



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**LABORATORIO FIRP**  
**(Formulación, Interfase, Reología y Procesos)**  
**DOCTORADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**“ESTABILIDAD DE EMULSIONES RELACIONADA  
CON EL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE CRUDOS”**

**Tesis presentada por:**  
**Ing. Shirley Marfisi Valladares, M.Sc.**

**Para obtener el título de: Doctor en Ciencias Aplicadas,**  
**Mención: Ingeniería Química**

**Jurado examinador:**  
**Dr. Jean Louis Salager, Tutor de la Universidad de Los Andes**  
**Dr. Jean Lachaise, Presidente del Jurado, Universidad de Pau-Francia**  
**Dr. Jhonny Bullón, Evaluador de la Universidad de Los Andes**  
**Dr. Hercilio Rivas, Evaluador de INTEVEP- PDVSA**

**Mérida, Marzo 2005**

## RESUMEN

En este trabajo se logró relacionar la estabilidad de emulsiones W/O con el proceso de deshidratación de crudos. Para tal efecto se diseñó y construyó un deshidratador eléctrico, donde se realizó el rompimiento de la emulsión aplicando campo eléctrico y química deshidratante (productos a base de resinas fenol formaldehído etoxiladas, siliconas y nonil fenol etoxilados). Por otra parte, se midió la evolución dinámica de la tensión interfacial con un tensiómetro de gota Tracker y se analizó la influencia de diferentes variables de composición-formulación fisicoquímica en la estabilidad de la emulsión. Se encontró que la velocidad de transferencia del deshidratante es acelerada con alcoholes como el sec-butanol, con una reducción sustancial de la tensión interfacial. El mejor deshidratante, a una concentración específica, produjo una apreciable separación del agua emulsionada con alta tasa de coalescencia, tensión interfacial baja, factor de forma alto y una película interfacial no elástica e inestable; condiciones bajo las cuales se desplazó la formulación del sistema desde  $HLD < 0$  a  $HLD = 0$ . La forma de los perfiles conductancia-tiempo y porcentaje de agua separada-tiempo, conjuntamente con los valores de tensión interfacial, permitieron interpretar el proceso de electrocoalescencia en tres etapas bien definidas. La primera es de iniciación y donde ocurre la ruptura de la emulsión (acercamiento de las gotas, drenaje de la película intergota y coalescencia); en la segunda etapa las gotas coalescidas comienzan a separarse y está marcada por un incremento apreciable de la conductividad. La tercera etapa está asociada a una disminución de la conductividad y a un aumento significativo del volumen de fase acuosa separada. La determinación del tiempo de equilibración aparente  $t_{APE}$  (tiempo mínimo de contacto de las fases para producir la morfología normal de la emulsión) y del tiempo de escala  $\tau$  (tiempo para que el deshidratante reduzca la tensión interfacial a  $\frac{1}{4}$  de su valor sin surfactante) son de importancia práctica para diseñar o minimizar el tiempo de residencia en los equipos de procesos industriales para formular o romper emulsiones, lo cual está directamente relacionado con los costos de producción.

## INTRODUCCION

Desde los inicios de la explotación del petróleo, la industria petrolera ha tenido que enfrentarse a la producción conjunta de agua y crudo que ocasiona la formación de emulsiones no deseadas. La deshidratación de crudo es una de las operaciones de tratamiento y acondicionamiento primario que se utiliza para romper la emulsión y remover el agua del crudo. Consiste en aplicar una combinación de química deshidratante, agitación, calor y/o campo eléctrico.

El rol de los deshidratantes es contrarrestar la acción estabilizante de los agentes emulsionantes presentes en el crudo, tales como surfactantes naturales, asfaltenos, resinas y sólidos que se forman por la precipitación de sales, parafinas o asfaltenos.

Existen varias razones para eliminar el agua del crudo (en general, a menos de 1%). Entre las más importantes destacan el aumento del costo de transporte y bombeo, la corrosión en las instalaciones de transporte y de refinación y, la demanda de calor.

Las compañías de servicio ofrecen sus formulaciones químicas aplicables sólo a una segregación de crudo particular, por lo que a través de los años la industria ha hecho grandes desembolsos por este concepto, adquiriendo diferentes productos debido a los cambios continuos en la producción.

En 1987, Salager expuso lo siguiente: "Se han patentado y comercializado miles de productos para tales fines desde los trabajos pioneros de William Barnikel y su Tret-O-Lite. La escogencia de un agente deshidratante se hace todavía mediante la prueba de botella, es decir, por ensayo y error. Tal situación se debe probablemente al clima de confidencialidad mantenido por las empresas que manufacturan tales productos, pero también al hecho de que hasta hace muy pocos años no se entendía la relación entre la composición de un sistema surfactante-agua-aceite y las propiedades interfaciales resultantes, ni siquiera con sistemas ternarios puros y mucho menos con sistemas que involucran crudos y surfactantes naturales. Cuando se sabe que un surfactante puede actuar en una concentración del orden de 1 parte por millón, es obvio que pueden existir en un crudo miles de sustancias responsables del efecto

interfacial, por lo que es inútil entender de una vez los fenómenos complejos en sistemas complejos”.

Hoy en día, a pesar de que se logran procesos de deshidratación eficientes, aún no sido posible explicar la extrema especificidad de un deshidratante para tratar un tipo de emulsión agua en crudo. Numerosos trabajos ha sido publicados para comprender los fenómenos involucrados en la estabilidad o inestabilidad de estas emulsiones (Strassner 1965; Jenkins 1965; Seifert 1969; Jefreys y Davies 1971; Jones 1978; Ivanov 1980, Zaprynov 1983, Layrissse 1984; Salager 1987-2002; Eley 1987; Márquez 1987; Mohammed 1993, 1994; Kim 1996; Rivas 1997; Goldzal y Bourrel 2000, McLean y Kilpatrick 1997-2002; Fillous 1999; Sun 2002; Sjöblom 2003; entre otros).

El presente trabajo es una contribución importante en este sentido porque presenta una nueva forma de interpretar los datos de tensión interfacial dinámica que informan sobre la actividad interfacial específica y la velocidad de transferencia del deshidratante a través de la fases de la emulsión W/O para desestabilizarla. Muestra una explicación comprensiva del mecanismo de electrocoalescencia, correlacionándolo con la eficiencia del proceso medida en términos del porcentaje de agua separado, la reducción de la tensión interfacial y las propiedades reológicas interfaciales.

Para ello, se puso a punto un deshidratador eléctrico, diseñado en el Laboratorio FIRP y construido en la Universidad de los Andes, que permitió realizar de manera sistemática el rompimiento de la emulsión con diferentes productos deshidratantes, cambiando las variables de formulación fisicoquímica y de composición. En función de los resultados y las facilidades de manejo del deshidratador se hizo el rediseño del equipo (versión definitiva) para hacerlo más funcional, ergonómico y comercializable como un producto nacional que podrá ser ofrecido por la Universidad de Los Andes en el mercado nacional e internacional.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Estudiar la estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos.

### **Objetivos específicos**

- Caracterizar las diferentes fases de la emulsión y de los productos deshidratantes.
- Realizar barridos de formulación y las pruebas de botella con un deshidratador eléctrico en distintos ambientes fisicoquímicos (tipo y concentración del deshidratante, relación agua-aceite, salinidad de la fase acuosa, tipo de alcohol y temperatura), midiendo la estabilidad de la emulsión.
- Analizar la influencia de factores físicos del deshidratador, como la geometría del electrodo, voltaje y tiempo de aplicación del campo eléctrico, en la ruptura de la emulsión.
- Medir la variación de la tensión interfacial dinámica con un tensiómetro de gota, bajo las mismas condiciones usadas en la deshidratación de la emulsión.

## **PUBLICACIONES OBTENIDAS CON ESTE TRABAJO**

- Alvarez G., Antón R., Marfisi S., Marquez L., Salager J.L. (2004). Apparent Equilibration Time Required for Surfactant-Oil-Water Systems to emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. Part 2: Effect of sec-Butanol Concentration and Initial Location. *Langmuir* 20:5179-5181.
- Salager J.L., Moreno N., Antón R., Marfisi S. (2002). Apparent Equilibration Time Required for Surfactant-Oil-Water Systems to emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. *Langmuir* 18:607-611.

### 1.1 Sistemas Surfactante-Agua-Aceite

#### 1.1.1 Surfactantes. Clasificación y propiedades

Un surfactante es una sustancia química, que por su doble afinidad que le confiere su estructura molecular, constituida por una parte polar (hidrofílica) y otra apolar (lipofílica), tiene actividad interfacial y se adsorbe a una interfase líquido/líquido o a una superficie sólido/fluido en forma orientada, disminuyendo la tensión interfacial o superficial.

La parte polar del surfactante es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O (Oxígeno), S (Azufre), N (Nitrógeno) ó P (Fósforo); los más comunes son los grupos carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato. Los grupos hidroxilo y éter deben tener cierto orden de multiplicidad para producir un grupo polar apropiado (poli-ol, poli-éter). La parte apolar es una cadena de tipo alquilo ó alquil-arilo, con 2 a 20 átomos de carbonos.

Usualmente los surfactantes se clasifican según su ionización en fase acuosa. Aquellos que se disocian en un ión surfactante cargado negativamente (anión) y un catión metálico se llaman *surfactantes aniónicos*. A esta categoría pertenecen los jabones o carboxilatos, alquil-benceno-sulfonatos, dodecil-ester-sulfato y los xantanos. Son los surfactante más importantes desde el punto de vista de producción; representan el 50% del total.

Los *surfactante catiónicos* se disocian en agua en ión surfactante cargado positivamente y un ión del tipo haluro, como el alquil-amonio cuaternario.

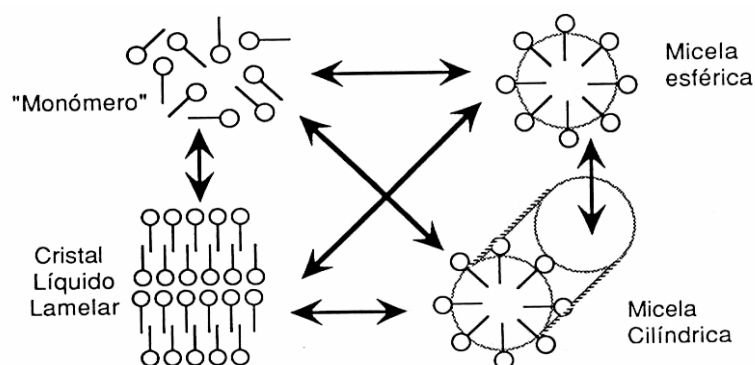
Los *surfactantes no iónicos*, que también representan cerca del 50% de la producción, no forman iones cuando se encuentran en solución acuosa y sus grupos polares son del tipo poli-alcohol y/o poli-éter (poli-óxido de etileno o poli-óxido de propileno). A esta categoría pertenecen los alcoholes, alquil-fenoles y ésteres de sorbitan. Otros tipos de surfactantes que se producen en menor escala son los siliconados, los fluorados, los poliméricos y los anfóteros.

Entre las propiedades más importantes de los surfactantes están su carácter anfífilo (afinidad por las sustancias polares y apolares), su capacidad de ubicarse en una interfase según el fenómeno de *adsorción*, y su capacidad de *asociarse* para formar micelas (estructuras de 10 a 100 Å de tamaño).

Las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrófobo, dado por la sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso.

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y el número de moléculas disueltas tienden a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación denominadas micelas. Estas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante se sustraiga del ambiente acuoso.

Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante llamada capacidad de solubilización; pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos, se pueden producir soluciones micelares de alta solubilización denominadas microemulsiones o cristales líquidos, según su estado de fluidez como se muestra en la figura 1.1.



**Figura 1.1 Micelas y otras estructuras de autoasociación del surfactante.**

### ➤ Adsorción de surfactantes

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de la energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad (Rosen, 1978). Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad se satisface, como el caso de la adsorción de moléculas de surfactantes en una superficie aire-agua.

El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y la o las fases fluidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una menor energía libre. En consecuencia, se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible en la interfase, lo que resulta en una monocapa.

En esta monocapa, las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (según su orientación polar-apolar y las atracciones o repulsiones), y el área ocupada por molécula depende de la estructura del surfactante, por ejemplo un carboxilato o un sulfato ocupa unos 30 a 50 Å<sup>2</sup>.

La interfase puede considerarse saturada cuando las moléculas adsorbidas están tan empaquetadas que se tocan. Esta noción de “tocarse” es sin embargo relativa, ya que deben tenerse en cuenta las interacciones laterales de carácter atractivo o repulsivo, y la posible compresibilidad del empaquetamiento.

Al colocarse cada molécula adsorbida de surfactante en la interfase se elimina la discontinuidad de polaridad entre el agua y el aceite, o el líquido y el gas. Como consecuencia, no sólo se reduce su propia energía libre, sino también la energía libre en la interfase, es decir, la tensión interfacial o superficial.

Para tal tipo de adsorción, la isoterma fundamental es la propuesta por Gibbs (Chattoraj y Birdi; 1984):

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1.1)$$

donde  $\gamma$  es la tensión interfacial (en mN/m ó dina/cm),  $\Gamma_i$  es la adsorción o concentración superficial en exceso de la especie  $i$  (mol/cm<sup>2</sup>) respecto a un



estado de referencia llamado superficie de Gibbs, y  $\mu_i$  es el potencial químico de la especie  $i$ .

Para soluciones binarias que contienen solamente un solvente y un soluto suficientemente diluido para considerar que la actividad del solvente y el coeficiente de actividad del soluto sean constantes, se obtiene:

$$d\gamma = -\Gamma RT d \ln C_e \quad (1.2)$$

donde  $\Gamma$  es la adsorción de soluto (relativa al solvente),  $RT$  es el producto de la constante de gas ideal y la temperatura; y  $C_e$  es la concentración de soluto en el líquido.

La termodinámica es la que determina cómo una cantidad dada de surfactante reduce la tensión superficial para la formación de la interfase. Esta tensión depende la habilidad del surfactante para adsorberse y de la sensibilidad para medir la tensión superficial.

Para la adsorción de surfactantes en interfases sólido-líquido el modelo más simple para explicar el comportamiento al equilibrio es la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.3)$$

o escrita de la forma:

$$kT \ln C_e = kT \ln \left[ \frac{\theta}{1 - \theta} \right] - kT \ln K \quad (1.4)$$

donde  $\theta$  es la fracción de superficie ocupada por las moléculas de surfactante,  $C_e$  es la concentración de surfactante en la fase líquida,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $K$  es la relación entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción ( $K=K_1/K_2$ ). La ecuación (1.3) se obtiene al igualar la velocidad de adsorción del surfactante,  $V_{ads} = K_1 C_e (1-\theta)$ , con la velocidad de desorción al equilibrio,  $V_{des} = K_2 \theta$ .

El modelo de Langmuir supone que todos los sitios de adsorción son idénticos, es decir, la superficie es homogénea, y que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

Escribiendo las constantes de velocidad en función de la energía de adsorción  $E_1$  y de la energía de desorción  $E_2$ :

$$K_1 = K_{10} \exp(-E_1 / RT) \quad (1.5)$$

$$K_2 = K_{20} \exp(-E_2 / RT) \quad (1.6)$$

$$W_a = \frac{K_{10}}{K_{20}} \quad (1.7)$$

$$\varphi_a = E_1 - E_2 = \varphi_a^0 + \omega\theta \quad (1.8)$$

sustituyendo estas cuatro ecuaciones en (1.4) se obtiene:

$$kT \ln Ce = kT \ln \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] - kT \ln W_a - \varphi_a^0 - \omega\theta \quad (1.9)$$

o en forma condensada,

$$\frac{Ce}{B} = \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] \exp(-\omega\theta / kT) \quad (1.10)$$

$$B = \frac{1}{W_a} \exp \left[ \frac{\varphi_a^0}{kT} \right] \quad (1.11)$$

donde  $\varphi_a$  es la energía neta de adsorción por molécula que incluye las interacciones laterales,  $\varphi_a^0$  es el trabajo necesario para romper las interacciones normales de una molécula adsorbida a la superficie, y  $\omega$  es la energía total debida a las interacciones laterales de una molécula con sus vecinas cuando la superficie esta recubierta por una monocapa de moléculas ( $\theta = 1$ ).

Los valores de  $\omega$  determinan el tipo de isoterma, como se muestra en la figura 1.2. Para  $\omega = 0$  se tiene la isoterma de Langmuir. Esta isoterma tiene una

concauidad hacia abajo y la adsorción es más difícil cuando  $\theta$  es grande. No hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

Para  $\omega < 4\kappa T$  se obtiene la isoterma de Temkis, la cual presenta un punto de inflexión. La adsorción es difícil a un bajo recubrimiento, mientras que un alto recubrimiento la facilita debido a las interacciones laterales.

Cuando  $\omega > 4\kappa T$  se obtiene la isoterma de Frumkin-Flower. La forma de la curva indica que hay tres valores de  $\theta$  para una misma concentración  $C_e^*$ ; lo que es físicamente imposible; de hecho, el valor intermedio es inestable. El sistema pasa de un estado muy diluido ( $\theta \approx 0$ ) a un estado muy condensado ( $\theta \approx 1$ ), probablemente por la formación de manchas o agregados de moléculas adsorbidas y favorecido por las interacciones laterales. Este fenómeno se llama condensación bidimensional (Cases, 1979).

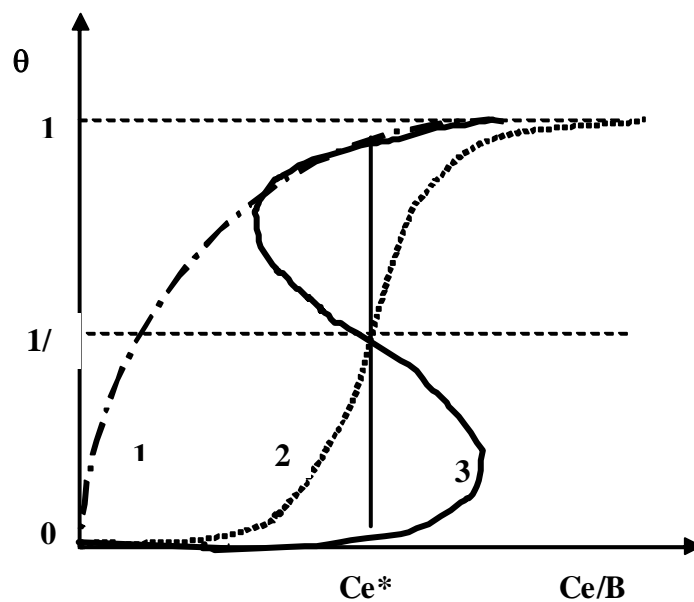
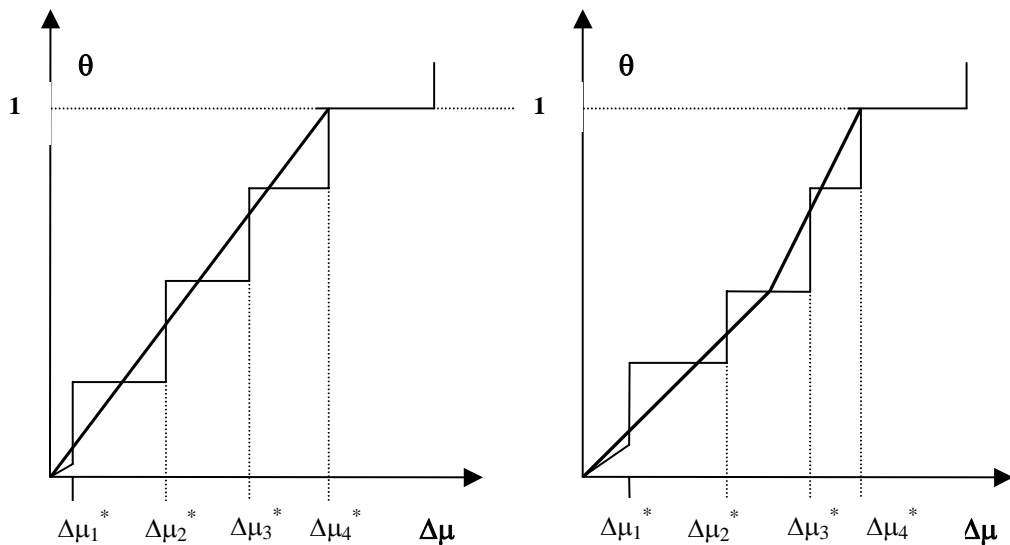


Figura 1.2 Diferentes tipos de Isothermas de Adsorción: (1) Isoterma de Langmuir; (2) Isoterma de Temkins; (3) Isoterma de Frumkin-Fowler.

Cuando la superficie ( $S$ ) es heterogénea puede estar compuesta de varios dominios homogéneos ( $S_i$ ), y cada uno tiene un grado de recubrimiento diferente ( $\theta_i$ ). El recubrimiento global de la superficies es  $\theta = \sum \theta_i S_i / S$ .

Si se utiliza la aproximación de la condensación bidimensional, un dominio estará descubierto cuando  $\theta = 0$  y cubierto cuando  $\theta = 1$ . Entonces,  $\theta = \sum S_i / S$ . Cada dominio presenta una energía de adsorción diferente y se va llenando por orden energético decreciente:  $\varphi_{a1}^0 > \varphi_{a2}^0 > \varphi_{a3}^0 \dots > \varphi_{an}^0$ .

El potencial químico, definido como  $\Delta\mu^* = \varphi_0^0 - \varphi_a^0$ , también disminuye en el orden  $\Delta\mu_1^* < \Delta\mu_2^* < \Delta\mu_3^* \dots < 0$ . En este caso se obtiene una isoterma reducida de tipo Frumkin-Fowler, representada en la figura 1.3. Esta isoterma está formada por una sucesión de marchas verticales correspondientes a los diferentes dominios  $S_i$ . La altura de la marcha debido a la condensación bidimensional, sobre el dominio  $i$ , es proporcional a  $S_i/S$ .



**Figura 1.3** Isotermas reducidas tipo Frumkin-Fowler obtenidas sobre una superficie heterogénea debido a la condensación bidimensional.

### 1.1.2 Emulsiones

Cuando un sistema que contiene surfactante, agua y aceite se somete a agitación, una de las fases líquidas queda dispersada en forma de gotas (diámetro 1 a 100  $\mu\text{m}$ ), produciéndose una *emulsión* (Becher 1977). La misión del surfactante es, por una parte, facilitar la extensión de la interfase durante el proceso de emulsión, y por otra, estabilizar la emulsión retardando la coalescencia de las gotas de fase dispersa.

En la mayoría de la literatura especializada se utiliza la nomenclatura anglosajona para definir las emulsiones. Los dos líquidos inmiscibles se denominan Agua (W= Water) y Aceite (O = Oil), ya sean realmente éstos los líquidos o que representen la fase polar y la fase apolar. El uso de esta simbología se debe a que en castellano ambas palabras empiezan por la misma letra. A continuación se definen los diferentes tipos de emulsiones.

Las *emulsiones simples* se llaman O/W (Oil in Water) cuando se trata de gotas de aceite dispersadas en agua, y W/O (Water in Oil) cuando es lo contrario.

Las *emulsiones múltiples* son sistemas líquido-líquido dispersados en los cuales la fase interna es una emulsión. Se usa el símbolo W/O/W para una emulsión múltiple del tipo agua en aceite en agua, y O/W/O para la emulsión de aceite en agua en aceite. Es posible que las pequeñas gotas que están en las gotas de fase interna sean de un líquido diferente al de la fase externa, en tal caso se usa la simbología particular  $W_1/O/W_2$  ó  $O_1/W/O_2$ , donde el subíndice 1 se refiere al líquido que forma las gotas pequeñas y el 2 a la fase externa.

Se utiliza el término *Biemulsión* cuando se mezclan dos emulsiones semejantes, con fase externa idénticas o compatibles. Desde el punto de vista práctico, se trata de una emulsión en la cual se encuentran dos tipos de gotas dispersadas en una misma fase externa. Si las gotas son del mismo líquido, la diferencia puede deberse a su granulometría (distribución de tamaño). De otra parte, si las gotas son de naturaleza diferente pueden eventualmente coalescer y producir fenómenos particulares como reacción química, polimerización, etc.

Una *miniemulsión* o *nanoemulsión* es un sistema polifásico que contiene gotas muy pequeñas (100-500 Å) dispersadas en una fase continua y estabilizadas por el término entrópico de la energía libre de Gibbs.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables porque su energía libre de formación ( $\Delta G_f$ ) es mayor que cero y por lo tanto, la tendencia espontánea es la separación de las fases. Esta inestabilidad es el resultado de la energía asociada con la gran área interfacial de las gotas en el interior de la emulsión, dada por  $\gamma A$ ; donde  $A$  es la superficie total de las gotas y  $\gamma$  la tensión interfacial existente entre la fase acuosa y la fase aceite.

La energía libre contiene otro término que es la entropía de formación ( $\Delta S_f$ ) asociada con la formación de las gotas a partir de los constituyentes de las fases. La energía libre de formación en términos simples está dada por:

$$\Delta G_f = \gamma A - T\Delta S_f \quad (1.12)$$

La tensión interfacial en las emulsiones es generalmente del orden 1 a 10 mN/m, que conjuntamente con la gran área interfacial resulta en una alta energía interfacial. La entropía de formación de la emulsión es relativamente pequeña, a menos que las gotas sean muy pequeñas y numerosas. Estos dos factores hacen  $\Delta G_f \geq 0$ , permitiendo la inestabilidad termodinámica de la emulsión.

A pesar de esto, las emulsiones son cinéticamente estables debido a la presencia de una capa de surfactante adsorbida a la interfase O/W. Esta barrera puede producir una repulsión de naturaleza electrostática (adsorción de surfactantes iónicos) o estérica (adsorción de surfactantes no iónicos o polímeros). En el caso de polímeros, otros factores pueden entrar en juego como la naturaleza viscoelástica de la capa adsorbida.

Las microemulsiones son termodinámicamente estables (Ruckenstein 1999), partiendo del hecho que el término de energía interfacial es ahora muy pequeño por las tensiones ultrabajas (típicamente  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mN/m). Sin embargo, como resultado del tamaño pequeño de las gotas (y un mayor número), la entropía de formación positiva es de mayor orden que en las emulsiones. Este término domina la energía libre de Gibbs, es decir,  $\Delta G_f \leq 0$ , y el sistema es termodinámicamente estable.

### 1.1.3 Formulación de un sistema Surfactante-Aceite-Agua

Los sistemas SOW (del inglés Surfactant-Oil-Water) en los cuales se incluye un cuarto componente como un alcohol, se utilizan en numerosas aplicaciones desde la industria petrolera hasta la preparación de productos farmacéuticos o alimenticios. La formulación de estos sistemas comprende dos tipos de variables:

- 1) *Variables de composición*, las cuales definen las fracciones o porcentajes (en peso, mol o volumen) de cada uno de los componentes del sistema, por ejemplo: la concentración del surfactante y la relación volumétrica agua/aceite (WOR) o fracción volumétrica de fase acuosa (fw).
- 2) *Variables de formulación*, corresponden a la naturaleza fisicoquímica de cada uno de los componentes y al efecto de las variables externas. Numerosos estudios relacionados con los sistemas SOW usados en la extracción mejorada del petróleo por drenaje micelar han permitido definir las siguientes variables (Shah y Schechter 1977; Johansen y Berg 1979; Mittal 1977,1979; Wasan et al., 1982) :
  - a) Salinidad de la fase acuosa (S en % NaCl respecto al agua). Con surfactantes aniónicos se prefiere usar el logaritmo neperiano de la salinidad ( $\ln S$ ).
  - b) ACN (alkane carbon number), el número de alcano de la molécula del n-alcano. Si el aceite no es un n-alcano se define su EACN, como el número de carbono de la molécula del n-alcano equivalente, es decir, aquél que posee la misma afinidad que el aceite para el surfactante (Cash et al., 1977). En caso de aceites complejos e incluso para crudos, se usan reglas de mezcla lineales con base en las fracciones molares (Cayias et al., 1976).
  - c) Parámetro característico del surfactante que define su balance de afinidades para el agua y el aceite. Un estimado de esta propiedad lo suministra el HLB (Griffin 1949, 1956); sin embargo se dispone de parámetros más precisos como el EPACNUS (Salager 1977).

- d) Una función que da cuenta del efecto del alcohol y que depende a su vez del tipo de alcohol y de su concentración; ambos efectos se juntan en una sola función ya que se trata de un componente adicional o aditivo (Salager 1977, Bourrel et al., 1978).
- e) La temperatura (Bourrel et al., 1978).

Un tercer tipo de variable que generalmente se toma en cuenta en la formulación son los factores fluido-mecánicos, que comprenden las técnicas usadas en la preparación de las emulsiones, como la agitación, introducción de un líquido en otro por medio de orificios, tipo de cizallamiento y aparatos usados; también incluye las propiedades de los fluidos como la viscosidad, mojabilidad de los sólidos, entre otras.

El estudio sistemático de los sistemas SOW se realiza por el método del barrido unidimensional, que consiste en estudiar la variación de algunas propiedades del sistema en función de una de las variables de formulación o composición, manteniendo las demás constantes (Bourrel y Schechter, 1988).

En un barrido de formulación existe una relación denominada “*formulación óptima*”, a la cual:

- Se iguala la afinidad del surfactante por las fases acuosa y oleica,
- La tensión interfacial pasa por un mínimo (Salager et al., 1977, 1979 a,b, 1980),
- El coeficiente de reparto del surfactante alcanza un valor próximo a la unidad (Wade et al., 1978),
- La solubilización de agua y aceite por el surfactante pasa por un máximo (Reed et al., 1977),
- En presencia de un alcohol adecuado algunos sistemas exhiben un comportamiento trifásico, con una fase media que es una microemulsión en equilibrio con las fases en exceso agua y aceite (Salager 1977, 1978; Wade et al., 1978; Bourrel et al., 1978, 1980).

Generalmente, el comportamiento de fase se representa en función de la composición de cada componente del sistema en un diagrama ternario o cuaternario a formulación constante. Uno de los más usados es el diagrama ternario de Winsor (1954), como se muestra en la figura 1.4. En el caso del diagrama tipo I, la afinidad del anfifilo (A) por la fase acuosa (W) es superior a su



afinidad por el aceite (O). Se habla entonces del comportamiento de fase tipo  $\underline{2}$ , notación que significa que el surfactante está en la fase acuosa o fase inferior (por lo general, la de mayor densidad) en un tubo de ensayo.

Este diagrama se caracteriza por la presencia de una zona difásica ( $2\phi$ ) en la región de baja concentración en anfifilo, y por una zona monofásica ( $1\phi$ ) en la cual el anfifilo asegura la miscibilidad entre el agua y el aceite. En la zona difásica, la pendiente de las líneas de reparto indica que la concentración de anfifilo es más elevada en la fase acuosa que en la fase aceite.

La composición global del sistema está representada por el punto cuadrado "g" al interior de la zona difásica, que indica que el sistema se separa al equilibrio en dos fases y la composición corresponde a la intersección de la línea de reparto que pasan por "g" con la curva binodal: Una fase acuosa que contiene la mayor parte del anfifilo y una cierta cantidad de aceite solubilizado, y una fase aceite esencialmente compuesta de aceite.

En el diagrama tipo II se observa una situación similar a la anterior. La afinidad del anfifilo por la fase aceite domina sobre su afinidad por el agua y se habla entonces de un comportamiento de fase  $\bar{2}$  (el surfactante está en la fase superior en un tubo de ensayo, que es generalmente la fase aceite de menor densidad).

El diagrama tipo III comprende una región trifásica ( $3\phi$ ), rodeada por tres zonas difásicas ( $2\phi$ ) y una zona monofásica ( $1\phi$ ). Salager (1977) mostró que la zona difásica inferior es siempre muy reducida para los sistemas que contienen un surfactante; en general, es despreciable. Sin embargo, hay que recordar que la línea de reparto es casi horizontal y corresponde a una concentración de surfactante del orden de la CMC; a la cual se forman las primeras micelas en solución acuosa.

La tabla 1.1 muestra el efecto de diferentes variables de formulación para un sistema surfactante-agua-aceite sobre su comportamiento de fase. Como se puede observar, cualquier barrido unidimensional que se realice produce una transición, cuyo sentido depende de la variable en estudio.

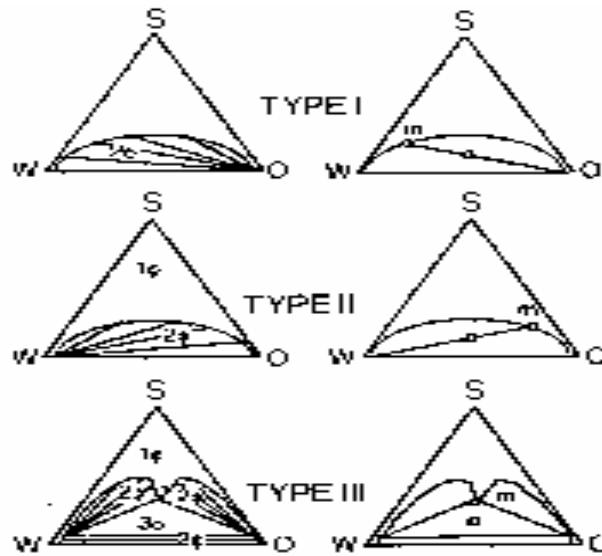


Figura 1.4 Los tres tipos de diagramas ternarios de Winsor (1954).

Tabla 1.1. Efecto de las variables fisicoquímicas sobre el comportamiento de fase en los sistemas SOW (Salager, 1977).

Variable de barrido (aumento)	Transición observada
Salinidad	$\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$
ACN (Número de carbono de la molécula de n-alcano)	$\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$
Concentración alcohol liviano ( $C_1-C_3$ )	$\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$
Concentración alcohol pesado ( $C_4-C_6$ )	$\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$
EON (Número de óxido de etileno)	$\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$
Temperatura (aniónicos)	$\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$
Temperatura (no-iónicos)	$\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$

En 1949 Griffin propuso la primera expresión numérica del concepto de formulación de los sistemas SOW, denominada HLB (en inglés Hydrophilic Lipophilic Balance, Balance Hidrofílico-Lipofílico) como una medida de la afinidad relativa del surfactante para las fases agua y aceite. En esa época, el HLB facilitó considerablemente el trabajo del formulador que no disponía de ninguna guía de formulación, salvo la tendencia indicada por la regla de Bancroft (1913) en la cual la fase externa de una emulsión es aquella donde el surfactante es más soluble.

El HLB mide en escala de 0 a 20 la importancia relativa del grupo hidrofílico (HLB > 10) y del grupo lipofílico (HLB < 10) del surfactante. Para surfactantes no iónicos de tipo poli-óxido de etileno se calcula por la siguiente relación:

$$HLB = \frac{100 \text{ Peso molecular de la cadena polióxido de etileno}}{5 \text{ Peso molecular total}} \quad (1.13)$$

La falla de este método es que no toma en cuenta el ambiente fisicoquímico del sistema, es decir, la salinidad del agua, el tipo de aceite, ni de otra variable de formulación. Las imprecisiones con este método pueden ser considerables, a veces del orden de 2 unidades. A pesar de ello, el HLB ha sido y es todavía una escala muy práctica que suministra un método de comparación entre sistemas semejantes con surfactantes de la misma familia (Salager et al., 2001).

Winsor en 1954 presentó una teoría, la cual se fundamenta sobre un razonamiento que describe la relación de las interacciones moleculares entre el surfactante y el aceite ( $A_{CO}$ ) de un lado y el surfactante y el agua del otro ( $A_{CW}$ ). En su forma original, la relación R de Winsor se expresa como:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad (1.14)$$

Un cambio de valor de  $R < 1$  a  $R > 1$  está asociado a un cambio en el comportamiento de fase y a una gran variedad de propiedades, como se ha analizado en la literatura (Salager 1983,1979a). Se pueden presentar tres casos:

a)  $R < 1$ , el diagrama de Winsor es de tipo I y contiene una zona difásica  $\underline{2}$ , es decir, una solución micelar tipo S1.

b)  $R > 1$ , se trata del diagrama de Winsor tipo II que contiene una zona difásica de tipo  $\bar{2}$ , es decir, una solución micelar tipo S2.

c)  $R = 1$ , el diagrama de Winsor es de tipo III y posee una zona trifásica representada por una microemulsión (mezcla de micelas S1 y S2 bastante hinchadas), y dos fases en exceso de agua y aceite que se ubican en los vértices W y O del diagrama ternario.

A pesar que esta relación es extremadamente útil para entender cualitativamente lo que pasa en la interfase, el estado actual de la termodinámica del estado líquido no permite estimar el valor de tales interacciones, y se debe recurrir a otros modelos (Salager, 1984).

Shinoda y Arai en 1964 propusieron la Temperatura de Inversión de Fases PIT (del inglés "Phase Inversion Temperature"), que originalmente se definió como la temperatura a la cual la afinidad predominante de un surfactante no iónico se cambiaba del agua al aceite debido a la deshidratación de la cadena poli-óxido de etileno al aumentar la temperatura. Después, se consideró como la temperatura a la cual una emulsión no iónica se invierte.

Este concepto terminó llamándose "HLB-Temperatura" para confundirlo con el término "temperatura óptima", que es un caso particular de la formulación óptima para la obtención de un sistema trifásico (Shinoda y Kuneida, 1985).

Aunque la PIT está limitada a surfactantes no iónicos y al rango de temperatura en la cual el agua es líquida, es un precursor de los conceptos actuales porque toma en cuenta todos los parámetros de formulación y se fundamenta sobre una metodología experimental definida. En algunos casos, su interés está limitado por el fenómeno de fraccionamiento de los oligómeros de los surfactantes no iónicos poli-etoxilados (Graciaa, Lachaise et al., 1983).

A partir de trabajos especialmente relacionados con la condición de obtención de un sistema trifásico (Salager et al., 1979a; Bourrel et al., 1980) y al conocimiento de las diferentes variables de fisicoquímicas fue posible establecer un modelo termodinámico basado en los potenciales químicos (Salager 1979b,

1984; Wade et al., 1978) y cuantificar este balance por la siguiente expresión (Salager 1985,1988):

$$SAD = \text{afinidad para el aceite} - \text{afinidad para el agua} = \mu_w^* - \mu_o^* \quad (1.15)$$

donde los  $\mu^*$  son los potenciales químicos estándar del surfactante en la fase indicada por el índice, y las afinidades son los negativos de estos potenciales, el término SAD significa diferencia de afinidad del surfactante (del inglés "Surfactant Affinity Difference").

Se propusieron dos correlaciones importantes que toman en cuenta las variables de formulación y el ambiente físico-químico del sistema SOW (Salager et al., 1979a; Bourrel et al., 1980,1988) según el tipo de surfactante:

a) Para surfactantes aniónicos:

$$\frac{SAD}{RT} = \sigma + \ln S - kEACN - f(A) - a_T \Delta T \quad (1.16)$$

b) Para surfactantes no iónicos (tipo alcohol o fenol poli-etoxilado):

$$\frac{SAD}{RT} = \alpha - EON + bS - kEACN - \phi(A) + c_T \Delta T \quad (1.17)$$

donde S es la salinidad de la fase acuosa expresada en porcentaje másico de electrolito (% p/p), b es la constante de salinidad según el tipo de electrolito;  $\sigma$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$ , son parámetros característicos del surfactante considerado; EON es el número promedio de grupo óxido de etileno por molécula; EACN es el número de átomos de carbono de la molécula de n-alcano equivalente,  $f(A)$  y  $\phi(A)$  es una función del tipo y concentración de alcohol,  $a_T$  y  $c_T$  son constantes de la temperatura y  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura del sistema referido a la temperatura ambiente.

Cuando SAD varía de negativo a positivo, lo que puede realizarse por ejemplo aumentando la salinidad, el peso molecular de la parte apolar del surfactante ( $\sigma$  aumenta) o la temperatura (para los no-iónicos) se obtiene un

barrido de formulación, y el sistema SOW exhibe una serie de propiedades cualquiera sea la variable de formulación utilizada para modificar SAD (Salager et al., 1983; Antón et al., 1985,1997).

En  $SAD = 0$ , la afinidad del surfactante para la fase acuosa equilibra exactamente su afinidad para la fase aceite; la solubilización de agua y de aceite por unidad de masa de surfactante pasa por un máximo y puede formar una tercera fase (microemulsión intermedia); produciéndose un comportamiento de fase de tipo Winsor III (Winsor 1954; Bourrel y Schechter 1988). La tensión interfacial pasa por un mínimo extremadamente marcado que puede alcanzar un valor ultrabajo ( $10^{-3}$  mN/m), requerido por los procesos de recuperación mejorada de petróleo.

Para valores negativos ( $SAD < 0$ ), la afinidad del surfactante en la fase acuosa supera su afinidad en la fase aceite; el surfactante se reparte preferencialmente en la fase acuosa y el sistema difásico obtenido es un Winsor I. Lo opuesto se aplica para  $SAD > 0$ , que corresponde a un sistema Winsor II.

En trabajos recientes (Salager 2000, 2001), se introdujo el término HLD (del inglés Hydrophilic-Lipophilic Deviation, Desviación Hidrofílica-Lipofílica) definido como la relación  $SAD/RT$  referida a la formulación óptima. El HLD es un número adimensional que, como el R de Winsor, incluye todas las contribuciones físico-químicas de la formulación; a diferencia del HLB que considera esencialmente sólo el surfactante.

El HLD es una expresión numérica que permite hacer cálculos, a diferencia del R de Winsor, y predecir las compensaciones entre los efectos de las diferentes variables de formulación. Para la formulación óptima  $HLD = 0$ , en sistemas Winsor I  $HLD < 0$  y en sistemas Winsor II  $HLD > 0$ .

#### **1.1.4 Tipo y estabilidad de las emulsiones**

El tipo de una emulsión (O/W ó W/O) se determina fácilmente por medición de la conductividad eléctrica, la cual es proporcional a la conductividad de la fase continua o externa y al porcentaje volumétrico de dicha fase en la emulsión.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos situados en una solución electrolítica, los iones están atraídos por los electrodos (de

carga opuesta) y se genera una corriente eléctrica cuya intensidad depende de dos factores: (1) la geometría de la celda y de los electrodos, (2) la resistencia eléctrica del medio.

Para una celda con electrodos planos y rectangulares de superficie  $S$ , alejadas a una distancia  $L$ , la resistencia eléctrica está dada por:  $R = \rho L/S$  (en  $\Omega$ ); donde  $\rho$  es la resistividad del medio ( $\Omega/\text{cm}$ ) y el término  $S/L$  es la constante de la celda. Por la Ley de Ohm,  $R = V/I$ , siendo  $V$  el voltaje en Voltios (V),  $I$  la intensidad de corriente en Amperio (A).

El inverso de la resistencia se llama Conductancia ( $\chi$ ) en unidades de  $1/\Omega$  y el inverso de la resistividad se llama Conductividad ( $\kappa$ ) en unidades  $1/(\Omega/\text{cm})$  ó Siemens por cm (S/cm).

Debido a la presencia de sal en la fase acuosa, la conductividad de las emulsiones O/W es aproximadamente del mismo orden de magnitud que la conductividad de la solución salina correspondiente (en mS/cm), mientras que la de las emulsiones W/O son dos y hasta tres órdenes de magnitud menores (medidas en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , es decir, microSiemens/cm).

El cambio de un tipo de emulsión a otro, por ejemplo de O/W a W/O, se denomina *inversión de la emulsión*, y se detecta sin dificultad por medición de la conductividad electrolítica.

La estabilidad es una propiedad de fácil apreciación en los casos extremos en los cuales la emulsión coalesce completamente en algunos minutos o, al contrario, permanece aparentemente inalterada sin ninguna separación visible por varios meses.

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas presentes en una muestra de emulsión en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota en el tiempo, pero esto implica la perturbación o destrucción de la muestra.

Estudios comparativos en la vecindad de  $\text{SAD} = 0$  para la formulación óptima (Salager et al., 1982; Antón R. y Salager J.L. 1985, Salager 2000), han mostrado

que se obtiene un buen criterio de estabilidad al tomar el tiempo requerido para que se separe una cierta fracción (1/3 a 2/3) de la fase que coalesce o clarifica primero ( $V_c$ ). Un criterio equivalente, aunque menos selectivo, es tomar el volumen porcentual no-separado de fase interna (es decir, no-coalescido) después de un tiempo fijo.

En la figura 1.5 se muestra la fracción de volumen coalescido en función del tiempo para una emulsión determinada. 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 tipo de volumen y, este periodo 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".

En realidad, las gotas están separadas por una película delgada de fase externa, en la cual la interacción entre las interfases empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retraso en el proceso de coalescencia.

Cuando las películas intergotas llegan a alcanzar un espesor del orden de 200 Å son susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia y la formación de un volumen de fase 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.

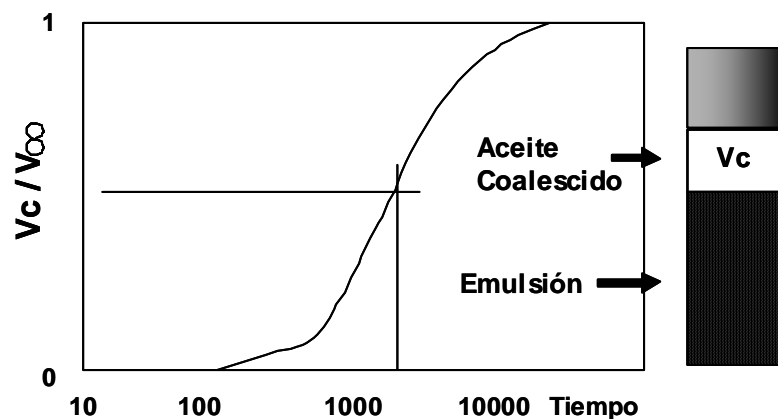


Figura 1.5 Fracción de volumen coalescido en función del tiempo.



## 1.2 Fenómenos involucrados en la ruptura de una emulsión

### 1.2.1 Mecanismo

La ruptura de una emulsión es un proceso multietapa. Según el análisis de Jeffreys y Davies (1971), estas etapas se pueden resumir en tres:

#### Etapa 1. Acercamiento macroscópico de las gotas

Corresponde al acercamiento de dos gotas más o menos grandes (diámetros entre 1 a 100  $\mu\text{m}$ ) debido al fenómeno de sedimentación gravitacional, dado por las leyes de Stokes (ecuación 1.18, basada en la suposición de gotas esféricas rígidas) o de Hadamard (1911), ecuación 1.19, que considera el movimiento convectivo interno en las gotas y el efecto de la viscosidad de las gotas.

Cuando las gotas son menores de 5  $\mu\text{m}$  y hay diferencia de temperatura en el sistema, está presente el movimiento Browniano y la termo-capilaridad.

$$V_s = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)gr^2}{9\eta_e} = f_s \cdot r^2 \quad (1.18)$$

$$V_H = V_s \frac{\left(1 + \frac{\eta_e}{\eta_i}\right)}{\left(1 + \frac{2}{3} \frac{\eta_e}{\eta_i}\right)} \quad (1.19)$$

donde:

$V_s$  = velocidad de sedimentación de Stokes (cm/s).

$V_H$  = velocidad de sedimentación de Hadamard (cm/s).

$\rho_1$  = densidad del agua ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$\rho_2$  = densidad del crudo ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$g$  = aceleración de gravedad ( $\text{cm}/\text{s}^2$ ).

$r$  = radio de las gotas de agua dispersas en el crudo (cm).

$\eta_e$  = viscosidad de la fase externa (cp).

$\eta_i$  = viscosidad de la fase interna (cp).

$f_s$  = factor de Stokes ( $1/\text{cm}\cdot\text{s}$ )

Para aumentar la velocidad de las gotas, generalmente se utiliza calor, que reduce la viscosidad de la fase externa y aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos.

También se emplean fuerzas diferentes a la gravedad natural para aumentar la velocidad de contacto y/o el tamaño de la gota, como la gravedad artificial por centrifugación (Vold y Groot 1962), fuerzas capilares con filtros coalescedores (Spielman y Goren 1962) o fuerzas electrostáticas (Cottrell y Speed 1911a,b).

## **Etapa 2. Drenaje de la película intergota**

Al final de la etapa anterior, las gotas se deforman (adelgazamiento del orden de 0,1 micra o menos) y se genera una película (espesor alrededor de 500 Å) entre dos gotas, dando así inicio a la segunda etapa del proceso llamada “drenaje de la película intergota”; donde están involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos.

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

El flujo de líquido trae consigo moléculas de surfactantes naturales y otras partículas de actividad superficial que se adsorben en la interfase, creando un gradiente de concentración. Esto produce una variación en el valor local de la tensión interfacial (gradiente de tensión negativo), que genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película intergota, como se muestra en las figuras 1.6 (a), (b).

Al adicionar al sistema un surfactante capaz de reducir sustancialmente la tensión interfacial (denominado desemulsionante o deshidratante), sus moléculas se adsorben en los espacios vacíos entre los surfactantes naturales, como se muestra en las figuras 1.7(a), (b), y el gradiente de tensión se vuelve positivo; esto induce a un aumento del drenaje de la película intergota.

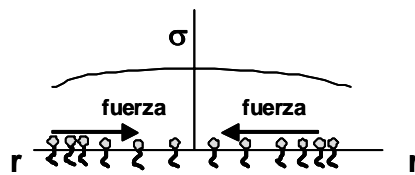
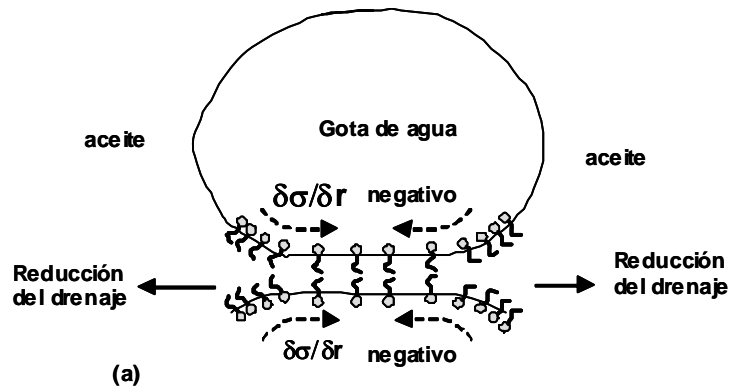


Figura 1.7 (a) Ilustración esquemática de la adsorción del surfactante deshidratante (color negro) en la superficie libre de la película (b) Efecto de la concentración superficial del surfactante natural y las moléculas de deshidratante sobre la variación de la tensión interfacial en el interior de la película drenada.

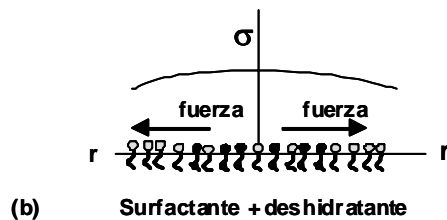
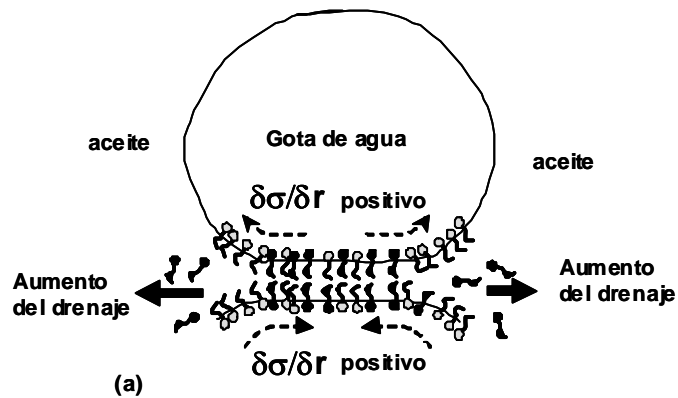


Figura 1.6 (a) Efecto del drenaje de la película sobre la concentración de surfactantes naturales. (b) Efecto de la concentración superficial sobre la variación en la tensión interfacial en el interior de la película drenada.

Ivanov et al. (1980) estudiaron el adelgazamiento de la película entre dos gotas cuando el surfactante es soluble en la fase dispersa. Encontraron que debido a la circulación de los fluidos en la gota, así como a la geometría del sistema, las moléculas de surfactante en el interior de la gota son fácilmente transportadas a la película interfacial, eliminando así el gradiente de concentración superficial y el gradiente de tensión. Malhotra y Wasan (1987) mostraron que estos resultados son también válidos para surfactantes parcialmente miscibles.

Zapryanov et al. (1983) desarrollaron un modelo para describir la tasa de drenaje de la película en relación al fenómeno de coalescencia; la cual depende no sólo de la viscosidad interfacial sino también del gradiente de tensión.

El drenaje de la película puede retrasarse debido a diferentes tipos de interacciones entre las moléculas de surfactantes. Existen cuatro efectos retardadores (Albers y Overbeek 1959 a,b; Lee y Hodgson, 1968; Jones et al., 1978; Salager 1987) a saber: (1) Repulsión electrostática, (2) Repulsión estérica, (3) Efectos electroviscosos y (4) Aumento de la viscosidad interfacial.

Para el caso (1), un surfactante aniónico; por ejemplo, un carboxilato, que está adsorbido en la interfase y sus cationes en la doble capa en el interior de las gotas. Al acercarse las interfases cargadas, se produce una repulsión electrostática entre las gotas. En el caso (2) la repulsión estérica puede deberse a las interacciones entre los grupos lipofílicos de las moléculas de surfactante u otros compuestos de actividad interfacial como los asfaltenos; en los cuales las cadenas laterales pueden extenderse considerablemente en la fase aceite y la repulsión estérica inhibe la coalescencia.

Un ejemplo de efecto electroviscoso es el que se presenta debido a la disociación del surfactante natural en un ión adsorbido (catión) y en un ión liposoluble presente en la doble capa eléctrica del lado del aceite. Al drenarse la película intergota, ocurre un arrastre de los iones de la doble capa, lo que produce una deslocalización de carga y resulta el efecto electroviscoso llamado potencial de flujo. El campo eléctrico creado tiende a devolver los iones a su posición inicial, es decir, se produce una fuerza opuesta al drenaje de la película.

El cuarto efecto se produce por la formación de una película interfacial rígida debido a las interacciones laterales entre las moléculas de surfactantes adsorbidas y por la inmovilización de la capa de aceite que solvata las colas lipofílicas del surfactante.

### **Etapas 3. Coalescencia**

La 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 se drena la película de fase continua entre dos gotas.

Esta etapa involucra fuerzas capilares de magnitud considerable. La presión de Laplace ( $\Delta P = \gamma H$ , donde H es la curvatura de la gota) es muy grande en el interior de la gota respecto a la presión en la película intergota.

La primera y tercera etapa de la ruptura de una emulsión están gobernadas por la física; mientras que la segunda depende de la termodinámica; el sistema debe alcanzar la formulación óptima en  $SAD = 0$  para eliminar los efectos retardadores del drenaje de la película y producir la coalescencia de las gotas grandes; lo cual se logra adicionando un surfactante deshidratante al sistema. Dependiendo de la eficiencia de este deshidratante se obtendrá la máxima separación de las fases.

#### **1.2.2 Propiedades reológicas interfaciales**

Jones et al. (1978) encontraron que la medición de las propiedades reológicas de una interfase agua-aceite es un camino para resolver los problemas de estabilidad de emulsiones de agua en crudo y de la efectividad de los deshidratantes sobre ésta. Por otra parte, Kraweszyk et al. (1991) expresan que el efecto principal de estos productos es mejorar el drenaje de la película por eliminación del gradiente de tensión. Por lo tanto, no sólo la viscosidad interfacial debe ser baja sino que también la actividad interfacial del deshidratante debe ser suficientemente alta.

Kim et al. (1995; 1996a) plantean que las propiedades de la película interfacial de aceite entre dos gotas de agua aparentemente dictan el

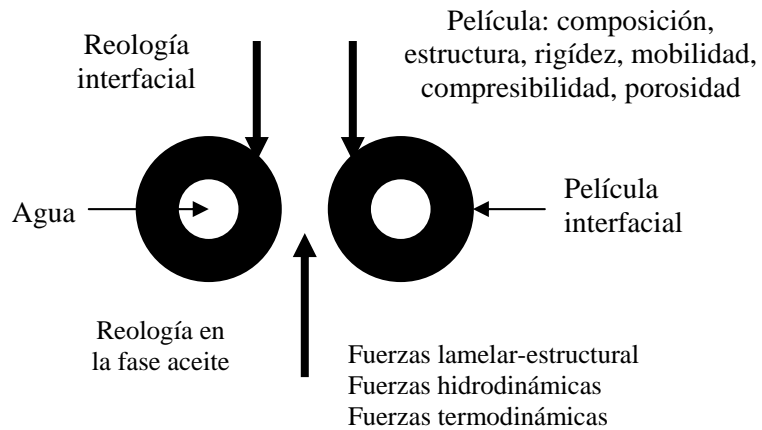
rendimiento o eficiencia del surfactante rompedor de la emulsión. Un buen deshidratante es capaz de disminuir el módulo dilatacional, resultando en una película interfacial menos estable. La baja elasticidad se debe a un bajo valor de tensión, el cual se correlaciona con una alta difusividad y alta actividad interfacial del deshidratante.

Ivanov et al. (1999) analizan la importancia relativa de la deformación de las gotas, la transferencia de surfactantes y la reología interfacial sobre la estabilidad de emulsiones. Las propiedades reológicas y dinámicas de las monocapas de surfactantes adsorbidos (Elasticidad de Gibbs, difusividad, viscosidad superficial y la adsorción cinética de surfactantes) son los factores con mayor influencia en la estabilidad de emulsiones bajo condiciones dinámicas. La solubilidad del surfactante en una de las dos fases de la emulsión es determinante en el tipo de emulsión formada.

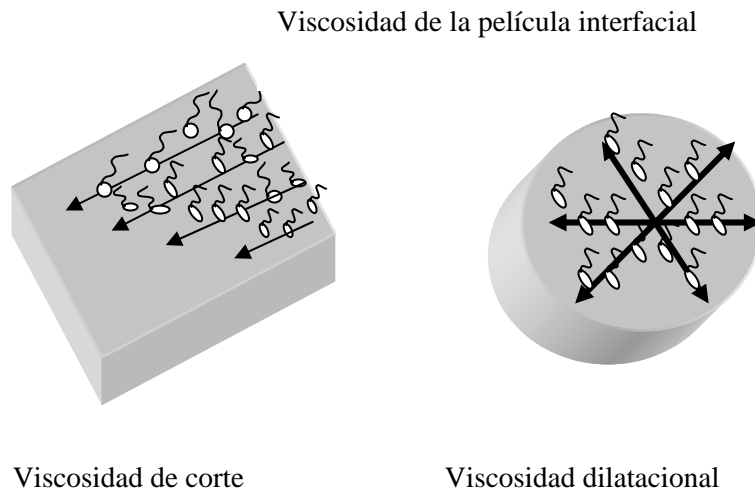
Los resultados del trabajo de Sun et al. (2002) mostraron que el efecto de la estructura química de los deshidratantes sobre las propiedades interfaciales dilatacionales puede ser explicado por las diferencias en los tamaños de las moléculas de deshidratante y su adsorción en los espacios vacíos entre las moléculas de surfactantes naturales, presentes en el crudo.

En la figura 1.8 se presentan los factores físico-químicos relacionados con las interacciones entre dos gotas de fase dispersa de una emulsión W/O y las propiedades de la película interfacial. Para una interfase Newtoniana las propiedades reológicas que determinan el movimiento interfacial son la viscosidad de cillazamiento interfacial  $\eta_s$ , la viscosidad dilatacional interfacial  $\eta_d$  y el gradiente de tensión interfacial.

La viscosidad  $\eta_s$  describe la resistencia de la interfase a cambiar de forma en un elemento diferencial de la interfase; el área se mantiene constante y se mide la resistencia de la película. La viscosidad  $\eta_d$ , al igual que la elasticidad interfacial dilatacional  $\varepsilon_d$ , se mide sólo por la dilatación-compresión de la película sin aplicar cillazamiento. Estas propiedades describen la resistencia de la superficie a los cambios en el área interfacial. En la figura 1.9 se muestra esquemáticamente las fuerzas de cizalla y dilatacional sobre la interfase, las cuales determinan la viscosidad de cizallamiento y la dilatacional.



**Figura 1.8 Esquema de los factores físico-químicos relacionados con las interacciones entre dos gotas de fase dispersa de una emulsión W/O.**



**Figura 1.9 Esquema de las fuerzas de cizalla y dilatacional relacionadas con las mediciones de las viscosidades en una interfase agua-ceite.**

El módulo de elasticidad  $\varepsilon$  a una frecuencia particular se caracteriza por el valor absoluto  $|\varepsilon|$  y por el ángulo de fase  $\alpha$  que describen la variación de la tensión interfacial en función de área interfacial (Lucassen-Reynders, 1993):

$$\varepsilon \equiv \frac{d\gamma}{d \ln A} = |\varepsilon| \exp(i\alpha) \quad (1.20)$$

Puede expresarse como la suma de la contribución elástica y viscosa,

$$\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d \quad (1.21)$$

donde:

$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos \alpha \quad (1.22) \quad \eta_d = \frac{|\varepsilon|}{\omega} \operatorname{sen} \alpha \quad (1.23)$$

siendo  $\varepsilon_d$  la elasticidad dilatacional (mN/m),  $\eta_d$  es la viscosidad dilatacional (mN/m.s) y  $\omega$  la velocidad angular ( $= 2\pi/\text{período}$ ) en (1/s).

### 1.3 Aplicación a la Deshidratación de crudos

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua que está asociada al crudo en forma de una emulsión W/O; hasta reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado. Generalmente, este porcentaje es igual o inferior al 1 % (Layrisse et al., 1984).

Salager en 1987 propuso un enfoque comprensivo del proceso de deshidratación, utilizando sistemas modelos que simulan los surfactantes naturales que ocurren naturalmente en el crudo y la adición de química deshidratante. El mecanismo físico-químico de acción de los agentes deshidratantes está asociado a la formulación óptima del sistema ( $SAD = 0$ ), en la cual se producen emulsiones extremadamente inestables.

En numerosos sistemas SOW que contienen varios tipos de surfactantes, aceites de viscosidad desde 1 hasta 1.000 cp y WOR (relación agua-aceite) cerca de la unidad, se encontró también que en  $SAD = 0$  la emulsión se invierte y la estabilidad pasa por un mínimo, cualquiera sea la variable de formulación usada para cambiar SAD (Antón et al., 1985; Andrérez 1984; Milos y Wasan 1982; Graciaa et al. 1982; Salager et al., 1980,1982 a,b; Ramírez 1981; Vinatieri 1980; Bourrel et al., 1979).

Este comportamiento es paradójico porque mientras más baja es la tensión, más pequeñas son las gotas, la sedimentación es más lenta y la emulsión debe ser más estable (Becher 1977; Lissant 1974). Las evidencias experimentales



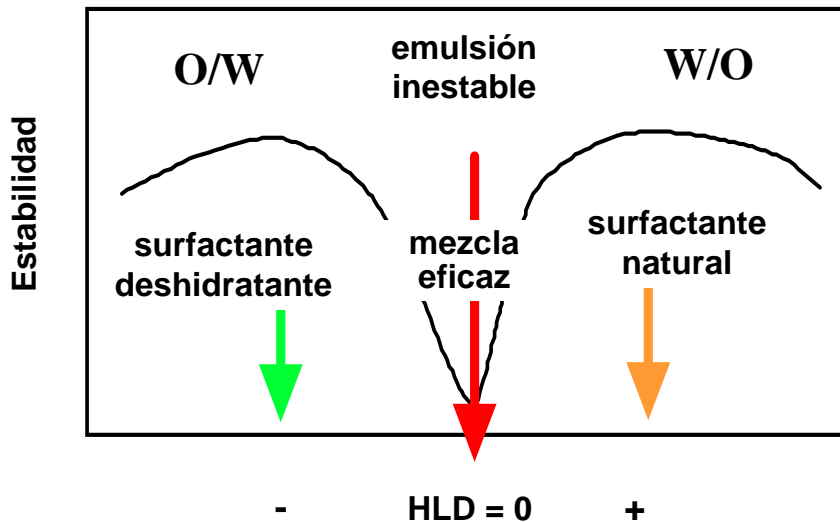
mostraron que este razonamiento no se aplica a los sistemas cerca de la formulación óptima, existen varias explicaciones:

1. *El surfactante está atrapado en una microemulsión* (Salager 1987; Antón et al., 1986). El mecanismo de desestabilización de una emulsión O/W ó W/O más eficiente es la remoción del surfactante por atrapamiento del mismo en una microemulsión. Tal fenómeno se produce a la formulación óptima de un sistema SOW, que corresponde a una tensión interfacial ultrabaja y formación de un sistema trifásico.
2. *El surfactante forma puentes de cristales líquidos*. Igual que en el caso anterior, sólo que las moléculas se asocian de manera diferente (Salager 1999 a,b).
3. *Los huecos de la película no son estables* (Kabalnov, Wennerstrom y Langmuir, 1996). Estos autores argumentan que la coalescencia está controlada por la nucleación de hoyos en la película que separa dos gotas de fase dispersa, la cual envuelve una fuerte curvatura en los bordes del hoyo. La tensión interfacial en el borde es diferente al de una película plana y su curvatura puede cambiarse por adición de surfactantes.
4. *El gradiente de tensión tiende a romper la película*. Varias investigaciones han mostrado esta tendencia (Eley et al. 1987, Mohammed et al. 1993). Los trabajos de Mukherjee y Kushnick (1988) concluyeron que en general, no hay una correlación entre la habilidad de un desemulsionante para bajar la tensión interfacial y su efectividad.

En la deshidratación de crudos para alcanzar la formulación óptima es necesario adicionar un surfactante hidrofílico de peso molecular promedio (disuelto en un solvente aromático) de manera que al mezclarse con los surfactantes naturales lipofílicos produzca una emulsión inestable (Salager 1987), como se muestra en la figura 1.10.

Los valores de estabilidad y el aspecto simétrico o asimétrico de su variación con el HLD (o SAD) dependen de cada caso particular, pero la fenomenología general es la misma: Al acercarse a la formulación óptima, la estabilidad de una

emulsión se reduce considerablemente. Tal reducción es mucho mayor a la que se puede obtener por modificación de los parámetros físicos como la viscosidad de la fase externa, tamaño de gota o diferencia de densidad, involucrados en la primera etapa de la ruptura de la emulsión (Salager, 1987).



**Figura 1.10 Variación de la estabilidad de la emulsión con la Formulación, aplicado a la deshidratación de crudos.**

Goldszal y Bourrel (2000) encontraron que el producto más eficaz para lograr la formulación óptima parece ser aquél que se adsorbe más rápido en la interfase para bajar la tensión interfacial. En cuanto al efecto de las variables de formulación tales como hidrofiliicidad y concentración de surfactante, salinidad y temperatura, obtuvieron lo siguiente:

a) Para la resina fenol-formaldehido más hidrofílica, la máxima tasa de separación ocurre a la más alta salinidad. Esto se explica por el concepto R de Winsor: Al incrementar la salinidad disminuyen las interacciones del surfactante no iónico con el agua debido a la desolvatación o deshidratación de las moléculas del agua que envuelven las cabezas polares del surfactante y, éste se hace menos soluble en el agua.

b) Respecto a la temperatura, un aumento de esta variable incrementa la velocidad de separación de las fases y por ende, la tasa de coalescencia. Esto se debe a un aumento de la diferencia de densidad entre las fases y a una

disminución de la viscosidad del crudo o a la desorción de los surfactantes naturales en la superficie de las gotas de agua.

c) En cuanto a la concentración, existe un valor óptimo para cada aditivo y, se requiere menos aditivo para alcanzar las interacciones al equilibrio cuando el surfactante es muy hidrofílico.

Por otra parte, los trabajos de Fillous et al. (1999) y de Salager et al. (2002) permitieron concluir que la transferencia de masa del deshidratante hidrofílico desde el aceite hacia la interfase depende de:

- (a) Su peso molecular y estructura;
- (b) La fuerza motriz (hidrofilicidad);
- (c) Calidad de la formulación (reducción de la tensión interfacial);
- (d) Presencia de aditivos aceleradores de la transferencia.

Sjöblom et al., (2003) presentó una revisión de las investigaciones realizadas hasta el momento sobre los fenómenos involucrados en la estabilidad de emulsiones W/O, que incluye el conocimiento de la química de varios crudos (especialmente los pesados), su tendencia de agregación y acumulación en la interfase, y los cambios de solubilidad de los asfaltenos con la presión y la temperatura.

### **1.3.1 ¿Dónde y cómo se producen las emulsiones agua en crudo?**

Durante las operaciones de extracción de crudo, la mezcla bifásica de crudo y agua presentes en el yacimiento se desplazan en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión en el fondo del pozo.

Sin embargo, al pasar por todo el aparataje de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc.) se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el crudo en forma de una emulsión W/O, con un diámetro de gota entre 0,1 a 100  $\mu\text{m}$  y sea estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo.

En estas emulsiones, la fase acuosa dispersa se refiere generalmente como agua y sedimento (A&S), y contiene principalmente agua salina; sin embargo,

cuando sólidos tales como arena, lodos, carbonatos, productos de corrosión y sólidos precipitados o disueltos se encuentran también presentes se denomina Agua y Sedimento Básico (A&SB). La fase continua es un crudo.

La inyección de vapor y de agua como métodos de recuperación secundaria de yacimientos son factores que promueven la formación de estas emulsiones.

### **1.3.2 ¿Cuáles son los agentes emulsionantes?**

Son numerosos, entre ellos se pueden citar:

- Surfactantes naturales, asfaltenos y resinas que contienen ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, porfirinas, compuestos de azufre, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.
- Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, productos de la corrosión (por ejemplo sulfuro de hierro), parafinas y asfaltenos precipitados. Los fluidos para estimulación de pozos pueden contribuir a formar emulsiones muy estables.
- Químicos de producción añadidos tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes.

Los surfactantes naturales son aquellos componentes del crudo con capacidad para orientarse en una interfase agua- aceite debido a su naturaleza anfifílica. Se consideran fracciones ácidas de macromoléculas como resinas, ácidos nafténicos y porfirinas, con al menos un grupo polar en el centro de su estructura plana.

Las porfirinas son estructuras cíclicas insaturadas conjugadas, altamente resonantes, de geometría plana y aproximadamente 20 átomos de carbono. La porfirina básica consiste en cuatro anillos de tipo pirrol unidos por cuatro puentes de tipo metino. Se encuentran en el crudo o sedimentos en forma libre o formando complejos con iones de metales pesados.

Los asfaltenos y las resinas son compuestos policíclicos con anillos aromáticos ligados a cadenas alquil y cicloalcanos con heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno. Ambos compuestos tienen una composición

definida, pero la relación H/C de las resinas es mayor que la de los asfaltenos debido a su alto grado de saturación (Acevedo y Rivas, 1985).

Por la importancia de estos compuestos en procesos tales como producción, deshidratación y transporte, han sido objeto de numerosos estudios (Rivas et al., 1997; Dávila 1997; McLean y Kilpatrick 1997a,b; Márquez et al., 1987; Layrisse et al., 1984, Vega 1983; Jang et al., 1982; Pasquarelli et al., 1980; Seifert 1969; Strassner 1965; Jenkins 1965); quienes encontraron que los crudo ácidos contienen principalmente ácidos carboxílicos en el rango de masa molecular de 300 a 400 Daltons, frecuentemente referidos como ácidos nafténicos o resinas.

Vega (1983) y Villabona et al. (1985) estudiaron sistemas en los cuales un ácido graso es añadido a una fase aceite para simular un crudo ácido. Encontraron una relación entre el pH (mínimo de tensión) y el número de carbono del ácido. Si estos resultados son extrapolados, se puede considerar que los crudos contienen ácidos equivalentes a los ácidos grasos  $C_{20}$ - $C_{24}$ , lo cual concuerda con la masa molecular anterior.

Estos ácidos son activados cuando el crudo dentro del yacimiento es puesto en contacto con una solución acuosa alcalina con el fin de producir una forma ionizada del ácido comúnmente llamada jabón; este proceso se conoce como Recuperación Mejorada del Petróleo (EOR, Enhanced Oil Recovery) por drenaje alcalino.

Varios estudios (Rivas et al, 1997; Rudin et al., 1992; Sherma 1983; Chan et al., 1982; Holm et al., 1981; Mungan 1981; Bansal et al., 1978; Jennings 1974; Cooke et al., 1974) han mostrado que en los sistemas crudo/solución acuosa alcalina la tensión interfacial disminuye cuando el pH aumenta desde ácido a básico; hasta alcanzar un valor mínimo. Este mínimo tiene un significado fisicoquímico específico y el pH correspondiente puede ser registrado como una característica del ácido.

Rivas et al. (1997) realizaron barridos de pH con sistemas modelos (la fase aceite es un hidrocarburo: alcano o una mezcla parafina/aromático; el ácido es de tipo graso en el rango  $C_{12}$ - $C_{18}$  y la fase acuosa contiene NaCl y NaOH), describiendo un equilibrio dual debido al fraccionamiento del ácido no disociado

en las fases aceite y acuosa, y a la disociación del ácido en la fase acuosa. Antón (1992) determinó la relación entre el pH y la fracción de ácido disociado.

La fenomenología de estos sistemas es cualitativamente similar a la exhibida por los surfactantes aniónicos, pero con la característica de fraccionamiento presentada por los sistemas con surfactantes no iónicos de bajo número de óxido de etileno.

Para el caso de sistemas reales (la fase aceite es un crudo ácido venezolano), encontraron que en un barrido de pH la tensión interfacial disminuye muy rápidamente a valores de pH superiores a 8, alcanzando valores ultrabajos en el rango de pH entre 11 y 12. Un incremento en el pH a 13 o más promueve un incremento en la tensión interfacial, lo cual es atribuido a la formación de sales insolubles de carboxilato de sodio (Riesberg et al., 1956).

La composición química de ambas fases (oleica y acuosa) juega un papel importante para alcanzar la tensión interfacial ultrabaja a pH óptimo, la cual es requerida para desplazar el petróleo en el yacimiento (Rivas et al., 1997) o lograr el máximo rompimiento de la emulsión en la deshidratación (Strassner 1968).

Layrisse, Rivas y Acevedo (1984) aislaron los surfactantes naturales de los crudos Cerro Negro (8,5 °API) y Zuata (9,5 °API), mediciones de tensión interfacial arrojaron que estos surfactantes reflejan el comportamiento interfacial de los crudos, particularmente a pH alcalino. El estudio estructural de estos compuestos mostró que los surfactantes naturales son moléculas policíclicas rígidas con un número considerable de anillos alifáticos, las cuales una vez adsorbidas a la interfase agua/crudo forman películas rígidas.

Márquez, Rivas y Layrisse (1987) confirmaron que en los crudos Cerro Negro y Zuata no existen asociaciones intermoleculares que puedan afectar el valor del peso molecular. Por otra parte, la variación de tensión interfacial (agua-crudo) en función del pH no se produce por sus fracciones; tal comportamiento resulta de una actividad conjunta de asfaltenos y resinas.

Lian, Lin y Yen (1994) desarrollaron un modelo termodinámico para explicar el comportamiento de las resinas y asfaltenos, el cual se basa en el efecto de las fuerzas de atracción-repulsión entre los asfaltenos peptizados por las resinas;

permitiendo un equilibrio molecular con el resto de los componentes. En este modelo, los cambios en las condiciones de presión, temperatura u otra variable relevante hacen que las resinas adsorbidas sobre la superficie de los asfaltenos se transfieran a la fase líquida, y entonces, los asfaltenos pueden agregarse y eventualmente flocular (Hirschberg A., 1984).

Dávila (1997) evaluó la influencia de la adición de resinas tipo I y II, de asfaltenos y surfactantes naturales de los crudos Hamaca (8,5-10 °API, procedente de San Tomé, Estado Monagas) y Boscán (10,1 °API, del Zulia) sobre el punto de floculación de los asfaltenos. La adición de resinas tipo II del crudo Boscán retrasa la floculación de los asfaltenos del crudo Hamaca.

McLean y Kilpatrick (1997a,b) postularon que el mecanismo dominante por el cual las emulsiones de agua en crudo son estabilizadas es mediante la formación de una película viscoelástica de agregados de asfaltenos y resinas en la interfase crudo-agua; lo cual ha sido enfatizado por varios autores (Mohammed et al., 1993a,b; Eley et al., 1987). El estado de agregación de los asfaltenos en el crudo es decisivo en la estabilidad de la emulsión; las emulsiones son estabilizadas en menor extensión por las moléculas individuales de asfaltenos que por los agregados coloidales (Djuve et al., 2001; McLean y Kilpatrick, 1997a; Førdedal et al., 1996 a,b, 1995).

Los trabajos de Yan et al. (1999) mostraron que los asfaltenos y sólidos finos (diámetro entre 0,2 y 8  $\mu\text{m}$ ) son los principales agentes estabilizadores de las emulsiones W/O, los cuales pueden hacerlo de manera independientemente. Las mediciones de tensión interfacial indicaron que la actividad superficial del bitúmen desasfaltado (sin asfaltenos) es mayor que la de los asfaltenos/sólidos, pero su masa molecular promedio es menor que la de los asfaltenos.

Una de las mayores conclusiones de este estudio es que la tensión interfacial no está necesariamente relacionada con la estabilidad. Aunque el bitúmen desasfaltado tiene tensiones interfaciales más bajas que los asfaltenos/sólidos no estabiliza la emulsión.

Los sólidos nativos que coprecipitan con los asfaltenos tienen poco o ningún efecto sobre la adsorción de los asfaltenos, pero incrementan dramáticamente la estabilidad de la emulsión (Gafonova y Yarranton, 2001).

Sullivan y Kilpatrick (2002) estudiaron el efecto del tamaño, concentración y tipo de partículas sólidas sobre la estabilidad de emulsiones. Encontraron que una disminución en el tamaño de partículas humectadas por aceite resulta en un incremento de la estabilidad de emulsiones de agua en aceite. En cambio, partículas hidrofílicas estabilizan emulsiones de aceite en agua si ellas son pequeñas y su superficie no está modificada, pero cuando están secas y son añadidas en aceites que contienen asfaltenos estabilizan ahora emulsiones de agua en aceite. La efectividad de esta estabilización disminuye con el incremento de la pre-adsorción de las partículas en agua y con la magnitud de agregación de los asfaltenos. Tal agregación puede ser controlada por la relación de solventes aromáticos/alifáticos o por la concentración de resinas.

Gafonova y Yarranton (2001) explican que la superficie de las moléculas de agua cubierta por los asfaltenos aumenta con el incremento del contenido de asfaltenos hasta alcanzar un valor límite; sin embargo, la estabilidad de la emulsión disminuye. Esto fue atribuido al cambio en la configuración de los asfaltenos en la interfase: A bajas concentraciones, ellos se esparcen sobre la interfase en forma de placas, y a altas concentraciones se alinean verticalmente con una configuración comprimida o solvatada con otras moléculas, presentando un empaquetamiento compacto de moléculas sobre la interfase.

Estos autores observaron que la adición de un buen solvente reduce tanto la cantidad adsorbida de asfaltenos como la estabilidad de la emulsión, mientras que la adición de resinas siempre desestabilizó la emulsión. Parece que las resinas actúan como buen solvente para los asfaltenos y a concentraciones suficientemente altas son capaces de reemplazarlos de la interfase. Las especies más polares de asfaltenos requieren concentraciones altas para romper los enlaces  $\pi$ - $\pi$  entre los monómeros de asfaltenos y completar así la desestabilización de la emulsión (Spiecker et al., 2002).

El efecto de la relación hexano/tolueno sobre la estabilidad de la emulsión también fue examinado: Mayor cantidad de asfalteno se solubiliza a una baja relación hexano/tolueno, pero se reduce la actividad superficial de la molécula de asfalteno (Yarranton et al., 2000).

Sztukowski et al., (2003) evaluaron la configuración de los asfaltenos sobre la interfase aceite-agua, combinando mediciones de masa molecular, tensión



interfacial y distribución de tamaño de gota. Los resultados indican que los asfaltenos forman monocapas (espesor de 2 a 9 nm) sobre la interfase a concentraciones tan altas como 40 kg/m<sup>3</sup> y los de masa molecular mayor de 10.000 g/mol no se adsorben. Los estudios de tensión interfacial muestran que su área interfacial es aproximadamente 1,5 nm<sup>2</sup>.

### **1.3.3 ¿Cómo prevenir la formación de la emulsión?**

Para evitar la formación de la emulsión en campo es indispensable eliminar o minimizar la turbulencia y remover el agua del aceite lo más pronto posible, o en algunos casos, inyectar el surfactante a fondo de pozo. Las recomendaciones anteriores no siempre son posibles lograrlas, por lo que en muchos casos es necesario prepararse para el rompimiento de la emulsión formada.

La mejor forma de deshidratar es evitar que se produzca la emulsión o por lo menos reducir al máximo las condiciones que favorezcan la emulsión, a saber la producción conjunta de varios fluidos y la agitación (Salager 1987).

En pozos fluyentes, una agitación considerable es generalmente causada por el gas disuelto saliendo de la solución (el gas se desorbe) conforme decrece la presión. Este gas también causa turbulencia cuando fluye junto con la mezcla difásica agua-aceite a través de accesorios y restricciones en la tubería de producción; igual que cuando se utiliza el método de levantamiento con gas.

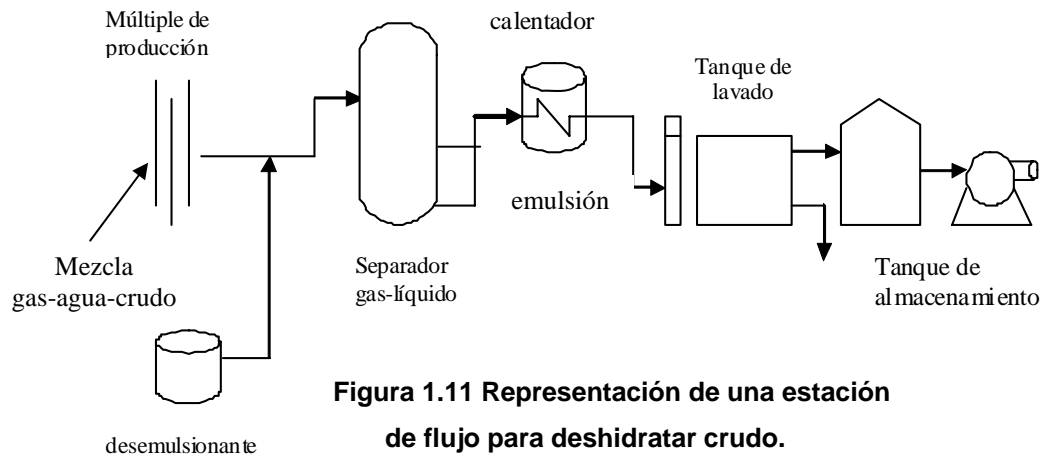
Esta turbulencia puede reducirse instalando un estrangulador de fondo, con el cual se logra disminuir la presión diferencial y por el flujo laminar producido "aguas abajo" del estrangulador se tiene menos turbulencia.

En los casos de bajo contenido de agua (< 10%) resulta ventajoso añadir agua en fondo de pozo antes que se produzca la emulsión; así, la emulsión formada será menos estable porque aumenta el tamaño de gotas.

### **1.3.4 ¿Cuáles son los métodos y equipos utilizados en la industria?**

La producción de crudo proveniente de diferentes pozos se lleva a un múltiple de producción, como se muestra en la figura 1.11. Este múltiple está compuesto a su vez por tres submúltiples (de acuerdo a la presión de la línea de baja, alta y de prueba) formados por tuberías de 6 pulgadas de diámetro a través de las cuales

circula la mezcla gas-crudo-agua, que luego pasará a los separadores gas-líquido donde se elimina el gas disuelto.



**Figura 1.11 Representación de una estación de flujo para deshidratar crudo.**

Después de los separadores, la mezcla desgasificada pasa a un separador gravitacional para eliminar el agua libre y el crudo no emulsionado. La emulsión W/O se lleva al sistema de tratamiento seleccionado, y finalmente el crudo separado pasa a un tanque de almacenamiento para su venta o refinación.

En la industria, por lo general, se utiliza una combinación de los métodos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr la deshidratación efectiva de la emulsión W/O, dependiendo de las características del crudo. A continuación se explicará en forma más o menos detallada cada uno de los métodos utilizados.

El tratamiento químico consiste en inyectar el deshidratante a nivel del múltiple de producción o en algunos casos en el fondo del pozo, con la finalidad de lograr el mayor tiempo de contacto con la emulsión.

Los deshidratantes comerciales son mezclas de varios componentes que tienen estructuras químicas diferentes. Por lo general, están compuestos por 30 a 50% de materia activa (mezcla de surfactantes) y el resto por solventes de tipo aromático y alcoholes. Esto hace que no se comporten como un pseudo-componente en el diagrama ternario de Winsor, sino que cada constituyente se

fracciona entre la interfase y las diferentes fases con coeficientes de reparto diferentes (Graciaa, Lachaise et al., 1983).

Los deshidratantes tienen tres efectos fundamentales una vez adsorbidos en la interfase agua-aceite: 1) Inhibir la formación de una película rígida en la superficie de las gotas de agua; 2) Debilitar la película ya formada, haciéndola compresible; y 3) Cambiar la formulación del sistema para lograr un HLD = 0.

Los productos más utilizados son a base de resinas alquil-fenol formaldehídos y los copolímeros bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno. La tabla 1.2 muestra la evolución de estos productos en el tiempo.

**Tabla 1.2 Historia del uso de deshidratantes (Staiss et al., 1991).**

<b>Período</b>	<b>Dosificación (ppm)</b>	<b>Tipo de química</b>
1920	1.000	Jabones, sales de ácidos nafténicos, aromáticos y alquilaromáticos, sulfonatos
1930	1.000	Sulfonatos de petróleo, esterres de ácidos sulfosuccínicos, di-epóxicos
Desde 1935	100 – 500	Ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos y alquilfenoles
Desde 1950	100	Copolímeros bloques de óxido de etileno/óxido de propileno EO/PO, resinas p-alquilfenol formaldehidas + EO/PO
Desde 1965	30 – 50	Aminas oxialquiladas, poliaminas
Desde 1976	10 – 30	Oxialquilados, resinas p-alquilfenol formaldehidas cíclicas y modificaciones complejas
Desde 1986	5 - 20	Poliesteraminas y sus mezclas

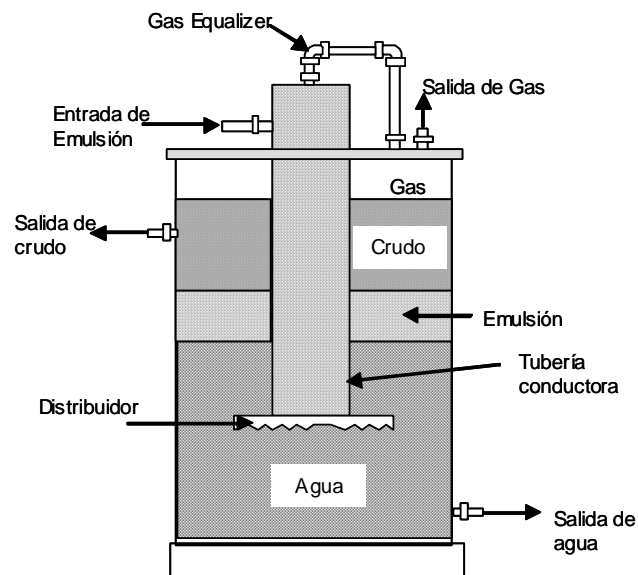
El tratamiento mecánico se caracteriza por utilizar equipos de separación dinámica que permiten el asentamiento gravitacional de las fases de la emulsión. Entre los más utilizados están los tanques de lavado y eliminadores de agua libre denominados FWK (del inglés Free Water Knockout).

El FWK es utilizado solamente para remover grandes cantidades de agua no emulsionada y que se asiente fácilmente en menos de 5 a 20 minutos; el crudo de salida contiene desde 1 hasta 30 % de agua emulsionada.

Los tanques de lavado o comúnmente llamados “Gun Barrels” son recipientes de tipo helicoidal o concéntrico, que operan con una cantidad de

agua adicional (colchón de agua). Su funcionamiento consiste en lo siguiente: La emulsión entra al área de desgasificación donde se produce la liberación del gas remanente a través del sistema de venteo, y luego hace contacto con el agua de lavado a través de un distribuidor, como se muestra en la figura 1.12.

El distribuidor se encarga de esparcir la emulsión lo más finamente posible a fin de aumentar el área de contacto y favorecer la coalescencia. La emulsión fluye a través del agua en el interior del tanque siguiendo la trayectoria forzada por baffles internos que permiten incrementar el tiempo de residencia. El crudo, por ser más liviano que la emulsión, asciende pasando a formar parte de la zona correspondiente al crudo deshidratado.



**Figura 1.12 Tanque de lavado.**

Este proceso se ve afectado por altas velocidades de flujo, exceso de gas, descensos en la temperatura del fluido y recuperación de emulsiones envejecidas; por lo tanto, la eficiencia del mismo depende del control total de estas variables. Tiene un tiempo de residencia entre 3 a 36 horas.

El tratamiento térmico consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor como calentadores de crudo y hornos, con las siguientes ventajas:

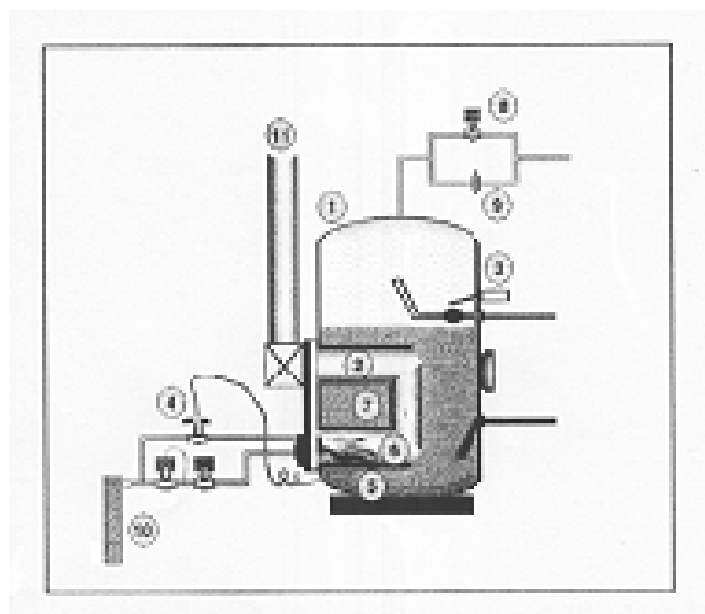
- (a) Reduce la viscosidad de la fase continua: Un incremento en la temperatura de 10 °F baja la viscosidad de la emulsión por un factor de 2.
- (b) Aumenta la colisión de las gotas de agua.
- (c) Incrementa la diferencia de densidad entre la salmuera y el crudo.
- (d) Disuelve las parafinas cristalizadas que le dan estabilidad a las emulsiones.
- (e) Disminuye la adsorción de agentes estabilizantes y debilita la película interfacial.

Sin embargo, el calentamiento excesivo puede tener las siguientes desventajas:

- (a) Provoca la migración de los compuestos más volátiles del crudo hacia la fase gas. Esta pérdida de livianos ocasiona una disminución de volumen del crudo y una disminución en su gravedad API;
- (b) Aumenta los costos de combustible;
- (c) Incrementa los riesgos en las instalaciones;
- (d) Causa depósitos de coke y precipitación de sales.

Los calentadores pueden ser de tipo directo e indirecto en función de la forma en que se aplica el calor. Los primeros transfieren el calor por contacto directo de la corriente alimentada con la superficie interna del calentador. Aunque presentan problemas de sedimentos y de corrosión, pueden manejar mayores volúmenes de fluidos con menor gasto de combustible que los calentadores indirectos y operan eficientemente en procesos de baja presión y donde los fluidos no sean muy corrosivos. Los más utilizados son los calentadores de fuego directo con cajas de fuego de tipo vertical, como se muestra en la figura 1.13.

En los calentadores de tipo indirecto el proceso de transferencia de calor se efectúa mediante un baño de agua caliente, en el cual se encuentra sumergida la tubería que transporta la emulsión. Son utilizados en instalaciones donde es posible recuperar calor, tales como el gas caliente de salida de las turbinas.



**Figura 1.13 Componentes básicos de un calentador de crudo a fuego directo: (1) Cuerpo del calentador, (2) Caja de fuego, (3) Válvula de venteo, (4) Termo-válvula, (5) Elemento sensor de temperatura; (6) Piloto, (7) Quemador, (8) Válvula de seguridad, (9) Disco de ruptura o resistencia, (10) Depurador de gas, (11) Chimenea.**

El tratamiento eléctrico consiste en aplicar un campo eléctrico para acelerar el proceso de acercamiento de las gotas de fase dispersa, generado por el suministro de un alto voltaje entre dos electrodos. Para una gota cargada por contacto directo con un electrodo, la fuerza resultante es:

$$F = \left[ \frac{\pi}{6} \right] 4\pi r^2 \varepsilon_{oil} \varepsilon_o E^2 \quad (1.24)$$

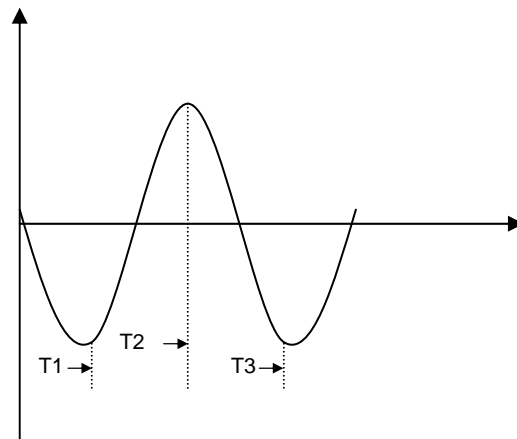
siendo  $\varepsilon_{oil}$  la constante dieléctrica relativa del crudo,  $\varepsilon_o$  la constante dieléctrica del aire y E el campo eléctrico.

Esta fuerza ocasiona que la gota cargada migre hacia el electrodo de carga opuesta y se inicie el contacto con otras gotas. Una gota puede llegar a cargarse por otros mecanismos tales como: ionización, adsorción preferencial de iones a la interfase o por transferencia de carga convectiva desde un electrodo por la fase orgánica (Burriss 1977).

En un campo D.C. (corriente directa), las gotas migrarán en un patrón continuo con una velocidad determinada por la viscosidad de la fase continua, y gradualmente perderán su carga, dependiendo del tiempo de relajación de la fase continua. En el caso de una corriente continua (A.C.), la gota cargada tenderá a oscilar en una posición media entre los electrodos.

La representación de una onda A.C. se muestra en la figura 1.14. En T1 el seno de la onda es negativo así como la carga en el electrodo. El electrodo de tierra es positivo, por lo que dos gotas suspendidas se alinean de acuerdo a estas polaridades. Cuando el seno se hace cero, no hay campo eléctrico, y por lo tanto las gotas regresan a su forma de mínima energía (esférica). En T2 el seno de la onda es positivo y las polaridades son contrarias a las de T1. Una frecuencia de 120 Hz indica que el cambio ocurre 120 veces/s.

La aplicación de voltajes A.C. permite que coalescan las gotas grandes, pero no es muy efectivo gotas pequeñas (1 a 2 micras). Para remover estas gotas, es mejor emplear potenciales D.C. de polaridad dual (corriente rectificada), es decir, un electrodo cargado positivo y el otro negativo, similar a A.C. excepto que las cargas son constantes con un alto potencial D.C. entre los electrodos.



**Figura 1.14 Representación de una onda AC.**

En 1911 Cottrell y Speed (1911 a,b) presentaron la primera patente sobre el proceso de coalescencia eléctrica. Estos investigadores usaron dos electrodos inmersos en una emulsión y sometidos a un alto voltaje. El principio es el siguiente: Cuando una gota de agua está ubicada dentro de un campo eléctrico intenso, se produce un dipolo inducido en el sentido contrario. La deslocalización

de carga somete a la gota a un esfuerzo de elongación en la dirección del campo y, cuando varias gotas tienen polos de signo contrario se atraen y ocurre la coalescencia, siempre y cuando se drene la película intergota.

Subsecuentemente, muchos esfuerzos se han hecho para comprender el proceso que tiene lugar durante el rompimiento de emulsiones mediante campos eléctricos. Uno de los artículos de mayor comprensión fue escrito por Waterman (1965), quien explicó el rol de los coalescedores electrostáticos y discutió aspectos tanto comerciales como científicos.

Waterman (1965) encontró que los mecanismos que promueven la separación de una dispersión de líquidos de baja conductividad por la acción de un campo eléctrico son:

- 1) La separación debido al resultado de las fuerzas entre las partículas polarizadas (sólidas o líquidas) en un campo A.C.(Corriente Alterna) o D.C. (Corriente Directa), denominada "*coalescencia por dipolo inducido*";
- 2) La coalescencia resultante de las fuerzas producidas por un campo eléctrico unidireccional sobre una partícula cargada, llamado "*Electrofining*" (proceso ineficiente en un campo A.C.).

Taylor (1991) estudió los factores claves que gobiernan la deshidratación eléctrica de emulsiones W/O utilizando los perfiles de corriente-tiempo, así como los efectos del campo eléctrico, volumen de la fase acuosa (y salinidad), tiempo de tratamiento y, en menor extensión, la presencia de surfactantes. Explicó la forma de tales perfiles de la siguiente manera:

- a) Un período inicial durante el cual ocurre el alineamiento de las gotas en cadenas como si fueran un rosario;
- b) Un período en el cual las cadenas de gotas de gran longitud forman un puente entre los electrodos, ocasionando un incremento en la conductividad de la emulsión;
- c) Un punto en el cual la conducción de corriente alcanza un máximo; y
- d) Una región caracterizada por una conductividad altamente errática, eventualmente disminuye a cero, como consecuencia de la disminución del nivel de agua en la emulsión debido al progreso de coalescencia de las gotas.



Taylor sugirió que el proceso inicial es capacitivo, resultando quizás de la conducción superficial en las gotas de agua que se tocan, más que de la conducción a través de las gotas. Esta fase inicial es influenciada por factores como: viscosidad de la fase aceite, volumen de la fase dispersa y voltaje aplicado. En la última región, la conducción ocurre a través de las gotas y la duración de esta zona se ve afectada por el voltaje y la presencia de aditivos químicos.

Las investigaciones de Bailes y Larkai (1981, 1982, 1987) sobre los diferentes modos de corriente y la frecuencia del campo eléctrico utilizando sistemas de extracción con solvente en ausencia de transferencia de masa, arrojaron los siguientes resultados:

- El campo D.C. pulsante es más efectivo.
- La separación máxima ocurre a una frecuencia óptima en la región de 8 a 10 Hz (tanto para media onda como onda cuadrada).
- Los cambios en la frecuencia de pulsación no alteran la magnitud de la fuerza del campo a lo largo de la dispersión para un voltaje dado, pero sí influyen en la conducción de corriente que se hace máxima a la frecuencia óptima.

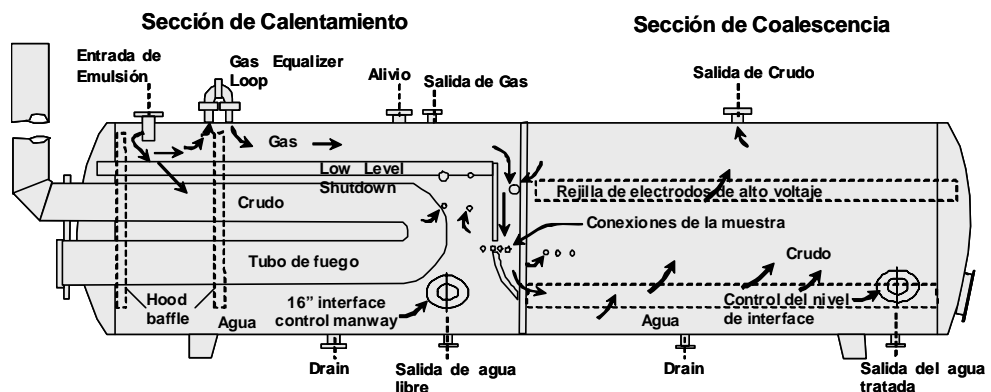
Chen et al. (1994) investigaron el efecto de la aplicación de un campo eléctrico A.C. sobre la estructura de emulsiones W/O, tanto experimentalmente como por medio de simulaciones moleculares dinámicas. En ambos casos, concluyeron: a) En presencia de un campo eléctrico las gotas de agua forman cadenas debido al dipolo inducido; b) A altas frecuencias A.C. se forman cadenas más cortas, presumiblemente porque las gotas no tienen tiempo suficiente para responder a los cambios rápidos de la corriente alterna. Por lo tanto, las frecuencias bajas pueden ser más efectivas para promover la formación de cadenas; c) No hubo coalescencia en presencia de películas interfaciales rígidas.

En la figura 1.15 se muestra el equipo utilizado en la industria para la deshidratación por campo eléctrico. Este dispositivo, generalmente tiene características similares a la de los equipos de separación mecánica presurizados, añadiéndoles un sistema de electrodos y de generación de alto voltaje. Consiste generalmente de 3 secciones: La primera ocupa aproximadamente el 50% de su longitud y se llama “sección de calentamiento”,

por donde entra la emulsión W/O y se calienta a fin de separar el gas disuelto y disminuir su viscosidad.

La segunda es la “sección central o control de nivel” y ocupa alrededor del 10% de su longitud, ubicada adyacente a la sección de calentamiento. La tercera abarca el 40% y se denominada “sección de asentamiento”; es donde la emulsión entra en contacto con las parrillas de electrodos energizadas y ocurre la separación de las fases; el crudo deshidratado sale por el tope y el agua separada por el fondo.

El nivel de agua libre es controlado por dos medidores de nivel en paralelo y con diferentes principios de operación. Esta es la variable más difícil de controlar, ya que un valor alto podría hacer que el agua tenga contacto con las parrillas energizadas y halla un corto circuito en el equipo, con sus correspondientes daños al sistema eléctrico.



**Figura 15. Deshidratador electrostático.**

Este equipo se utiliza cuando la velocidad de asentamiento por gravedad es muy lenta (Ley de Stokes), ya que las fuerzas de atracción electrostáticas son más grandes que la fuerza de gravedad. La relación entre ambas fuerzas es de aproximadamente 1.000 para gotas de agua de 4 micras de diámetro en un crudo de 20° API expuesto a un gradiente eléctrico típico de 5 kVoltio/pulgada.

La ventaja que tienen los deshidratadores electrostáticos en comparación con los sistemas de tanques de lavado es que son menos afectados en su operación por las características del crudo y del agua, con muy pocos problemas de

corrosión e incrustación de sales por las bajas temperaturas de trabajo y el tiempo de residencia es sustancialmente menor (15 a 55 minutos). Por otra parte, son de menor tamaño, se obtiene mayor cantidad y mejor calidad del agua separada, y con gran flexibilidad en cuanto a las fluctuaciones o variaciones en los volúmenes de producción (Guzmán et al., 1996).

Entre las desventajas que presentan se pueden mencionar las siguientes: requerimiento de supervisión constante en su operación, instalación de sistemas de control más sofisticados, mayores costos de operación y de inversión, instalación de sistemas de carga para un mayor control de flujo.

## CAPITULO II

# METODOLOGIA

---

El desarrollo experimental de este trabajo se llevó a cabo en el laboratorio FIRP (*Formulación, Interfases, Reología y Procesos*) de la Universidad de Los Andes (ULA) y en el laboratorio “Fluidos Complejos” de la Universidad de Pau-Francia.

Consistió primeramente en hacer la caracterización de los fluidos (crudo y agua) y de las sustancias (deshidratantes comerciales) utilizados para preparar la emulsión W/O. Luego, se realizaron las “Pruebas de botella” con el deshidratador eléctrico DEP-2 (diseñado y construido en la ULA), cambiando diferentes variables de formulación (HLB, salinidad, alcohol, naturaleza del deshidratante) y de composición (concentración del surfactante y relación agua-aceite); además de la temperatura. También se hicieron barridos de formulación con aceites limpios (kerosén) para determinar el tiempo de equilibración necesario para que la emulsión alcance la morfología normal al equilibrio y estudiar el efecto de la localización y concentración de alcohol en el sistema.

Para estimar la eficiencia de los deshidratantes en la ruptura de la emulsión se midió la estabilidad de la emulsión en función del porcentaje de agua separada y la evolución de la tensión interfacial en el tiempo. Se determinó también la tasa de coalescencia y el efecto de las variables de formulación-composición sobre la deshidratación de crudos; así como el efecto de otras variables inherentes al deshidratador (campo eléctrico, modo de corriente, tiempo de aplicación del campo y geometría de los electrodos).

### 2.1 Caracterización fisicoquímica de los fluidos y sustancias

**a) Crudo:** Para medir las propiedades del crudo se utilizaron los métodos ASTM (del inglés American Society Testing and Materials), reportados en la tabla 2.1. En la tabla 2.2 se muestran los valores estimados de estas propiedades. El EACN (Número de carbono del alcano equivalente) del crudo fue de 12,5, lo cual indica que éste se comporta entre un dodecano y tridecano. Adicionalmente, se

determinó que el contenido de surfactantes naturales presentes en una muestra de 40 g de crudo desasfaltado fue 1,1 %.

**b) Fase acuosa:** Se prepararon soluciones acuosas a diferentes concentraciones de NaCl (desde 0,01 hasta 0,1 g/L) y se midió el pH (Covenin 2462-87) y la conductividad (Método estándar 2510), dados en la tabla 2.3.

**c) Deshidratantes comerciales:** Se determinó un valor aproximado de HLB mediante la técnica de barrido unidimensional (Salager et al., 1983; Antón et al., 1985), usando un barrido de referencia con surfactantes nonil fenol etoxilado. Los deshidratantes se denominaron R1 (Lipesa 1001R), R2 (Nalco 1096), R3 (Nalco 1220) y R4 (Exp539B), y en lo sucesivo se empleará esta nomenclatura.

En cuanto a su composición, R1, R2 y R3 son resinas fenol formaldehído etoxiladas y R4 es un copolímero bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, disueltas en un solvente aromático. En las tablas 2.4 a 2.6 se reportan los valores de HLB los deshidratante comerciales, los siliconados y los surfactantes nonil fenol etoxilados. Las resinas R1, R2 y R3 tienen hidrofílicidades semejantes según el HLB estimado, que varía entre 10,2 y 10,7; mientras que R4 es netamente lipofílico.

**Tabla 2.1 Métodos ASTM para la determinación de las propiedades del petróleo crudo.**

PROPIEDAD	METODO	PROPIEDAD	METODO
Gravedad API	ASTM D287	Punto de inflamación	ASTM D56
Densidad	ASTM D4052	Punto de Combustión	ASTM D92
Agua por centrifugación	ASTM D96	Punto de Fluidéz	ASTM D97
Agua por destilación	ASTM D95	Asfaltenos	IP 143/90
Destilación	ASTM D 95	Carbón Conradson	COVENIN 2890-92
Viscosidad cinemática	ASTM D445		

**Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas del crudo.**

<b>PROPIEDAD</b>	<b>Lab. SDA-UDO Lab. FIRP-ULA</b>	<b>Lab. PDVSA-EP</b>
Gravedad API a 60 °F, °API	27 (28,5° a 84°F)	28,8
Gravedad específica a 77 °F	0,889	0,883
Agua por destilación, % volumen	< 0,5	0,2
Sedimento por extracción, %peso	-	0,02
Contenido de sal, LBS NaCl/1000 BLS	-	3,7 (10,56 ppm)
Punto de inflamación, °F	96,8 (36 °C)	72
Punto de combustión, °F	100,4 (38 °C)	-
Punto de fluidez, °F	Menor de – 4	-40
Contenido de asfaltenos, % peso	3,47	3,01
Carbón Conradson, % peso	-	5,32
Cenizas, % peso	-	0,022
Viscosidad cinemática, cSt		
77 °F	30,43	-
100 °F	-	13,48
140 °F	-	6,6
Factor de caracterización K		11,8
Naturaleza del crudo		Mixto
Nº Carbono de Alcano Equivalente, EACN	<b>12,5</b>	-
Número de neutralización, mgKOH/g crudo	-	0,091
Azufre, % peso		1,1
Azufre mercaptano, ppm-peso		1,7
H <sub>2</sub> S disuelto, ppm-peso		0
Nitrógeno, % peso		0,22
Contenido de metales		
Vanadio, ppm-peso		52
Níquel, ppm-peso		10
Sodio, ppm-peso		4
Hidrocarburos livianos, % peso		
Etano y más livianos		0,1
Propano		0,6
Isobutano		0,3
Normal –Butano		0,4
Iso-Pentano		0,1
Normal-Pentano		0,1

**Tabla 2.3 Propiedades físicas de la fase acuosa.**

Propiedad	Valor
pH	
agua destilada	5,53
salmuera 100 ppm NaCl	5,71
salmuera 1000 ppm NaCl	5,60
Conductividad, mS/cm	
Salmuera 100 ppm NaCl	0,18
salmuera 1000 ppm NaCl	1,80

**Tabla 2.4 Propiedades físicas de los deshidratantes comerciales.**

Deshidratante	Propiedad	Valor	Composición
R1	HLB	10,4	Mezcla de resinas etoxiladas y solventes aromáticos
R2	HLB	10,2	Mezcla de resinas etoxiladas y solventes aromáticos
R3	HLB	10,7	Mezcla de resinas etoxiladas y solventes aromáticos
R4	HLB	5,3	Mezcla de copolímeros de óxidos de etileno/propileno y solventes aromáticos

HLB = Balance Hidrofílico-Lipofílico,

**Tabla 2.5 Propiedades físicas los surfactantes nonil fenol etoxilados.**

Deshidratante	Propiedad	Valor	Composición
NFE 4 OE	HLB	8,9	Nonil fenol etoxilado 4 OE
NFE 10 OE	HLB	13,3	Nonil fenol etoxilado 10 OE

**Tabla 2.6 Características de los productos siliconados y sus mezclas.**

N°	Producto	HLB	Composición	Propiedades
1	TP-338	10	Copolímero de polialquilen-dimetil-siloxano + 40-60% p/p solvente hidrocarburo aromático	Viscosidad = 48 cSt Flash point = 63 °C Dispersable en agua Densidad <sub>20°C</sub> = 0,976
2	Y-14744	15	Mezcla de organosiliconas y fluidos orgánicos + solvente (glicol éter, amina alcoxilada)	Viscosidad = 333 cSt Flash point > 100 °C Soluble en agua Densidad <sub>20°C</sub> = 1,022
3	TP-391	10	Copolímero de polialquilen-dimetil-siloxano + solvente (nafta aromática pesada, trimetilbenceno, naftaleno)	Flash point = 63 °C Insoluble en agua Densidad <sub>20°C</sub> = 0,993
4	Y-14630	7	Mezcla de organosiliconas y fluidos orgánicos + solvente (10-40% alquil alcohol)	Flash point = 81 °C Insoluble en agua
5	Y-14743	15	Mezcla de organosiliconas y fluidos orgánicos + solvente no contaminante	Viscosidad = 1660 cSt Flash point = 63 °C Insoluble en agua Densidad <sub>20°C</sub> = 1,026
6	Mezcla 1	10	50% Y-4743 + 50% Y-14630	-
7	Mezcla 2	11	50,5 % Y-14743 + 49,5% Y-14630	-
8	Mezcla 3	10,6	60% Y-14636 + 40% Y-14744	-
9	Mezcla 4	12	60% TP-391 + 40% Y-14744	-
10	Mezcla 5	12	60% TP-338 + 40% Y-14744	-
11	Mezcla 6	12	67% TP-338 + 33% Y-14625	-
12	Mezcla 7	12	78% TP-338 + 22% Y-14600	-
13	Y-14600	19	Mezcla de organosiliconas y fluidos orgánicos + solvente (nafta aromática, trimetil-benceno, naftaleno)	Flash point > 62 °C Insoluble en agua Densidad <sub>20°C</sub> = 0,983
14	Y-14625	16	Copolímero de polialquilen-oxidimetil siloxano + solvente (nafta aromática, trimetilbenceno, naftaleno)	Flash point = 63 °C Insoluble en agua Densidad <sub>20°C</sub> = 0,993



### **2.1.1 EACN del crudo**

Se realizó un barrido de formulación (Salager et al., 1983; Antón et al., 1985) seleccionando la salinidad como variable; para lo cual se empleó el surfactante aniónico PETROSTEP MMW (54,4% de sulfonato de petróleo, 16,2% de aceite libre, 26,6% de agua y 1,4% de sales inorgánicas, en peso). Se hicieron mediciones de tensión interfacial con el tensiómetro de gota giratoria para estimar la salinidad óptima mediante el mínimo de tensión y con la correlación de HLD o SAD/RT (ecuación 1.17) se estimó el EACN del crudo.

### **2.1.2 Surfactantes naturales presentes en el crudo**

Primeramente se procedió a separar los asfaltenos del crudo y luego se aislaron los surfactantes naturales. El procedimiento fue el siguiente:

#### **A. Extracción de asfaltenos: Método IP 143/90 modificado**

Se pesó en un beaker de 600 mL 100 g de crudo aproximadamente, y se disolvieron en 250 mL de n-heptano, agitando la solución durante 20 minutos en el equipo de ultrasonido; con la finalidad de separar las resinas peptizadas de los asfaltenos. Se continuó la dilución hasta alcanzar una relación 1:20 en volumen de crudo/n-heptano. La solución se dejó reposar durante 1 día para asegurar la precipitación de los asfaltenos.

Después, la solución se filtró en un equipo de filtración a vacío; previamente se pesó el papel de filtro, limpio y seco. En el papel de filtro se recolectan los asfaltenos, el filtrado es un crudo desasfaltado que se usó para obtener los surfactantes naturales.

Los asfaltenos precipitados en el papel se lavaron con n-heptano hasta obtener un solvente de color amarillo claro; usando 500 mL o más de solvente. El filtrado se separó cada 250 mL para observar los cambios de coloración. La finalidad del lavado fue eliminar las resinas tipo I que acompañan a los asfaltenos precipitados.

El papel de filtro con los asfaltenos se llevó a una estufa a 80 °C para eliminar las trazas de solvente. La cantidad de asfaltenos se determinó por

diferencia entre el peso del papel de filtro con los asfaltenos y el peso del papel de filtro limpio y seco; luego, se calculó el porcentaje de asfaltenos en el crudo.

## **B. Extracción de los surfactantes naturales**

Inicialmente se pesaron 40 g de crudo desasfaltado, obtenido en la sección anterior, y se disolvieron en una mezcla de xileno/n-heptano (1:3 v/v) hasta alcanzar una relación 1:2 en volumen de crudo/disolvente, y se llevó al equipo de agitación por ultrasonido durante unos 10 minutos.

Luego, se procedió a preparar la emulsión W/O. El agua se añadió en pequeñas porciones a la mezcla crudo/disolvente hasta un 70% de fase acuosa, y se agitó vigorosamente por 5 minutos con el mezclador de turbina a máxima velocidad. La emulsión se dejó reposar por una hora, antes de trasvarsarla a unos tubos de centrífuga de 50 mL, llenándolos hasta un 70% de su capacidad y el resto con solución xileno/n-heptano (1:3 v/v). Se taparon los tubos, previamente pesados, y se centrifugó por 10 minutos a 2.500 rpm.

Se observaron tres fracciones bien definidas, una fase superior homogénea constituida por crudo, una fase inferior de agua y una fase intermedia color chocolate, formada por una emulsión W/O de alto contenido de fase interna. Se procedió a separar las fases superior e inferior, y pesar el tubo de centrifuga con la fase media, adicionándole luego solución xileno/n-heptano (1:3 v/v) y centrifugando. Este procedimiento se repitió hasta que el peso del tubo con la fase media fuese constante.

Una vez obtenido un volumen apreciable de fase media (emulsión con alto contenido de surfactantes naturales), se trasvasó a un balón aforado de 2 L, previamente pesado, y se le agregó un exceso de solución xileno/metanol (90:10 v/v). Posteriormente, esta mezcla se calentó a 40 °C durante 4 horas y se separó por decantación el sobrenadante de color negro, constituido por la mezcla surfactantes naturales/xileno/metanol.

El resto de la emulsión que no se logró romper, se centrifugó por 10 minutos a 2.500 rpm, separando el sobrenadante de color negro y agua en el fondo. Se continuó rompiendo la emulsión con el disolvente xileno/metanol. Este procedimiento se repitió 4 a 5 veces.

Todo el sobrenadante de color negro recolectado se llevó al rotavapor a 50 °C para separar el disolvente xileno/metanol de los surfactantes naturales. La destilación se detuvo cuando el volumen de disolvente recuperado coincidió con el usado durante el procedimiento. Por diferencia de peso, se obtuvo que la cantidad de surfactantes naturales presentes en la muestra de 40 g de crudo sin asfaltenos fue de 1,1%. La mezcla crudo/xileno/heptano se destiló en el rotavapor a 50 °C para recuperar el solvente.

## **2.2 Formulación de productos deshidratantes a partir de bases “puras”**

En el laboratorio FIRP se prepararon varios deshidratantes utilizando mezclas de surfactantes como los nonil-fenol-etoxilados (NFE), polímeros bloques de óxido de etileno y óxido de propileno (Pluronic) y alcoholes etoxilados, con valores de HLB en un rango de 9 a 12.

Los solventes usados fueron: xileno, aceite de coco y sec-butanol. El aceite de coco tiene carácter polar y es biodegradable.

Ejemplo de una formulación:

**Deshidratante D1:** Solución 50% en peso de surfactantes en un solvente lipofílico, de HLB 11,6 y masa molecular promedio 596,8.

### **Composición (% en peso):**

**Materia activa:** 10% NFE 4, 10% NFE 6, 20% NFE 9 y 10% Pluronic L43.

**Co-surfactante:** 20% de sec-butanol

**Solvente:** 30% de xileno.

De igual manera, se formularon otros productos, denominados con la letra inicial D y seguidos de un número (ejemplo D1, D2, D3, ...).

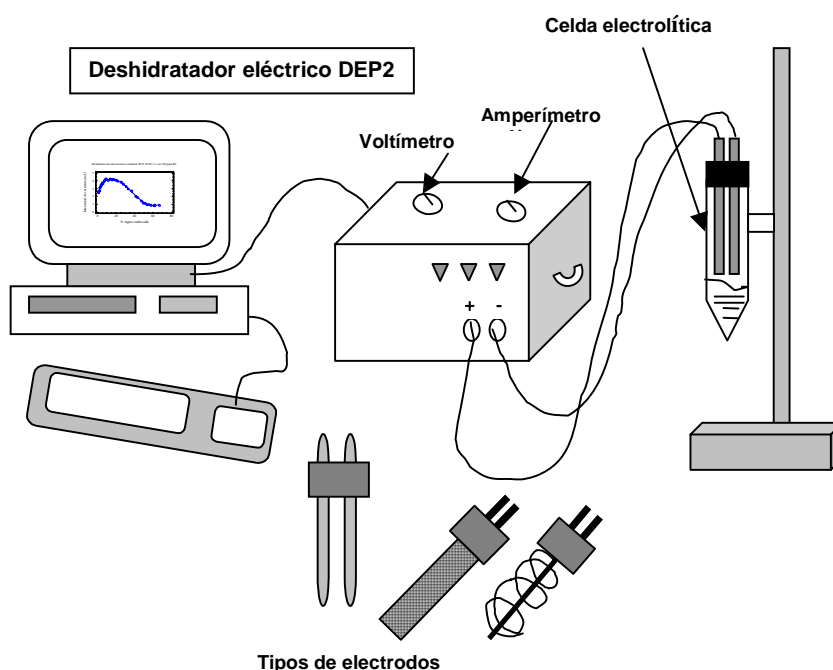
## **2.3 Pruebas de botella con el deshidratador eléctrico**

Las pruebas de botella para el rompimiento de la emulsión se hicieron mediante la dosificación de química deshidratante, con y sin aplicación de campo eléctrico. Para la deshidratación eléctrica se utilizó el deshidratador DEP-2, que consiste en un registrador de intensidad de corriente y de voltaje con un lector de datos conectado vía puerto serial a un computador, que permite la adquisición de

datos durante la aplicación del campo eléctrico y su registro en gráficas de corriente y de voltaje en función del tiempo, como se muestra en la figura 2.1.

El equipo fue diseñado para que el voltaje no se mantenga constante sino que caiga a valores cercanos a cero cuando la corriente aumente hasta un valor máximo; a fin de evitar problemas de corto-circuito y el fenómeno de percolación.

La celda electrolítica está constituida por un tubo de centrifuga de 100 mL de forma cónica y un electrodo móvil (no está fijo a la celda). El equipo posee cuatro pares de electrodos en acero inoxidable 304, denominados de ahora en adelante como: cilíndrico (conformado por dos tubos cilíndricos paralelos), de placa (formado por dos placas paralelas), de rejilla y de espiral, como su nombre lo indica y se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1 Esquema del deshidratador eléctrico DEP-2 para las pruebas de botellas con aplicación de campo eléctrico y química deshidratante.**

El deshidratador DEP-2 tiene numerosas ventajas respecto al equipo comercial ubicado en el laboratorio “Tratamiento de crudos” de INTEVEP-PDVSA, entre las cuales se citan:

(a) Las emulsiones de crudo mediano y liviano pueden deshidratarse a temperatura ambiente, minimizando costos de calentamiento, pérdidas por evaporación y cantidad de deshidratante;

(b) Reduce considerablemente las horas-hombres de trabajo, respecto a las pruebas de botella tradicionalmente usadas por la industria petrolera (en 17 min se obtiene una buena respuesta de la eficiencia del deshidratante);

(c) Se puede configurar un sistema de recirculación para la alimentación y salida del crudo, a fin de simular las condiciones de campo;

(d) El diseño de la celda permite cambiar el tipo de electrodo (no están fijos a la celda) y, anexar otros para medición de pH u otra variable.

(e) Puede ofrecerse al mercado industrial como producto nacional con un precio más bajo que el equipo comercial.

El proceso de deshidratación consistió primeramente en preparar, en un vaso de precipitado de 250 mL, una emulsión W/O (tipo Winsor II) mezclando en proporciones definidas un crudo mediano suministrado por PDVSA (27 ° API, densidad 0,889 g/mL, 3,5 % p/p de asfaltenos) y una salmuera (solución de 0,01 g/L NaCl), agitando la mezcla por 2 minutos a 11.000 rpm con un agitador Ultraturrax T25. El diámetro de gota de la fase interna osciló entre 1-50  $\mu\text{m}$ .

Esta emulsión se adicionó a la celda electrolítica y se le dosificó el deshidratante a una concentración dada, agitando manualmente la celda con la mezcla y conectándola al deshidratador mediante un sistema de cables (ver figura 2.1). Se aplicó un campo eléctrico de 1.000 Voltios/cm y se midió el volumen de agua separada durante ese tiempo (1.000 seg = 16,7 min) y después de cada media hora hasta las 24 h, como se muestra en Anexos A y B.

Con la data de voltaje (en kilo Voltios, kV) e intensidad de corriente (en mili Amperios, mA) se calculó la conductancia de la emulsión W/O, dada por  $\chi = I/V$  en unidades de  $10^{-6}/\Omega$  (=  $\mu\text{S}$ , micro Siemens). Para hallar la conductividad se determinó la constante de la celda, cuyos valores se reportan en la tabla 2.7.

**Tabla 2.7 Constante de la celda para las diferentes geometrías de electrodo.**

Electrodo	Cilíndrico	Placa	Rejilla	Espiral
Constante (cm)	0,052	0,034	0,019	0,011

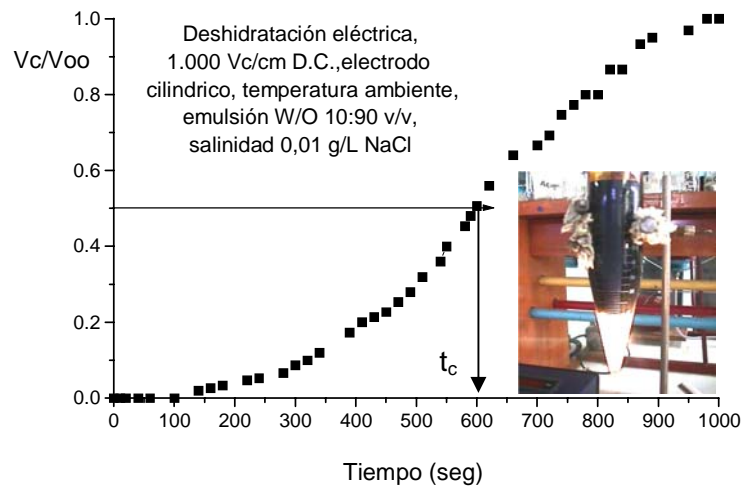
Mediante estas pruebas se analizó la influencia de 8 variables: Temperatura, fracción de agua (fw), concentración y naturaleza del deshidratante, tipo de alcohol como co-surfactante, salinidad de la fase acuosa, modo de corriente y geometría del electrodo.

Los criterios para seleccionar el mejor deshidratante y su concentración, utilizados en este proyecto y en la mayoría de los casos a nivel industrial, se basaron en obtener la máxima separación de agua en el tiempo de residencia del deshidratador, con las siguientes características: Al menos 70 % de agua separada, una interfase lisa y bien definida, la calidad del agua transparente, sin restos de crudos en las paredes del tubo y ausencia de emulsión inversa O/W.

#### ➤ **Medición de la estabilidad de la emulsión**

Una vez medido el volumen de fase acuosa coalescida durante 1.000 segundos de aplicación del campo eléctrico, según procedimiento anterior, se procedió a construir la gráfica  $V/V_{\infty}$  en función del tiempo (procedimiento explicado en la sección 1.1.4 del capítulo I) y se estimó el tiempo de coalescencia  $t_c$  requerido para separar 50% del volumen total de agua coalescida ( $V_{\infty}$ ), como se muestra en la figura 2.2.

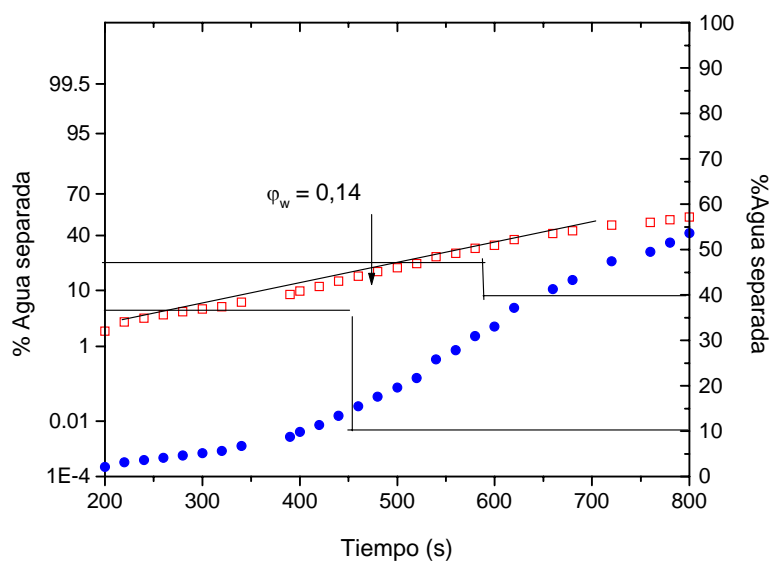
Con esta información se construyeron las gráficas de estabilidad  $t_c$  en función de la concentración u otra variable de formulación-composición, y se obtuvo el mínimo de estabilidad.



**Figura 2.2 Volumen coalescido  $V_c/V_\infty$  en función del tiempo durante la deshidratación eléctrica de la emulsión W/O.**

➤ **Tasa de coalescencia**

La representación de los datos % Agua en función del tiempo en escala probabilística, figura 2.3 y anexo C, suministró una interpretación lineal del proceso de separación. La pendiente de esta recta informa sobre la eficiencia del proceso de deshidratación para remover la mayor cantidad de fase dispersa, la cual se denominó tasa de coalescencia ( $\phi_w$ ). El procedimiento respectivo para construir este tipo de gráfico fue descrito por Salager (1991 a,b).



**Figura 2.3 Representación en escala probabilística del % Agua separado en la deshidratación eléctrica de la emulsión W/O.**

## 2.4 Tensión y reología interfacial dinámica

### Principio del método

La tensión interfacial y las propiedades reológicas dilatacionales se midieron con un tensiómetro de gota Tracker, de IT Concept, ubicado en el laboratorio “Fluidos Complejos” de la Universidad de Pau en Francia. El principio del método consistió en formar una gota de fase aceite en el extremo de la aguja de una jeringa colocada en una cuveta que contiene la fase acuosa (Song, 1996; I.T.Concept a,b).

La gota se iluminó por una lámpara de tipo esfera integrada, y la imagen de su contorno se proyectó en el computador a través de un objetivo colocado en una cámara CCD (512x512 pixels); como se muestra en la figura 2.4. La imagen fue analizada por el programa WinDrop, obteniéndose un reporte en forma gráfica y tabulada de la tensión interfacial en función del tiempo y demás parámetros (ángulos, factor de forma, temperatura, volumen y área de la gota).

El intervalo de medición en la mayoría de los casos fue de 1.000 segundos (tiempo utilizado para romper la emulsión en el deshidratador eléctrico) o menor debido a que la gota se rompe.

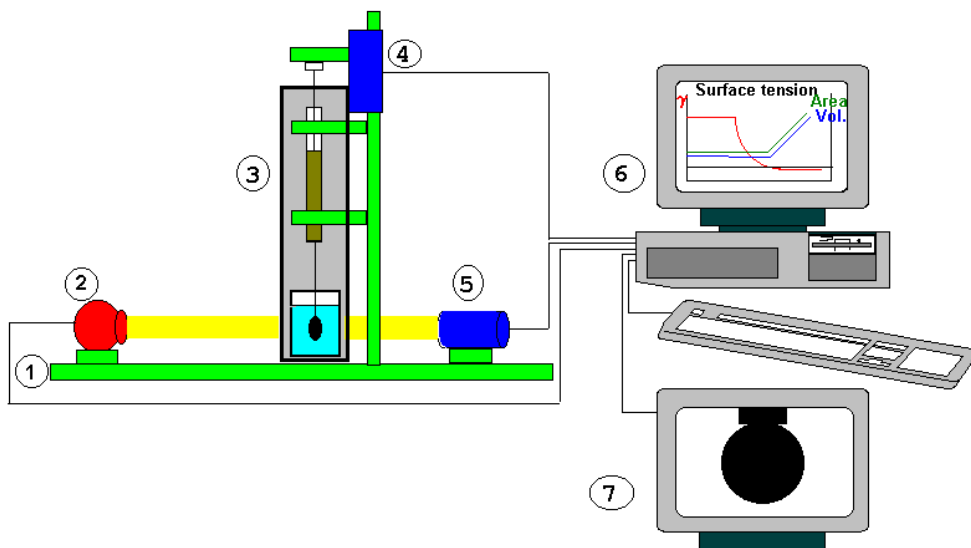


Figura 2.4 Tensiómetro de gota Tracker. Partes: 1. Banco de óptica, 2.Fuente luminosa, 3.Celda de medición termostática y/o presurizada, 4.Manipulador de la jeringa, 5. Optica y cámara, 6. Computador, 7. Pantalla de control.



Principio del cálculo

Está fundamentado sobre la estimación de sólo dos parámetros físicos:

El factor de forma  $\omega$  adimensional (relacionado con el contorno o forma de la gota), ecuación 2.1, ó la constante de capilaridad, ecuación 2.2.

La curvatura del vértice de la gota,  $b$ .

$$\omega = \left( \frac{g\Delta\rho}{\gamma} \right) \frac{1}{b^2} = \frac{c}{b^2} \quad (2.1) \quad c = \left( \frac{g\Delta\rho}{\gamma} \right) \quad (2.2)$$

donde  $g$  es la aceleración de gravedad terrestre ( $m/s^2$ );  $\Delta\rho$  la diferencia de densidad entre los fluidos ( $Kg/m^3$ );  $\gamma$  la tensión interfacial ( $N/m$ );  $b$  la curvatura del vértice de la gota ( $m$ ).

La forma de la gota se debe a la combinación de los efectos de la tensión interfacial bajo los cuales la gota tiende a tomar una forma esférica, y a los efectos de la gravedad que tiende a elongarla, dándole una forma de pera en el caso de una gota colgante. En la figura 2.5 se muestra la geometría y notación de símbolos empleados en el perfil de una gota colgante.

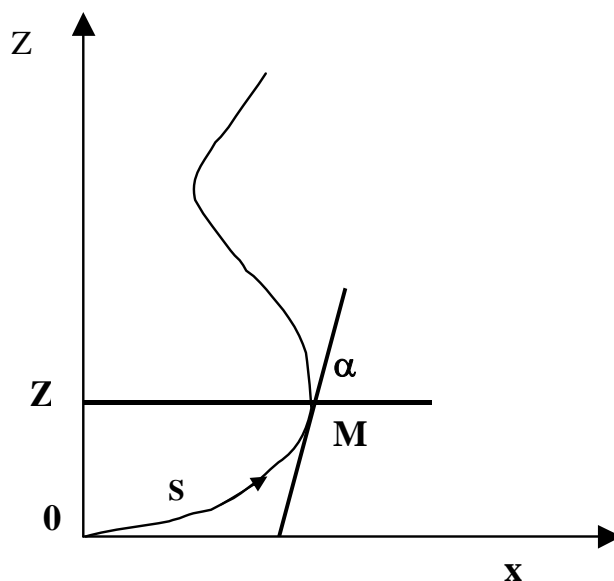


Figura 2.5 Geometría y notación de símbolos de un perfil de gota pendiente.

La selección de  $b = 1$  permite ver que la forma de la gota depende exclusivamente del factor de forma, el cual tiene el mismo signo que  $\Delta\rho$ ,  $\omega$  será positivo para una gota pendiente y negativo para una gota colocada.

La ecuación de Young-Laplace, ec. 2.3, muestra que la diferencia de presión ocasionada por la curvatura de la gota es proporcional a la curvatura promedio, y el coeficiente de proporcionalidad es justamente la tensión interfacial.

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (2.3)$$

siendo  $R = \frac{dS}{d\alpha}$  y  $R' = \frac{x}{\text{sen}\alpha}$ .

$R$  y  $R'$  son los radios de curvatura principales de la superficie,  $x$  es la abscisa del punto meridiano M de ordenada  $Z$ ,  $S$  es la abscisa curvilínea del punto M y  $\alpha$  el ángulo entre la normal y el eje de revolución (denominado ángulo de fase).

La segunda ecuación importante resulta de un equilibrio de fuerzas a través de todo el plano horizontal:

$$2\pi x \gamma \text{sen}\alpha = V(\rho_1 - \rho_2)g + \pi x^2 p \quad (2.4)$$

donde  $V$  es el volumen del fluido sobre el plano,  $\rho$  es la densidad de los dos fluidos,  $p$  es la presión debido a la curvatura. La diferencia de presión entre el vértice y el plano de la ordenada, dada por el principio de Pascal, es:

$$\Delta P = \Delta P_0 - \Delta\rho g Z = 2\gamma b - \Delta\rho g Z \quad (2.5)$$

Igualando con la presión de Laplace al equilibrio e introduciendo el término de capilaridad se tiene la primera versión de la ecuación de Laplace para el proceso de integración numérica asistido por computadora, que toma en cuenta todos los puntos del contorno de la gota para calcular los parámetros  $\omega$  y  $b$ , y posteriormente, la tensión interfacial (Song, 1996; I.T.Concept a,b).

$$\frac{1}{x} \frac{d(x \sin \alpha)}{dx} = 2b - cZ \quad (2.4)$$

### Descripción de los experimentos

Para medir la tensión interfacial se realizaron cuatro tipos de experimentos, esquematizados en la figura 2.6. En (a) el surfactante se añadió en la fase acuosa ubicada en la cuveta y la transferencia del surfactante fue desde la fase acuosa hacia la interfase. La gota estaba formada solamente por crudo.

En (b) el surfactante se mezcló con el crudo. La jeringa se llenó con esta mezcla y se formó la gota; el surfactante se transfirió desde el aceite hacia la interfase. El caso (c) es como el (a), pero ahora se adicionó un alcohol como co-surfactante a una concentración determinada.

En (d) la fase aceite era una emulsión W/O (formulada siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 2.3, con  $f_w = 0,1$ ), a la cual se le añadió el deshidratante, simulando así las pruebas de botella. Esta mezcla se colocó en la jeringa y se formó la gota.

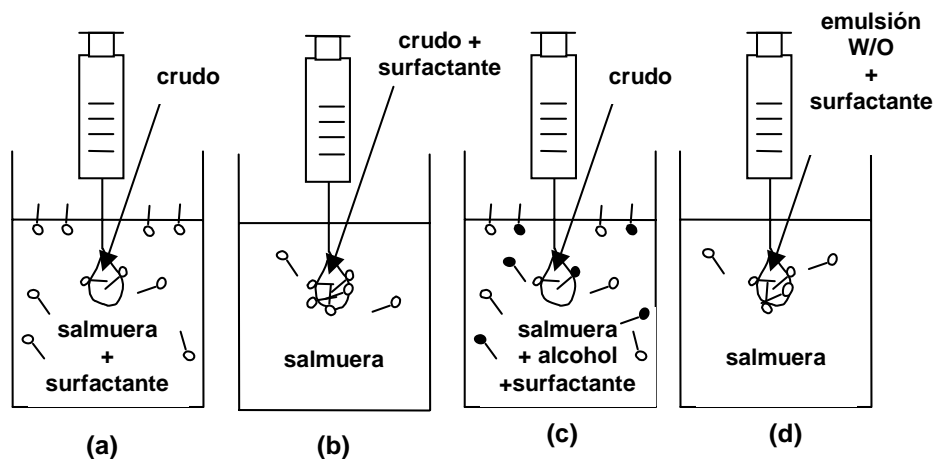


Figura 2.6 Esquema de los experimentos para medir la tensión interfacial en el tensiómetro de gota pendiente.

Todas las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, la fase acuosa era una salmuera de 0,01 g/L NaCl y se utilizaron los mismos deshidratantes comerciales que en la deshidratación eléctrica (R1, R2 y R3) y otros surfactantes puros de tipo nonil-fenol etoxilados y siliconados.

Con el tensiómetro de gota también se midieron las propiedades reológicas dilatacionales como el módulo de elasticidad y la viscosidad dilatacional interfacial, obtenidas mediante la compresión y dilatación de la gota en forma sinusoidal, con un período de oscilación de 10 seg y una velocidad angular de 0,63 1/seg. Se hicieron dos mediciones de estas variables por separado, una a los 2 minutos de formada la gota y puesta en contacto con la fase acuosa y, otra a los 16,7 min (1.000 seg) después del registro de la tensión interfacial.

Los valores registrados por el equipo fueron: módulo de elasticidad  $|\epsilon|$  (mN/m), la elasticidad dilatacional  $\epsilon_d$  (mN/m), la parte imaginaria del vector elasticidad que permitió estimar la viscosidad dilatacional  $\eta_d$  (ec. 1.23), la tensión interfacial promedio y el ángulo de fase.

### **Representación y análisis de los datos**

Varios modelos han sido desarrollados para analizar e interpretar los datos de tensión interfacial o superficial medidos en condiciones dinámicas, pero los mismos no pudieron aplicarse en este estudio por limitaciones en las condiciones de borde y en la forma de la interfase.

Por ejemplo, la ecuación de Ward y Tordai (1946) se usa para soluciones diluidas de surfactantes en una interfase plana, mientras que los modelos de Mysels (1982) y Liggieri et al. (1997) son para interfases completamente esféricas. Sin embargo, la interfase de una gota colgante creada con el tensiómetro de gota no es ni plana ni esférica, porque a medida que se adsorbe el surfactante en la interfase la gota se deforma; además, hay

transferencia de masa en el interior de la gota cuando el surfactante está en la jeringa.

Semmler y Kohler (1999) mostraron que la tensión puede estar fuertemente afectada por las limitaciones en la difusión del surfactante, mientras que los estudios de Miller et al. (1998), Ferrari et al. (1998), Makievski et al. (1999) y Svitova et al. (2003) concluyeron que la geometría real de la gota pendiente juega un rol importante en la medición de la tensión.

En base a estas consideraciones, Yang y Gu (2004) desarrollaron recientemente un modelo teórico, mediante el método Galerkin de Elemento Finito para simular la cinética de adsorción del surfactante  $C_{10}E_8$  (octaetilenglicol n-decil éter) en una interfase agua-aire por el método de la gota colgante.

Las fallas de este modelo fueron: a) Se despreció la influencia del cambio en la forma de la gota, es decir, factor de forma  $\omega$  constante; b) El surfactante era insoluble en la otra fase; c) La gota era estacionaria una vez formada.

Como el interés principal en este estudio fue el de interpretar los datos de tensión interfacial dinámica para evaluar la eficiencia de los deshidratantes en la ruptura de la emulsión W/O, se prefirió partir de la representación más sencilla, graficando  $\gamma$  versus tiempo (reportadas en el Anexo D). Para el sistema usado como ejemplo, figura 2.7, se pensó inicialmente que los datos se ajustaban a un modelo exponencial decreciente,  $\gamma = k \exp(-t/\tau)$ .

Para verificar esto, se graficó  $\log(\gamma)$  en la ordenada y el tiempo en la abscisa, figura 2.8, observándose que a concentraciones altas (500 y 1.000 ppm) los datos se desvían del comportamiento lineal; por lo tanto, se descartó esta representación.

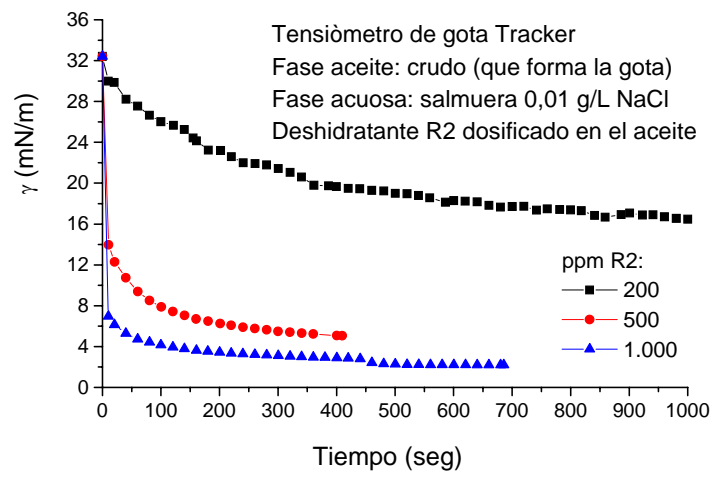


Figura 2.7 Representación de la tensión interfacial en función del tiempo.

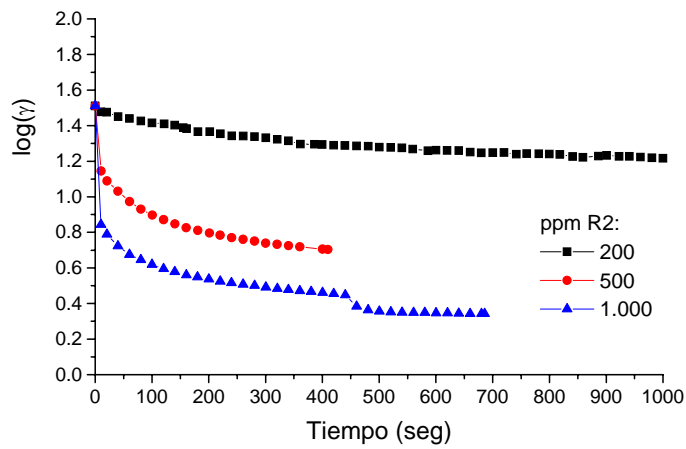


Figura 2.8 Representación del log(tensión interfacial) en función del tiempo.

Al graficar  $\gamma$ -log(tiempo), figura 2.9, se logró un comportamiento con una parte central lineal bastante amplia, que permite comparar la rapidez de cambio de la tensión interfacial en el tiempo a las diferentes concentraciones de deshidratante. A concentraciones altas lo que se obtuvo fue la parte final de la curva de 200 ppm, con un comportamiento prácticamente lineal.

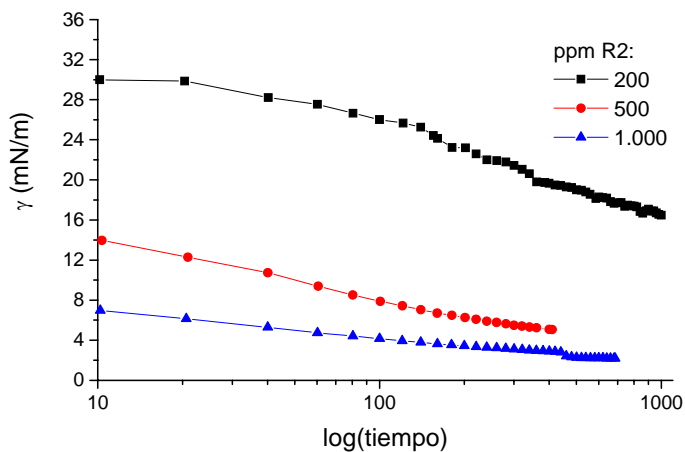


Figura 2.9 Representación de la tensión interfacial en función del log(tiempo).

Es de señalar que el tiempo cero real del proceso no corresponde exactamente con el registrado en las gráficas porque hay un tiempo de manipulación del tensiómetro para formar la gota con las características deseadas ( $\omega \approx 0,1$ , superficie definida y homogénea) y registrar los datos (definir la frontera de la gota y crear el archivo de datos). Este tiempo fue de aproximadamente unos 10 a 30 segundos.

Para lograr ahora una comparación de los diferentes sistemas en una escala adimensional de la tensión interfacial y del tiempo se definieron las variables:

$$\phi = \left( \frac{\gamma(t) - \gamma_f}{\gamma_o - \gamma_f} \right) \quad (2.5) \quad \phi' = \left( \frac{\gamma(t)}{\gamma_o} \right) \quad (2.6) \quad t' = \frac{t}{\tau} \quad (2.7)$$

donde  $\gamma_o$  es la tensión interfacial sin deshidratante (mN/m), que equivale a 32,4 mN/m para la interfase agua-crudo y 36 mN/m para la interfase agua-emulsión W/O;  $\gamma(t)$  es la tensión interfacial en un tiempo dado (mN/m);  $\gamma_f$  es la tensión interfacial en un tiempo de 1.000 seg. o justo antes de romperse la gota (mN/m); la cual es aproximadamente igual a la tensión al equilibrio;  $\tau$  es el tiempo de escala característico del proceso.

A partir de la representación de  $\phi$  ó  $\phi'$  en función del log(tiempo) se determinó  $\tau$  considerando  $\phi$  y  $\phi'$  igual a 0,25 y 0,5, como muestra la figura 2.10 para el ejemplo anterior a una concentración de 300 ppm de R2. Los valores de  $\phi$  ó  $\phi'$  oscilan entre cero y uno.

Ambas curvas arrojaron esencialmente el mismo comportamiento, pero desplazadas por un factor de proporcionalidad y con diferencias en los valores de  $\tau$ . Por ejemplo, para  $\phi = 0,5 \rightarrow \tau = 22$  seg significa que la tensión interfacial en ese instante se redujo en  $\gamma(t) = \frac{1}{2}[\gamma_o + \gamma_f]$ , es decir 19,4 mN/m ( $\gamma_o = 32,4$  y  $\gamma_f = 6,4$  mN/m); que no es suficiente para desestabilizar la emulsión y se requiere conocer el valor de  $\gamma_f$  para saber cuál es el valor de  $\gamma$  en ese tiempo.



En cambio, al utilizar  $\phi' = 0,5$  se obtuvo un tiempo aproximadamente 3 veces el valor anterior,  $\tau = 62,2$  seg, pero el concepto es totalmente diferente ya que  $\tau$  representa el tiempo en el cual la tensión se reduce 1/2 del valor sin deshidratante. Más aún, si se usa  $\phi' = 0,25$  se obtiene el tiempo al cual la tensión se reduce  $\frac{1}{4}$  de su valor inicial; esta información es más práctica y sólo se necesita saber el valor de la tensión de la emulsión antes de adicionar el deshidratante ( $\gamma_0$ ). La curva  $\phi'$  versus  $\log(t')$  y  $\tau$  proporcionaron información real de la eficiencia del deshidratante en reducir la tensión interfacial.

La razón de la diferencia en los valores de  $\tau$  se debió a que  $\phi$  se aproximó más rápido a cero que  $\phi'$ , independientemente que el valor de  $\gamma_f$  sea pequeño ( $\ll \gamma_0$ ) o grande ( $\gamma_f \sim \gamma_0$ ); es decir, cuando  $\gamma_{(t)} \rightarrow \gamma_f \Rightarrow \phi \rightarrow 0$  mientras que en el otro caso sí y sólo sí  $\gamma_{(t)} \ll \gamma_0 \Rightarrow \phi' \rightarrow 0$ .

El efecto de este error se evidenció también al comparar el cambio de una variable de formulación sobre la tensión interfacial, por ejemplo al variar el tipo de alcohol se obtuvo información diferente con ambas representaciones como muestran las figuras 2.11 y 2.12. En la figura 2.11 pareciera que el efecto de los alcoholes es en los primeros 100 seg, después con todos se alcanzó  $\phi = 0$ . El n-butanol mostró de manera incorrecta un comportamiento intermedio entre el n-propanol y el sec-butanol, a pesar que su perfil tensión-tiempo y  $\gamma_f$  fueron mayores respecto a esos alcoholes.

Al usar  $\phi'$  se obtuvo una notable diferencia en la influencia de cada alcohol sobre la tensión, figura 2.12, y la posición del n-butanol fue la correcta. Se observó acertadamente que alcoholes como el n-decil y el isopropanol retrasaron la transferencia del deshidratante en todo el intervalo de tiempo.

Una vez seleccionada la mejor representación de los datos, se graficaron las variables adimensionales ( $\phi' - 0,25$ ) versus  $\log(t')$ , con un punto en común de coordenadas (0,0) en  $\phi' = 0,25$  y  $t = \tau$ , que permitió interpretar la evolución de la tensión interfacial dinámica independiente de la variable de formulación o composición fisicoquímica, las gráficas se muestran en el capítulo 3 de resultados. Esta representación fue utilizada con éxito para interpretar el comportamiento de las espumas (Iglesias et al., 1995; Turner et al., 1999).

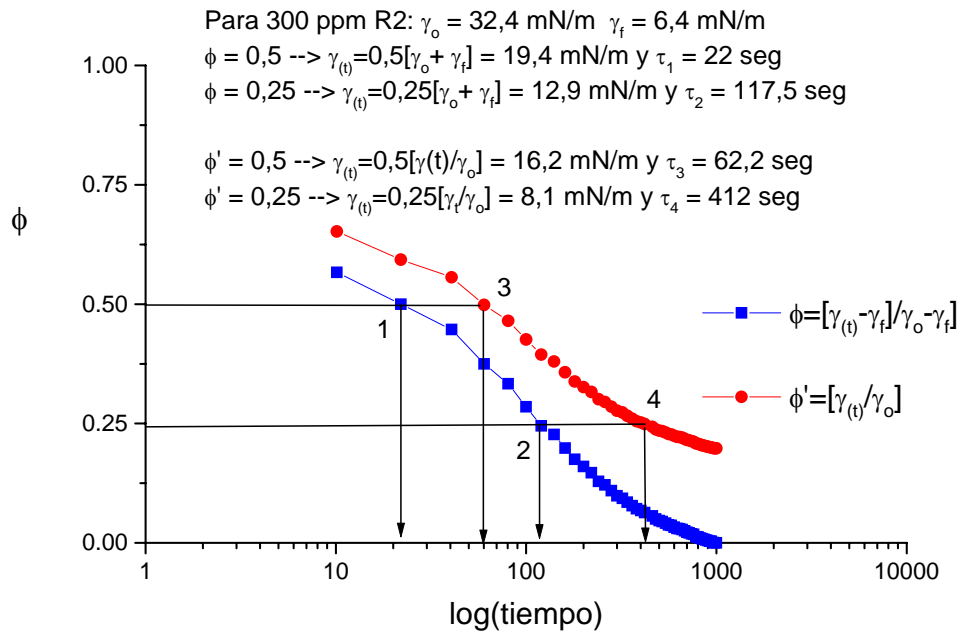


Figura 2.10 Representación de la variable adimensional  $\phi$  y  $\phi'$  vs log(tiempo) con 300 ppm R2 adicionado en el crudo, fase acuosa salmuera 0,01 g/L NaCl.

Figura 2.11 Comportamiento de  $\phi$  versus log(tiempo) adicionando 2% en volumen de alcohol en la fase acuosa y 500 ppm R2.

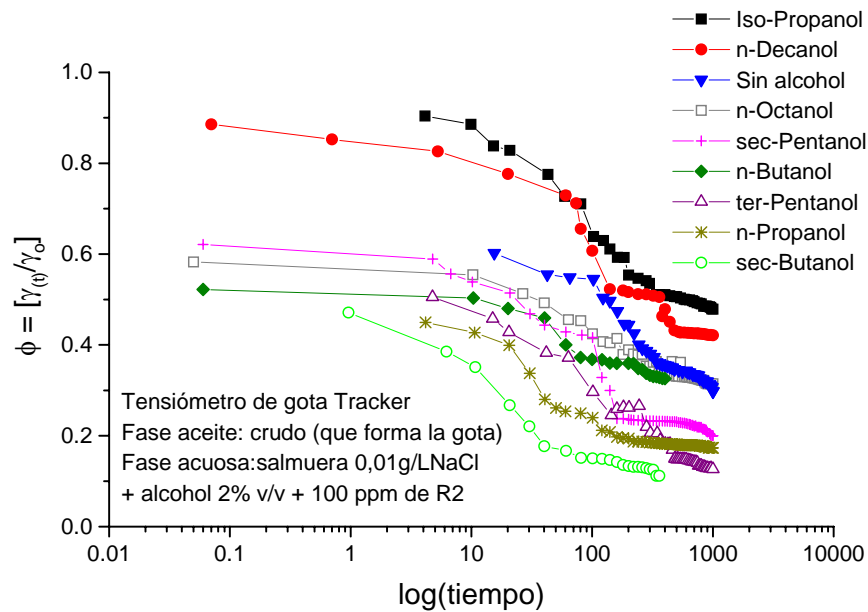
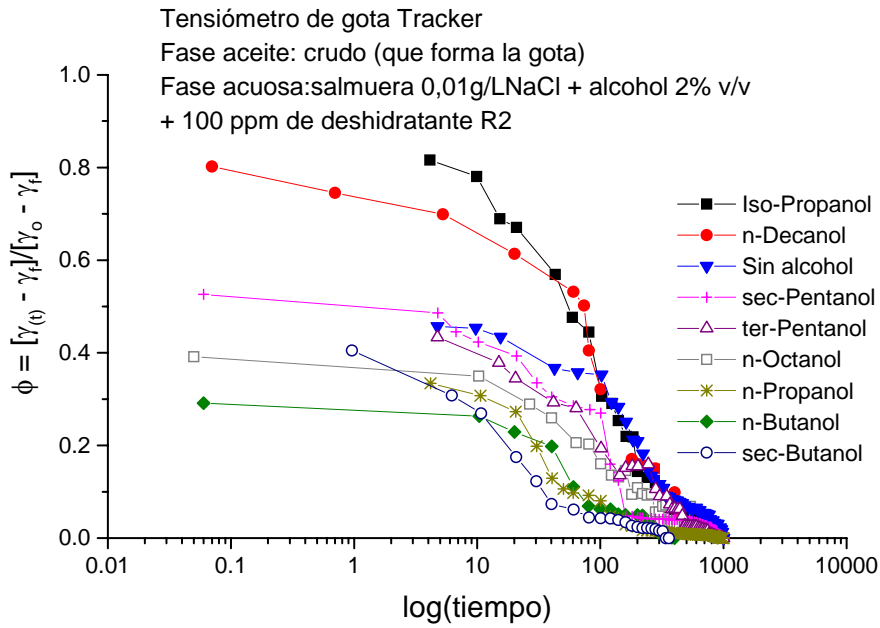


Figura 2.12 Comportamiento real de  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$  adicionando 2% en volumen de alcohol en la fase acuosa y 500 ppm R2.

### 2.5 Tiempo de equilibración aparente $t_{APE}$ en sistemas SOW

El objetivo de este estudio fue determinar el efecto de la equilibración de un sistema SOW en la morfología de la emulsión cuando el surfactante se adiciona

en la fase que no es afín; así como el efecto de la concentración y localización inicial de un alcohol como cosurfactante.

El procedimiento experimental se describió de manera detallada en los artículos publicados por Salager, Alvarez, Marfisi et al. (2002, 2004). En forma resumida, consistió en disolver el surfactante en la fase aceite, donde no estará cuando el sistema alcance el equilibrio. Al equilibrio, el sistema tiene una formulación fisicoquímica que corresponde a un comportamiento Winsor I. Luego, se adicionó un alcohol (sec-butanol) en la fase aceite o en la fase acuosa, variando su concentración (% volumen).

Se modificó la formulación fisicoquímica cambiando la salinidad de la fase acuosa (0,5 a 7% en peso) para el caso de surfactantes iónicos, o la composición de una mezcla de dos surfactantes no iónicos de HLB diferentes. La fase aceite era un kerosén de EACN 7,5. Los surfactantes iónicos fueron los sulfonatos de petróleo (PetronateHL y 465, Petrostep 410, 420 y 465) y como no iónicos el Tween 85 (Sorbitan trioleato + 20 grupos de Oxido de etileno) y Tween 80 (Sorbitan mono-oleato + 20 grupos de Oxido de etileno) de Sigma, con HLB de 11 y 15, respectivamente.

Para preparar la emulsión se adicionaron, en un vaso de precipitado de 250 mL, 25 mL de fase acuosa (conteniendo eventualmente cloruro de sodio y alcohol) y 25 mL de solución de surfactante disuelto en aceite (eventualmente con alcohol). El WOR fue 1 y la concentración de surfactante de 1% en peso.

Se dejó que las fases estuvieran en contacto a temperatura constante ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) durante un tiempo denominado  $t_c$ , después del cual el sistema fue emulsionado mediante agitación con un agitador UltraTurrax T25 a 11.000 rpm durante 15 seg. Se midió la conductividad con un medidor de conductividad Cole-Palmer modelo 19101 para determinar la morfología de la emulsión. Si el tipo de emulsión era W/O, entonces el tiempo de equilibración no había sido alcanzado. El tiempo  $t_c$  más corto al cual la morfología normal O/W fue exhibida se definió como Tiempo de Equilibración Aparente  $T_{APE}$  (del inglés Apparent Equilibration Time).

## **2.6 Equipos, materiales y reactivos**

### **Equipos**

- Deshidratador eléctrico DEP2 modelo Universidad de Los Andes 2002
- Tensiómetro de gota giratoria modelo Universidad de Texas 1982
- Tensiómetro de gota Tracker de I.T.Concept
- Medidor de tamaño de partícula Malvern
- Agitador UltraTurrax T25 Basic
- Lámpara Electro Fiber Optics Corporation IL 410 Illumination System
- Baño ultrasonido modelo 8845-40 Cole Parmer Instrumental Company
- Balanza Mettler PJ 400, 0,01 – 400 g
- Medidor de Conductividad CDM 210 MeterLab
- Medidor de Conductividad Cole-Parmer modelo 19101
- Medidor de pH Orion Modelo 720A
- Rotavapor Büchi
- Centrífuga Damon/IEC Division IEC HN-SII

### **Materiales**

- Vasos de precipitado de 50, 250 y 600 mL
- Tubos centrífuga de 50 y 100 mL
- Pipetas de 0,1, 1 y 10 mL y buretas de 10 y 50 mL
- Cilindros graduado de 10 y 100 mL
- Viales de 25 mL
- Micropipeta de 50-1000  $\mu$ L
- Balón de destilación de 125 y 500 mL
- Balón aforado de 50, 100 y 1.000 mL
- Kitasato y papel de filtro
- Microjeringa de 50  $\mu$ L y jeringas de 3 mL
- Pizetas y goteros

### **Reactivos**

- Agua destilada
- Crudo mediano
- Aceite de coco
- Xileno, n-heptano
- Alcoholes (metanol, isopropanol, sec-butanol, n-pentanol, otros)

- Cloruro de sodio
- Hidróxido de sodio
- Esteres de sorbitan polietoxilados Tween 80 y 85, fabricados por Sigma
- Sulfonatos de petróleo: Petrostep 410, 420 y 465 (Stepan Chemicals) y Petronate HL (Witco Chemicals Sonneborn Division)
- Nonil fenol etoxilados (SEPPIC)
- Alcoholes etoxilados (WITCONOL)
- Polímeros bloques de óxido de etileno/propileno PLURONIC (BASF)
- Surfactantes siliconados (Crompton C.A.)
- Deshidratantes comerciales: R1 (Liposa 1001R), R2 y R3 (Nalco 1096 y 1220)

## CAPITULO III

# RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES

---

### 3.1 Efecto del campo eléctrico en la ruptura de una emulsión agua en crudo

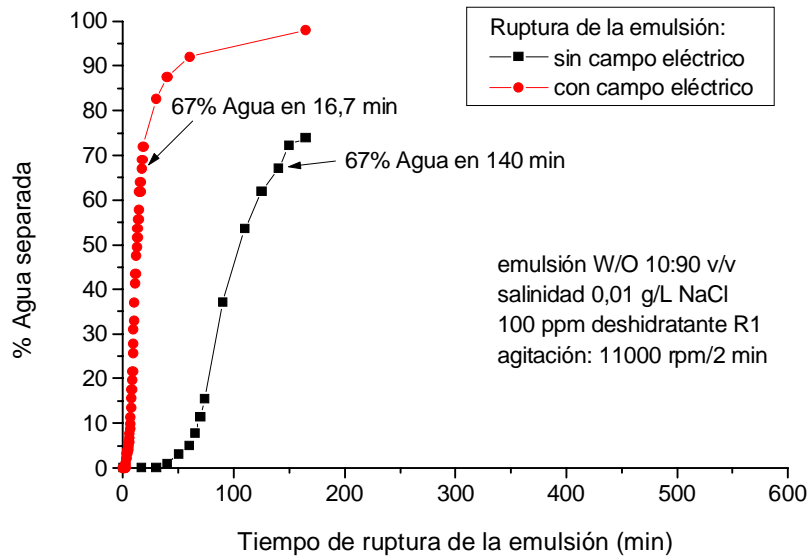
Las pruebas de botella que tradicionalmente usa la industria para evaluar la eficiencia de los deshidratantes consisten en dosificar la química deshidratante y calentar la emulsión en un baño térmico, midiendo el volumen de agua separado cada 30 minutos hasta las 24 horas. En el presente estudio se utilizó un campo eléctrico D.C. (corriente directa) para aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas de aguas y acelerar la ruptura de la emulsión.

Este campo D.C., suministrado por el deshidratador eléctrico DEP-2 ubicado en el laboratorio FIRP, indujo la polarización de las gotas que fueron atraídas mayormente por el electrodo positivo de la celda electrolítica (el material presenta un desgaste apreciable) y, una vez que lograron coalescer las gotas se escurrieron a lo largo del electrodo hacia el fondo de la celda; observándose entonces la separación del agua emulsionada.

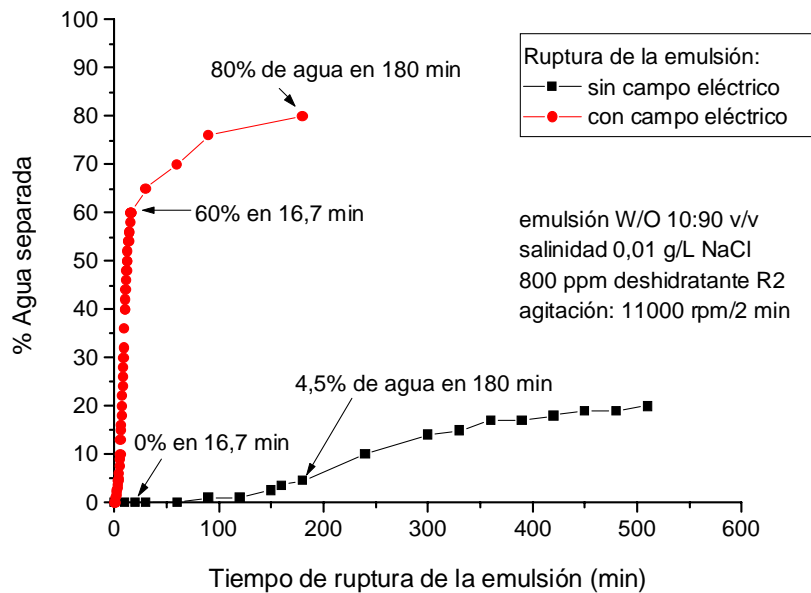
En las figuras 3.1 y 3.2 se comparó el porcentaje de agua separado durante la ruptura de la emulsión W/O, sin y con campo eléctrico (1.000 V/cm D.C. durante 1.000 segundos), manteniendo las demás variables constantes (salinidad, fw, tipo y concentración de deshidratante, temperatura). En todas las experiencias, la velocidad de separación de la fase acuosa aumentó considerablemente respecto a las pruebas de botella.

Por ejemplo, cuando se dosificaron 100 ppm del deshidratante R1 a la emulsión, figura 3.1, se requieren 16,7 min para separar 67% de agua con la deshidratación eléctrica; mientras que con las pruebas de botella se necesitan 140 min para separar esa misma cantidad; es decir, 8,4 veces el tiempo obtenido con el deshidratador. Otro ensayo se realizó añadiendo 800 ppm del deshidratante R2 a la emulsión, figura 3.2. Comparando ambas curvas para un mismo tiempo se obtuvo que con la aplicación de campo eléctrico durante 16,7 min se separó 60% de agua, mientras que sin campo no hay separación alguna

en ese intervalo de tiempo. Luego de transcurridos 180 min, con campo eléctrico hay una separación de 80% de agua y sin campo sólo se logró separar 4,5%.



**Figura 3.1 Prueba de botella en función del tiempo de separación de la emulsión W/O con 100 ppm de R1 a temperatura ambiente.**



**Figura 3.2 Prueba de botella en función del tiempo de separación de la emulsión W/O con 800 ppm de R2 a temperatura ambiente.**



## **3.2 Influencia de las variables de formulación-composición y de factores físicos del deshidratador en la ruptura de las emulsiones agua en crudo**

El efecto de estas variables fue determinado por los cambios en la estabilidad de la emulsión, tasa de coalescencia, evolución de la tensión interfacial dinámica y de la reología dilatacional; así como también por el tiempo de pre-equilibración en sistemas limpios cuando el surfactante se adicionó en la fase contraria, que simula la adición del deshidratante hidrofílico disuelto en un aceite aromático.

### **3.2.1 Estabilidad de la emulsión W/O**

En las figuras 3.3 a 3.7 se representó la estabilidad de la emulsión en función del tiempo  $t_c$  requerido para separar el 50% del volumen total de agua contenido en la emulsión W/O, es decir 5 ml ( $V_\infty = 10$  ml). Se analizó el efecto de diferentes variables de formulación y composición utilizando los deshidratantes comerciales R1, R2 y R3, cuyas características se describieron en la tabla 2.4 del capítulo 2.

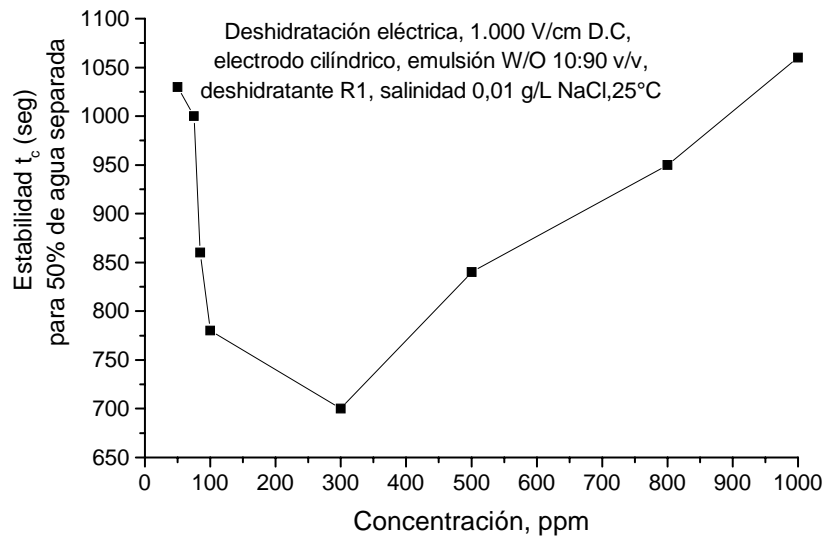
#### **A. Tipo y concentración del deshidratante**

La emulsión presentó un mínimo de estabilidad a una concentración de 300 ppm del deshidratante R1 (HLB 10,4), como muestra la figura 3.3, requiriéndose un tiempo  $t_c$  de 700 seg. Al incrementar la concentración del deshidratante a valores mayores de 300 ppm aumentó la estabilidad. R1 es el deshidratante usado en el proceso industrial para romper la emulsión formada con el crudo mediano.

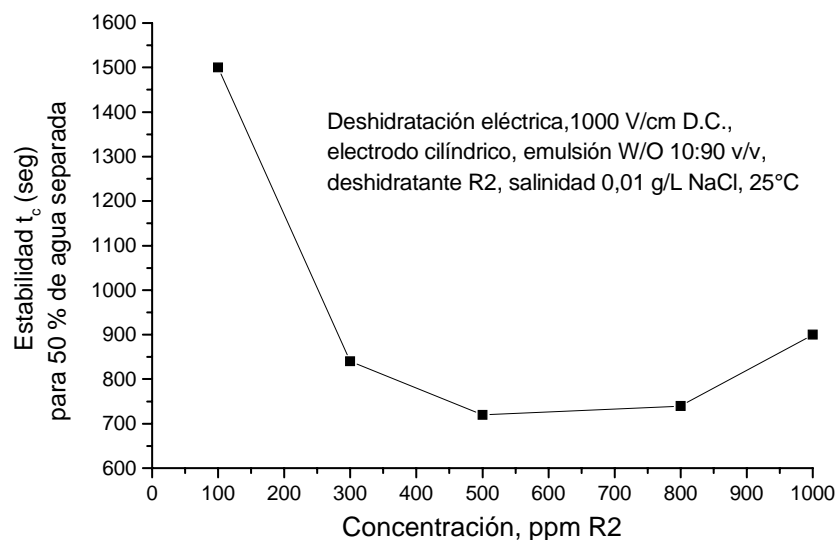
Para optimizar la dosificación del deshidratante en las instalaciones de campo se podría seleccionar la concentración de 100 ppm, con la cual se logró una separación de 67 % de agua en un tiempo de 1.000 seg; que difiere en 12,4 % respecto al valor obtenido a 300 ppm (76,5 %).

Con el deshidratante R2 (HLB 10,2) se presentó un mínimo de estabilidad a una concentración de 500 ppm y un tiempo  $t_c$  de 720 seg, figura 3.4; mientras que con R3 (HLB 10,7) se obtuvieron  $t_c > 1.000$  seg. Los deshidratantes R2 y R3 a una concentración de 100 ppm separaron 23 y 34% de agua, respectivamente; por lo tanto, son menos eficientes que el producto R1 a pesar de que los tres tienen una hidrofiliidad semejante y son a base de resinas fenol formaldehído. Por razones de confidencialidad por parte de los fabricantes y proveedores fue imposible conocer la información exacta de su composición química.

En los anexos A y B se reportaron las gráficas de eficiencia en función del porcentaje de agua separado hasta las 24 horas, utilizando los deshidratantes comerciales y otros productos a base de silicona-siloxano, nonil fenol etoxilados y copolímeros bloques de óxido de etileno y óxido de propileno.



**Figura 3.3** Gráfica de estabilidad  $t_c$  en función de la concentración de deshidratante R1 durante la deshidratación de la emulsión W/O.



**Figura 3.4** Gráfica de estabilidad  $t_c$  en función de la concentración de deshidratante R2 durante la deshidratación de la emulsión W/O.

## **B. Relación agua/aceite**

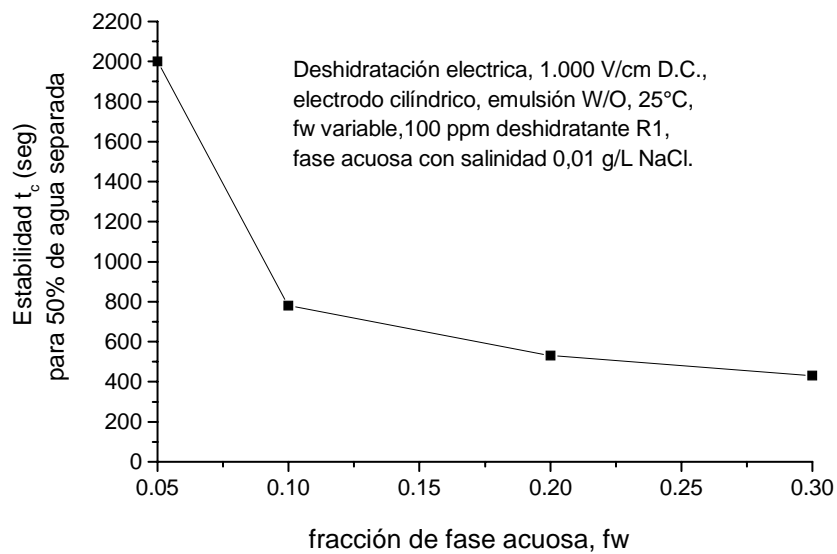
Al variar la fracción de fase acuosa  $f_w$  en la emulsión W/O, y por ende la relación agua/aceite, desde 0,05 a 0,3 (es decir, de 5 a 30% de agua y el resto de crudo), la estabilidad disminuyó sustancialmente, con un tiempo  $t_c$  de 2.000 a 430 seg, respectivamente, como se muestra en la figura 3.5. Para un  $f_w$  de 0,3 la separación de agua durante la deshidratación fue de 90%, en cambio a  $f_w$  de 0,05 sólo se separó un 4,7% (Anexo A).

En este caso la emulsión es menos estable al aumentar  $f_w$  hasta 0,3, lo que puede atribuirse a que se utilizó el mismo tiempo y velocidad de agitación en las diferentes emulsiones. Los trabajos de Salager et al., (1990, 1991) mostraron que la forma de la línea de inversión es afectada por la viscosidad de la emulsión y la relación agua-aceite.

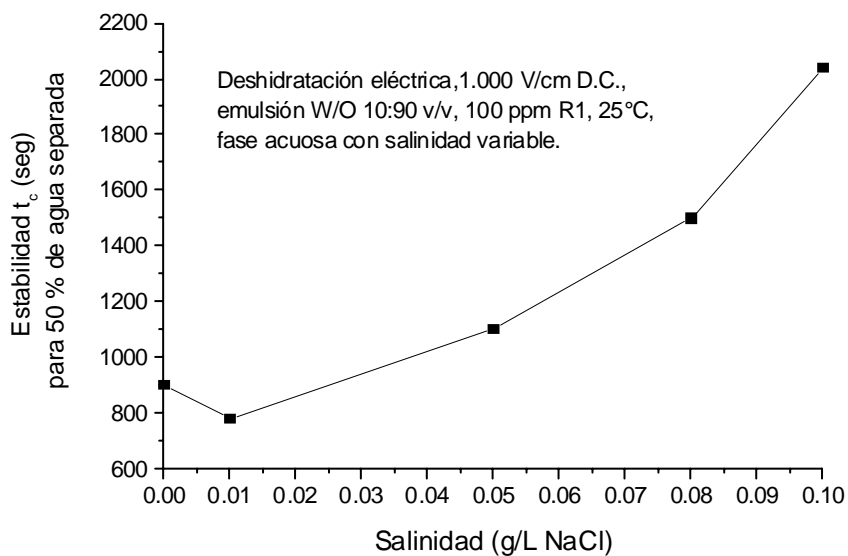
## **B. Salinidad de la fase acuosa**

La figura 3.6 evidenció que el efecto de un aumento de salinidad de la fase acuosa hasta 0,1 g/L NaCl fue el de estabilizar la emulsión, con un mínimo de estabilidad a una salinidad de 0,01 g/L NaCl. Existen varias razones para explicar este hecho:

- Ocurrió un cambio en la formulación del sistema (Salager et al., 1982; Bourrel y Schechter, 1998).
- Disminuyó la actividad del agua y por consecuencia, también la afinidad del surfactante de acuerdo a la relación R de Winsor (Godzal y Bourrel, 2000); los surfactantes no iónicos se vuelven más afín a la fase aceite a salinidades altas.
- Se modificaron las fuerzas de atracción-repulsión entre las gotas debido a un incremento de la conductividad global en la emulsión. El efecto de la doble capa del lado interno se hace apreciable y aumentan las interacciones con las partículas cargadas autóctonas del crudo, que estabilizan la película intergota y disminuyen el drenaje de la película.



**Figura 3.5 Gráfica de estabilidad  $t_c$  en función de la fracción de fase acuosa durante la deshidratación de la emulsión W/O con 100 ppm de R1.**



**Figura 3.6 Gráfica de estabilidad  $t_c$  en función de la salinidad de la fase acuosa durante la deshidratación de la emulsión W/O con 100 ppm de R1.**

### C. Geometría del electrodo

Al variar la geometría del electrodo de la celda electrolítica, manteniendo constantes las demás variables y una concentración de 100 ppm del deshidratante R1, figura 3.7, se obtuvo que la emulsión fue menos estable cuando la deshidratación eléctrica se realizó con el electrodo cilíndrico ( $t_c = 780$  seg) y más estable con el electrodo tipo rejilla ( $t_c = 1.480$  seg). Este efecto puede deberse a que el área de contacto de las gotas de agua con el electrodo es diferente en cada geometría, así como su alineación entre los electrodos y el balance de fuerzas de atracción-repulsión entre ellas.

Si se comparan los valores de las constantes de la celda electrolítica, es con el electrodo tipo espiral que se alcanzó la mayor conducción de corriente.

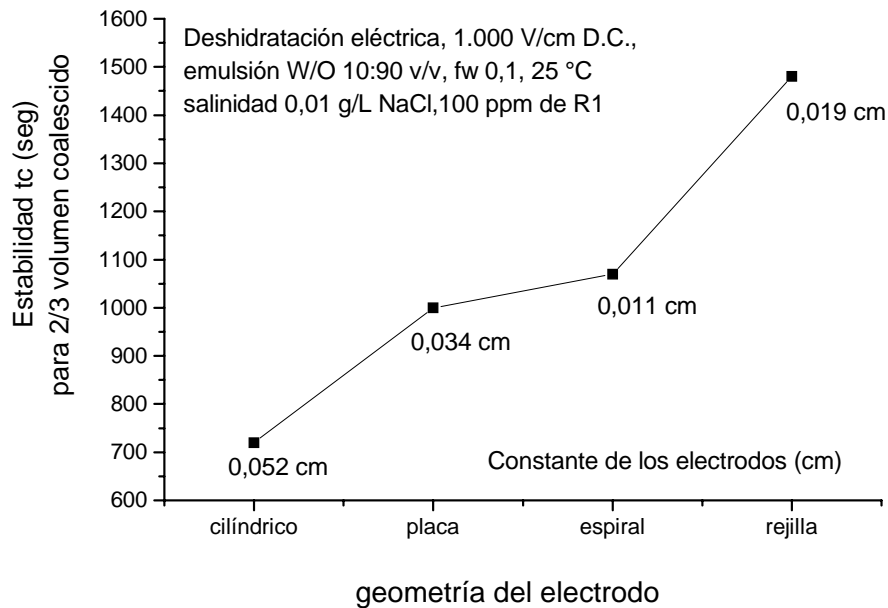


Figura 3.7 Gráfica de estabilidad  $t_c$  en función de la geometría del electrodo durante la deshidratación de la emulsión W/O.

#### 3.2.2 Tasa de coalescencia

En las tablas 3.1 a 3.8 se reportaron los valores de la tasa de coalescencia  $\phi_w$ , estimados a partir de la representación en escala probabilística del % Agua separado durante la deshidratación eléctrica de la emulsión (Anexo C); cuyos

valores reafirman las explicaciones anteriores sobre el efecto de las diferentes variables de formulación-composición y factores físicos del deshidratador en la estabilidad y ruptura de la emulsión.

**Tabla 3.1 Tasa de coalescencia en función de la concentración del deshidratante R1, para una emulsión 10:90 v/v, salinidad 0,01 g/L NaCl, deshidratación eléctrica a 1.000 V/cm D.C., electrodo cilíndrico y temperatura ambiente.**

Conc. R1, ppm	50	75	85	100	300	500	1000
$\phi_w$	0,022	0,045	0,094	0,145	<b>0,152</b>	0,136	0,043

**Tabla 3.2 Tasa de coalescencia en función de la concentración de los deshidratantes R2 y R3, para una emulsión 10:90 v/v, salinidad 0,01 g/L NaCl, deshidratación eléctrica a 1.000 V/cm D.C., E. cilíndrico y temperatura ambiente.**

Conc. R2, ppm	100	300	500	800	1000
$\phi_w$	0,038	0,088	0,10	<b>0,114</b>	0,061
Conc. R3, ppm	100	300	500	800	1000
$\phi_w$	0,040	0,043	0,048	0,046	<b>0,050</b>

**Tabla 3.3 Tasa de coalescencia variando la fracción de agua  $f_w$ , para una emulsión 10:90 v/v, 100 ppm deshidratante R1, salinidad 0,01 g/L NaCl, deshidratación eléctrica a 1.000 V/cm D.C., electrodo cilíndrico y temperatura ambiente.**

Fw	0,05	0,1	0,2	0,3
$\phi_w$	0,020	0,145	0,176	<b>0,21</b>

**Tabla 3.4 Tasa de coalescencia variando la temperatura, para una emulsión 10:90 v/v, 100 ppm deshidratante R1, salinidad 0,01 g/L NaCl, deshidratación eléctrica a 1.000 V/cm, D.C., electrodo cilíndrico y temperatura ambiente.**

Temperatura, °C	25	40
$\phi_w$	<b>0,145</b>	0,124

**Tabla 3.5 Tasa de coalescencia variando la salinidad de la fase acuosa, para una emulsión W/O 10:90 v/v, 100 ppm deshidratante R1, deshidratación eléctrica a 1.000 V/cm D.C., electrodo cilíndrico y temperatura ambiente.**

Conc., g/L NaCl	0	0,01	0,05	0,08	0,1
$\varphi_w$	0,079	<b>0,145</b>	0,045	0,019	0,015

**Tabla 3.6 Tasa de coalescencia variando la geometría del electrodo, para una emulsión W/O 10:90 v/v, salinidad 0,01 g/L NaCl, 100 ppm R1, deshidratación eléctrica a 1.000 V/cm D.C. y temperatura ambiente.**

Geometría	Cilíndrico	Placas	Rejillas	Espiral
$\varphi_w$	<b>0,145</b>	0,052	0,035	0,048

**Tabla 3.7 Tasa de coalescencia variando la geometría del electrodo, para una emulsión W/O 10:90 v/v, salinidad 0,1 g/L NaCl, 100 ppm R1, deshidratación eléctrica a 1.000 V/cm D.C. y temperatura ambiente.**

Geometría	Cilíndrico	Placas	Rejillas	Espiral
$\varphi_w$	0,015	0,016	0,019	<b>0,048</b>

**Tabla 3.8 Tasa de coalescencia variando el modo de corriente, para una emulsión W/O 10:90 v/v, salinidad 0,01 g/L NaCl, 800 ppm R2, deshidratación eléctrica a 500 V/cm D.C. y temperatura ambiente.**

Modo de corriente	D.C	A.C.	R.M.O	R.O.C
$\varphi_w$	0,014	0,023	<b>0,085</b>	0,034

En cuanto al efecto de la concentración de los deshidratantes, tablas 3.1 y 3.2, se obtuvo lo siguiente:

- Con el deshidratante R1 la más alta tasa de separación de agua fue a 100 y 300 ppm, con  $\varphi_w$  de 0,145 y 0,152, respectivamente. A concentraciones mayores de 300 ppm,  $\varphi_w$  disminuyó. Tales resultados concuerdan muy bien con los obtenidos en las pruebas de estabilidad.

- El deshidratante R2 fue mas eficiente a concentraciones entre 500 y 800 ppm, con  $\phi_w$  de 0,10 y 0,11, respectivamente. En cambio, con el deshidratante R3 se obtuvieron bajas tasas de coalescencia.

De acuerdo a estos resultados, el producto deshidratante más eficiente fue el R1, seguido de R2 y en tercer lugar, R3. Por lo tanto, su composición y peso molecular deben jugar un papel importante en la estabilidad de la emulsión.

En la tabla 3.3 se reportó la tasa de coalescencia al cambiar la relación agua-aceite, que aumentó significativamente con el incremento de  $\phi_w$ . Respecto a la influencia de la temperatura, no se produjo un cambio significativo en la tasa de coalescencia para el rango utilizado, tabla 3.4.

El efecto de la salinidad en la formulación fue evidente, como se muestra en la tabla 3.5. La tasa de coalescencia disminuyó prácticamente en un factor de 10 al aumentar la salinidad de la fase acuosa de 0,01 g/L a 0,1 g/L NaCl; en el mismo orden que la concentración de electrolito y la conductividad.

En cuanto a la geometría de los electrodos, tablas 3.6 y 3.7, se obtuvo una correspondencia con los resultados de estabilidad. Para una emulsión W/O con fase acuosa de salinidad 0,01 g/L NaCl, la tasa de coalescencia fue mayor con el electrodo cilíndrico; mientras que para una salinidad a 0,1 g/L NaCl fue con el electrodo tipo espiral. En base a esto, se estableció la eficiencia de la deshidratación en el siguiente orden:

0,01/L NaCl: %Eficiencia: E. cilíndrico > E. placas > E. espiral > E. rejillas

0,1 g/L NaCl: %Eficiencia: E. espiral > E. rejillas > E. placas > E. cilíndrico

Se determinó también que el modo de corriente influyó en el proceso de ruptura de la emulsión W/O. La tabla 3.8 muestra que a un voltaje inicial de 500 V/cm y 800 ppm de deshidratante R2, los campos D.C. (corriente directa) y A.C. (corriente alterna) no fueron muy efectivos; pero, sí el de rectificación de media onda (R.M.O., frecuencia 60 Hz) y de onda completa (R.O.C., frecuencia 120 Hz). Por los dispositivos de configuración del equipo no fue posible usar campos mayores de 500 V/cm para los modos A.C y rectificadas. Actualmente se trabaja en el diseño de un nuevo prototipo que supere estas limitaciones e incluya el modo de polaridad dual a varias frecuencias.



### 3.2.3 Tensión y reología interfacial dinámica

Para la medición de la tensión interfacial y de las propiedades reológicas interfaciales como la elasticidad y la viscosidad dilatacional con el tensiómetro de gota Tracker se creó una interfase agua-aceite donde se adsorbió una cierta cantidad de moléculas de deshidratante, el cual se introdujo en alguna de las fases de la emulsión (esquemático en la figura 2.4 del capítulo 2).

#### A. Tipo y concentración del deshidratante

Debido a las diferencias encontradas en el comportamiento de los tres deshidratantes comerciales para reducir la tensión interfacial, se analizó primero los resultados con el deshidratante R2 y luego con R1 y R3.

##### - Deshidratante R2 (HLB 10,2)

En las figuras 3.8 a 3.10 se representó la variación de  $\phi'$  en función del logaritmo decimal del tiempo para los diferentes casos de adición del deshidratante en alguna de las fases. A bajas concentraciones (50-300 ppm), la difusión y adsorción del deshidratante fue más rápida cuando estaba en la fase acuosa respecto a la fase aceite porque hay mayor cantidad de surfactante por área interfacial; lo que concuerda con los resultados de Shetty et al. (1992).

La figura 3.10 muestra que a 300 ppm de deshidratante dosificado en la emulsión ocurrió un cambio apreciable en la velocidad de transferencia del deshidratante para reducir la tensión interfacial.

En las figuras 3.9 y 3.10 a concentraciones de 100 a 300 ppm se apreció que la forma de estas curvas es característica de un proceso con varias etapas:  $\phi'$  permanece prácticamente constante durante un cierto período inicial debido a que no hay reducción apreciable de la tensión interfacial,  $\gamma_{(t)} \approx \gamma_0 \rightarrow \phi' \approx 1$ . Luego,  $\phi'$  comienza a disminuir, denotado por la parte descendente de la curva con  $0 < \phi' < 1$  y la cual se ajusta muy bien a una línea recta; la tercera etapa está denotada por una parte lineal cuando  $\phi' \rightarrow 0$ . A concentraciones altas (500 a 1.000 ppm) sólo se observó esta tercera etapa.

A partir de estas gráficas se determinó el tiempo de escala característico  $\tau$  para  $\phi' = 0,25$ , es decir, el tiempo en el cual la tensión se redujo a  $\frac{1}{4}$  de su valor inicial (sin deshidratante); los cuales se reportaron en la tabla 3.9. En general,  $\tau$  disminuyó con el incremento en la concentración del deshidratante.

Este tiempo  $\tau$  representa una valiosa información tanto para evaluar la eficiencia del deshidratante y obtener la concentración óptima para romper la emulsión, como para diseñar o minimizar el tiempo de residencia de los equipos de tratamiento de emulsiones, y por ende, maximizar la eficiencia del proceso y las ganancias (\$/segundos).

La forma adimensional tanto de la tensión como el tiempo se representó en las figuras 3.11 a 3.13, con un punto de coordenadas (0,0) en  $\phi' = 0,25$  y  $t = \tau$ . Lo interesante de estas gráficas fue que demostró si la variable de composición o de formulación tuvo efecto en el proceso de adsorción del deshidratante, denotado por la reducción de la tensión interfacial en el tiempo

Se observó en la figura 3.11 que los datos se agruparon en una línea recta de igual pendiente, independientemente de los valores de  $\tau$ . Por ejemplo, el efecto es el mismo para  $\tau = 17.600$  seg (50 ppm R2) que a 182 (1.000 ppm R2), indicando que la variación en la concentración no tiene efecto en el proceso.

Las tabla 3.10 y 3.11 muestran que el valor de la tensión final osciló entre 5 y 7 mN/m y que las propiedades reológicas como el módulo de elasticidad y la viscosidad interfacial aumentaron considerablemente respecto al valor sin deshidratante, con un valor promedio alrededor de unos 25 mN/m para el módulo de elasticidad y de 11 mN/m.s para la viscosidad interfacial; lo que indicó que la película interfacial se tornó elástica y viscosa. Esto podría interpretarse como que el deshidratante adicionado en el agua estabiliza la gota de aceite y por lo tanto, formará una emulsión de fase externa acuosa, es decir, O/W (Winsor II).

Cuando el deshidratante se adicionó en el aceite, figura 3.12, los datos siguieron una misma tendencia, pero con un cambio en la pendiente al pasar por el punto (0,0) a valores de  $\log(t') > 0$  y  $(\phi' - 0,25) < 0$ , que correspondieron a un valor de  $\tau < 412$  seg y concentraciones  $> 300$  ppm, un cambio en la tensión interfacial de valores altos a bajos ( $\gamma_f < 6$  mN/m a partir de 500 ppm) y un cambio en la estabilidad de la película interfacial que pasa de elástica y viscosa a ser inelástica y no viscosa, denotado por el cambio en el módulo de elasticidad y viscosidad dilatacional (a partir de 500 ppm la película se rompía, tabla 3.11). Esto se atribuyó a un cambio en la formulación y el sistema alcanzó o estaba cerca de la formulación óptima.

Este resultado corresponde al esperado cuando el deshidratante es eficiente en desestabilizar la película para que ocurra el drenaje del aceite entre las gotas. El deshidratante rompe las interacciones laterales entre las moléculas de surfactantes emulsionantes (asfaltenos, surfactantes naturales, etc, adsorbidos en la interfase y responsables de la estabilidad de la película), y al comprimir y dilatar la gota, la película interfacial se vuelve inestable hasta romperse.

Goldszal y Bourrel (2000) encontraron cerca de la formulación óptima un mínimo en el módulo de elasticidad y un máximo en la diferencia de la tensión interfacial con 300 ppm de nonil fenol etoxilado de EON 12,5 en un crudo asfáltico. Por otra parte, las revisiones en literatura indicaron que la formulación óptima puede lograrse por la ruptura de la película interfacial debido al gradiente de tensión (Eley et al., 1987; Mohammed et al., 1993).

Para el caso cuando el deshidratante se adicionó a la emulsión (con la cual se formó la gota) se obtuvieron tendencias con pendientes diferentes, como muestra la figura 3.13. Este comportamiento está relacionado con el cambio de formulación cuando el sistema pasa de un HLD  $< 0$  ( $\tau >>$ ,  $\Delta\gamma_f \sim 0$ ,  $\omega \ll 0,3$ ; 100-200 ppm R2) a HLD  $> 0$  ( $\tau \ll$ ,  $\Delta\gamma_f \gg 0$ ,  $\omega > 0,3$ , 800-1.000 ppm R2) y la formulación óptima debió ocurrir a una concentración entre 300 y 500 ppm, es decir,  $\tau$  intermedios (300 a 600 seg). A 300 ppm se obtuvo un mínimo en la tensión y un máximo en el factor de forma ( $\gamma_f = 2,4$  mN/m,  $\omega = 0,36$ ), tabla 3.10, y a partir de esta concentración fue imposible medir las propiedades reológicas.

Valores de factor de forma mayores de 0,3 indicaron siempre una película interfacial inestable por la gran disminución de las fuerzas interfaciales respecto a las de gravedad (aumenta la constante de capilaridad). Por lo tanto, este parámetro podría usarse como medida de estabilidad de la película interfacial.

Las pruebas de estabilidad de la emulsión arrojaron que el mínimo de estabilidad fue a 500 ppm, con la tasa de coalescencia más alta.

Tabla 3.9 Tiempo de escala característico  $\tau$  (seg) para el cual  $\phi' = 0,25$  ( $\gamma(t) = 1/4\gamma_0$ ) para el deshidratante R2 adicionado en alguna de las fases.

Concentración, ppm R2	En fase acuosa	En el crudo	En la emulsión
50	10.600	-	-
75	542	-	-
85	390	-	-
100	1.800	12.080	16.000
200	1.041	9.725	2.046
300	363	412	352
500	255	97	600
800	165	30	0,044
1000	182	4,8	0,01

Tabla 3.10 Valores de tensión final y factor de forma con el deshidratante R2.

ppm R2	En la fase acuosa		En el crudo		En la emulsión	
	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$
0	32,4	0,10	32,4	0,10	36	0,11
50	19,3	0,14	-	-	-	-
75	7	0,28	-	-	-	-
85	6,5	0,18	-	-	-	-
100	9,6	0,24	17,7	0,13	31	0,11
200	8,4	0,19	16,5	0,19	19,4	0,17
300	6,1	0,24	6,4	0,23	2,4	0,39
500	4,7	0,26	5	0,32	7	0,22
800	4,4	0,35	2,7	0,38	5,4	0,24
1000	5,7	0,25	2,2	0,39	3,9	0,34

Tabla 3.11 Módulo de elasticidad y viscosidad interfacial con el deshidratante R2 medidos después de 1.000 seg de formada la gota y en contacto con fase acuosa.

ppm R2	En la fase acuosa		En el crudo		En la emulsión	
	$ \varepsilon $ (mN/m)	$\eta_d$ (mN/m.s)	$ \varepsilon $ (mN/m)	$\eta_d$ (mN/m.s)	$ \varepsilon $ (mN/m)	$\eta_d$ (mN/m.s)
0	3,3	1,3	3,3	1,3	6,3	10
100	26,5	7,4	18,2	4,1	2,8	1,4
200	29,4	11,4	26,3	5,9	4,3	7,3
300	22,6	12,1	23,8	8,8	SRG	-
500	20,3	9	SRG	-	SRG	-
800	22,2	12,7	SRG	-	SRG	-
1000	27,7	9,2	SRG	-	SRG	-

SRG = Se rompe la gota al comprimirla y dilatarla.

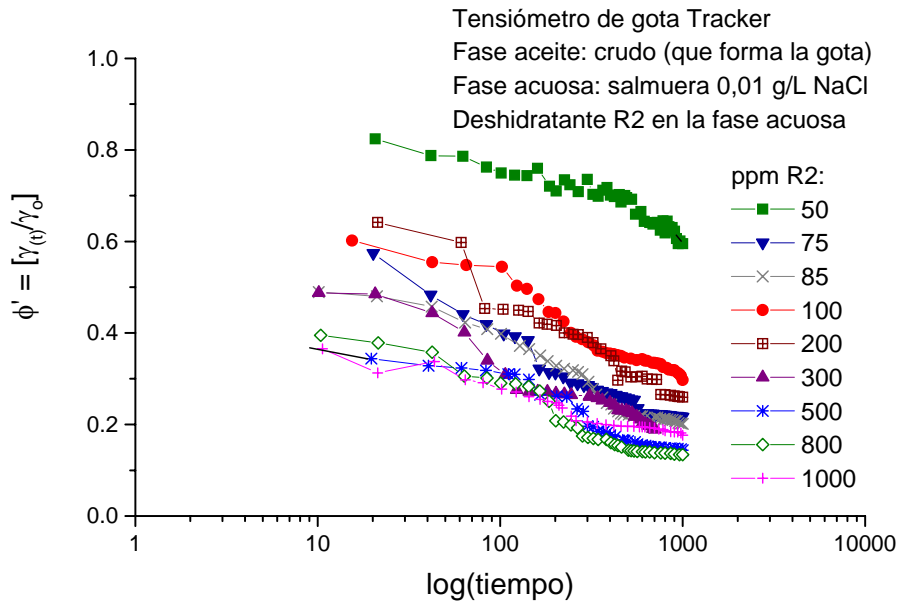


Figura 3.8 Efecto de la transferencia del deshidratante R2 desde la fase acuosa (salmuera 0,01 g/L NaCl) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ . La fase aceite es un crudo mediano.

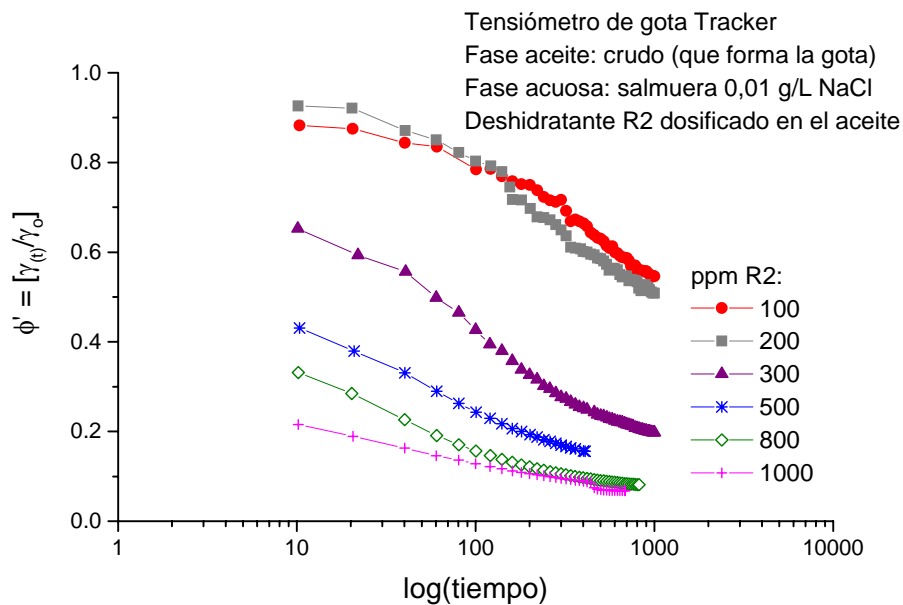


Figura 3.9 Efecto de la transferencia del deshidratante R2 desde la fase aceite (crudo mediano) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ . La fase acuosa es una salmuera 0,01 g/L NaCl.

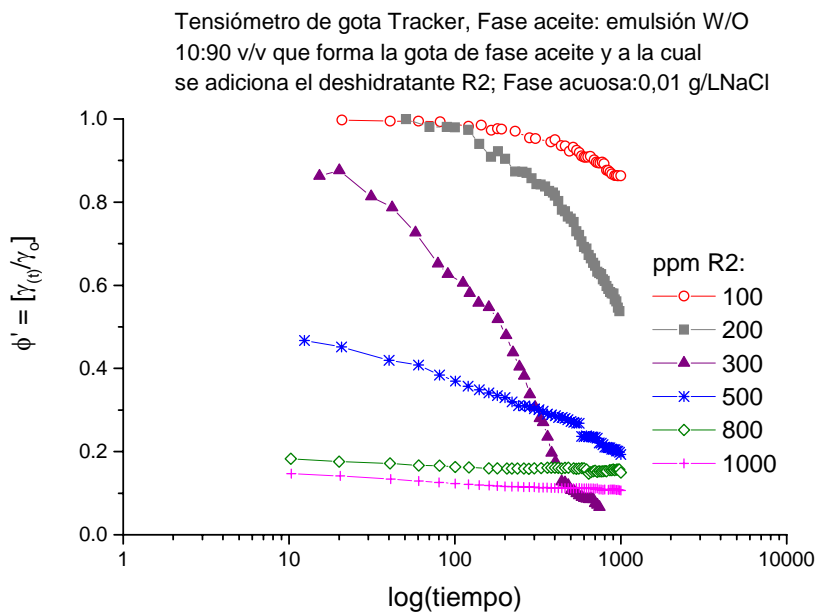


Figura 3.10 Efecto de la transferencia del deshidratante R2 desde la fase aceite (emulsión W/O 10:90 v/v) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ . La fase acuosa es una salmuera 0,01 g/L NaCl.

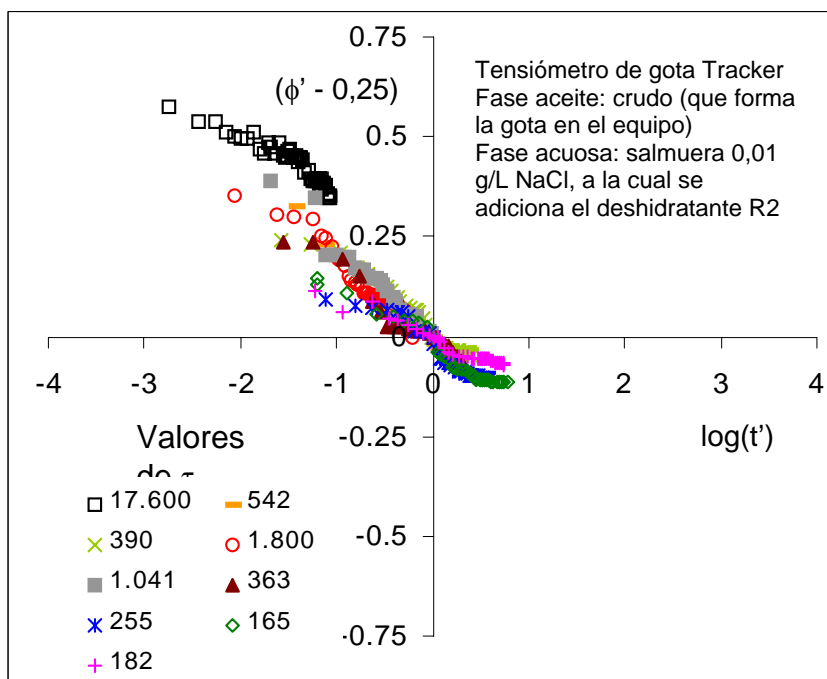


Figura 3.11 Representación adimensional del efecto de la transferencia del deshidratante R2 desde la fase acuosa (salmuera 0,01 g/L NaCl) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable  $(\phi' - 0,25)$  versus  $\log(t')$ .

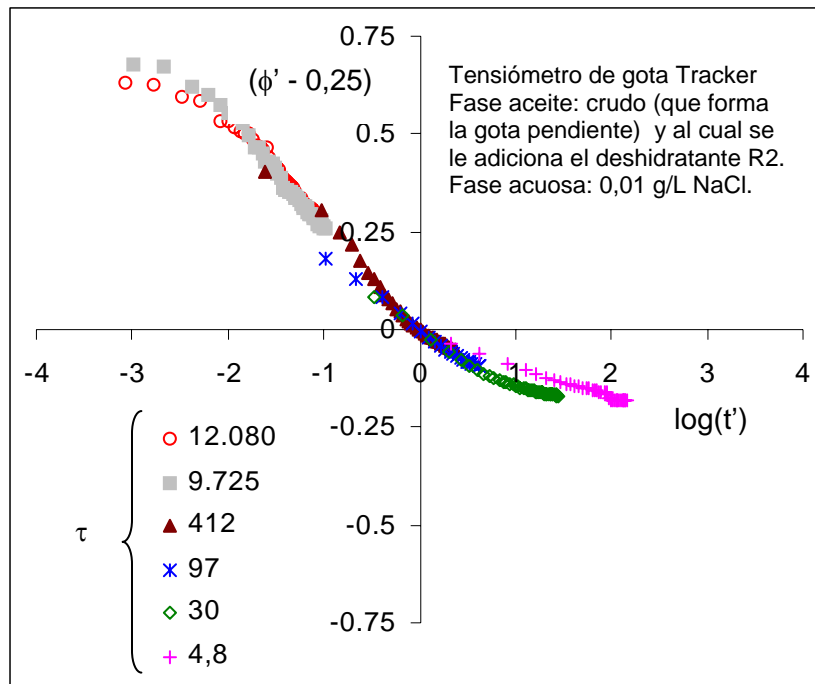


Figura 3.12 Representación adimensional del efecto de la transferencia del deshidratante R2 desde la fase aceite (crudo mediano) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable  $(\phi' - 0.25)$  versus  $\log(t')$ .

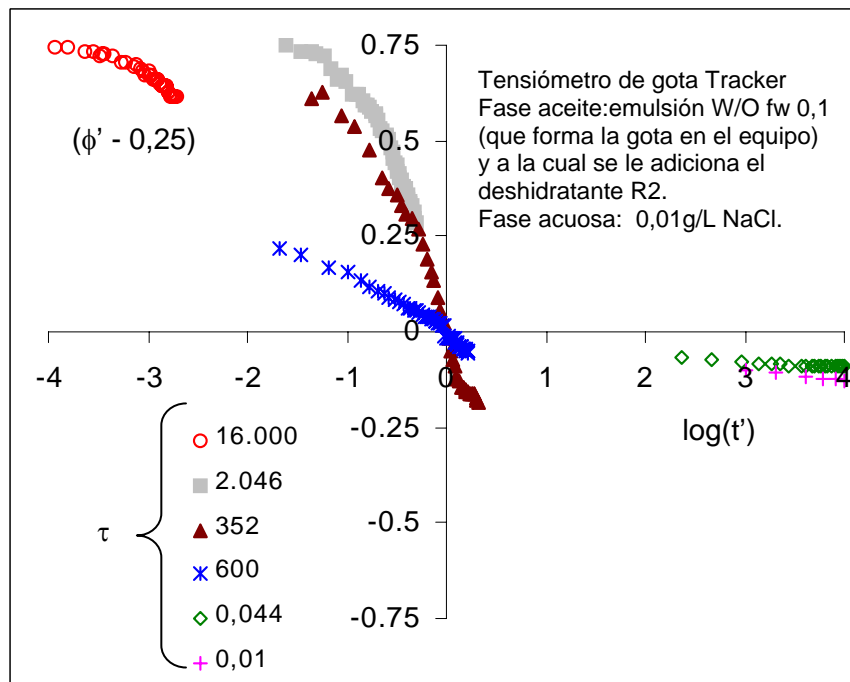


Figura 3.13 Representación adimensional del efecto de la transferencia del deshidratante R2 desde la fase aceite (emulsión W/O 10:90 v/v) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable  $(\phi' - 0.25)$  versus  $\log(t')$ .



- Deshidratante R1 (HLB 10,4)

La variación dinámica de la tensión interfacial con el deshidratante R1 fue totalmente diferente a la obtenida con el deshidratantes R2, como muestran las figuras 3.14 a 3.16 en términos de  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ .

Los valores de  $\phi'$  no disminuyeron en forma proporcional en el tiempo sino en forma escalonada; evidenciando que la adsorción de R1 no fue de manera uniforme. Este comportamiento es similar al descrito por la isoterma de adsorción reducida tipo Frumkin-Fowler para la adsorción de surfactantes en superficies sólidas heterogéneas (Castillo 1989), explicado en la sección 2.3.

En esta experiencia, la interfase líquido-líquido creada fue la misma que para R2, por lo cual la heterogeneidad puede deberse a que el deshidratante R1 esté compuesto por una mezcla de surfactantes de peso molecular y composición muy distintos; donde cada uno posee una energía de adsorción diferente que permite formar varios dominios homogéneos de recubrimiento en la interfase. El potencial químico de cada dominio es también diferente y disminuye con la concentración del deshidratante.

En las figuras 3.14 (a, b y c) a concentraciones de 50 a 800 ppm de R1 se observó un primer escalón o plateau a  $\phi' \approx 1$  (es decir,  $\gamma_{(t)} \approx \gamma_o$ ) durante unos 60 a 150 seg, y el número de escalones disminuyó en general con el aumento de la concentración del deshidratante, excepto a 85 y 300 ppm donde hay 1 escalón. A partir del segundo escalón, la forma de los mismos es tipo zig-zag debido a que la tensión pasa por un mínimo y luego aumenta. Esto corresponde muy bien con la explicación anterior sobre la presencia de al menos dos componentes diferentes en la formulación del deshidratante.

De acuerdo a la termodinámica, la ecuación de la Energía libre de Helmholtz para la zona interfacial S a T y V constantes es:  $dF^S = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^S$  (a), como F es una función de estado:  $dF^S = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^S + \sum_i n_i^S d\mu_i$  (b). Igualando (a) y (b) se obtiene la ecuación de Gibbs-Duhem,  $0 = \gamma dA + \sum_i n_i^S d\mu_i$  (c), que escrita de la forma  $d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$  (d) se denominó la Isoterma de Gibbs, siendo  $\Gamma_i$  el exceso superficial ( $=n_i^S/A$ ).

En función de esto, el mínimo en la tensión ocurrió por un cambio en el potencial químico de las especies surfactantes presentes en la interfase. Adicionalmente, en cada escalón hubo un aumento global de la tensión

interfacial, que indicó la competencia de adsorción de las especies surfactantes, una de las cuales debe tener un peso molecular menor para adsorberse más rápido y desplazar a la otra u otras especies presentes que se desorben.

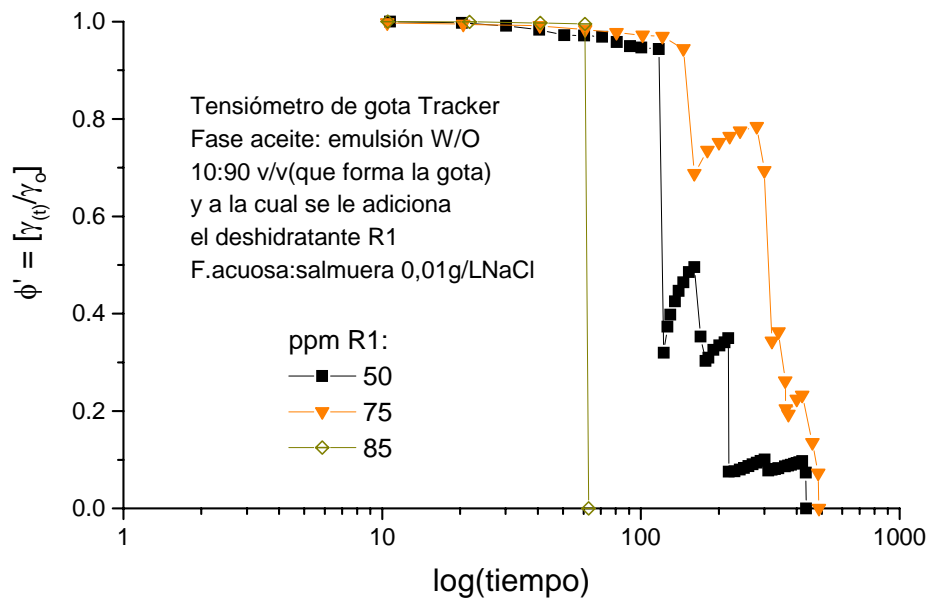
Este comportamiento tipo escalón también se presentó cuando el deshidratante se adicionó al crudo, figura 3.15, y de manera menos pronunciada cuando estaba en la fase acuosa, figura 3.16.

En las figuras 3.17 y 3.18 se representan los datos en forma adimensional y su tendencia fue exactamente la misma mostrada en las figuras 3.14 a 3.16, la forma tipo escalón se mantuvo, por lo cual la representación usada no es la adecuada para este tipo de comportamiento.

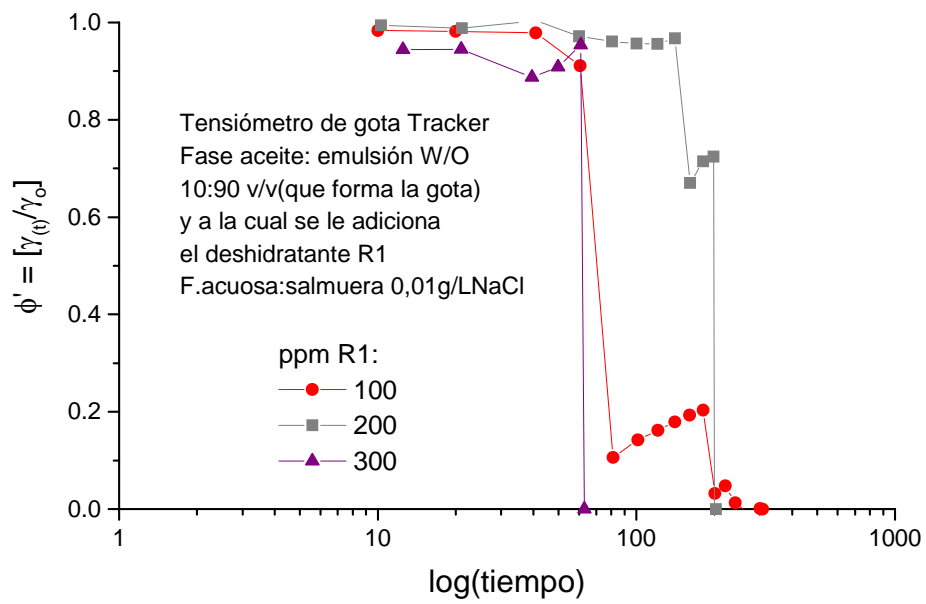
Los valores de la tensión interfacial final, factor de forma, tiempo de escala y tiempo de ruptura de la gota se reportaron en las tabla 3.12 y 3.13. El aumento de la concentración del deshidratante ubicado en la emulsión produjo una disminución apreciable de la tensión ( $\gamma$  oscila entre 0,2 y 3 mN/m) y de los tiempos de escala  $\tau$  y de ruptura de la gota  $T_{ruptura}$ , con un aumento significativo del factor de forma ( $\omega \gg 0,3$ ).

Respecto a  $\tau$  se observaron tres mínimos a 85, 300 y 1.000 ppm. Los resultados de la deshidratación eléctrica mostraron que a 85 y 300 ppm se separó la mayor cantidad de agua emulsionada, con un mínimo de estabilidad y la más alta tasa de coalescencia a 300 ppm.

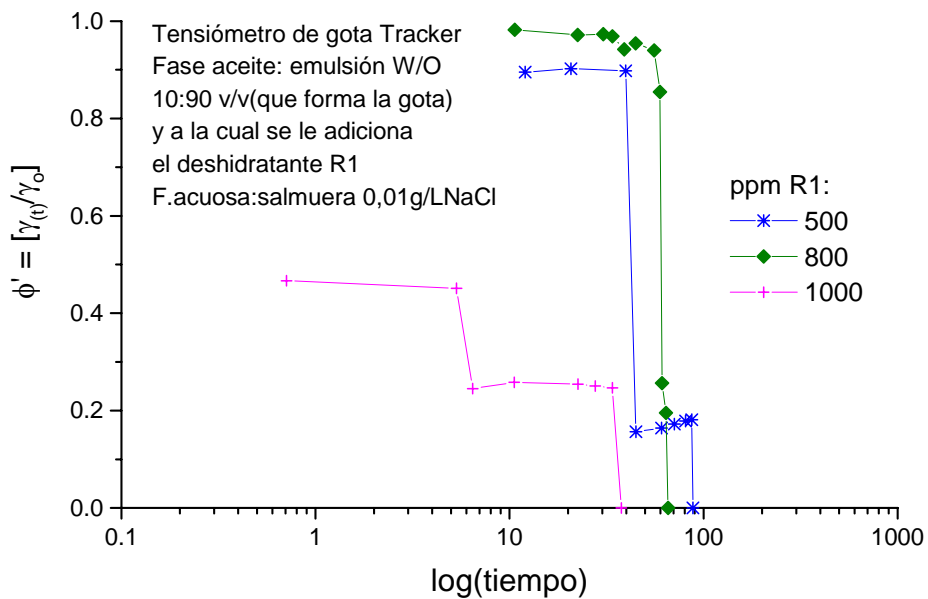
Las propiedades reológicas interfaciales no pudieron medirse cuando el deshidratante estaba en la fase aceite porque la gota se rompía durante la compresión-dilatación, lo cual indicó que la película interfacial era muy inestable y no elástica. En cambio, en la fase acuosa (50 a 300 ppm) se evidenció películas muy elásticas ( $|\epsilon| \gg 3,3$  mN/m), pero no viscosas ( $\eta_d < 1,3$  mN/m.s).



a)



(b)



(c)

Figura 3.14 Efecto de la transferencia del deshidratante R1 desde la fase aceite (emulsión W/O 10:90 v/v) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus log(tiempo). La fase acuosa es una salmuera 0,01 g/L NaCl. Concentración de R1: (a) 50 a 85 ppm; (b) 100 a 300 ppm; (c) 500 a 1.000 ppm.

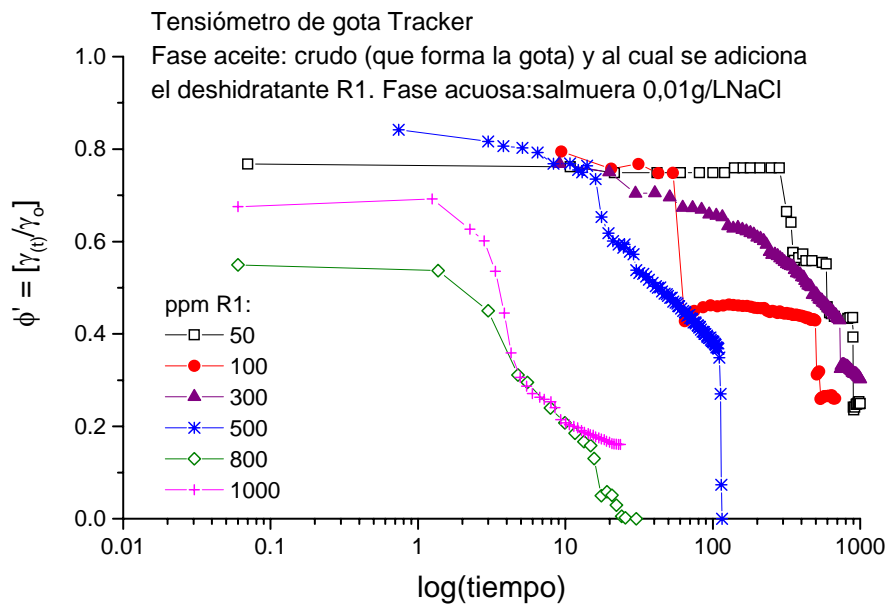
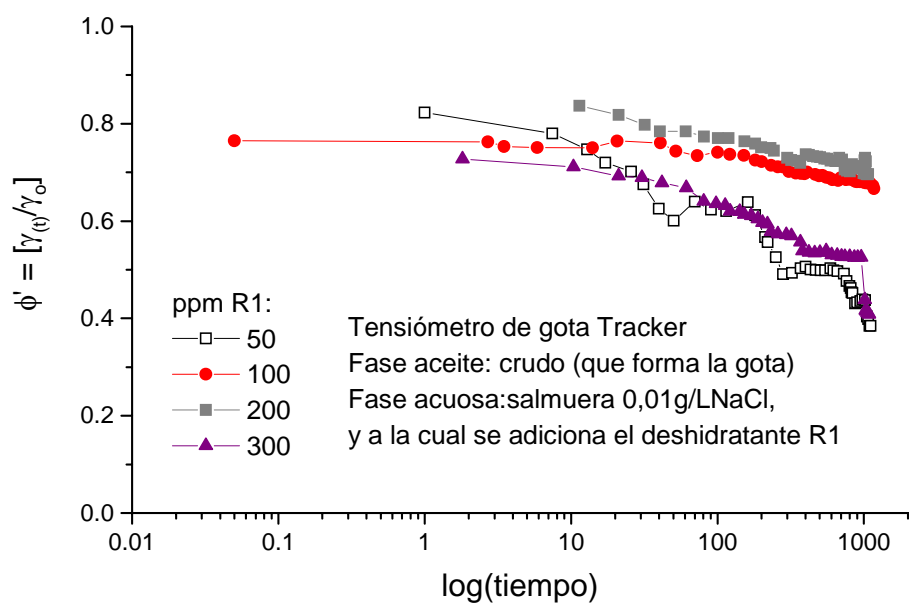


Figura 3.15 Efecto de la transferencia del deshidratante R1 desde la fase aceite (crudo mediano) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus log(tiempo). La fase acuosa es una salmuera 0,01 g/L NaCl.



**Figura 3.16 Efecto de la transferencia del deshidratante R1 desde la fase acuosa (salmuera 0,01 g/L NaCl) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ . La fase aceite es un crudo mediano.**

**Tabla 3.12 Tensión final, factor de forma y tiempo de escala  $\tau$  y de ruptura de la gota con el deshidratante R1 en la emulsión.**

ppm R1	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\tau_{\phi' = 1/4}$ (seg)	$T_{\text{ruptura}}$ (seg)
0	32,4	0,046	-	-
50	0,38	0,47	217	435
75	0,26	0,46	372	488
85	1,4	0,42	63	63
100	3	0,38	80	308
200	2,5	0,38	200	200
300	2,7	0,42	63	63
500	3,3	0,33	43	88
800	2,6	0,46	63	63
1000	0,4	0,46	25	38

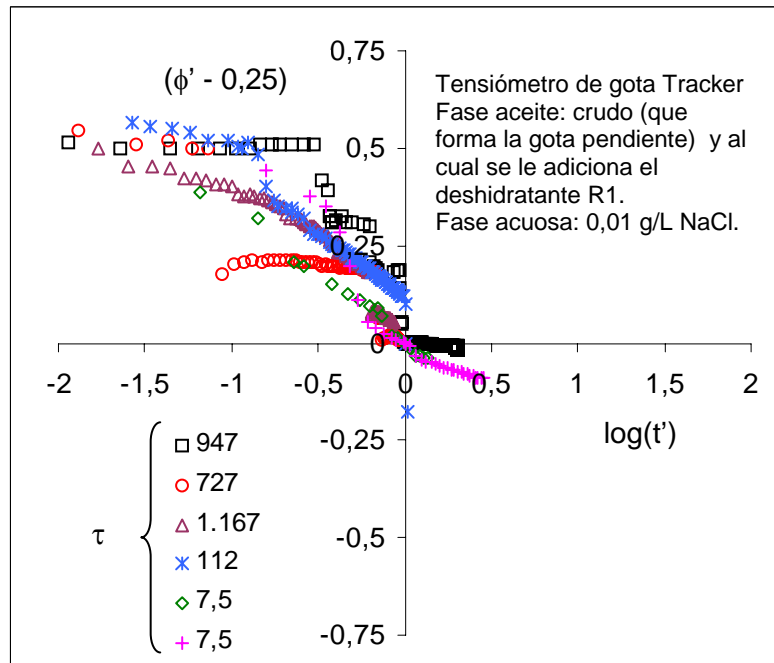


Figura 3.17 Representación adimensional del efecto de la transferencia del deshidratante R1 desde la fase aceite (crudo mediano) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable  $(\phi' - 0.25)$  versus  $\log(t')$ .

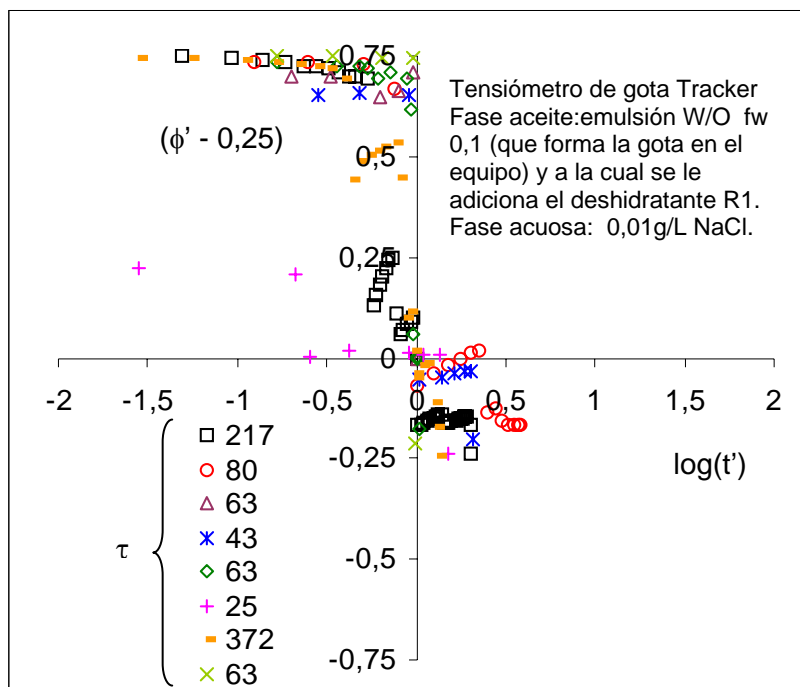


Figura 3.18 Representación adimensional del efecto de la transferencia del deshidratante R1 desde la fase aceite (emulsión W/O 10:90 v/v) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable  $(\phi' - 0.25)$  versus  $\log(t')$ .

Tabla 3.13 Valores de tensión final, factor de forma, tiempo de escala y de ruptura (seg) con R1 adicionado a la fase acuosa o la fase aceite (crudo).

ppm R1	En la fase acuosa				En el crudo			
	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\tau_{\phi'=1/4}$	$T_{rup}$	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\tau$	$T_{rup}$
0	32,4	0,1	-	-	32,4	0,1	-	-
50	12,5	0,19	$\geq 1110$	1110	7,5	0,29	947	1.923
100	21,6	0,13	$\geq 1171$	1171	8,43	0,27	727	675
300	13,3	0,16	$\geq 1086$	1086	8,9	0,27	1.167	1.042
500					2,4	0,37	112	116
800					7	0,31	21,5	30
1000					5,2	0,34	8	24

- Deshidratante R3 (HLB 10,7)

Este deshidratante fue el menos eficiente en reducir la tensión interfacial y en deshidratar la emulsión. Los valores de  $\phi'$ , reportados en las figuras 3.19 a 3.22, fueron menores que con el deshidratante R1 y R2, y con un comportamiento parecido a R1 en la forma tipo escalón de las curvas a concentraciones de 100 y 300 ppm.

Las gráficas adimensionales, figuras 3.21 y 3.22, evidenciaron altos valores de tensión y del tiempo de escala; los datos se encuentran en la zona de valores negativos. En el rango de concentración estudiado esta variable no tiene efecto sobre el proceso.

La tabla 3.14 muestra los valores de  $\tau$ , de la tensión final y del factor de forma para un tiempo de medición de 1.000 segundos. La tendencia fue que la

tensión y  $\tau$  disminuyeron con el incremento de la concentración, aunque en menor medida que los deshidratantes R1 y R2. Los tiempos de escala son demasiado altos y el cambio en la tensión interfacial fue alrededor de 1.000 ppm.

En la tabla 3.15 se presentaron los valores del módulo de elasticidad y viscosidad dilatacional. La película interfacial resultó más elástica que viscosa; el módulo de elasticidad aumentó con el incremento de la concentración del deshidratante, a diferencia de la viscosidad que disminuyó.

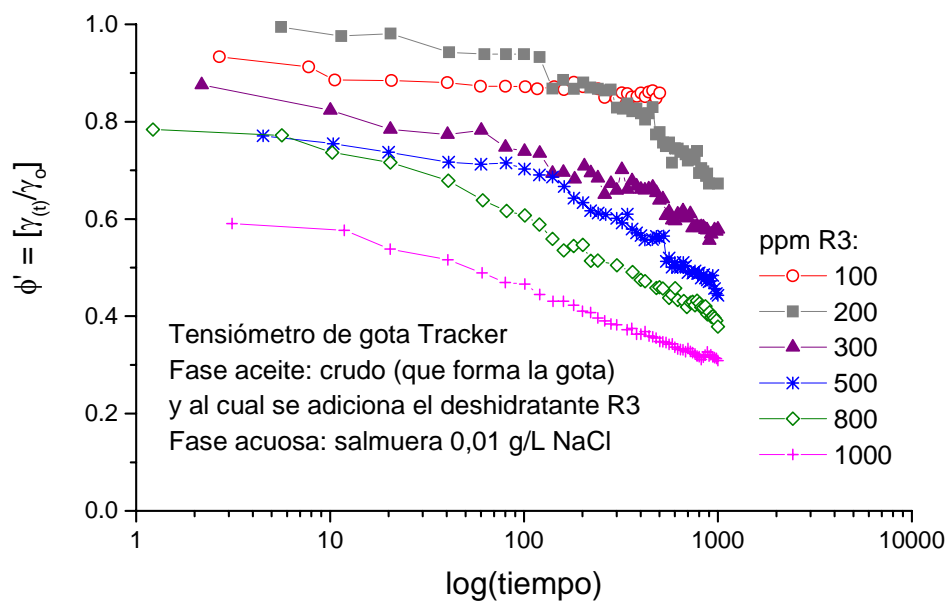


Figura 3.19 Efecto de la transferencia del deshidratante R3 desde la fase aceite (crudo mediano) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ . La fase acuosa es una salmuera 0,01 g/L NaCl.



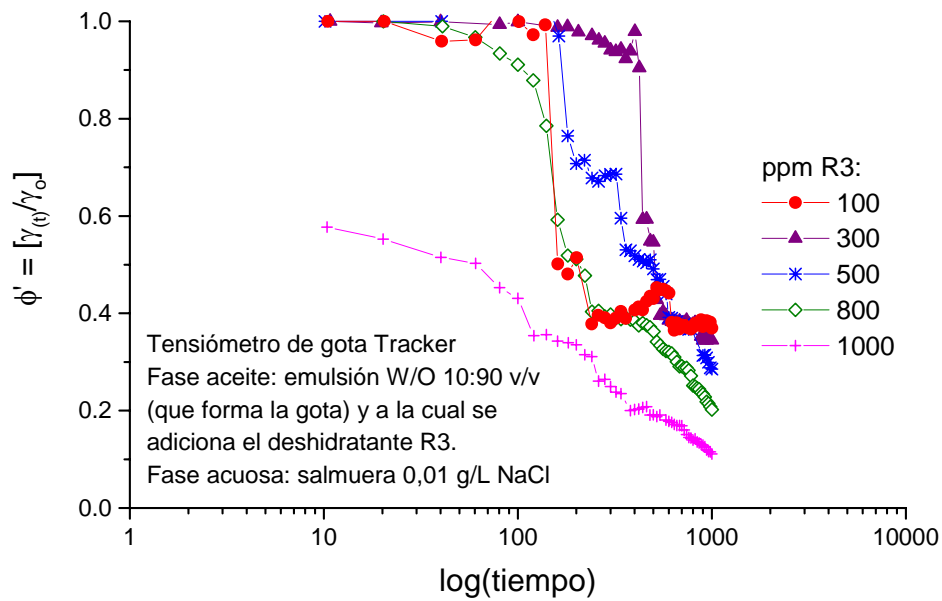


Figura 3.20 Efecto de la transferencia del deshidratante R3 desde la fase aceite (emulsión W/O 10:90 v/v) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ . La fase acuosa es una salmuera 0,01 g/L NaCl.

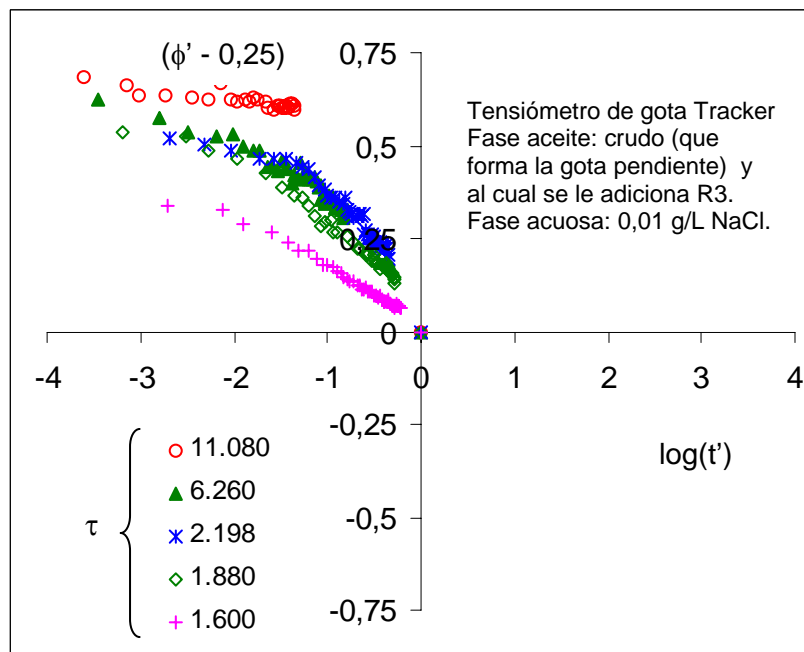


Figura 3.21 Representación adimensional del efecto de la transferencia del deshidratante R3 desde la fase aceite (crudo mediano) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable  $(\phi' - 0,25)$  versus  $\log(t')$ .

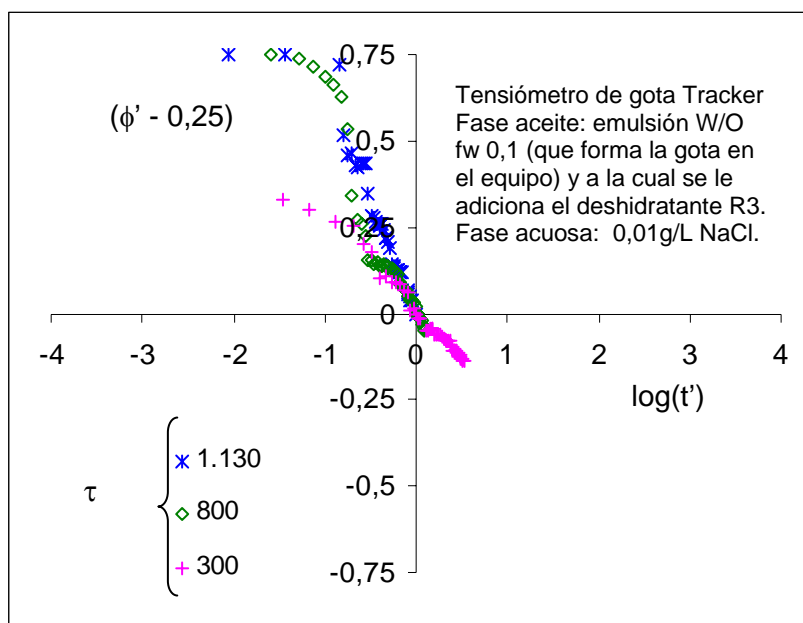


Figura 3.22 Representación adimensional del efecto de la transferencia del deshidratante R3 desde la fase aceite (emulsión W/O 10:90 v/v) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable  $(\phi' - 0,25)$  versus  $\log(t')$ .

Tabla 3.14 Valores de tensión, factor de forma y tiempo de escala (seg) con R3.

R3 ppm	En el crudo			En la emulsión		
	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\tau_{\phi'=1/4}$	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\tau$ (seg)
0	32,4	0,10	-	36	0,10	-
100	27,1	0,08	11.080	13,3	0,11	-
300	18,8	0,09	6.260	12,4	0,11	-
500	14,4	0,11	2.198	10,3	0,12	1.130
800	12,3	0,12	1.880	7,3	0,21	800
1000	10	0,14	1.600	4	0,25	300

Tabla 3.15 Módulo de elasticidad y viscosidad interfacial con R3 medidos después de 1.000 seg de formada la gota y en contacto con fase acuosa.

ppm R3	En el crudo		En la emulsión	
	$ \epsilon $ (mN/m)	$\eta_d$ (mN/ m.s)	$ \epsilon $ (mN/m)	$\eta_d$ (mN/m.s)
0	3,3	1,3	6,3	10
100	1,5	1,9	6,9	0,9
200	6,7	1,3	-	-
300	8,9	2,4	25,4	1
500	12	2,5	27,9	4,6
800	11,5	1,2	24,7	3,7
1000	10,8	1,1	24,1	2

- Nonil fenol etoxilados de diferentes EON

Ensayando con surfactantes “puros” de distribución de óxido de etileno conocida como los nonil fenol etoxilado NFE, se midió la tensión interfacial dinámica usando NFE de EON 4 (HLB 8,9), EON 10 (HLB 13,3) y una mezcla de EON 7,5 (HLB 12). Estos surfactantes se usaron como bases para formular deshidratantes en el laboratorio FIRP.

La tabla 3.16 muestra que la tensión interfacial disminuyó con la concentración del surfactante, mientras que el factor de forma aumentó. La mayor reducción en la tensión se obtuvo con los NFE de EON 7,5 y 10 a una concentración de 3.000 ppm; demasiado alta para usarlo en su forma pura como deshidratante.

El módulo de elasticidad y la viscosidad interfacial disminuyeron con respecto a los valores sin deshidratante, lo cual es deseado para desestabilizar la película interfacial de la gota (Goldzal y Bourrel, 2000; Kim et al., 1995, 1996a; Kraweszyk 1991).

Tabla 3.16 Tensión final, factor de forma y propiedades reológicas interfaciales con los NFE (sin deshidratante:  $|\varepsilon| = 6,3 \text{ mN/m}$  y  $\eta_d = 10 \text{ mN/m.s}$ )

Tipo NFE	Ppm NFE	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$ \varepsilon $ (mN/m)	$\eta_d$ (mN/m.s)
4 EO (HLB 8,9)	500	-	-	-	-
	1000	25,7	0,13	2,3	10,4
	1500	20,8	0,11	2,8	10,6
	3000	13,1	0,10	3,2	2,5
7,5 EO (HLB 12)	500	13,3	0,10	5,8	4,5
	1000	11,1	0,12	4	4
	1500	8,3	0,16	2,7	2,9
	3000	5,8	0,22	2	2,1
10 EO (HLB 13,3)	500	10,3	0,11	5,6	4
	1000	9,2	0,14	4,2	3,3
	1500	6,6	0,18	2,2	2,1
	3000	3,5	0,30	3,5	2,5

#### B. Alcoholes como cosurfactantes

Los alcoholes son moléculas de doble afinidad que pueden adsorberse en la interfase dependiendo de la longitud de su cadena hidrocarbonada. Al sistema SOW con 100 ppm de deshidratante R2 dosificado en la fase acuosa, cuya tensión interfacial final fue de 9,6 mN/m respecto al valor inicial de 32,4 mN/m (tabla 3.10), se le añadió 2% en volumen de un alcohol y se logró una disminución de la tensión de hasta 3 mN/m, dependiendo del tipo de alcohol.

En la tabla 3.17 se reportaron los valores de la tensión interfacial final, del factor de forma y del tiempo de escala; además de algunas propiedades como el peso molecular (PM) y la densidad ( $d_{20^\circ\text{C}}$ ) a 20 °C. La influencia de cada alcohol en la velocidad de transferencia del deshidratante para reducir la tensión se demostró claramente en la figura 3.23. La presencia de alcoholes muy lipofílicos como el n-decanol o muy hidrofílicos como el isopropanol ocasionaron que el

deshidratante tardara más en transferirse a la interfase, evidenciado por un tiempo  $\tau \gg 1.800$  seg (valor sin alcohol) y un aumento en  $\gamma_f$ .

En cambio, con alcoholes de hidrofiliidad intermedia hubo un aumento apreciable en la velocidad de adsorción y una reducción tanto de la tensión como del tiempo de escala. Con los alcoholes n-propanol, sec-butanol y ter-pentanol se alcanzaron los  $\tau$  y las tensiones más bajas, entre 3 a 6 mN/m y 23 a 174 seg. El alcohol de mayor efecto fue el secbutanol,  $\tau = 23$  segundos,  $\gamma_f = 3,6$  mN/m y  $\omega = 0,36$ .

Desde el punto de vista fisicoquímico, el alcohol debe adsorberse más rápido cuando hay un balance entre el grupo OH y la cola hidrocarbonada; lo cual acelera la bajada de tensión. Por esta razón, el iso-propanol es menos efectivo que el n-propanol y esencialmente soluble en el agua. A medida que aumenta la cadena hidrocarbonada del alcohol, éste se adsorbe menos, como el n-decanol y, su efecto es el de lipofílico linker (se queda en el aceite).

La representación adimensional en términos de  $\phi'$  y  $t'$ , figura 3.24, demostró que todos los alcoholes no tienen efecto en la formulación, los datos se agruparon en una línea recta de igual pendiente. Esto se debió a la alta concentración de alcohol utilizada (2 % volumen).

Tabla 3.17 Tensión final,  $\omega$ , tiempo de escala y propiedades de los alcoholes.

Alcohol	PM	$d_{20^\circ\text{C}}$	$\tau_{\phi'=1/4}$ (seg)	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$
n-Propanol	60,10	0,804	83	5,6	0,20
iso-Propanol	60,10	0,785	25.500	15,5	0,12
n-Butanol	74,12	0,810	1.520	10,2	0,17
sec-Butanol	74,12	0,808	23	3,6	0,36
sec-Pentanol	88,15	0,817	174	6,5	0,25
ter-Pentanol	88,15	0,809	174	4,11	0,34
n-Octanol	130,23	1,429	1875	10,6	0,15
n-Decanol	158,3	0,830	14.000	13,7	0,10
Sin alcohol	-	-	1.800	9,6	0,24

$d_{20^\circ\text{C}}$ : densidad del alcohol (g/ml); PM: Peso Molecular

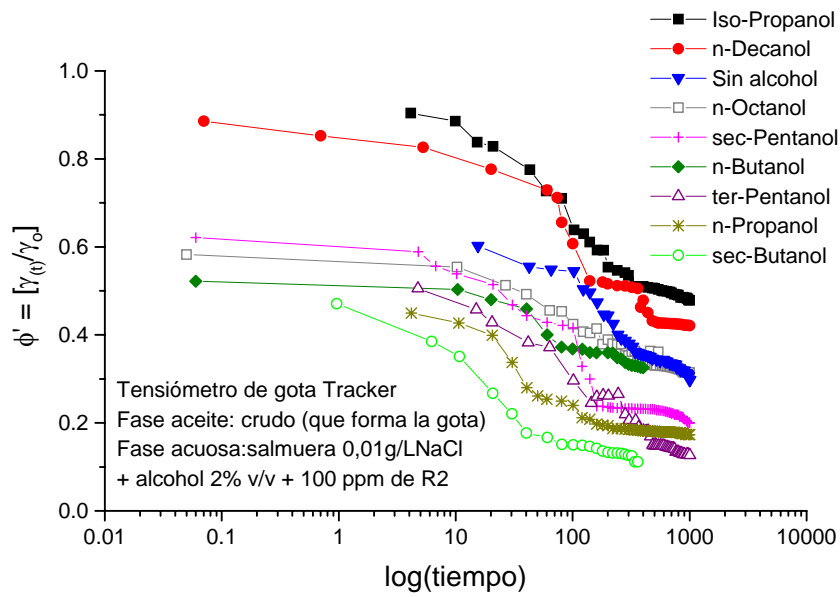


Figura 3.23 Efecto del tipo de alcohol en la transferencia del deshidratante R2 desde la fase acuosa (salmuera 0,01 g/L NaCl) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ .

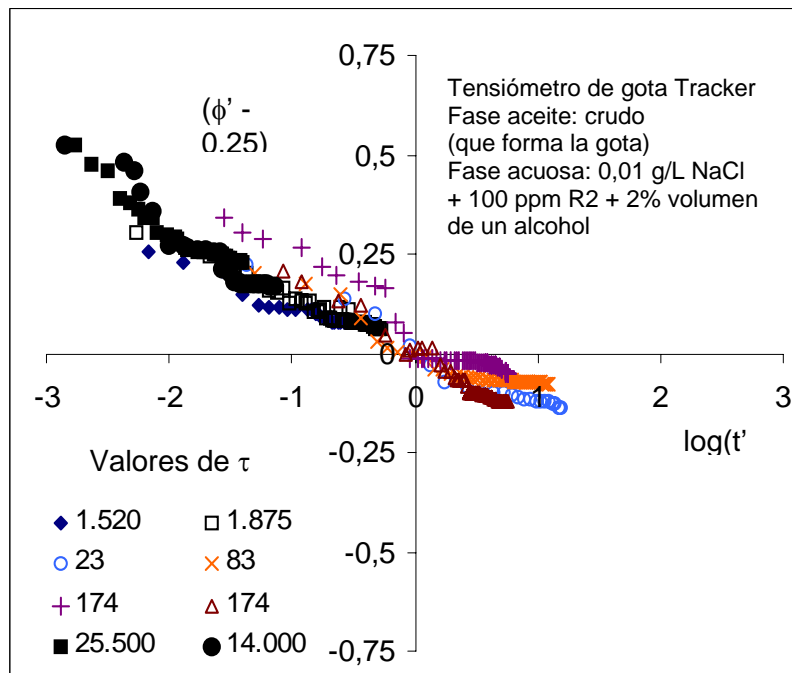


Figura 3.24 Representación adimensional del efecto de la transferencia de los alcoholes desde la fase acuosa (con 100 ppm R2) hacia la interfase agua-aceite en función de la variable  $(\phi' - 0.25)$  versus  $\log(t')$ .

### C. Salinidad de la fase acuosa

Las figuras 3.25 (a) y (b) muestran que la difusión y transferencia del deshidratante desde la fase acuosa hacia la interfase fue sustancialmente mayor con tiempos de escala muy pequeños al variar la salinidad. Los valores de tensión final, factor de forma y tiempo de escala se dan en la tabla 3.18.

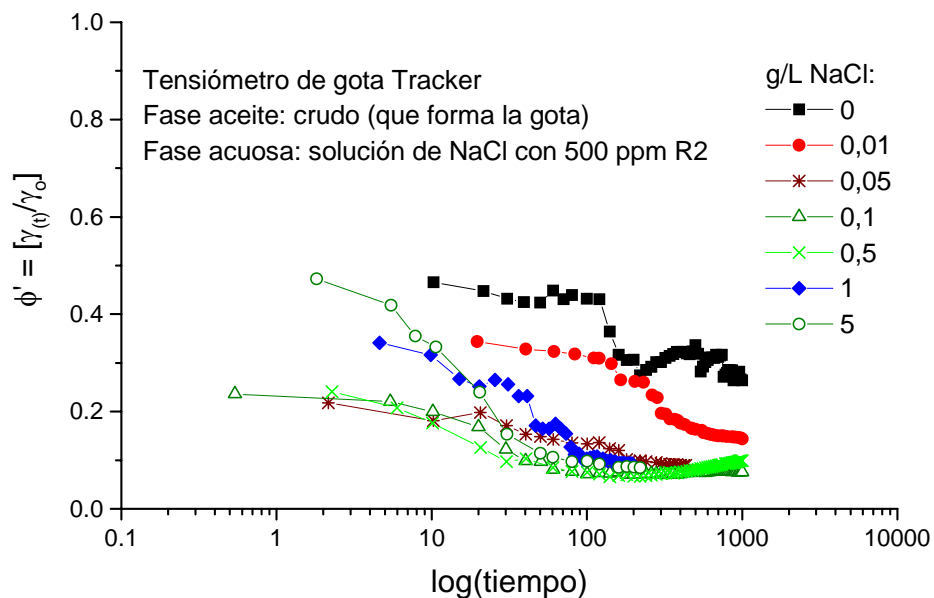
El cambio en la afinidad del surfactante y por lo tanto, en la formulación, se evidenció por un mínimo en  $\tau$  (= 0,35 seg) a 0,1 g/L NaCl para el deshidratante en la fase acuosa. En la fase aceite se obtuvieron dos mínimos ( $\tau$  = 97 y 128 seg) que corresponden a salinidades de 0,01 y 5 g/L NaCl; con un máximo a salinidad de 0,1 g/L NaCl ( $\tau$  = 462 seg).

En la figura 3.26 en variables adimensionales se encontró que los datos se agruparon en una misma tendencia, pero con cambios en la pendiente cuando el deshidratante estaba en la fase acuosa, este cambio ocurrió a  $\tau < 17$  seg, es decir, a concentraciones entre 0,05 y 0,5 g/L NaCl.

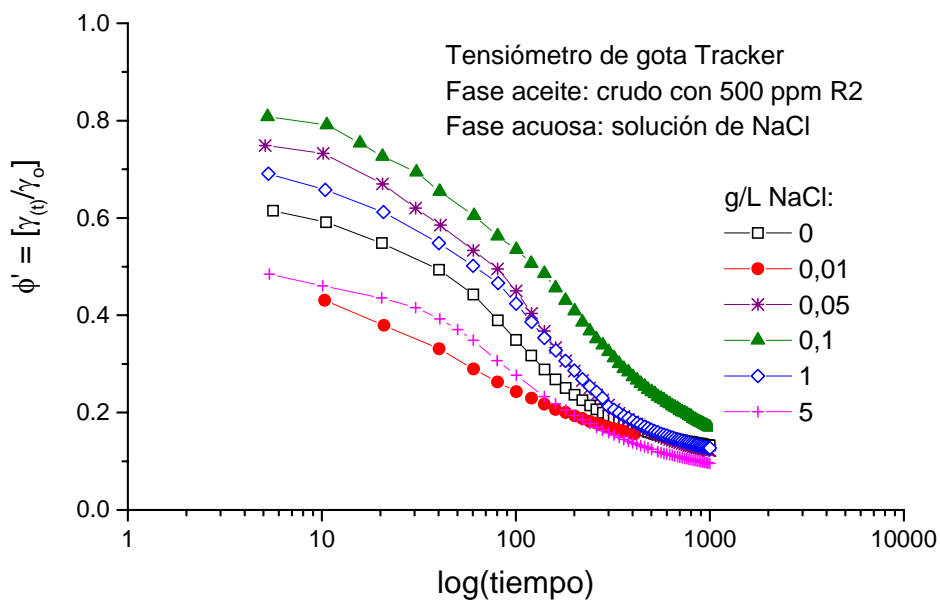
Para el otro caso, cuando el deshidratante estaba en la fase aceite, figura 3.27, el cambio de pendiente fue en  $\tau$  de 97 y 128 seg, es decir, a salinidades de 0,01 y 5 g/L NaCl. Este resultado concuerda con lo obtenido para las emulsiones de agua en crudo, donde el mínimo de estabilidad fue a una salinidad de 0,01 y el máximo a 0,1 g/L NaCl, con diferencias en las tasas de coalescencia (tabla 3.5).

Tabla 3.18 Tensión final, factor de forma y tiempo de escala variando la salinidad.

% g/L NaCl	500 ppm R2 en la fase acuosa			500 ppm R2 en la fase aceite		
	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\tau_{\phi'=1/4}$ (seg)	$\gamma_f$ (mN/m)	$\omega$	$\tau$ (seg)
0	8,6	0,19	1.040	4,3	0,33	1.790
0,01	4,7	0,27	255	5	0,32	97
0,05	2,9	0,38	0,82	4	0,32	255
0,1	2,5	0,38	0,35	5,5	0,24	462
0,5	3,2	0,31	2	-	-	-
1	3	0,37	33,5	4,1	0,30	255
5	2,7	0,37	17	3	0,34	128



(a)



(b)

Figura 3.25 Efecto de la salinidad en la transferencia del deshidratante R2 desde:  
 (a) la fase acuosa, (b) la fase aceite, hacia la interfase agua-aceite en función de la variable adimensional  $\phi'$  versus  $\log(\text{tiempo})$ .



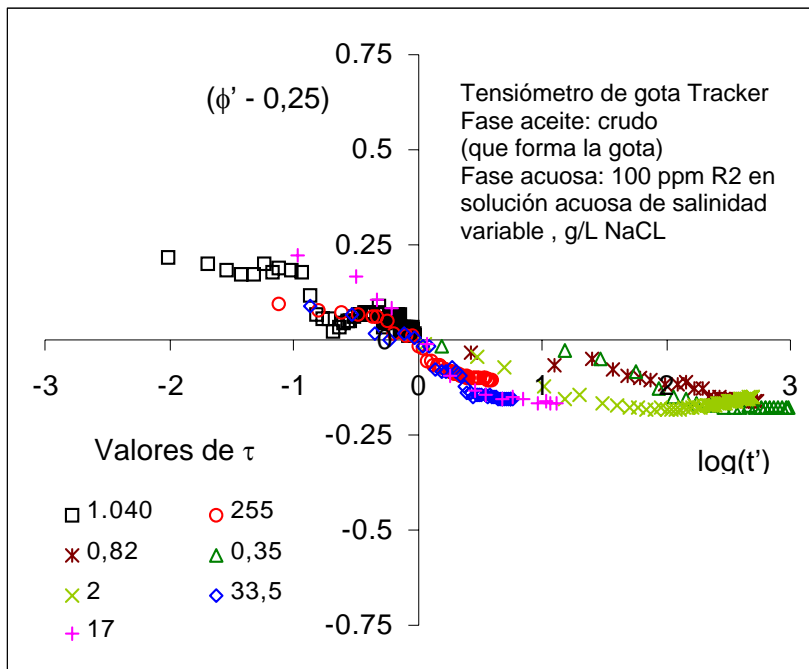


Figura 3.26 Representación adimensional del efecto de la salinidad cuando el deshidratante se adiciona en la fase acuosa.

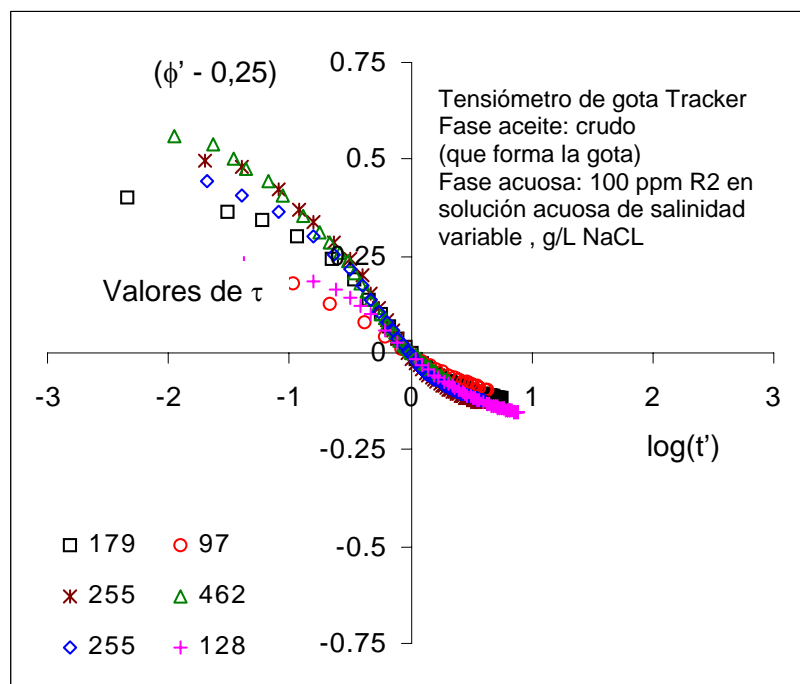


Figura 3.27 Representación adimensional del efecto de la salinidad cuando el deshidratante se adiciona en la fase aceite.

### 3.3 Interpretación del mecanismo de electrocoalescencia

El deshidratador eléctrico DEP-2 suministró como salida gráfica curvas de intensidad de corriente (I en mA, mili-Amperios) y de voltaje (V en kV, kilo-Voltios) en función del tiempo, y para relacionar estas dos variables se calculó la conductancia  $\chi = I/V$  en unidades de  $10^{-6}/\Omega$  ( $= \mu\text{S}$ , micro-Siemens). De acuerdo a la forma de los perfiles conductancia-tiempo (Anexo E) se encontró que los mismos constituyen una herramienta útil para interpretar el proceso de ruptura de la emulsión por electrocoalescencia y, a la vez, informar sobre la eficiencia del deshidratante.

Como ejemplo ilustrativo se utilizaron los datos obtenidos con la deshidratación eléctrica de la emulsión W/O a una concentración de 100 ppm de R1 y se comparó el perfil conductancia-tiempo con el porcentaje de agua separada durante los 1.000 segundos de aplicación del campo eléctrico, como muestra la figura 3.28. El comportamiento presentado por estas curvas es representativo de un proceso de deshidratación eficiente.

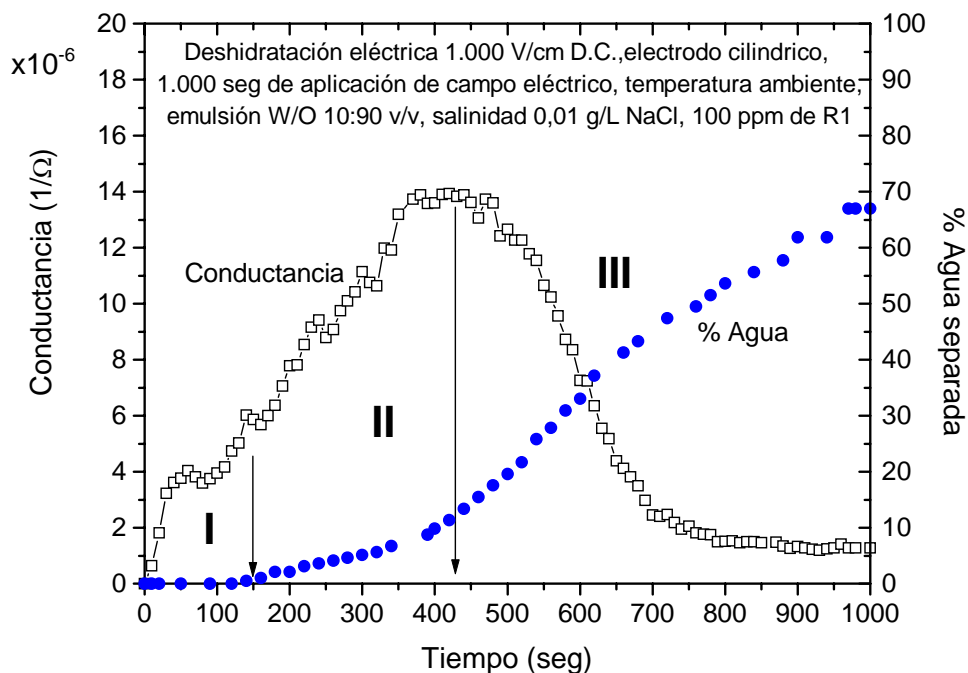


Figura 3.28 Perfil conductancia-%Agua versus tiempo para la deshidratación eléctrica de la emulsión W/O con 100 ppm de R1, salinidad 0,01 g/L.

Por la forma de la curva Conductancia-tiempo en la figura 3.28, el proceso puede definirse en tres etapas, al igual que la curva % Agua separada-tiempo.

La primera etapa de iniciación es donde ocurre el mecanismo de ruptura de la emulsión (acercamiento de las gotas, drenaje de la película intergota y coalescencia, descrito en la sección 1.2.1 del capítulo I). En estos primeros 150 segundos no se separó ningún volumen de agua porque el tamaño de las gotas coalescidas no fue suficiente para que sedimentaran por gravedad. Por otro lado, un aumento de la cantidad de gotas de agua cerca de los electrodos incrementó la conductancia, y por ende, la conductividad de la emulsión.

Es precisamente en este intervalo de tiempo, cuando se produjo una reducción apreciable de la tensión interfacial, la cual disminuyó de 36 mN/m (valor sin deshidratante) hasta 9 mN/m; es decir,  $\Delta\gamma = 27$  mN/m. Según Rosen (1988), un surfactante es eficiente cuando  $\Delta\gamma = 20$  mN/m a una concentración determinada. El aumento del factor de forma de 0,1 a 0,2 indicó que las fuerzas interfaciales que actúan sobre las gotas disminuyeron, haciéndolas cada vez menos esféricas.

La segunda etapa ocurre cuando las gotas coalescidas comienzan a separarse y la conductancia aumenta significativamente hasta alcanzar un máximo. En el ejemplo, esto se logró aproximadamente en 400 segundos. Respecto a la tensión interfacial y el factor de forma sólo se midieron hasta 308 seg, alcanzándose un valor de 3 mN/m y 0,38, respectivamente. El módulo de elasticidad y la viscosidad no pudieron medirse porque la gota de aceite en contacto con la fase acuosa se rompía al comprimirla y dilatarla.

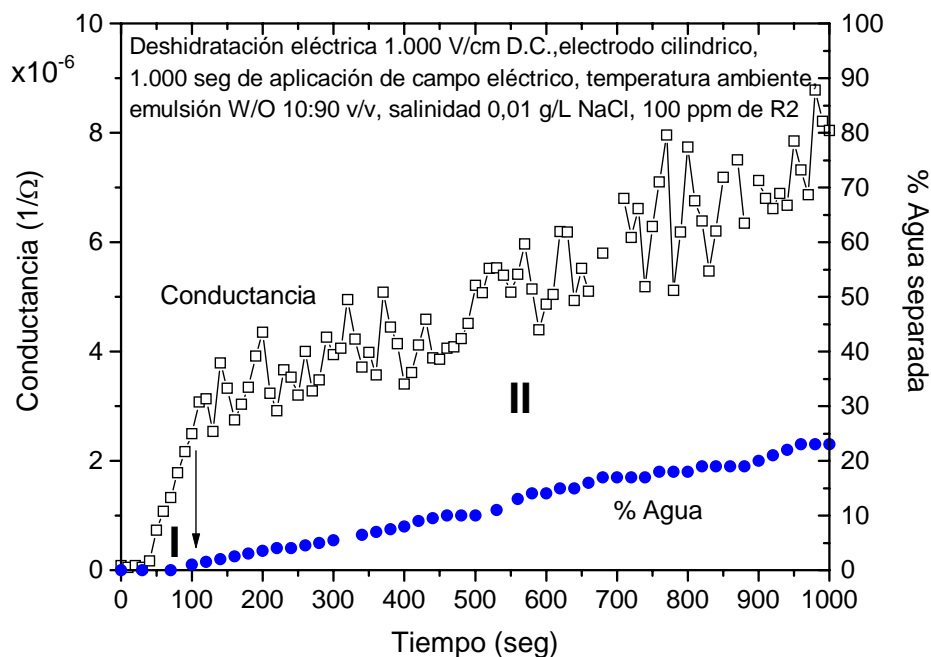
En la mayoría de los casos, el inicio de esta segunda etapa estaba precedido de una disminución de la conductividad y luego un aumento hasta alcanzar un máximo, como se muestra en el anexo E, debido a que las primeras gotas coalescidas comenzaban a separarse y momentáneamente no habían gotas cerca de los electrodos.

La tercera etapa está asociada a una disminución de la conductancia de la emulsión y a un aumento significativo del volumen de fase acuosa separada; esencialmente lo que está en contacto con los electrodos es el aceite, que tiene una conductividad del orden de microSiemens/cm ( $\mu\text{S/cm}$ ).

Para ilustrar ahora un proceso de deshidratación menos eficiente que es afectado por la composición del deshidratante, se usaron los resultados obtenidos con 100 ppm de R2 de hidrofiliidad semejante a R1, pero que evidentemente ambos tienen composiciones diferentes.

Los perfiles conductancia-tiempo y % Agua-tiempo representados en la figura 3.29, indicaron la ocurrencia de sólo las dos primeras etapas, con fluctuaciones apreciables en la conductancia. La tercera etapa no se registró durante los 1.000 seg de aplicación del campo eléctrico porque la reducción de la tensión final fue de sólo 5 mN/m, es decir  $\gamma_f = 31$  mN/m y  $\omega = 0,11$ .

Las curvas de conductancia-tiempo obtenidas en este estudio coincidieron con la forma de los perfiles corriente-tiempo presentados por Taylor (1991), quien estudió los factores que gobiernan la deshidratación eléctrica de emulsiones W/O utilizando tales perfiles, pero no los correlacionó con las variaciones en la tensión interfacial y el volumen de agua separada.



**Figura 3.29 Perfil conductancia-%Agua versus tiempo para la deshidratación eléctrica de la emulsión W/O con 100 ppm de R2, salinidad 0,01 g/L.**

### 3.4 Tiempo de equilibración aparente $t_{APE}$ en sistemas SOW

Las diferencias en la difusión y rapidez de transferencia del deshidratante cuando se adicionó en alguna de las dos fases de la emulsión y el efecto del alcohol y salinidad en la misma coincidieron de manera general con los resultados obtenidos en esta sección, ya que en ambas experiencias se partió de sistemas fuera del equilibrio y se añadió el surfactante en la fase que no es afín y en la cual no estará cuando alcance el equilibrio.

En estos experimentos se usaron sistemas “limpios”, es decir, un kerosén de EACN 7,5 como fase aceite y surfactantes de estructura química y composición conocidas. Se encontró que al adicionar el surfactante en la fase oleica existe un tiempo mínimo de contacto denominado Tiempo de Equilibración Aparente  $t_{APE}$  (del inglés Apparent Equilibration Time), necesario para que el sistema emulsionado produzca la morfología normal de la emulsión al equilibrio, es decir, el mismo tipo de emulsión cuando el sistema está completamente equilibrado. Los resultados obtenidos usando diferentes surfactantes fueron los siguientes:

#### A. En sistemas no iónicos

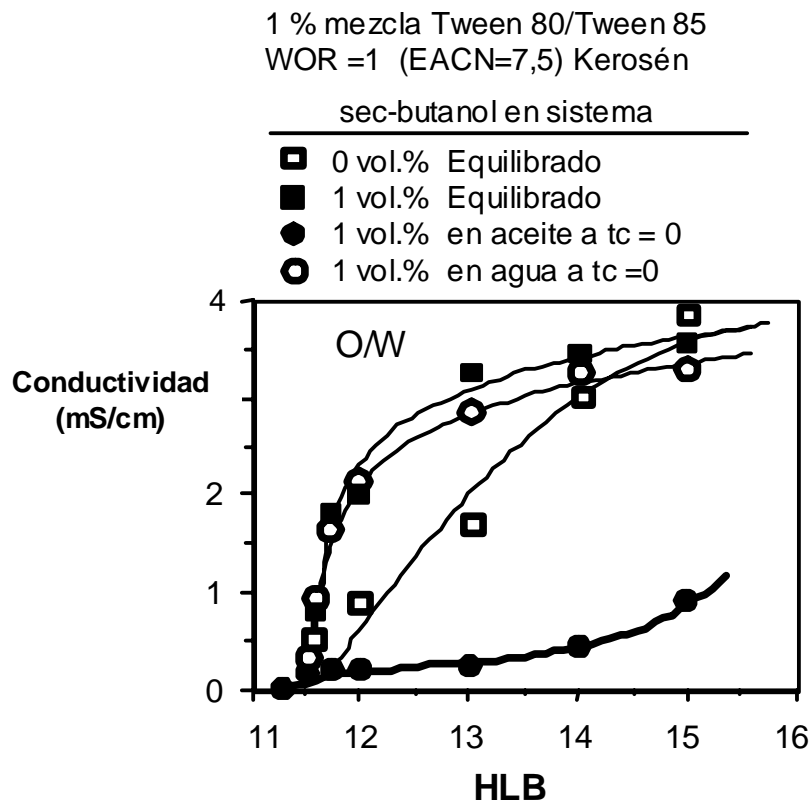
La figura 3.30 indica la variación de la conductividad de la emulsión en función de la formulación usando el HLB y alcohol adicionado en alguna de las fases de la emulsión. Al equilibrio, el surfactante se encontraba en la fase acuosa y en presencia de 1% vol. de sec-butanol la curva de conductividad exhibió el comportamiento esperado para una emulsión O/W (Salager 1982). La formulación óptima para el barrido de HLB fue a  $HLB = 11$  y la frontera entre el comportamiento de fase Winsor I y Winsor III al equilibrio fue a  $HLB = 11,5$ .

La baja conductividad en la región de  $HLB = 12$  a  $13$  en el caso de la emulsión sin alcohol fue atribuida a la presencia de emulsiones múltiples w/O/W debido a la incorporación de gotas de agua en las gotas de aceite; corroborado por observación al microscopio. Este hecho puede deberse al cambio en el fraccionamiento de las diferentes especies presentes en el surfactante (Graciaa, Lachaise et al., 1999).

Para los sistemas no equilibrados con 1% vol. de sec-butanol y tiempo de contacto  $t_c = 0$  entre las fases de la emulsión (realmente ligeramente mayor de cero porque hay un tiempo de manipulación y mezclado de unos 20 a 30 seg), se obtuvieron diferencias apreciables en los resultados.

Cuando el alcohol se introdujo en la fase acuosa, el sistema emulsionado no equilibrado se comportó esencialmente como el sistema equilibrado conteniendo la misma cantidad de alcohol; a diferencia del sistema con el alcohol en la fase aceite. Esto refleja la importancia de la localización del alcohol.

El sec-butanol es un alcohol que no altera la formulación y su único rol como co-surfactante es adsorberse en la interfase e introducir desorden en una cierta clase de organización que posee el surfactante. Chiang y Shah (1980) encontraron que la presencia de alcohol adsorbido a la interfase reduce la viscosidad interfacial.



**Figura 3.30** Conductividad de la emulsión conteniendo surfactantes no iónicos y cantidades diferentes de sec-butanol. En sistemas equilibrados, el surfactante está en la fase acuosa. En sistemas no equilibrados, el surfactante fue disuelto en la fase aceite y el alcohol es inicialmente localizado en el agua o en el aceite, el sistema es inmediatamente emulsionado (Tiempo de contacto  $t_c = 0$ ).

La figura 3.31 (superior) mostró la variación del tiempo de contacto con la formulación para el sistema no equilibrado anterior (con 1% de alcohol en la fase aceite). La línea de inversión entre la emulsión anormal W/O y la emulsión normal O/W indicó el tiempo de equilibración aparente  $t_{APE}$ , el cual disminuyó cuando la formulación se aproximó al óptimo y fue igual a cero a  $HLB= 11,5$ , corroborando el comportamiento previamente reportado para sistemas aniónicos por Salager et al., 2002 y Fillous et al., 1999.

La figura 3.31 (inferior) presentó la variación del  $t_{APE}$  con la cantidad y localización inicial del sec-butanol para diferentes sistemas. Tomando como referencia el caso para 1% de alcohol localizado inicialmente en el aceite, se encontraron tiempos de equilibración mayores, con un máximo retraso para el sistema sin alcohol.

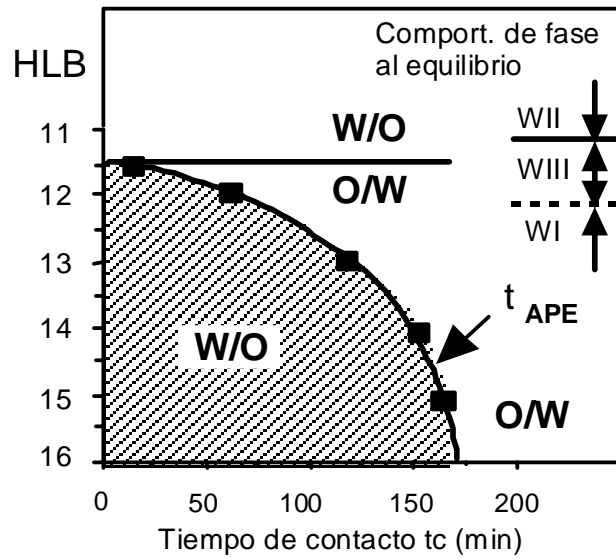
Por el contrario, cuando el alcohol estaba en el agua, el  $t_{APE}$  se redujo sustancialmente con el incremento de la concentración del alcohol. Para concentraciones  $\geq 0,1$  % vol, el  $t_{APE}$  fue esencialmente cero. Es importante resaltar que una concentración muy pequeña de 0,02%, es decir, 200 ppm, fue suficiente para reducir el  $t_{APE}$  a la mitad respecto al sistema sin alcohol.

## **B. En sistemas aniónicos**

La misma clase de experimentos se realizó usando sistemas SOW con surfactantes aniónicos de tipo sulfonato de petróleo (Petrostep Series), y como variable de formulación la salinidad, como se muestra en la figura 3.32. El sistema equilibrado con 1 % vol. de sec-butanol exhibió una transición de fase de Winsor I a Winsor III a una salinidad de 6 % en peso de NaCl, con una inversión de la emulsión cerca de 6,5% NaCl; igual que para el sistema sin alcohol, mostrando que el sec-butanol no cambió la formulación del sistema.

Se encontró que la introducción de 1% de alcohol en la fase aceite redujo ligeramente el  $t_{APE}$  respecto al caso sin alcohol. A diferencia de la adición inicial del alcohol en la fase acuosa, que produjo un  $t_{APE}$  esencialmente cero.

También se realizaron otros experimentos para estudiar la influencia del peso molecular de los surfactantes y de la viscosidad del aceite sobre el  $t_{APE}$ .



1% p/p mezcla Tween 80 / Tween 85  
 WOR = 1 (EACN=7,5) Kerosén

sec-butanol en sistema

- ▲ 0 vol.%
- ◆ 0.5 vol.% aceite
- 1 vol.% aceite
- 3 vol.% aceite

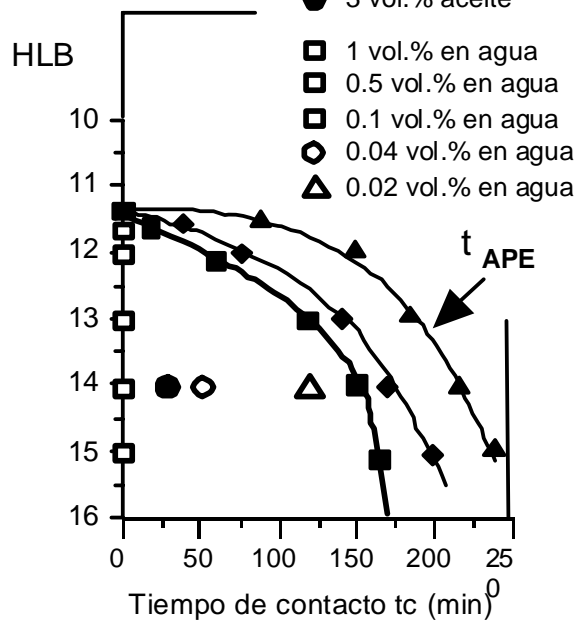


Figura 3.31 Gráfica superior: Tiempo de equilibración aparente  $t_{APE}$  versus formulación (HLB de mezcla de surfactantes no iónicos). Gráfica inferior: Variación del  $t_{APE}$  con la cantidad y localización inicial del sec-butanol.



### **a) Efecto del peso molecular del surfactante**

Esta propiedad puede influir en la formulación a través del parámetro característico del surfactante  $\sigma$ , según la ecuación de HLD o SAD (ec. 1.16) para la correlación óptima de surfactantes aniónicos. Se sabe que  $\sigma$  incrementa linealmente con el peso molecular (Bourrel y Schechter, 1988; Salager 1999); sin embargo, también afecta la transferencia del surfactante en las fases de la emulsión que interfiere con el proceso de equilibración.

En la figura 3.33 se muestra la variación del  $t_{APE}$  con la salinidad para el sistema con 3 % de sec-butanol en la fase acuosa y 1% de Petronate HL ubicado en la fase aceite; el cual disminuyó al incrementar la salinidad de 0 a 0,4 % p/p NaCl. La salinidad óptima al equilibrio fue 0,45 % peso de NaCl.

El  $t_{APE}$  puede ser cero en algunos instantes para el rango de 0,4 a 0,42 % p/p NaCl, localizado cerca del borde entre un comportamiento de fase WI y WIII al equilibrio. Esto significa que para un sistema formulado a 0,41 % peso de NaCl, la emulsión inmediata debe resultar en una emulsión O/W.

La figura 3.34 mostró que para tres tipos de sulfonatos de petróleo de la misma familia, pero con pesos moleculares diferentes, la línea de  $t_{APE}$  exhibió la misma tendencia que en la figura 3.33. Con el surfactante de mayor peso molecular (Petrostep MW 465) no se alcanzó un  $t_{APE}$  cero, el tiempo más corto fue alrededor de 2 horas y se obtuvieron los tiempos más largos de contacto respecto a los otros dos surfactantes de menor peso molecular. Esto es perfectamente consistente con la reducción del coeficiente de difusión del surfactante por el incremento de su peso molecular.

### **b) Efecto de la viscosidad del aceite**

Se hicieron experimentos como los mostrados en la figura 3.33, pero variando ahora la viscosidad del aceite, usando una mezcla de kerosén y parafina de grado farmacéutico (viscosidad 60 cp a 25 °C). El EACN de la fase oleica se modificó por el cambio de composición del aceite, lo que resultó en una ligera variación de la salinidad a la formulación óptima, pero no lo suficiente para cambiar la fenomenología.

Los resultados se reportaron en la figura 3.35 indicando la variación del  $t_{APE}$  con la viscosidad del aceite. Se obtuvo un valor máximo de  $t_{APE}$  en los tres casos a salinidades diferentes, con un menor valor a salinidad alta y baja viscosidad (alrededor de 2 cp a 25 °C con 20% de parafina).

La forma de U invertida de estas curvas a salinidad constante indicó que el  $t_{APE}$  incrementa y disminuye con el contenido de más o menos parafina. El incremento inicial fue atribuido al aumento en la viscosidad del aceite que reduce la difusión del surfactante a través del aceite (donde inicialmente fue colocado) para transferirse al agua.

El caso contrario ha sido más difícil de explicar y puede estar relacionado con el efecto de la viscosidad sobre la morfología de la emulsión señalado por Salager et al. (1983,1990). Estos investigadores encontraron que el rango de viscosidad al cual se puede formular una emulsión W/O tiende a disminuir con el aumento de la viscosidad de la fase oleica, algunas veces tan pronto como es superior a 3 cp.

1 % p/p PS 410 sulfonato de petróleo  
 Kerosén - sal NaCl WOR =1

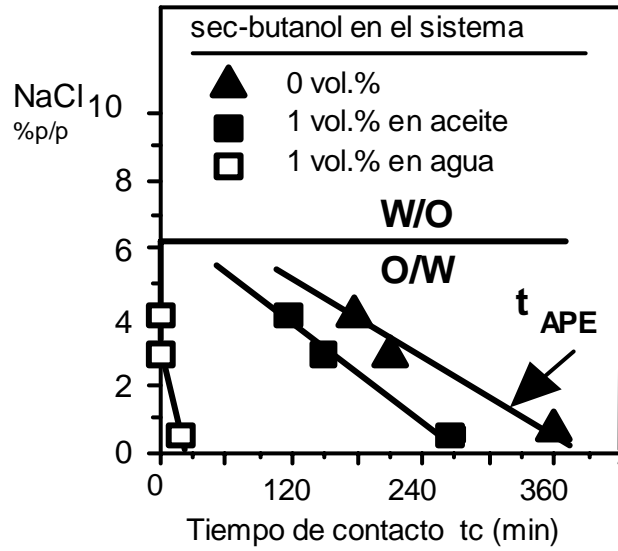


Figura 3.32 Formulación (salinidad de la fase acuosa) versus Tiempo de equilibración aparente  $t_{APE}$  en función de la cantidad y localización inicial del sec-butanol. Surfactante aniónico: Sulfonato de petróleo PS 410.

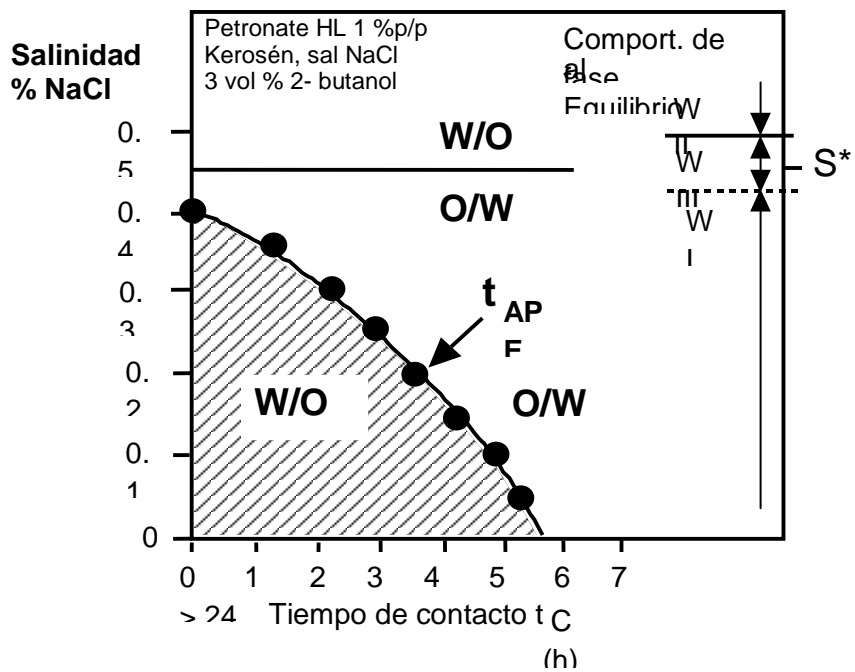


Figura 3.33 Formulación (Salinidad de la fase acuosa) versus Tiempo de equilibración aparente  $t_{APE}$ . Surfactante aniónico: Petronate HL.



## CONCLUSIONES

En todas las pruebas de rompimiento de emulsiones agua en crudo realizadas con el deshidratador eléctrico DEP-2, diseñado y construido por la Universidad de Los Andes, se evidenció la formulación óptima ( $HLD = 0$ ) por la alta separación de la fase acuosa (% Agua > 70), la reducción apreciable de la tensión interfacial ( $\gamma_f < 5$  mN/m respecto a  $\gamma_o = 36$  mN/m), un mínimo en el tiempo de escala característico  $\tau$  y por la inestabilidad de la película interfacial; medida en términos del factor de forma ( $\omega > 0,3$ ) y de las propiedades reológicas como el módulo de elasticidad y la viscosidad dilatacional interfacial ( $|\epsilon|$  (mN/m)  $\downarrow$  y  $\eta_d$ (mN/m.s)  $\downarrow$ , película inestable y no elástica).

Se encontró que el deshidratante debe ser ligeramente hidrofílico para producir una mezcla eficaz con los componentes lípofílicos de actividad interfacial presentes en el crudo, de manera que se desplace la formulación del sistema de  $HLD < 0$  a un  $HLD = 0$ .

La presencia de moléculas de alcohol como el sec-butanol facilitaron la difusión y transferencia del deshidratante hacia la interfase, con una reducción apreciable en la tensión interfacial y en el tiempo de escala  $\tau$ .

La aplicación de un campo eléctrico mediante el deshidratador eléctrico aceleró sustancialmente la cinética de ruptura de la emulsión.

La correlación de los perfiles conductancia-tiempo y %Agua-tiempo con la evolución dinámica de la tensión interfacial explicó de manera acertada las etapas del proceso de electrocoalescencia.

La forma del perfil tensión interfacial-tiempo indicó que el deshidratante más eficiente y eficaz (R1) en romper la emulsión W/O se adsorbe de manera completamente distinta que los otros deshidratantes comerciales menos eficientes (R2 y R3), lo cual evidenció que R1 debe ser una mezcla de surfactantes de peso molecular y composición diferentes, cuya actividad interfacial le proporciona un comportamiento específico para desestabilizar la emulsión agua en crudo.

Las pruebas de botella con el deshidratador eléctrico permitieron establecer un método sistemático para la evaluación de los deshidratantes en un tiempo muy corto (menos de 17 min), demostrando que el campo eléctrico acelera la cinética de coalescencia en el rompimiento de la emulsión. Por lo general, las pruebas realizadas en la industria requieren un tiempo de 8 a 24 horas debido a que sólo utilizan calor y química deshidratante.

Para los sistemas SOW con aceites limpios no equilibrados se encontró que existe un tiempo mínimo de contacto entre las fases de la emulsión para producir la morfología normal de la emulsión al equilibrio. Este tiempo se denominó Tiempo de Equilibración Aparente  $t_{APE}$  y depende fuertemente de la formulación (disminuye cuando el sistema se acerca a  $SAD = 0$ ), del peso molecular, de la viscosidad del aceite, la concentración y localización del alcohol en la fase acuosa o la fase aceite. Para una concentración mayor o igual a 0,1 % vol. de alcohol en agua, el  $t_{APE}$  fue esencialmente cero.

La importancia práctica del tiempo de equilibración aparente  $t_{APE}$  y del tiempo de escala característico  $\tau$  es la reducción apreciable del tiempo de residencia en los procesos industriales para la preparación o ruptura de emulsiones; incidiendo de manera favorable en los costos de producción y las ganancias netas.

## **RECOMENDACIONES**

- Analizar la influencia de la composición de otros crudos (de base nafténica y parafínica), a fin de dar un descriptor numérico a los deshidratantes comerciales.
- Evaluar el efecto de la concentración y tipos de alcoholes en los perfiles de conductancia-tiempo y %Agua separada-tiempo obtenidos durante la deshidratación eléctrica de la emulsión; así como en la tensión interfacial y propiedades reológicas dilatacionales.

## BIBLIOGRAFIA

- Acevedo S., Méndez B., Rojas A., Layrisse I., Rivas H. 1985. Asphaltene and resins from the Orinoco basin. *FUEL*, 64 Nov., 1741-1747.
- Albers W., Overbeek J.T. 1959a. Stability of emulsions of water in oil. I. The correlation between electrokinetic potential and stability. *J. Colloid Sci.* 14:501-509.
- Albers W., Overbeek J.T. 1959b. Stability of emulsions of water in oil. II. Charges as a factor of stabilization against flocculation. *J. Colloid Sci.* 14:510-518.
- Alvarez G., Antón R., Marfisi S., Marquez L., Salager J.L. 2004. Apparent Equilibration Time Required for Surfactant-Oil-Water Systems to emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. Part 2: Effect of sec-Butanol Concentration and Initial Location. *Langmuir* 20:5179-5181.
- Andérez J.M. 1984. Propiedades de los sistemas surfactante-agua-aceite: Influencia de la concentración de surfactante, Inf. Téc. FIRP N° 8404, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Antón R. E., Salager J. L. 1985. An Improved graphic Method to Characterize a Surfactant, *J. Dispersion Sci. Technology*, 6:245-253.
- Antón R. y Salager J.L. 1986. Emulsion Instability in the Three-Phase Behavior Region of Surfactant-Alcohol-Oil-Brine Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(1):54-59.
- Antón R.E. 1992. *Contribution à l'étude du comportement de phase des systèmes : melanges de surfactifs-eau-huile*. Dr. Thesis, Univ. De Pau P.A., Pau-France.
- Antón R.E, Garces N., Yajure A. 1997. Correlation for three-phase behavior of cationic surfactant-oil-water systems. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 18 :539-555.
- Bailes P.J., Larkai S. K. L. 1981. An Experimental Investigation Into The Use Of High Voltage D.C. Fields For Liquid Phase Separation, Schools of Chemical Engineering, University of Bradford, England. *Trans Inst. Chem. Eng.*, 59:115.
- Bailes P.J., Larkai S. K. L. 1982. Liquid Phase Separation in Pulsed D.C. Fields. *Trans Inst. Chem. Eng.*, 60:115.
- Bailes P.J. y Larkai S. K. L. 1987. *Chem. Eng. Res. Design* 65:445.
- Bancroft W.D. 1913. *J. Phys. Chem.* 17:501.
- Bansal V.K., Chan K.S., McCallough R.M., Shah D.O. 1978. The effect of caustic concentration on interfacial charge, interfacial tension and droplet size: A surface test for optimum caustic concentration for crude oil. *J. Can Petrol. Technol.*, 17:1.
- Becher P. 1977. *Emulsions: Theory and Practice*, Ed. 2, R. Kreiger, New York.
- Becher P. 2001. "Emulsions: Theory and Practice", Ed.3, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Bourrel M., Salager J.L., Schechter R.S., Wade W.H. 1978. Formulation optimum des systemès micellaires pour la récupération asistée du pétrole: Coparaison des tensio-actifs anioniques et non-ioniques. *Colloques Nat. CNRS Physico-Chimie des Composés Amphiphiles*, 983:337-343.

- Bourrel M., Graciaa A., Schechter R.S., Wade W.H. 1979. The relation of emulsion stability to phase behavior and interfacial tension of surfactant systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 72(1):288-289.
- Bourrel M., Salager J.L., Schechter R.S., Wade W.H. 1980. A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 75(2):451-461.
- Bourrel M., Schechter R.S. 1988. *Microemulsions and Related Systems*. Marcel Dekker, New York.
- Breen P. 1995. *ACS Symp. Ser.* 615, 268.
- Burris D. R. 1977. *Dual Polarity Oil dehydration*. Associate Chief Engineer, C-E Natco, Tulsa, Agosto.
- Cases J.M. 1979. *Bull. Minéral*, 102, 684-707.
- Cash L., Cayias J.L., Fournier G., McAllister D., Schres T., Schechter R.S., Wade W.H. 1977. The application of low interfacial tension scaling rule of binary hydrocarbon mixtures. *J. Colloid Interface Sci.* 59(1):39-44.
- Castillo P. 1989. *Contribution de l'adsorption de Tensioactifs cationiques a la Stabilité des émulsions de Bitume et à leur Hétérofloculation sur la Quartzite*. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de L'Adour, France.
- Chan M., Yen T.F. 1982. A chemical equilibrium model for interfacial activity of crude oil in aqueous alkaline solution: The effects of pH alkali and salt. *Can J. Chem. Eng.* 60:305.
- Chatteraj D.K., Birdi K.S. 1984. *Adsorption and The Gibbs Surface Excess*. Plenum Press, New York.
- Cayias J.L., Schechter R.S., Wade W.H. 1976. Modeling crude oils for low interfacial tension. *Soc. Pet. Eng. J.* 16:351-357.
- Chen T.Y., Mohamed R.A., Bailey A.I., Luckham P.F., Taylor S.E. 1994. Dewatering of crude oil emulsions 4. Emulsion resolution by the application of an electric field. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 83:273-284.
- Chiang M. Y., Shah D.O. 1980. Presented at the 5<sup>th</sup> International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Stanford C.A., May, Paper SPE 8988.
- Cooke C.F., Williams R.E., Kolodzie P.A. 1974. Oil recovery by alkaline waterflooding. *J. Petrol. Technol.* December 1365.
- Cottrell F.G. 1911a. US Patent 987 114.
- Cottrell F.G. 1911 b. Speed J.B. US Patent 987 115.
- Dávila A. 1997. *Floculación de Asfaltenos. Parte III*. Inf. Téc. FIRP N° 9706, Univ. de Los Andes, Mérida- Venezuela.
- Djuve J., Yang X., Fjellanger I.J., Sjöblom J., Pelizzetti E. 2001. *Colloid Polym. Sci.* 279:232.
- Eley D.D., Hey M.J, Kee M.A. 1987. Rheological Studies of Asphaltene Film Adsorbed at the Oil/Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 24: 173-182.
- Ferrari M., Liggieri L., Ravera F. 1998. *J. Phys. Chem. B.*, 102, 10521.
- Fillous L., et al. 1999. *J. Surfactants Detergents* 3, 303.
- Førdedal H., Schildberg Y., Sjöblom J., Kvalheim O.M. 1995. *J. Colloid Interface Sci.* 173:396.
- Førdedal H., Schildberg Y., Sjöblom J., Volle L. 1996a. *J. Colloid Interface Sci.* 106:33.



- Førdedal H., Midttun Ø., Sjöblom J., Kvalheim O.M., Schildberg Y. 1996b. *J. Colloid Interface Sci.* 182:117.
- Gafonova O. y Yarranton H. 2001. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241:469-478.
- Goldszal, A., Bourrel M. 2000. Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39:2746-2751.
- Graciaa A., Barakat Y., Schechter R.S.; Wade W.H.; Yiv S. 1982. Emulsion stability and phase behavior for ethoxylated nonyl phenol surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 89(1):217-225.
- Graciaa A., Lachaise J., Sayous J.G., Grenier P., Yiv S., Schechter R.S., Wade W.H. 1983. The partitioning of complex surfactant mixture between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentration. *J. Colloid Interface Sci.*, 93,p.474-486.
- Griffin W.C. 1949. Classification of surface active agents by HLB. *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1: 311-326.
- Griffin W.C. 1956. Clues to Surfactant Selection Offered by the HLB System. *Official Digest. Fed. Paint Varnish Prod. Clubs.* 28:446-455.
- Guzmán C., Ramos L.R., Morataya C., Layrisse I. Criterios para el Diseño Conceptual de Procesos de Deshidratación/desalación Electrostática. *Revista Visión Tecnológica* Vol. Nº 3, 35-43 (1996).
- Hadamard, H. 1911. Mouvement permanent lent d'une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Comptes Rendus Acad, Sci. Paris*, 152:1735-1738.
- Hirschberg A. 1984. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. *SPE J*, Junio, 283.
- Holm L.W., Roberstson S.D ; 1981. Improved micellar polymer flooding with high-pH chemicals. *J. Petrol. Technol.*, January 161.
- Iglesias E., Andérez J., Forgiarini A., Salager J.L. (1995). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 98:167-174.
- I.T.COCEPT. USER's MANUAL TRACKER. Volume 1 and 2. U.S.A.
- ITConcept. Tensiómetro de gota, <http://www.itconcepfr.com>.
- Ivanov et al. 1980. *Pure Appl. Chem.*, 52, 1241-1262.
- Ivanov I.B., Danov K.D., Kralchevsky P.A. 1999. Flocculation and Coalescence of Micron-Size Emulsion Droplets. *Colloids Surf. A.*,152,161.
- Jang L.K., Sharma M., Chang Y.I., Chan M. and Yen T.F. 1982. Correlation of petroleum component properties for caustic flooding, in Interfacial Phenomena in Enhanced Oil Recovery, *AIChE Symp. Ser.* 78:97.
- Jefreys, G.; Davies J. T. 1971. Coalescence of liquid droplets and liquid dispersion. En *Recent Advances in liquid-liquid Extraction*, Hason C. (Ed.), New York, Pergamon Press, 495-584.
- Jenkins G.I. 1965. Occurrence and determination of carboxylic acids and esters in petroleum. *J. Inst. Petrol.* 51:313.
- Jennings H.Y., Johnson C.E., McAuliff C.D. 1974. A caustic waterflooding process for heavy oils. *J. Petrol. Technol.*, December 1365.

- Johansen R.T., Berg R.C. (Eds.). 1979. Chemistry of Oil Recovery: Based on a symposium. Am. Chem. Soc. ACS Symposium Series, 91.
- Jones T.J., Neustadter E. L. y Whittingham K.P. 1978. Water in crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers. *J. Can. Pet. Technol.* 17(2):100-108.
- Kabalnov A., Wennerstrom H. 1996. *Langmuir*, 12, 276.
- Kim Y., Wasan D.T., Breen P.J. 1995. A study of dynamic interfacial mechanisms for demulsification of water-in-oil emulsions. *Colloids and surfaces A: Physicochemical Aspects*, 95:235-247.
- Kim Y., Nikolov A.D., Wasan D.T., Díaz-Arauzo H., Shetty C.S. 1996a. *J. Dispersión Science and Technology*, 17(1):33-53.
- Kim Y., Wasan D. 1996b. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (35): 1141-1149.
- Kraweszyk M., Wasan D. y Shetty Ch. 1991. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 30, 2:367.
- Layrisse I., Rivas H., Acevedo S. 1984. Isolation and Characterization of Natural Surfactants Present in Extra Heavy Crude Oils. *J. Dispersión Sci. Technol.*, 5(1):1-18.
- Lee J.C., Hodgson T.D. 1968. Film flow and coalescence. I. basic relations, film shape and criteria for interface mobility. *Chem. Eng. Sci.* 23:1375-1397.
- Lian H., Lin J., Yen T.F. 1994. Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. *FUEL*, Vol. 73, 423.
- Liggieri L., Ravera F., Ferrari M., Passerone A., Miller R. 1997. *J. Colloid Interface Sci.*, 186, 46.
- Lucassen-Reynders E.H. 1996. In Becher (Ed), *Encyclopedia of Emulsion Technology* 4, Marcel Dekker, New York, p. 63.
- Makievski A.V., Loglio G., Kragel J., Miller R., Fainerman V.B., Neumann A.W. 1999. *J. Phys. Chem. B.*, 103, 9557.
- Malhotra A.K., Wasan D.T. 1987. Stability of Foam and Emulsion Films: Effects of Drainage and Film Size on Critical Thickness of Rupture. *Chem. Eng. Commun.*, 48, 35.
- Márquez H., Rivas H., Larysse I., Acevedo S., Escobar G., Gutiérrez L., León O., Silva M., Marchionna R. 1987. Composición y características fisicoquímicas de surfactantes naturales extraídos de crudos extrapesados. *Rev. Téc. INTEVEP*, 7(2):117-122.
- McLean J.D., Kilpatrick P.K. 1997 a. *J. Colloid Interface Sci.*, 189:242.
- McLean J.D., Kilpatrick P.K. 1997 b. *J. Colloid Interface Sci.*, 196:23.
- Milos F.S., Wasan D.T. 1982. Emulsion stability of surfactant systems near the three-phase region. *Colloids Surf.*, 4:91-96.
- Mysels K. J. 1982. *J. Phys. Chem.*, 86, 4648.
- Mittal K. (Ed.). 1977. *Micellization, solubilization and microemulsions*. Plenum Press, New York.
- Mittal K. (Ed.). 1979. *Solution Chemistry of Surfactants*. Plenum Press, New York.
- Mohammed R.A, Bailey A.I., Luckham P.F., Taylor S.E. 1993a. Dewatering of crude oil emulsions. 2. Interfacial properties of the asphaltene constituents of crude oil. *Colloids Surf. Ser. A.* 80:237-242.

- Mohammed R.A, Bailey A.I., Luckham P.F., Taylor S.E. 1993b. *Surf. Ser. A.* 80:223.
- Mukherjee, S.; Kushnick, A.P. 1988. Effect of Demulsifiers on Interfacial Properties Governing Crude Oil Demulsification. *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet.Chem.*, 33(1):205.
- Pasquarelli C. H., et al. 1980. The role of acidic, high-molecular weight crude components in enhanced oil recovery, paper SPE 8895, presented at the 1980 SPE California Regional Meeting, Los Angeles, April 9-11.
- Ramírez de Gouveia M. 1981. *Emulsiones surfactante-agua-aceite: Influencia de la relación agua-aceite sobre la inversión.* Inf. Técn. FIRP N° 8003, Univ. de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Riesberg J. and Doscher T. 1956. Interfacial phenomena in crude oil-water systems. *Producers Monthly* November:43.
- Rivas H., Gutiérrez X., Zirit J.L., Antón R., Salager J.L. 1997. Microemulsion and optimal Formulation Occurrence in pH-Dependent Systems as Found in Alkaline-Enhanced Oil Recovery, Cap. 15.
- Rosen M.J. 1978. *Surfactants and Interfacial Phenomena.* J. Wiley, New York.
- Ruckenstein E. 1999. Thermodynamic insights on macroemulsion stability. *Advances in Colloid and Interface Science* 79:59-76.
- Rudin J., Wasan D. 1993. Interfacial turbulence and spontaneous emulsification in alkali/acidic oil systems. *Chem. Eng. Sci.* 48:2225.
- Salager J.L. 1977. Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixtures: phase behavior, microemulsion formation and interfacial tension. Thesis Ph.D., Univ. De Texas, Austin.
- Salager, J.L., Vásquez, E., Morgan, J. C., Schechter. R.S. and Wade, W.H. 1979a. Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension of Phase Behavior. *Soc. Pet. Eng. J.*, 107-115.
- Salager, J.L. 1979b. Físico-química de los sistemas surfactante-agua-aceite. Aplicación a la Recuperación del Petróleo. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, 11(3):59-71.
- Salager, J.L., Bourrel, M., Schechter. R.S. and Wade, W.H. 1979c. "Mixing Rules for Optimum Phase Phase-Behavior Formulations of Surfactant/Water/Oil Systems", *Soc. Pet. Eng. J.*, 271-278.
- Salager J.L., Quintero L., Ramos E., Anderéz J.M. 1980. Properties of surfactant-oil-water emulsified systems in the neighborhood of the three-phase transition. *J. Colloid Interface Sci.*, 72(1):288-289.
- Salager J.L., Loaiza-Maldonado I., Miñana-Pérez M., Silva F. 1982. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part I: relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3(3):279-292.
- Salager J. L., Antón R.E. 1983. Physico-chemical characterization of a surfactant: A quick and precise method, *J. Dispersion Sci. Technology*, 4, 313-329.
- Salager J.L. 1984. Micro y macroemulsiones. Inf. técnico FIRP No. 8401, Univ. de Los Andes, Mérida.
- Salager J.L. 1985. Thermodynamics-based models to interpret the phase behavior of surfactant-oil-brine systems near optimum formulation. 1° Simposio

Int. Sobre Recuperación Mejorada de Crudo (SIREMCRU), INPELUZ, Maracaibo-Venezuela.

- Salager, J. L. 1987. Bases fundamentales del papel de la Química deshidratante: Influencia de la formulación fisicoquímica sobre la estabilidad de una emulsión. *Rev. Técn. INTEVEP*, 7(1):3-15.
- Salager J.L. 1988. *In Encyclopedic of Emulsion Technology*, Becher P., Ed.; Vol. 3, Chapter 3, Marcel Dekker, New York.
- Salager J.L., López-Castellanos G., Miñana-Pérez M. 1990. Surfactant-Oil-Water Systems near the affinity inversion. Part VI: Emulsions with viscous Hydrocarbons. *J. Dispersion Science and Technology*, 11(4), 397-407.
- Salager J.L. 1991a. Granulometría Teoría. Cuaderno FIRP 554, Módulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela.
- Salager J.L. 1991b. Análisis práctico de datos granulométricos. Cuaderno FIRP 555, Módulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela.
- Salager J.L., López-Castellanos G., Miñana-Pérez M., Parra C. 1991c. Surfactant-Oil-Water Systems near the affinity inversion. Part VII: Phase Behavior and Emulsions with polar Oils. *J. Dispersion Science and Technology*, 12(1), 59-67.
- Salager J.L. 1999. Formulación, Composición y Fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A: Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica. Cuaderno FIRP 747-A, Módulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela.
- Salager J.L. 1999. *Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them*. Cap.3, Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Salager J.L., Márquez N., Gracia A., Lachaise J. 2000. *Langmuir*, 16 :5534.
- Salager J.L., Antón R., Andérez J.M., Aubry J.M. 2001. *Formulation des microémulsions par la méthode du HLD*, in *Techniques de L'Ingénieur*, France.
- Salager J.L., Moreno N., Antón R., Marfisi S. 2002. Apparent Equilibration Time Required for Surfactant-Oil-Water Systems to emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. *Langmuir* 18:607-611.
- Seifert W.K. and Howells W.G. 1969. Interfacially active acids in a California crude oil. Isolation of carboxylic acid and phenols. *Anal. Chem.* 41:554; Seifert W.K. 1969. Effect of phenols on the interfacial activity of crude oil (California) carboxylic acids and the identification of carbazoles and indoles. *Anal. Chem.* 41:562.
- Semmler A., Kohler H. 1999. *J. Colloid interface Sci.*, 218, 137.
- Shah D.O., Schechter R.S.(Eds.) 1977. *Improved Oil Recovery by surfactant and polymer flooding*. Academic Press, New York.
- Sherma M.M.1983. A Thermodynamic model for low interfacial tension in alkaline flooding. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 125.
- Shetty C.S., Nikolov A.D., Wasan D.T. 1992. Demulsification of Water in Oil Emulsions Using Water Soluble Demulsifiers. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 13:121.

- Shinoda K., Arai I.H. 1964. The correlation between PIT in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier, *J. Phys. Chem.*, 68,3485.
- Shinoda K., Kunieda H. 1985. *Phase properties of emulsions: PIT and HLB*, in Encyclopedia of Emulsion Technology, P. Becher ed., Vol 1, Cap. 5, Marcel Dekker, New York.
- Sjöblom J., Aske N., Auflem I., Brandøl Ø., Havre T., Soether Ø., Westvik A., Johnsen E., Kallevik H. 2003. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 399-473.
- Song B. J. Springer. Determination of interfacial tension from the profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing. 1. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 184, 64-76 (1996).
- Spiecker P., Gawrys K., Trail Ch., Kilpatrick P. 2002. Effects of petroleum resin on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 220:9-27.
- Spielman, L. A.; Goren, S.L. 1962. Progress in induced coalescence and a new theoretical framework for coalescence by porous media, *Ind. Eng. Chem.* 62(10):10-24.
- Staiss F., R. Bohm and R. Kupfer, 1991. Improved Demulsifier Chemistry: A novel approach in the Dehydration of crude oil. *SPE*, Vol. 6, Nº 3, pp. 334-338.
- Strassner J.E. 1965. Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions. *J.Petrol. Technol.*, March:45.
- Sullivan A. y Kilpatrick P.K. 2002. *Ind. Eng. Chem.*, 41:3389-3404.
- Sun T., Zhang L., Wang Y., Zhao S., Peng B., Li M., Yu J. 2002. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255: 241-247.
- Svitova T.F., Wetherbee M. L., Radke C. J. 2003. *J. Colloid Interface Sci.*, 261, 170.
- Sztukowski D., Jafari M., Alboudwarej H., Yarranton H. 2003. Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 265:179-186.
- Taylor S.E. 1991. Conductivity and coalescence of water-in-crude oil emulsions under high electric fields. Colloid Science Branch, BP Research Centre, Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, UK. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 118: Section 3. Paper presented at Electrostatics '91, Oxford.
- Turner D., Dlugogorski B., Palmer T. 1999. Factors affecting the stability of foamed concentrated emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 150:171-184.
- University of Texas at Austin. 1990. Treating Oilfield Emulsions, Fourth Edition, USA.
- Vega J. 1983. *Sistemas ácido carboxílico-agua-aceite-Influencia del pH y de los aditivos*. Tesis, Informe Técnico FIRP Nº 8306, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Villabona J., Rodríguez L., Delphin H., Vega J., Layrisse I. *Propiedades de los sistemas mezcla ácido-surfactante/salmuera/aceite vs pH*. First International Symposium on Enhanced Oil recovery, SIREMCRU I, Maracaibo-Venezuela, February.

- Vinatieri J. 1980. Correlation of emulsion stability with phase behavior in surfactant systems for tertiary oil recovery. *Soc. Pet. Eng. J.*, 20:402-406.
- Vold, R. D., Groot, R.C. 1962. An ultracentrifugal method for the quantitative determination of emulsion stability, *J. Phys. Chem.* 66:1969-74.
- Wade W.H., Morgan J., Schechter R.S., Jacobson J., Salager J.L. 1978. Interfacial tension and phase behavior of surfactant systems. *Soc. Pet. Eng. J.*, 18:242-252.
- Ward A. F., Tordai L. 1946. *H. Chem. Phys.*, 14, 453.
- Wasan D.T., Payatakes A. (Eds.). 1982. Interfacial Phenomena in Enhanced Oil Recovery. *AIChE Symp. Series 78 (212)*, Am. Ins. Chem. Eng.
- Waterman L.C. 1965. Electrical Coalescers. *Chem. Eng. Progr.* 61:51.
- Winsor P.A. 1954. *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. London.
- Yan Z., Elliott J., Masliyah J. 1999. Roles of various Bitumen Components on the Stability of Water-in Diluted-Bitumen Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220:329-337.
- Yarranton H., Hussein H., Masliyah J. 2000. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. *Journal Colloid and Interface Science* 228:52-63.
- Zapryanov Z., Malhotra A.K., Aderangi N., Wasan D.T. 1983. Emulsion Stability. An Analysis of the Effects of Bulk and Interfacial Properties on Film Mobility Drainage Rate. *Int. J. Multiphase Flow*, 9:105-129.