furrial mixture. Finally, the results attained with asphaltenes in which low molecular weight compounds have been removed suggest a film swelling effect due to the alkyl-type resins which are found to modify the colloidal properties of the aggregated asphaltenes in agreement with the literature.

**PEREIRA J., LOPEZ I., SALAS R., SILVA F., FERNANDEZ C., URBINA C., LOPEZ J.**

**Contribution of resins in asphaltenes' stabilization/destabilization phenomena.**

*Energy & Fuel* **21**, 1317-1321 (2007)

**ABSTRACT:** Resins are reported to be able to contribute both to the stabilization and destabilization of asphaltenes. Resin adsorption isotherms were carried out on different substrates such as silica particles, or asphaltenes and silica-asphaltene fraction A<sub>2</sub> complexes extracted from different Venezuelan crude oils which show evidence of precipitation problems (Furrial) or do not (Hamaca, Guafita). Experimental evidence indicates that resins from Furrial crude display a much higher tendency to adsorb on the different substrates than resins from the two other crudes, even on silica particles with the same surface area for all the resins, thus indicating a higher self-interaction. This self-interaction of resin molecules is shown to be the key factor in determining whether these molecules do or do not stabilize asphaltene colloidal particles against aggregation. The results experimental results are interpreted according to a simple repulsion/adhesion alternative model.

**SALAGER J. L., RONDON M., BOURIAT P., PEREIRA J., LACHAISE J., GRACIAA A.**  
**Physical-chemistry of water-in-crude Emulsion Breaking — Recent Advances**

Keynote Lecture, *8th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling*, PETROPHASE 2007, Pau - France June 10-14, 2007

**ABSTRACT:** Stirring and mixing events during petroleum production or after marine spills tend to produce water-in-oil emulsions known to be stabilized by surfactants naturally occurring in the crude oil, e.g. asphaltenes and resins, which are quite lipophilic in nature. Demulsifier substances are added to combine with these naturally occurring surfactants to attain a so-called optimum formulation at which the stability of emulsion is found to pass through a minimum. This is a general phenomenology which has been found to apply to any type of surfactant-stabilized emulsions: at optimum formulation the overall affinity of the interfacial mixture for the oil phase exactly equilibrates its affinity for the aqueous phase, and associated properties occurring at optimum formulation are high solubilization, ultralow tension, microemulsion or liquid crystal formation, and a very rapid coalescence of emulsified systems. The rules to attain an optimum formulation have been known for a few decades since it is also optimum for enhanced recovery processes studied in the 1970's. The attainment of this balanced formulation is related to both the hydrophilicity and the concentration of the added demulsifier which both influence the interfacial composition. Bottle test experiments are carried out by changing the type and concentration of demulsifier for a crude oil and its dilutions with available amount of cyclohexane. In a typical scan with a given demulsifier, an optimum concentration is found at which the emulsion stability undergoes through a minimum. At a given demulsifier concentration, an optimum demulsifier type is found, i. e. an optimum hydrophilicity in a series of products with similar structure but varied HLB. As a consequence of these crossed effects the more hydrophilic the demulsifier is, the lesser is the concentration required to attain the minimum stability eventuality. As the crude oil is diluted, its concentration in natural surfactants decreases over a wide range, e.g. from 10,000 to 10 ppm. It is found that the required demulsifier concentration remains constant over some dilution range as if the attainment of an optimum formulation were independent of the asphaltene concentration. However, at some critical dilution, corresponding for instance to 1000 ppm of asphaltenes, the required concentration of demulsifier also decreases in such a way that there is a constant proportion between both types of surfactants. This so-called proportional regime allows to estimate the interfacial formulation contributions when asphaltenes behave as conventional surfactants, and when no gel-like interfacial aggregation takes place.

**MARFISI S., ALVAREZ G., ANTON R. E., LACHAISE J., GRACIAA A., SALAGER J.**  
**Relation between the water-in-crude oil Emulsion Breaking kinetics and the Dynamic Variation of the Interfacial Tension.**

*8th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling*, PETROPHASE 2007, Pau - France, June 10-14, 2007

**ABSTRACT:** Water-in-oil emulsions formed during petroleum production are unwanted and must be broken as soon as possible since their persistence is known to increase with time. These emulsions are stabilized by surfactants naturally occurring in the crude oil, such as asphaltenes and resins, which are quite lipophilic in nature. Natural surfactants adsorb at interface over a time scale which ranges from a few minutes to various days, and the demulsifier substances

should be added to combine with them in order to attain a so-called optimum formulation at which the stability of emulsion is found to pass through a minimum. Using the proper demulsifier formulation is of course critical, but the kinetic aspects are paramount as well, since they rule the dehydration equipment design through the settling time requirement. In practice a quicker adsorption of demulsifier is likely to fasten the lowering of the interfacial tension which is telltale of the approach of optimum formulation and related increase in coalescence rate of water drops upon contact. The present report deals with the variation of the crude-water interfacial tension as demulsifier surfactant molecules adsorption takes place as time elapses; the dynamic tension measured with a computerized pendant drop equipment always tends to decrease with time but comparisons between cases are difficult to carry out because the initially measurable tension (after a short time, says 10 seconds) varies quite a lot from case to case, as well as the final equilibrated tension (says after 1 hour or 1 day). The present report discusses various way to represent the tension decline phenomenon and suggests a dimensionless plotting method in which all cases are represented by the same curve, so that the actual variations from case to case are conveyed by a characteristic time scale that renders the kinetics of the process. Experiments with real life oil and demulsifier formulation exhibit variations of the characteristic parameter over several orders of magnitude from efficient to sluggish commercial products. The method is thus extremely handy to test demulsifier formulation and to study the effect of such variable as temperature, aqueous phase salinity or chemical additives.

**PEREIRA J. C., DELGADO J., SCORZZA C., SALAGER J. L.**

**Asphaltene flocculation related to the stability of water-in-crude emulsions**

*8th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, PETROPHASE 2007, Pau - France, June 10-14, 2007*

**ABSTRACT:** Water-in-petroleum emulsions that appear at the well head are stabilized by lipophilic surfactants naturally occurring in the crude, e.g. asphaltene, resins and the like. The physicochemical strategy behind demulsification essentially consist in adding hydrophilic surfactants that are able to combine at interface with the hydrophobic asphaltenes so that the overall adsorbed amphiphile mixture is exactly balanced, at the so-called optimum formulation. The contribution of the hydrophilic demulsifier surfactant may be numerically expressed in terms of the characteristic parameter mixing rule provided that proper experiments so-called formulation scans, are carried out. Relatively high molecular weight species, i.e. poly(20)-ethoxylated sorbitan oleate and alkyl-polypropylene-oxide sulfate extended surfactants are used as demulsifiers in different concentrations. Hamaca and Furrial crude oils are diluted in cyclohexane so that their asphaltene concentration become 1000 and 1500 ppm respectively. Emulsions are prepared with a unit water-oil ratio according to a standard procedure in which the demulsifier is added to the water phase at different concentrations. After 24 h of equilibration of the oil-water system at ambient temperature, the emulsification is carried out with an Ultraturrax turbine blender at 11,000 rpm for 30 seconds and the emulsion is poured in a test bottle. Emulsion stability is estimated in a bottle test experiment, as the time required for 50% of the water to separate in the test bottle. In each series a stability minimum is attained for a certain concentration of demulsifier which is called optimum concentration. This concentration is found to depend on the asphaltene concentration, i. e. of the degree of dilution of the crude oil by cyclohexane, and on the type of crude oil, hence of asphaltene nature. This technique allows the comparison of different formulations and is a handy tool to evaluate the performance of demulsifier candidates as far as their nature and optimum concentration are concerned.

**RONDON M., BOURIAT P., GRACIAA A., LACHAISE J., SALAGER J. L.**

**Influence of asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action to break water in oil emulsions**

*8th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, PETROPHASE 2007, Pau - France, June 10-14, 2007*

**ABSTRACT:** The stability of water-in-oil emulsions formed during oil slicks or petroleum production operations is insured by natural surfactant molecules (principally asphaltenes) that are present in the crude oil. These persistent emulsions may be broken by adding a suitable demulsifier at the proper concentration to attain a so-called optimum formulation at which the stability of emulsion is minimum. In this report the concentration of asphaltenes is varied by diluting the crude oil with a solvent such as cyclohexane, toluene or mixtures of them. The experimental evidence shows that there exists some critical asphaltene concentration at which the interfacial zone seems to be saturated. Beyond this threshold, the demulsifier concentration necessary to attain the emulsion quickest breaking is constant. Below it, the optimum demulsifier concentration is found to be proportional to the asphaltene concentration. The map of emulsion stability versus asphaltene and demulsifier concentrations exhibits a typical pattern for different demulsifiers and diluents, which contributes to improve the interpretation of the demulsifying action.

**PIZZINO A., MOLINIER V., SALAGER J. L., AUBRY J. M.**

**Les diagrammes de phases eau/huile/surfactif/température: Un outil puissant pour la préparation d'émulsions de propriétés prédéfinies et respectant le cahier de charge.**

*Journées ouest-européennes des Jeunes Chercheurs, 12-13 Juin 2007 Caen, France*

**GALINDO J., SADTLER V., CHOPLIN L., SALAGER J. L.**

**Morphology evolution through viscous oil emulsification by catastrophic phase inversion in semi-batch process**

*Paper # 89. 81<sup>st</sup> ACS Colloid & Surface Symposium, Newark - USA. June 24-27, 2007*

**ABSTRACT:** Viscous oil emulsification by catastrophic phase inversion allows to obtain fine and homogeneous drop size without an excessive energy addition. During the inversion process, a competition between composition (water/oil ratio) and formulation induces the formation of unstable multiple emulsions. We studied aqueous phase addition rate and stirring speed effects on emulsion characteristics, particularly on water mass fraction value ( $F_w$ ) at the inversion point. The studied system is composed of silicone oils (viscosities between 1 and 12 Pa.s), aqueous phase (1 % NaCl) and a mixture of nonylphenol polyethoxylate as surfactant. The emulsification process is followed-up, in situ, by simultaneous viscosity and conductivity measurements. The aqueous phase is added to the oily one, under continuous agitation until the inversion point, detected by an abrupt change in viscosity and conductivity measurements, is reached. Water mass fraction (at the inversion point) depends on multiple emulsion formation, and is also affected by the oil phase viscosity. There is a total or partial inversion depending on the viscosity phase ratio. According to microscopic observations of local morphologies obtained during the inversion process, for systems with low viscosity phase ratio, the inversion is triggered through the following morphology evolution:  $W/O \rightarrow w/o/W/O \rightarrow w/O/W \rightarrow O/W$ . For more viscous oils, no morphology formation of type  $w/o/W/O$  has been observed before inversion point. Final emulsions are highly concentrated emulsions either because  $F_w$  is about 5 to 9% in high oil

viscosity systems, or because of the persistence of multiple emulsions (w/O/W) in low oil viscosity systems.

**RONDON-GONZALEZ M., SADTLER V., CHOPLIN L., SALAGER J. L.**

**Inversion of an Abnormal Emulsion produced by Continuous Stirring. Effect of the Formulation on the Evolution of the Double Emulsion**

Paper # 253. 81<sup>st</sup> ACS Colloid & Surface Symposium, Newark, USA. June 24-27, 2007

**ABSTRACT:** Emulsion inversion, which is the change in emulsion morphology from oil-in-water (O/W) to water-in-oil (W/O) or *vice versa*, is a handy alternative to produce fine and concentrated emulsions. It could result from the continuous stirring of an abnormal emulsion, in which case the external phase is not the one favored by the surfactant affinity but the one in higher volume proportion. The inversion mechanism associated with continuous stirring often involves the formation of a multiple emulsion (w/O/W), in which a portion of the (W) external phase is continuously included as (w) droplets in the dispersed (O) phase drops. This inclusion is eventually opposed by droplets escape from the drops. When both phenomena are in dynamic equilibrium the inversion cannot take place, but if the inclusion dominates over the escape, the apparent volume of the dispersed phase increases until a critical value is reached and the inversion is triggered. In the nonionic-brine-kerosene system studied, the balance between the inclusion and escape is found to be affected by the formulation (as the hydrophilic-lipophilic-deviation HLD) and by the alcohol concentration. The interface composition influences the stability of both inner w/O and outer O/W emulsions, thus determining the kinetic of inclusion and the stirring time required to trigger the inversion into the W/O final morphology.

**RENNOLA L., YEPEZ C., BULLON J., SALAZAR F.**

**Tratamiento de las aguas residuales de una destilería mediante el uso de coagulantes y membranas.** [in Spanish]

*Revista Técn. Ing. Univ. Zulia* **30**, 11-19 (2007)

**ABSTRACT: Treatment of distillery wastewaters using coagulants and membranes.** The present work studies the feasibility to treat distillery wastewaters (vinasses) using the coagulants: polyaluminum chloride, anionic and cationic polyacrylamide, a mixture of them and an ultrafiltration membrane. The vinasse was characterized carrying out color and turbidity measures. The optimal coagulant and its dose were determined. The reduction in turbidity was found to be 0%, 35% and 70% when anionic, cationic polyacrylamide and polyaluminum chloride respectively were used; when mixing PAC with the cationic polyacrylamide, it was possible to obtain an additional 28% and 10% removal in turbidity and color respectively. Afterwards, the vinasse was filtered using an ultrafiltration process with a ceramic membrane of 0.005mm of pore diameter with and without 2 coagulants. The results show a color and turbidity reduction of 90%. When using coagulants the removal increased to 97%. It may be concluded that the efficiency of the coagulants used is low although its use together with an ultrafiltration membrane leads to satisfactory results.

**BULLON J., RENNOLA L., SALAZAR F., HOEGER M., CARDENAS A., ROJAS O.**

**Tratamiento de aguas de circuitos cerrados de la industria papelera utilizando técnicas de separación por membrana.** [in Spanish]

*Revista Técn. Ing. Univ. Zulia* **30**, 90-97 (2007)

**ABSTRACT:** Water treatment of papermaking white water loops using membrane separation

techniques Conventional and non-conventional techniques for white water treatment in local papermaking mills were studied. The tested sample were taken from different points from the forming board and fiber recovery systems. The conventional treatment consisted of agglomeration processes using polyaluminum chloride (PACl). The non-conventional treatment consisted on the use of micro- and ultra-filtration techniques based on regenerated cellulose, ceramic and polymeric, hydrophilic PVDF (polyvinylidene fluoride) membranes. Treatment of drained water from the forming board was accomplished with ceramic membranes which were used to correlate tangential velocity and permeate quality. An optimum tangential velocity of 2.5 m/s was found for optimal turbidity and COD removal in the range of 98.5 and 82.4%, respectively. Water from the recovery circuits was treated with PACl to produce agglomerates followed by filtration with ceramic membranes. The combined procedure (PACl followed by ultrafiltration) yielded an improved permeate flux, solids and ash removal with a reduction in COD up to 57%.

**INFANTE M., YSAMBERTT F., HERNANDEZ M., MARTINEZ B., DELGADO N., BRAVO B., CACERES A., CHAVEZ G., BULLON J.**

**Degradación oxidativa asistida por microondas de lignina con peróxido de hidrogeno y sus propiedades tensioactivas.** [in Spanish]

*Revista Técn. Ing. Univ. Zulia* 30, 108-117 (2007)

**ABSTRACT :** Microwave assisted oxidative degradation of lignin with hydrogen peroxide and resulting tensioactive properties. In this work the fractions obtained by microwave assisted oxidative degradation with hydrogen peroxide of two pine lignins (LAA and LKM) and its tensioactive properties were studied. The reactions were carried out using different quantities of the oxidant agent in a domestic microwave oven with closed reactor. The reaction was completed quickly with the generation of water as by-product. The oxidation products were characterized by UV and FTIR spectroscopy. When comparing them with the original lignin samples in UV analysis, the absorption decreased around 280 nm due to the oxidation of the aromatic rings. In the analysis by FTIR the signals corresponding to the C=O group increased around 1,700 – 1,720 cm<sup>-1</sup> and 1,650 – 1,700 cm<sup>-1</sup> attributed to the oxidation of the lateral chains and aromatic rings respectively. These results were evidenced because the aromatic C=C signal around 1,600 cm<sup>-1</sup> decreased. The efficiency and versatility of the microwave radiations to carry out this type of reactions was proven. The surface tension of the oxidized lignin increased due to new hydrophilic groups.

**RENNOLA L., SALAZAR F., CARDENAS A., BULLON J., GONZALEZ L.**

**Filtración de emulsiones crudo/agua con membranas poliméricas — Influencia de las interacciones interfaciales.** [in Spanish]

*Revista Técn. Ing. Univ. Zulia* 30, 410-418 (2007)

**ABSTRACT: Crude oil/water emulsions filtration with polymeric membranes. Interfacial interactions influence.** In this work, membrane type, filtration pressure, concentration and nature of the crude oil were studied when emulsified crude oil was removed by membrane filtration methods. Interfacial interactions in the crude/water/membrane system were determined by means of interfacial tension and contact angle measurements. Diluted emulsions of Apure (33.7 °API) crude oil were filtered over polysulphone and regenerated cellulose membranes and high removal of crude oil was found, with a higher efficiency of the polysulfone membrane. Nevertheless, the regenerated cellulose membrane had a higher permeate flux and better fouling

resistance. Filtration done with emulsions made with Apure oil emulsions and with Lagocinco (32.7 °API) oil emulsions showed that it is possible to remove 93.6% of Apure crude and 91.9% of Lagocinco crude oil. The permeate flux, fouling and crude removal are function of the interphase interaction between crude and the membrane surface.

**SALAS C., BRICEÑO M. I., CARDENAS A.**

**Desestabilización mecánica de espumas acuosas -Aplicación de separadores estáticos.**

*Revista Técn. Ing. Univ. Zulia* **30**, 419-427 (2007) [in Spanish]

**ABSTRACT: Mechanical breaking of aqueous foams using static separators.** Foam generation represents in some industrial processes a serious drawback in the operation of many types of equipment that limit mass and heat transfer. Difficulties associated with the use of antifoams, have led to investigate alternative methods of foam breaking. This study considers the aqueous foam breaking by mechanical methods using parallel metallic meshes. In this study, the residence time, the gas flow, the mesh holes size were considered. Stable foams were formed using a sodium dodecil sulphate solution and xanthans gums. It was found that, depending on the separator used, the drained liquid volume increases when the flow of gas is increased, until a limiting value where the foam

refines and does not collapse. It was also found that there is an optimum foam breakage when there is a minimum separation of the meshes and the relation between the holes size of the meshes and the bubble size is between 1.5 and 2, when gas flow is low.

**BULLON J., MOLINA J., MARQUEZ R., VEJAR F., SCORZZA C, FORGIARINI A.**

**Nanoemulsión de aceites triglicéridos para uso parenteral mediante un método de baja energía.** [in Spanish]

*Revista Técn. Ing. Univ. Zulia* **30**, 428-436 (2007)

**ABSTRACT: Nano-Emulsification of triglyceride oils for parenteral use by mean of a low-energy emulsification method.** The present report deals with the attainment of O/W nano-emulsions for parenteral use with a nonionic surfactant/triglyceride oil/water system. The systems were formulated at different HLB values (hydrophilic-lipophilic balance) for different Span/Tween nonionic surfactant mixtures. Emulsification was carried out by dilution, i.e., by a water addition to an oil/surfactant mixtures continuously stirred. The variations in the water/oil ratio produce different phase depending on the HLB of the system. The nano-emulsion droplet size is related to the nonionic surfactant mixture HLB. Therefore, the results highlight the particular importance of lamellar phases in the emulsification processes.

**PADILLA V., ALAYON M., GARCIA J. K., VALDIVIESO A., BULLON J.**

**Estudio experimental de la estabilidad de emulsiones O/W formadas con licor negro proveniente del proceso de pulpeo alcalino en diferentes fases orgánicas.** [in Spanish]

*Revista Técn. Ing. Univ. Zulia* **30**, 479-484 (2007)

**ABSTRACT:** Study on the stability in the oil/water-emulsions made with black liquor from alkaline pulp process and different organic phases. The black liquor is one of the by-products of pulp and paper factory, this waste liquor from the digestions process contains organic and inorganic compounds. The oil/water-emulsions were prepared from the black liquor as the main sources for lignin. Its stability was studied for different organic phases, among: benzene, toluene, xylene, kerosene, heptane, decane. The results demonstrate the major stability for the emulsions with organic aromatic than aliphatic phases

**SALAGER J. L.**

**La Formulación : Una Herramienta Clave en la Industria Petrolera.**

Conferencia plenaria. *VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA*, Mérida Oct. 8-11, 2007

**ABSTRACT:** La formulación de sistemas heterogéneos complejos como emulsiones, suspensiones y espumas ha evolucionado del arte a la ciencia en los últimos 10 años, y se dispone hoy en día de un saber-hacer (know-how) en materia de fenómenos interfaciales para resolver problemas mediante métodos que parecían mágicos hace menos de un cuarto de siglo. En la producción y refinación del petróleo hay muchos ejemplos de fenómenos y procesos en los cuales la formulación juega un papel primordial. La perforación de pozo requiere fluidos especiales que son dispersiones complejas de agua, aceite y sólidos, con surfactantes para estabilizarlas y polímeros para ajustar su reología. La completación y la estimulación de pozos, así como su remediación, implica a menudo la formación de microemulsiones. Una buena parte del 70% del crudo original que se queda atrapado después del drenaje al agua puede recuperarse al inyectar formulaciones tensioactivas combinadas ASP (alcali-surfactante-polímero). El agua presente en forma de gotitas en el crudo puede separarse fácilmente solo si se sabe formular productos desemulsionantes que permiten romper las emulsiones en las operaciones llamadas de deshidratación y desalación. El taponamiento de pozos y de tuberías por la formación de hidratos de gas o de depósitos de asfaltenos, puede controlarse inyectando solo algunas decenas de ppm de productos adecuadamente formulados. Lo mismo ocurre con utilización de inhibidores de corrosión. La incorporación de nanogotas de un lodo acuoso conteniendo sales de metales de transición, permite producir in-situ el catalizador y la fuente de agua necesario a los procesos de acuatermolisis susceptibles de reemplazar la coquefacción retardada como procesos de mejoramiento de los crudos extrapesados. La incorporación de agua en un combustible tiende a reducir la temperatura de llama y por tanto a disminuir el contenido de monóxido de carbono y de óxidos de nitrógeno en los efluentes ; se aplica tanto a emulsiones aceite-en-agua como la orimulsion®, como en nanoemulsiones agua-endiesel como en el Aquazol®. La fluidización de asfaltos mediante emulsiones, que permite la formación de concreto asfáltico en frío y su utilización hasta bajo la lluvia, está desplazando los métodos convencionales en diversas partes del mundo. Estas aplicaciones y muchas otras en variados sectores industriales, han hecho de la formulación una herramienta de alto valor tecnológico en diversas ramas de la ingeniería.

**AVENDAÑO J., CELIS M. T., SALAGER J. L., MERCADO R.**

**Ruptura de una emulsión asfáltica.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA*, Mérida Oct. 8-11, 2007.

**ABSTRACT:** Cuando una emulsión asfáltica de tipo catiónica, se pone en contacto con un sólido granulado, algunas fuerzas fisicoquímicas tienen lugar, tales como la adsorción sobre la superficie del sólido del surfactante catiónico proveniente de la fase acuosa continua de la emulsión asfáltica. Como consecuencia de estas transferencias moleculares, la superficie del sólido cambia de hidrofílica a lipofílica y el proceso de heterofloculación puede ocurrir dependiendo del área del sólido disponible para la atracción del surfactante. Todos los sistemas que se estudian están en equilibrio. Ellos contienen un surfactante catiónico y un surfactante no iónico para comparar ambos sistemas, asfalto, arena entre 20 y 53  $\mu\text{m}$ . Se reportan las isotermas de adsorción de los surfactantes sobre el sólido y las masas críticas para el rompimiento de las emulsiones en ambos sistemas.

**CELIS M. T., MANCHEGO L., CONTRERAS M., FORGIARINI A., VEJAR F., MARQUEZ L., BRICEÑO M. I., SALAGER J. L.**

**Efecto de los polímeros naturales sobre la inversión de una emulsión.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT:** La inversión de fase es el proceso en donde una emulsión (O/W) es transformada a (W/O) o viceversa. Este cambio se produce según dos mecanismos: el primero se basa en la variación de la formulación del sistema y es conocido como inversión transicional y el segundo es producido por la adición de un exceso de fase interna y se llama inversión catastrófica. Esta última depende de la energía de agitación, velocidad de adición y de la viscosidad de la fase aceite. Este trabajo muestra el efecto de la variación de la viscosidad de la fase acuosa mediante la adición de un polímero natural aniónico y de la velocidad de agitación sobre el comportamiento de fase y la frontera de inversión estándar. Los resultados muestran que un aumento de la viscosidad de la fase acuosa produce en el sistema al equilibrio un incremento notorio en el ancho de la zona trifásica hasta alcanzarla viscosidad de 500cP. y una amplitud no significativa de esta zona entre 500-1000cP. También produce un desplazamiento de la rama catastrófica (zona B/A-) de la línea de inversión estándar, lo que reduce la zona de emulsiones O/W para viscosidades menores de 500 cP. y permanece invariante para viscosidades mayores.

**FORGIARINI A., PIETRANGELI G. ARANDIA M. A., CELIS M. T., SALAGER J.L., MARQUEZ L.**

**Influencia del tipo de alcohol sobre las nanoemulsiones del tipo W/O de aceite de soja.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT:** Las emulsiones son mezclas de dos líquidos inmiscibles, uno de ellos disperso en forma de gotas en el otro líquido que forma la fase continua. Cuando el tamaño de gota está comprendido entre 20 y 200 nm, estas frecuentemente se denominan nano-, miniemulsiones o emulsiones submicrométricas. Se han propuesto diversos métodos para preparar nanoemulsiones, entre los cuales se encuentran los métodos transicionales (a composición fija) denominado método de temperatura de inversión de fases (PIT), comúnmente usados en sistemas formulados con surfactantes no-iónicos del tipo etoxilado. En general, y en particular con otros tipos de surfactantes, la inversión transicional puede ser efectuada con un cambio de cualquier otra variable de formulación que altere la desviación hidrofílica-lipofílica (HLD), del sistema con respecto a la formulación óptima del comportamiento trifásico, como son la salinidad de la fase acuosa, la hidrofiliicidad de la mezcla surfactante o el efecto del co-surfactante. El objetivo del presente reporte es mostrar la influencia del tipo de alcohol sobre el tamaño de gota de emulsiones de aceite de soja-en-agua obtenidas con mezclas de surfactantes no-iónicos. Las emulsiones fueron producidas mediante dilución, es decir, por el cambio de la relación agua/aceite a temperatura constante. El tamaño de gota y estabilidad de las nanoemulsiones se han relacionado con la cantidad y tipo de alcohol utilizado en la emulsión y con la existencia de una fase de cristal líquido lamelar durante el proceso de emulsión

**CELIS M. T., GARCIA-RUBIO L. H.**

**Interpretación espectral de dispersiones líquido-líquido usando espectroscopía UV-Vis.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007*

**ABSTRACT:** Las poblaciones de gotas son generadas por el equilibrio dinámico entre los fenómenos de ruptura y coalescencia que se llevan a cabo durante el proceso de emulsión. La estimación del tamaño y la distribución del tamaño de gota proveen información sobre las

propiedades de la fase dispersa y son un parámetro importante que afecta la estabilidad de las emulsiones. La información que contiene el espectro de transmisión sobre la dispersión y absorción de las emulsiones da lugar a la interpretación cuantitativa del espectro en términos de tamaño y distribución de tamaño de gota de la dispersión líquido-líquido. El propósito de este trabajo es el de utilizar el espectro de transmisión ultravioleta visible (UV-vis) como una herramienta para caracterizar las emulsiones en términos de tamaño y distribución de tamaño de gota tomando como base las medidas de poblaciones de gotas como una función de la concentración de la fase dispersa. La interpretación espectral es aplicada a emulsiones provenientes de sistemas surfactante/agua/aceite como función de la formulación y de la concentración de la fase dispersa dando lugar el tamaño de gota y distribución de las dispersiones.

**AVENDAÑO J., CELIS M. T., SALAGER J. L., MERCADO R.**

**Adsorción de surfactantes catiónicos en superficies rocosas en función del pretratamiento del adsorbente y de la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT:** La adsorción de una molécula de surfactante en la interfase sólido-líquido evidencia un aumento de la concentración local o la concentración superficial. Este fenómeno puede ser representado por un modelo que comprende tres zonas fundamentales, la zona de concentración electrostática, la zona de concentración electrostática-hidrófoba y la zona de concentración hidrófoba. La primera zona esta regida por la interacción surfactante-sustrato (comienza el proceso de adsorción, es una morfología de monocapa), la tercera zona esta influenciada por la interacción surfactante-surfactante (la morfología superficial es básicamente una bicapa totalmente formada) y la zona dos representara una transición entre ambas (se termina de formar la monocapa y se comienza a formar la bicapa). Este trabajo de investigación estudia los efectos de la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante y el pre-tratamiento del adsorbente en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre superficies rocosas. El fenómeno se estudio con el método de agotamiento, y la concentración residual de surfactante en la solución fue determinada por métodos ópticos, evidenciando la influencia del tratamiento del sustrato en el proceso de adsorción e indicando a su vez que la relación entre el área por molécula de surfactante en la interfase gas-liquido y el área por molécula de surfactante en la interfase sólido-líquido disminuye a medida que aumenta la cadena hidrocarbonada del surfactante.

**ZAMORA J. M., ESPINA S., RODRIGUEZ M., VARGAS G., MORENO P., VEJAR F., RIDELIS H., MIRA I., TYRODE E., PIZZINO A., ALVAREZ G., MARFISI S., ROJAS O., BRICEÑO M. I., BRACHO C. L., BULLON K., SALAGER J. L.** **Desarrollo de equipos de laboratorio comerciales en la Universidad de Los Andes: Sinergia FIRP-CITEC.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT:** El Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes (FIRP), conjuntamente con el Centro de Innovación Tecnológica (CITEC-ULA), han desarrollado una serie de equipos para uso de laboratorio que han comenzado a comercializarse en el país. Entre estos equipos se pueden mencionar el Tensiómetro de Gota Giratoria (para medidas de tensión interfacial ultra baja hasta 0,001mN/m); el Deshidratador Electroestático de Crudo (para probar rápidamente formulaciones deshidratantes de crudo); el Espumómetro de alta presión y alta temperatura (para evaluar fluidos de perforación espumosos en condiciones de campo hasta 120 °C y 50 bar) y el viscosímetro de

caída de bola (para evaluar la viscosidad y esfuerzo umbral de fluidos viscoelásticos tales como los fluidos de perforación, pinturas, espumas, etc). La asociación estratégica de dos diferentes instituciones de la universidad produce la sinergia necesaria para el desarrollo equipos de alta utilidad en la investigación, algunos de los cuales se han comercializado.

**AGUILERA B. M., DELGADO J. G., CARDENAS A. L.**

**Emulsiones agua-en-aceite estabilizadas por asfaltenos.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007*

**ABSTRACT:** Se estudió la estabilidad de emulsiones W/O utilizando como surfactantes asfaltenos provenientes de los crudos venezolanos Lago Cinco, Rosa Mediano y Hamaca, los cuales fueron extraídos empleando como agente precipitante n-heptano. Para ello se analizó la influencia de las condiciones fisicoquímicas del medio sobre las emulsiones W/O, realizando barridos de las siguientes variables de formulación: concentración de asfaltenos en la fase oleica y pH de la fase acuosa. Se encontró que un incremento en la concentración de asfaltenos en la fase oleica, favorece la estabilidad de las emulsiones. Por otra parte, al estudiar la influencia del pH, las emulsiones más estables corresponden a aquellas cuya fase acuosa es alcalina. Así mismo se determinó que la estabilidad de las emulsiones es mayor cuando están presentes asfaltenos extraídos del crudo Lago Cinco. Esta investigación pretende hacer un aporte al conocimiento de las condiciones donde la estabilidad de emulsiones W/O es mínima con el propósito de facilitar su rompimiento, y con ello reducir los problemas en las instalaciones de producción de la industria petrolera

**SCORZZA C., NIEVES J., VEJAR F., BULLON J., FORGIARINI A. SALAGER JL.**

**Caracterización físico-química de agentes de formulación con actividad superficial derivados de la corteza de la semilla de merey (*anacardium occidentale linn.*)**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT:** El ácido 2-Hidroxi-6-pentadecil-8,11,14-trieno benzoico es uno de los componentes mayoritarios en la corteza de la nuez del Merey (*anacardium occidentale linn.*). De su extracción continua a través de un Soxhlet y posterior neutralización con bases se obtuvieron compuestos con actividad superficial de origen natural con aplicación en la formulación de emulsiones y microemulsiones. Estos compuestos fueron caracterizados como surfactantes hidrofílicos según sus resultados en la determinación de la concentración micelar crítica (C.M.C.) y su desviación hidrofílica lipofílica (HLD), parámetro determinado mediante barridos unidimensionales de formulación. Además se evaluó su capacidad en la solubilización de alcanos lineales C12-16 y otros aceites de origen natural. Los resultados obtenidos le atribuyen a estas sustancias propiedades para la aplicación en la emulsión de sistemas O/W, además de ser potenciales precursores para la preparación de resinas poliméricas iónicas y no iónicas del tipo fenol formaldehído modificadas utilizadas para la deshidratación del crudo, la inhibición de la agregación de asfaltenos y los reductores de viscosidad.

**GAFANHAO M., IGLESIAS E., DELGADO J. G.**

**Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT:** Se determina el punto de floculación de los asfaltenos utilizando diferentes técnicas experimentales reportadas en la literatura, para varios crudos venezolanos. Estos crudos fueron escogidos por la poca información que sobre sus puntos de precipitación se reporta en la

literatura. Entre los métodos usados se encuentran: el método de la mancha sobre papel, el método de medición de conductimetría y las pruebas reológicas. Los resultados muestran que existe una buena concordancia entre los puntos de precipitación determinados con cada uno de los tres métodos empleados.

**ACOSTA M., DELGADO J. G., SALAS C.**

**Estudio de la espumabilidad de crudos venezolanos.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ASBTRACT:** Durante la fase inicial en la producción de crudos, se presentan diversos problemas en el proceso de recuperación del líquido y el gas de los yacimientos. Uno de estos problemas está asociado a la generación de espumas a partir de estos crudos. Al extraer el petróleo del yacimiento, es tratado en una serie de separadores gas-líquido, para luego ser enviado directamente a través de redes de tubería a otras unidades. Las espumas formadas en el procesamiento del crudo acarrearán severos problemas mecánicos en equipos de bombeo, y en los estabilizadores del crudo en campo. Debido a esta problemática surgida con la formación de espumas es necesario el estudio de la espumabilidad y estabilidad de crudos venezolanos. Para ello se utilizan cuatro crudos provenientes de diferentes yacimientos: Lago Cinco (liviano), La Rosa Mediano (mediano), Hamaca (pesado) y Boscán (pesado). Estos crudos fueron diluidos en varias proporciones con dos solventes de naturaleza química diferente, Kerosene y Tolueno. El dispositivo para generar la espuma consiste en una columna de vidrio graduada, dotada de una lamina de vidrio poroso sobre la cual se coloca el líquido espumante y por el fondo de la columna se hace burbujear nitrógeno, que genera la espuma en la solución. Los resultados obtenidos indican que el poder espumante es proporcional a la cantidad de asfaltenos en solución. Así mismo, la espumabilidad de crudos en medio aromático es menor que la de crudos en medio parafínico, lo cual puede atribuirse a la interacción en la interfase gas-líquido de los diferentes tensoactivos naturales presentes en el petróleo.

**ONTIVEROS J., MEDINA H., BULLON J., CARDENAS A.**

**Extracción de zinc y cobre mediante membranas emulsionadas en diferentes condiciones físico-químicas de la fase externa.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT:** Se extrajo Zinc de una solución acuosa mediante la tecnología de membranas líquidas emulsionadas. Se analizó el efecto de la acidez de la fase interna, la concentración de surfactante (SPAN 20) y la concentración del transportador (DEHPA) en la separación del metal de la fase acuosa. La extracción obtenida para la formulación sin ningún aditivo en la fase acuosa externa y partiendo de una solución de concentración inicial 500 ppm de Zinc es del 33.4% para diez minutos de operación. La adición de soluciones amortiguadoras, ya sean ácidas o básicas aumentan la extracción a 75.8%, 75.7% y 86.7% cuando se emplea ácido cítrico/citrato de sodio, amoníaco/cloruro de amonio y amoníaco puro respectivamente. La variación en la concentración del transportador, el surfactante y la acidez de la fase acuosa interna tienen efectos similares: un aumento gradual de la extracción conforme aumentan dichas concentraciones hasta un punto en el cual la extracción disminuye. Las concentraciones óptimas son de 0.75% de SPAN 20, 4% v/v de DEHPA y 1.5M de ácido sulfúrico. Utilizando esta formulación en la preparación de la emulsión se encontró que la extracción de zinc es 36%. Un aumento de velocidad de agitación desde 100 rpm hasta 250 rpm permite elevar la extracción a 94%. Esta formulación, bajo las mismas condiciones de agitación permite extraer Cobre en un 57.3%.

**SALAS R., GONZALEZ A. M., RODRIGUEZ A.**

**Aprovechamiento de licores negros obtenidos del pulpaje Kraft para formular jabones.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007*

**ABSTRACT:** El licor negro residual producto de la digestión de la madera por el proceso Kraft se utilizó en la formulación de jabones. El licor negro suministrado por Mocarpel tiene un alto contenido de lignina y compuestos inorgánicos; fue caracterizado determinándose, contenido de sólidos totales, lignina, pH, contenido de Carbonato de Sodio, Hidróxido de Sodio y Sulfuro de Sodio. Para formular los jabones se requirió determinar la concentración micelar crítica (CMC) de la lignina presente en el licor, midiendo la tensión superficial. Una vez caracterizado el licor, este fue acondicionado para la saponificación de la materia grasa (ácido esteárico, ácido oleico y manteca vegetal), concentrándolo hasta un 30% de sólidos y caustificándolo, para transformar el Carbonato de Sodio en Hidróxido de Sodio, alcanzándose una conversión del 63%. Obtenido el jabón se analizó la estabilidad y espumabilidad por el método estático de Ross-Miles. Se obtuvieron varios jabones y se encontró que estos reportaron una alcalinidad cáustica libre baja, pHs mayores que 10, materia grasa total aceptable, contenido de lignina hasta 16% y tensión superficial menor en jabones con mayor contenido de lignina. La espumabilidad y estabilidad mejoraron en aquellas formulaciones donde aumentaba el contenido de lignina

**GONZALEZ A. M., BARRIOS F., RODRIGUEZ M.**

**Espumabilidad y estabilidad de la espuma generada por el licor negro tratado por reactivo de Fenton.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT:** Este trabajo se fundamentó en el estudio de la capacidad para generar espumas a partir del Licor Negro, así mismo evaluar su estabilidad y espumabilidad. El licor negro es un efluente de la industria papelera con alto contenido de lignina y compuestos inorgánicos, por lo tanto no debe ser descargado a efluentes hídricos. La lignina tiene amplias aplicaciones entre ellas la de adsorberse sobre las superficies o interfases del sistema. Dicho licor fue tratado con el Reactivo de Fenton donde se varió la concentración de hierro en 2,5; 5 y 10 mM para una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 500 mM.. Al comparar las espumas producidas por el licor negro con y sin el Reactivo de Fenton (RF) se encontró que al adicionar el RF aumenta la estabilidad y espumabilidad.. A partir de las condiciones óptimas encontradas se prepararon soluciones que fueron espumadas por la técnica de Ross – Miles, se midieron pH, conductividad, tensión superficial, fenoles y barridos de absorbancia, antes de espumar, en el tope y fondo de la columna. Se determinó que la aplicación del Reactivo Fenton disminuía el contenido de fenoles en el Licor Negro, respuesta interesante al momento de estudiar las cargas contaminantes. Luego al comparar las muestras que además de aplicarle el reactivo Fenton fueron espumadas se encontró que la reducción de fenoles era mayor. Por lo tanto, el efecto del reactivo Fenton unido al proceso de espumar disminuye la concentración de grupos fenólicos, lográndose una mayor disminución del efecto contaminante del licor negro.

**MARQUEZ R., FORGIARINI A, VEJAR F., SCORZZA C., MARQUEZ L., BULLON J.**

**Segregación molecular de aceites triglicéridos entre la interfase y el seno de la fase oleosa**

*VI Jornadas Científico Técnicas de la Facultad de Ingeniería. ULA, Mérida, del 8 al 12 de Octubre 2007*

**ABSTRACT:** Las moléculas de triglicéridos están formadas por tres ésteres y tres cadenas largas

hidrocarbonadas saturadas o insaturadas. Ésta estructura proporciona propiedades polares a este tipo de aceites y una baja solubilidad para formar microemulsiones. En el presente trabajo, los fenómenos de segregación molecular de la mezcla de aceites que conforman los triglicéridos son investigados. Se utiliza una molécula tensoactiva pura (DSS) para determinar el número de carbonos del alcano equivalente (EACN) de diferentes aceites triglicéridos por comparación de sus salinidades óptimas determinadas a través de la tensión interfacial. Se observa la segregación en la interfase producida en el aceite de palma, el cual está formado por un 43% de cadenas hidrocarbonadas C16 y 55% de C18, mientras que en los aceites de soya, maíz, almendra y coco el EACN obtenido es representativo del tamaño de la cadena hidrocarbonada que predomina en la mezcla. La segregación se produce por la acumulación de moléculas insaturadas polares del aceite de palma cerca de la interfase, las cuales originan que el EACN calculado en la formulación óptima no represente el número de carbonos del alcano equivalente que predomina en el seno del aceite.

### **MEDINA I., CARDENAS A. L.**

#### **Tratamiento de aguas de producción petrolera por medio de electrodiálisis.**

*VI Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA, Mérida Oct. 8-11, 2007.*

**ABSTRACT :** Cuando se produce petróleo, éste viene generalmente acompañado de aguas salobres que deben ser tratadas si se desea utilizarlas o desecharlas al medio ambiente. Otra posibilidad es reinyectarlas a los pozos. En algunos casos, como en ciertos pozos de Apure y Barinas, la cantidad de agua producida es muy grande y supera en volumen a la del petróleo. Además, pueden tener un alto contenido de iones, que las hace incompatibles con el medio ambiente o con algún uso que se les desee dar. El cloruro es uno de los iones más comunes y se puede encontrar en concentraciones mayores a las permitidas por las normas ambientales o por restricciones debidas al uso propuesto. Para disminuir la concentración de los cloruros es posible utilizar la electrodiálisis, que consiste en eliminar iones (en este caso los cloruros) mediante una separación con membranas a las cuales se les aplica un gradiente de potencial eléctrico. Este proceso genera una corriente pobre en iones (cloruros) y otra concentrada en iones, pero de menor volumen. En este trabajo se trató agua sintética que simulaba la composición del agua de producción y agua de producción del campo de la Victoria, Estado Apure. En ambos casos hubo una disminución significativa de la conductividad de la corriente tratada, lo que indica un empobrecimiento en iones importante, y una disminución en cloruros y sodio. La disminución de los cloruros fue mayor del 99 % para el agua sintética y para el agua de producción. El consumo de energía para el proceso de separación se estimó en 0,004 KW-h por cada litro de solución tratada. Se demostró que es posible llevar la concentración de cloruros a 19,8 ppm en las aguas sintéticas y a 20,0 ppm en las de producción.

### **SALAGER J. L.,**

#### **Fenómenos interfaciales, surfactantes, emulsiones y espumas en la industria petrolera.**

*Conferencia magistral. 1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007*

**ABSTRACT:** La industria petrolera maneja aceite crudo, agua y gas, es decir tres fases inmiscibles, por lo que tiene que enfrentar un gran número de situaciones en que los fenómenos interfaciales son predominantes y en que están involucrados sistemas dispersos como emulsiones, suspensiones o espumas. Se revisan primero los principios básicos de la capilaridad y de la acción surfactante, particularmente en los sistemas dispersos y en medios porosos.

Después de examinar las características de los surfactantes naturalmente presentes en el petróleo (asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos), se discuten diversas aplicaciones petroleras involucrando fenómenos interfaciales como: fluidos de perforación, estimulación ácida, control de inyección con espuma, limpieza y rehabilitación de pozo, recuperación mejorada por métodos químicos ASP (alcali-surfactantes-polímeros), deshidratación y desalación de crudo, dispersión de asfaltenos para reducir la viscosidad, transporte emulsionado, emulsiones asfálticas para carreteras, e inhibición de la corrosión. Se complementan estos casos con algunos otros ejemplos escogidos en otros sectores productivos y en la vida diaria para ilustrar que el mundo de los surfactantes es nuestro mundo de todos los días.

### **SALAGER J. L.**

#### **La ingeniería Química: ayer, hoy y mañana.**

Conferencia magistral. *1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** La Ingeniería química surgió hace un siglo para sistematizar las operaciones de la química industrial, y se consolidó como una carrera al conceptualizarse las operaciones unitarias independientemente de la aplicación, en particular para conformar la ingeniería de procesos que dominó los pensums de estudios durante los últimos 40 años. Recientemente, y por la necesidad de garantizar la protección del ambiente al mismo tiempo que la manufactura un sin número de nuevos productos químicos, ha surgido la necesidad de hablar de ingeniería de productos, y de organizar la carrera alrededor de nuevos conceptos como procesos moleculares, análisis multiescala nano-micro-macro, desagregación en tópicos especializados seguida de recombinación pluridisciplinaria para el análisis sistémico global en presencia de complejidad dinámica, incertidumbre y factores externos incontrolables. Los productos son ahora cada vez mas específicos y mas variados en un mundo globalizado, lo que implica que el futuro ingeniero químico tenga un más amplio rango de visión de las aplicaciones, particularmente en campos “nuevos” como interfases, nanosistemas, energía, ciencias de la vida e interacción con el ambiente, una competencia para trabajar en equipos pluridisciplinarios, una capacidad de usar los recursos computacionales modernos, y una habilidad para implementar innovaciones particularmente mediante sinergias.

### **SALAGER J. L., FORGIARINI A., SCORZZA C., TOLOSA L., VEJAR F.**

#### **Microemulsiones para la recuperación mejorada de crudo y para la limpieza de pozos.**

Conferencia magistral. *1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** Las microemulsiones son sistemas monofásicos en los cuales el agua y el aceite están compatibilizadas por una mezcla anfífila, usualmente compuesta de un surfactante y un alcohol. Contrariamente a las macroemulsiones, las microemulsiones son generalmente poco viscosas y termodinámicamente estables, y presentan tensiones interfaciales ultrabajas con agua y con aceite. Gracias a estas características pueden usarse a baja concentración de surfactante para formar un sistema trifásico (microemulsión-aguaaceite) como tapón de desplazamiento en recuperación mejorada del petróleo, puesto que la baja tensión y la baja estabilidad de las macroemulsiones eventualmente formadas garantizan un recobro considerable en la zona barrida. Por otra parte, y esta vez a alta concentración de surfactante suficiente para lograr la cosolubilización completa de agua y aceite, se pueden utilizar como agentes limpiadores de pozo, con el fin de producir un incremento de permeabilidad para inyección, restauración de la

producción o corrección de un daño de formación. Estudios recientes demuestran que el mismo principio de formulación óptima permite resolver los dos tipos de problemas, en el primer caso en base al tapón inyectado, y en el segundo en base al sistema obtenido al mezclarse la pequeña cantidad inyectada con las emulsiones o suspensiones que taponan la formación

**ALAYON M., ANTON R. E., SALAGER J. L.**

**Influencia de las resinas extraídas de ciertos crudos sobre la floculación de los asfaltenos de otros crudos. Evidencia de un efecto estabilizador.**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** Se ha discutido en la literatura que las resinas contribuyen a la solvatación o peptización de los asfaltenos y como consecuencia tienden a inhibir la precipitación de los mismos. El presente estudio reporta que un cierto corte de resinas, llamado resinas II, que se extrae de los crudos por adsorción sobre sílica, es susceptible de influir en la floculación de los asfaltenos de otros crudos. Se agregaron resinas II de diferentes crudos (Cerro negro, Boscan, Rosa mediano) en cantidad variable en los crudos Bachaquero, Pilon, Lago cinco, Lago medio, Furrial y Rosa mediano, con el fin de evaluar su influencia sobre la floculación de los asfaltenos. La cual se determina en forma sencilla, rápida y precisa por el método de la mancha. Los resultados indican que la adición de resinas a los crudos estudiados influye positivamente o negativamente según los casos, sobre la floculación de los asfaltenos.

**MARFISI S., ALVAREZ G., PARUTA E., MORENO P., ANTON R., SALAGER J. L**

**Equipo Deshidratador Electrostático de Laboratorio para probar Formulaciones Desemulsionantes. Mecanismo de Electrocoalescencia.**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007.

**ABSTRACT:** Se diseñó y construyó un equipo deshidratador electrostático de laboratorio que permite probar de manera sistemática formulaciones desemulsionantes para deshidratar el petróleo y separar el agua emulsionada, logrando las especificaciones de venta y refinación del petróleo. Tal aplicación puede extenderse para probar otras formulaciones de tratamiento químico en las diferentes operaciones de producción del petróleo. El aparato se caracteriza por un mecanismo “ascensor descendiente” que genera en los electrodos una película de agua coalescida que se escurre hacia abajo, permitiendo así la separación gravitacional del agua en un tiempo más corto que en la prueba de botella convencional.

**RENNOLA L., YEPEZ C., BULLON J., SALAZAR F.**

**Tratamiento de las aguas residuales de una destilería mediante el uso de coagulantes y membranas.**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** El objetivo del presente trabajo es estudiar la factibilidad del tratamiento de las aguas residuales de una destilería (vinazas) utilizando los coagulantes: cloruro de polialuminio, poli(acrilamida) aniónica y catiónica, mezcla de ellos y una membrana de ultrafiltración. Se caracterizó la vinaza realizándole medidas de color y turbidez. Se determinó el coagulante óptimo y su dosis. Se encontró que las poli(acrilamidas) aniónicas, catiónicas y el cloruro de polialuminio remueven la turbidez en 0%, 35% y 70% respectivamente. Con la mezcla PAM/PAC, se podría lograr una remoción adicional de hasta un 28% en la turbidez y 10 % en color. Posteriormente se sometió la vinaza a un proceso de ultrafiltración con una membrana cerámica con diámetro de poro de 0.005mm con y sin el uso de coagulantes. Los resultados

muestran una reducción de color en 77% y turbidez en 90%. Al usar coagulantes la remoción de la turbidez aumentó a 97%. Se concluye que la eficiencia de los coagulantes utilizados es baja aunque su uso en conjunto con una membrana de ultrafiltración conduce a resultados más satisfactorios.

**RENNOLA L., SALAZAR F., CARDENAS A., BULLON J.**

**Filtración de emulsiones crudo/agua con membranas poliméricas — Influencia de las interacciones interfaciales**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** En este trabajo se estudió el efecto del tipo de membrana, presión de filtración, concentración y naturaleza del crudo en la remoción de la fracción de hidrocarburos de emulsiones sintéticas con membranas. La interacción interfacial se determinó con medidas de tensión interfacial y ángulo de contacto en el sistema crudo/agua/membrana. Emulsiones diluidas hechas con crudo Apure (33.4 °API) se filtraron con membranas de polisulfona y membranas de celulosa regenerada, y se encontró una alta eficiencia en la remoción de crudo, siendo mayor para la membrana de polisulfona. Sin embargo, el flujo de permeado de la membrana de celulosa regenerada es mayor que el de la membrana de polisulfona, así como su resistencia al ensuciamiento. Filtraciones realizadas con membranas de celulosa regenerada y emulsiones diluidas preparadas unas con crudo Apure y otras con crudo Lagocinco (32.7 °API), indican que es posible remover un 93.6% del crudo de las primeras y un 91.9% de las segundas. El flujo de permeado, el ensuciamiento y la remoción de crudo son función de la interacción que ocurre en la interfase entre el crudo y los substratos que componen la superficie de la membrana.

**LEMETAIS G., MARQUEZ E., BIANCHI G., GARCIA Y., MEDINA A. L.**

**Estudio preliminar sobre diferentes sistemas de recolección de la lombriz *Eisenia foetida* de su habitat.**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** La separación de la lombriz del compost es uno de los puntos críticos de la lombricultura, poco se conoce sobre estos procesos, por tal motivo se estudió 3 sistemas para la cosecha de la Lombriz del compost de crianza. El primer sistema analizado fue un tamiz eléctrico vibratorio de laboratorio marca JEL que funciona con mallas del tipo cuadrado y permitió clasificar preliminarmente los tamaños de malla más eficientes para la separación (10, 5, 3, 1 mm). El segundo sistema se basó en 4 harneros de 1 x 1,4 m construidos con mallas metálicas comercial del los tamaños clasificados en el primer sistema, a los que se les aplicó vibración manual y de los cuales se obtuvo resultados poco satisfactorio. El tercer sistema fue la utilización de una alfombra plástica con orificios (Bouché) que por un lado es lisa y por el otro posee laminillas que prolongan la abertura, en la cual se colocó el compost sobre el área lisa y se sometió a diferentes parámetros como Luz artificial y natural, agitación, atracción por el olor e influencia del calor, y se determinó que las características que definen la eficacia de la separación son el tipo de luz, la agitación y el espesor de la capa de compost.

**CAPRILES-GONZALEZ D., MARQUEZ R., CELIS M. T., BRICEÑO M. I.**

**Estabilización de emulsiones W/O a alta temperatura**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** En general, estabilizar emulsiones w/o es más difícil que estabilizar emulsiones o/w; las fuerzas de atracción entre las gotas de agua son de mayor intensidad que entre las gotas

de aceite, debido a su mayor polaridad. Adicionalmente, las emulsiones de aceites polares tienden a ser menos estables, ya sea que se trate de emulsiones o/w ó w/o. Pueden proponerse varias opciones para aumentar la estabilidad, especialmente a alta temperatura, tales como mezclas de surfactantes aniónicos y noiónicos así como partículas coloidales. La mezcla aniónico-noiónico suele proporcionar una mayor compactación de las moléculas de surfactante a nivel de la interfase; las partículas coloidales, con mojabilidad adecuada, se adsorben en la interfase. Ambos efectos pueden aumentar la estabilidad de una emulsión. En este trabajo se utilizan estas dos opciones para estabilizar emulsiones de agua en un aceite esterificado de origen vegetal, a 105 °C. Se evalúa entonces el efecto estabilizador producido por una mezcla de surfactantes aniónicos y noiónicos así como una arcilla organofílica. Los resultados muestran que ambas opciones permiten aumentar la estabilidad de las emulsiones a una temperatura relativamente alta.

**SALAS C., BRICEÑO M. I., CARDENAS A.**

**Desestabilización mecánica de espumas acuosas — Aplicación a separadores estáticos**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** La generación de espumas en procesos industriales representa en algunos casos severos inconvenientes en fenómenos de transferencia de masa y calor. Además, las dificultades asociadas con la aplicación de antiespumantes, hacen necesario investigar métodos alternativos para romper espumas. Este estudio considera el rompimiento mecánico de espumas acuosas, que fluyen por mallas metálicas. Se consideran en este estudio la variación de flujo de gas, tamaño de orificio, separación entre mallas y tiempo de residencia. Se forman espumas estables a partir de soluciones de dodecil sulfato de sodio y goma de xantano. Se encontró que el volumen de líquido drenado se incrementa al aumentar el flujo de gas, hasta un valor límite donde la espuma se refina y no colapsa, dependiendo del separador empleado. Existe dependencia entre las variables estudiadas; se encontró un óptimo de rompimiento a mínima separación entre mallas, con tamaño de orificio entre 1,5 y 2 veces menor al de las burbujas formadas con bajo flujo de gas.

**BULLON J., MOLINA J., MARQUEZ R., VEJAR F., SCORZZA C, FORGIARINI A**

**Nanoemulsión de aceites triglicéridos para uso parenteral mediante un método de baja energía.**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** El presente estudio reporta la obtención de nano-emulsiones del tipo aceite-enagua (O/W) para uso parenteral en sistemas formados por surfactante no-iónicos/aceite triglicérido/agua. Los sistemas fueron formulados a diferentes HLB (balance hidrofílicolipofílico del surfactante) para diferentes mezclas de surfactantes no-iónicos. El proceso de emulsificación se llevó a cabo mediante dilución con agua de una mezcla de surfactante no-iónico/aceite triglicérido manteniendo agitado el sistema. La variación de la relación agua/aceite en el sistema origina la formación de diferentes fases dependiendo del HLB de la mezcla inicial de surfactantes. Se ha encontrado que el tamaño de gota de las nanoemulsiones está relacionado con el HLB de la mezcla de surfactante. Asimismo, los resultados obtenidos reflejan la importancia de la formación de una fase de cristal líquido laminar durante el proceso de emulsificación.

**PADILLA V., ALAYON M., GARCIA J. K., VALDIVIESO A., BULLON J.**

**Estudio experimental de la estabilidad de emulsiones O/W formadas con licor negro proveniente del proceso de pulpeo alcalino en diferentes fases orgánicas.**

*1<sup>er</sup> Congreso Internacional Científico-Técnico de Ingeniería*, Maracaibo, Nov. 4-9, 2007

**ABSTRACT:** El Licor Negro es uno de los residuos de las empresas de pulpa y papel, su contenido de ligninas permite su utilización como fase acuosa para la formación de emulsiones O/W. Con el fin de evaluar la estabilidad de emulsiones O/W formadas con Licor Negro provenientes del proceso de pulpa alcalina y distintas fases orgánicas, se realizaron estudios de estabilidad a sistemas constituidos con licor negro y como fases orgánicas: benceno, tolueno, xileno, kerosén, heptano, y decano. Los resultados obtenidos muestran mayor estabilidad para las emulsiones formadas con fases orgánicas aromáticas que con las alifáticas.

**RONDON-GONZALEZ M., SADTLER V., CHOPLIN L., SALAGER J. L.**

**Inversion of an Abnormal Emulsion produced by Continuous Stirring. Effect of the Formulation on the Inversion Time and on the Evolution of the Multiple Emulsion.**

*5<sup>th</sup> Conference on Formulation Technology FORMULA V*, Postdam, November 19-22, 2007

**ABSTRACT:** Emulsion inversion, which is the change in emulsion morphology from oil-in-water (O/W) to water-in-oil (W/O) or *vice versa*, is a handy alternative to produce fine and concentrated emulsions. It could result from the continuous stirring of an abnormal emulsion, in which case the external phase is not the one favored by the surfactant affinity but the one in higher volume proportion. The inversion mechanism associated with continuous stirring often involves the formation of a multiple emulsion (w/O/W), in which a portion of the (W) external phase is continuously included as (w) droplets in the dispersed (O) phase drops. This inclusion is eventually opposed by droplet escape from the drops. When both phenomena are in dynamic equilibrium, the inversion cannot take place. On the other hand, if the inclusion of (w) droplets dominates over their escape, the apparent volume of the dispersed phase, i. e., the (w+O) amount, increases until a critical value is reached and the inversion is triggered. When a system containing a pair of surfactants of different hydrophilicities is studied, the inversion time has been reported to pass through a minimum as the global formulation (expressed as the hydrophilic-lipophilic-deviation HLD in the figure) approaches optimum formulation (which is HLD = 0). The proposed reason of this apparent incongruent behavior has been that the interface composition influences the stability of both inner w/O and outer O/W emulsions, hence altering the balance between the inclusion and escape, and the stirring time required to trigger the inversion into the W/O final morphology. The presented evidence indicates that the same behavior is exhibited by a system containing only one surfactant, thus invalidating the previously suggested explanation, and linking the effect to the formulation value, with the minimum at some distance from optimum.

**PIZZINO A., CATTE M., VAN HECKE E., SALAGER J. L., AUBRY J. M.**

**Light backscattering as a new tool to monitor and shed light on the phase inversion of emulsions.**

*5<sup>th</sup> Conference on Formulation Technology FORMULA V*, Postdam, November 19-22, 2007

**ABSTRACT:** Emulsion inversion is an important phenomenon because it is a way to produce emulsions with specific characteristics such as fine drops at a low energy level or with extremely viscous internal phase, when a very energetic method is not suitable. The current method to monitor phase inversion is to measure the emulsion conductivity, which is also a way to estimate the external or continuous phase proportion if it is an aqueous phase. Indeed, in most applications, the aqueous phase contains enough electrolytes to get a significant conductivity signal. However in many other cases when systems are formulated without salt, it is not possible to monitor the phase inversion process; moreover no conductivity signal can be recorded when the oil is the continuous phase. We were therefore interested in using the light back scattering

technique to follow the phase inversion phenomena. This optic tool could also give some clues on emulsion morphology, which are not available from conductivity measurements. Indeed many phenomena take place during emulsion inversions, particularly changes in interface curvature and drop size, which can be detected with the backward light scattering. The transitional dynamic inversion protocols were carried out in a conventional way with a continuous monitoring of the backscattering through an available commercial apparatus, i.e. Turbiscan (Turbiscan on-line model, Formulacion, France). The studied system was formulated with 5% iC13E6 / n-heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) / 1% NaCl / 3% (vol) 2-propanol, with a water weight fraction of 0,5. The monitoring of the reflectivity through the backscattering signal allowed profiling the phase inversion of the system and also brought additional information on the events taking place during the emulsion inversion.

**MARQUEZ L., FORGIARINI A., CARRERO M. A., SALAGER J. L., CELIS M. T.**

**Formation of O/W nanoemulsions with pine oil**

*5<sup>th</sup> Conference on Formulation Technology FORMULA V, Postdam, November 19-22, 2007.*

**ABSTRACT:** Nanoemulsions, i.e. submicron size (10-200 nm) drop O/W emulsions are prepared by the dilution method. This technique which consists in continuously adding water to an initial solution of surfactant in oil, results in phase transitions and/or emulsion inversion. Used surfactants are Tween 80 (HLB=15) and Span 20 (HLB=8.6) which are mixed in different proportions to vary the formulation. The oil phase is a mixture of parafin and pine oil. For each oil mixture an optimum surfactant mixture is found that results in the minimum drop size of the final nanoemulsion. As more pine oil is present in the oil mixture, higher is the hydrophilicity of the required surfactant mixture to attain the minimum drop size. This is interpreted by using the generalized formulation concept HLD (Hydrophilic-Lipophilic Deviation), taking into account the oil phase EACN and the surfactant partitioning.

**FORGIARINI A., PIETRANGELI G., MARQUEZ L., CELIS M. T., SALAGER J. L.**

**Nanoemulsification of soybean oil using a transitional inversion method**

*5<sup>th</sup> Conference Formulation Technology FORMULA V, Postdam, November 19-22, 2007*

**ABSTRACT:** Emulsions are mixtures of two immiscible liquids, one of them being dispersed as droplets in the other. When droplet size is in the range of 20 to 500 nm it is often called nano-, mini- or submicron emulsion. Different methods have been proposed to prepare nano-emulsions, among which the transitional inversion (at fixed composition) so-called phase inversion temperature (PIT) method, commonly used in systems formulated with nonionic ethoxylated surfactant. In general and particularly with temperatureinsensitive surfactants, the transitional inversion can be carried out by changing any other formulation variable likely to alter the hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) of the system with respect to optimum formulation for three-phase behavior, such as the salinity of the aqueous phase, the surfactant or surfactant mixture hydrophilicity or the co-surfactant nature and concentration. The present paper report on the attainment of an oil-in-water nanoemulsion for a nonionic surfactant/soybean oil/water system through a low energy emulsification method. The initial systems were formulated at various HLD values and different Span/Tween mixtures. Emulsification was carried out by dilution, i.e., through a water-to-oil ratio change at constant temperature. The nanoemulsion drop size and stability are related to the nonionic surfactant mixture HLD and to the occurrence of a lamellar liquid crystal phase during the emulsification process.

**CELIS M. T., MANCHEGO L., CONTRERAS M., CALDERON J., MARQUEZ L., BRICEÑO M. I., FORGIARINI A., SALAGER J. L.**

**Effect of an aqueous polymer on the catastrophic inversion of emulsions.**

*5<sup>th</sup> Conference on Formulation Technology FORMULA V*, Postdam, November 19-22, 2007.

**ABSTRACT:** The dynamic emulsion inversion produced by addition of (too much) internal phase takes place according to a so-called catastrophic transition, which has been shown to depend on the rate of addition, stirring energy and duration, as well as the viscosity of the oil phase. The present study reports the effect of an increase of viscosity of the aqueous phase by adding anionic polymers (carboxymethyl cellulose and polyacrylate). Aside the slight shift in phase behavior produced by the increase in salinity due to the polyelectrolyte, the main effect is a displacement of the (standard) inversion line in the region where the surfactant exhibits a hydrophilic affinity, whereas there is no significant change in the region where the surfactant is lipophilic. It may be said that adding aqueous polymer reduces the region where water external emulsions can be produced. The hysteresis or ambivalent range where both O/W and W/O morphologies are feasible depending on the previous history of the emulsion, is also found to change as polymer is added to the water phase.

**CELIS M. T., GARCIA-RUBIO H. L.**

**Multiwavelength transmission measurements for emulsion characterization.**

*5<sup>th</sup> Conference Formulation Technology FORMULA V*, Postdam, November 19-22, 2007

**ABSTRACT:** An emulsion is a heterogeneous system containing two liquid phases, one of which is fragmented in the form of droplets. The estimation of the droplet size and droplet size distribution is important data, not only because they are linked with the manufacturer process, but also they give valuable information on the properties of the liquid-liquid systems. This research demonstrates the potential of spectroscopy as a tool for characterization of emulsions in terms of droplet size distribution as a function of the oil concentration and of physicochemical variables. The quantitative interpretation of the transmission spectrum is performed in the spectral range (300 -820 nm) leading to reliable estimated of droplet size populations in the range of 1- 20  $\mu\text{m}$  as function of the oil concentration The opportunity of obtaining information from a single multiwavelength measured makes UV-Vis spectroscopy a powerful tool for characterization of dispersed systems.

**CELIS M. T., FORGIARINI A., BRICEÑO M. I., GARCIA-RUBIO H. L.**

**Spectroscopy measurements for determination of polyme particle size distribution.**

*5<sup>th</sup> Conference Formulation Technology FORMULA V*, Postdam, November 19-22, 2007

**ABSTRACT:** Polymer and copolymer emulsion lattices based on styrene and butyl methacrylate monomers are commercially important for many paints, adhesives, and coatings applications. The latex properties depend strongly on the copolymer composition, and particle size distribution, which in turn is function of the preparation of the latex and on the formulation of the emulsion required, designed for the particular application. This paper describes the implementation of multiwavelength spectroscopy measurements for the latex emulsions. The effect of the emulsion formulation on the particle size distribution and the ratios of styrene/butyl-methacrylate on latex properties will be discussed.

**VARADE D., RODRIGUEZ-ABREU C., DELGADO J. G., ARAMAKI K.**

**Viscoelasticity and mass transfer in phenol-CTAB aqueous systems,**

*Colloid Polymer Sci.* **285**, 1741-1747 (2007)

**ABSTRACT:** The rheological and mass transport properties of phenol in micellar solutions of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) were studied by rheometry and spectrophotometry. The presence of phenol located between headgroups of the CTAB diminishes the repulsive forces between the cationic groups and induces a sharp increase in viscosity that is attributed to the one-dimensional micellar growth favoring the formation of worm-like micelles. It is found that the mass transfer of phenol between two immiscible phases is significantly retarded by the presence of CTAB. The transfer is particularly slow when the diffusion takes place from a surfactant solution phase to an organic phase. This behavior is attributed to the phenol-surfactant interaction that leads to micellar growth and viscoelastic behavior. However, at elevated temperature, viscosity decreases and mass transfer increases. This particular rheological behavior offers the possibility of regulating the mass transfer, which might be interesting for applications

**FORGIARINI A., ANDEREZ J. M., SALAGER J. L., RODRIGUEZ C.**

**Pulsating Foam Decay Regime.** *Ciencia e Ingeniería* **28** (3) 135-140 (2007)

**ABSTRACT:** The dynamic behavior of foams produced from non-ionic surfactant solutions has been studied by a pneumatic method. Depending upon variables such as gas flow rate, surfactant concentration and liquid bulk viscosity, two behaviors were found: one in which the foam grows until a steady-state height is reached and the other in which there is a succession of linear increases of foam height followed by avalanche-like collapses, which was called pulsating regime. In this regime, the decay rate cannot be described as a continuous but as a discontinuous function of time, contrary to Bikerman-type behavior. Two conditions should be fulfilled for the appearance of the pulsating decay. First, the surfactant should have enough foaming ability and stability to form an expanded dry foam, and second, the foam drainage should occur at a certain rate, so that the films are thin and the burst propagates along the foam column. There is no correlation between avalanches.

*Last update: December 31, 2007*