

EFFECTO DEL pH Y DEL DEMULSIFICANTE EN LA ESTABILIDAD Y EN LA TENSIÓN INTERFACIAL DE LAS EMULSIONES W/O

EDGAR DEL CARPIO^{1,2*}, *SANDRA RODRÍGUEZ*² Y *BELSAY BORGES*^{2*}

¹ Unidad de Química Medicinal. Facultad de Farmacia. Escuela “Dr. Jesús María Bianco”.
Universidad Central de Venezuela.

² Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar.
e-mails: edgardelcarpio@gmail.com / sandrakar85@gmail.com / belsayb@gmail.com

Recibido: octubre 2018

Aprobado para publicación: enero 2019

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto del cambio de la formulación físico-química (variación del pH y del demulsificante) en la tensión interfacial y en la estabilidad de las emulsiones agua/crudo (W/O), empleando crudo Carabobo. Como agentes demulsificantes se utilizaron surfactantes iónicos y no-iónicos, ajustándose el pH de la fase acuosa a 3, 7 y 11, respectivamente. El efecto del tipo de demulsificante en la estabilidad y la tensión interfacial de los sistemas W/O, para deshidratación química del crudo Carabobo, se realizó mediante pruebas de botella, evidenciándose el siguiente orden de efectividad de los agentes deshidratantes: CTAB (catiónico) ~ SDS (aniónico) > NPE-11 (no-iónico), el cual fue inferido de los distintos mapas de formulación composición. Las emulsiones inestables obtenidas son atribuibles a la relación asfaltenos/malenos presentes en el crudo, al tipo de demulsificante o al pH de la fase acuosa usada, por consiguiente; los mínimos en la estabilidad de las emulsiones W/O están directamente relacionados con mínimos de tensión interfacial, que pueden ser afectados por el pH de la fase acuosa, debido a que a bajos y altos pH las especies cargadas, los agentes deshidratantes y las moléculas de asfaltenos protonadas o desprotonadas son atraídas electrostáticamente a la interfase para neutralizar las cargas interfaciales o favorecer interacciones repulsivas entre los surfactantes naturales, limitando el empaquetamiento de dichas moléculas para la formación de la película interfacial que estabiliza a las emulsiones, lo que facilita la ubicación de los demulsificantes en la interfase, promoviendo así la reducción de la estabilidad de las emulsiones.

Palabras clave: asfaltenos, demulsificante, estabilidad de emulsiones, malenos, tensión interfacial

EFFECT OF pH AND DEMULSIFIER ON STABILITY AND INTERFACE TENSION OF W/O EMULSIONS

ABSTRACT

In the present work, it was studied the effect of the change of the physico-chemical formulation (variation of the pH and the type of demulsifier) in the interfacial tension and in the stability of W/O emulsions, employing Carabobo crude oil. Using as demulsifying ionic and non-ionic surfactants, adjusting the pH of the aqueous phase between 3, 7 and 11. Studies of the effect of the type of demulsifier on the stability and interfacial tension of the W/O systems for the chemical dehydration studies of the Carabobo crude oil were carried out through bottle tests, evidenced the following order of effectiveness of the dehydrating agents: CTAB (cationic) ~ SDS (anionic) > NPE-11 (no-ionic) which was inferred from the different formulation-composition maps. The unstable emulsions are attributable to the asphaltenes/malenes relationship present in the crude oil, at the type of demulsifier or at the pH of the aqueous phase used, therefore; the minimum in the stability of the W/O emulsions are directly related to minimum or interfacial tension gradients, which can be affected by the pH of the aqueous phase, because at low and high pH, charged species such as dehydrating agents and protonated or deprotonated asphaltene molecules are electrostatically attracted to the interface to neutralize interfacial charges or favor repulsive interactions between natural surfactants, limiting the packaging of asphaltenes molecules to the formation of the interfacial film that stabilizes emulsions, which facilitates the location of demulsifiers at the interface, thus promoting the reduction of emulsion stability.

Keywords: asphaltenes, demulsifier, stability of emulsions, malenes, interfacial tension

INTRODUCCIÓN

Durante las distintas fases de producción del petróleo, se induce a la formación de emulsiones agua/crudo (W/O). El agua presente puede provenir de la formación o ser inyectada en las diferentes etapas de recuperación (Lowd y Coggins, 1967); (Márquez-Silva, Key, Marino, Guzmán y Buitriago, 1997). Las emulsiones generadas suelen ser estabilizadas por los surfactantes naturales presentes en el crudo: asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos, los cuales actúan como emulsificantes lipofílicos, formando una membrana o red viscoelástica que aumenta la estabilidad de las emulsiones, ya que impide el drenaje de la película intergota e incrementa los costos operacionales (Acevedo, Borges, Quintero, Piscitelly y Gutiérrez, 2005); (Mullins, Sheu, Hammami y Marshall, 2007). De manera que el mecanismo de estabilidad observado está relacionado con la naturaleza y las propiedades físicas del crudo tales como: la viscosidad, la densidad y el contenido de asfaltenos y resinas presentes en el mismo (Velásquez y Pereira, 2014).

La deshidratación del crudo es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada al crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, logrando reducirla hasta un porcentaje menor o igual al 1 %v/v (Kilpatrick y Spiecker, 2001). Uno de los procesos de deshidratación más comunes, es la deshidratación química, la cual implica la coalescencia de las gotas emulsionadas por la adición de un agente demulsificante, generalmente, de carácter hidrofílico, que permita alcanzar la formulación óptima, donde la estabilidad, la tensión interfacial y la viscosidad del sistema son mínimas (Angle, 2001); (Rondón, Madariaga, Sadtler, Choplin y Salager, 2009).

La rápida ruptura de las emulsiones ocurre en el régimen proporcional en el que existe un equilibrio entre los surfactantes naturales y el demulsificante, de manera que un aumento en la concentración del primero implica una mayor adición del segundo para alcanzar la mínima estabilidad. Sin embargo, al ocurrir la saturación de la interfase con los surfactantes se alcanza el régimen de saturación, donde una concentración adicional de demulsificante retrasa el tiempo de ruptura de la emulsión, debido a que se encuentra un mayor número de moléculas en la fase gel adjunta a la interfase produciendo un mayor carácter viscoelástico que retarda el drenaje de la película intergota (Rondón, Bouriat, Lachaise y Salager, 2006); (Rondón *et al* 2008); (Pereira *et al.* 2011).

La tensión interfacial está directamente relacionada con la estabilidad de las emulsiones, donde la mínima estabilidad es producto de los mínimos de tensión interfacial (tensión

interfacial ultrabaja) como consecuencia de la ubicación parcializada de los surfactantes en determinadas áreas de la interfase, de manera que, en la zona de formulación óptima, el sistema se comporta como si no existiese surfactante asociado a la interfase (Bouriat, Rondón, Lachaise y Salager, 2009).

Por otra parte, numerosos investigadores han evaluado la influencia de la salinidad, de los alcoholes y glicoles del pH en la estabilidad de las emulsiones. En este sentido, Del Carpio, Rodríguez, Rondón y Borges, (2014), encontraron que en los procesos de deshidratación química del crudo Boscán en presencia de nonilfenol con once unidades de etoxilación como agente demulsificante, las sales polivalentes incrementan la cinética de separación de fases, debido a que retrasan el crecimiento de la película interfacial al aumentar la migración del agente demulsificante a la interfase; mientras que los glicoles de dos a cuatro átomos de carbono no mejoraron de forma significativa los procesos de deshidratación. Por su parte, Borges, Rondón, Sereno y Asuaje, (2009), concluyeron que para el crudo San Jacinto (proveniente de la zona norte de Perú) en presencia de GENAPOL X-159 como agente demulsificante, las emulsiones más estables son obtenidas cuando una de las fases, ya sea la oleosa o la acuosa, excede de manera significativa a la otra.

Los estudios del efecto del pH en la estabilidad de las emulsiones W/O, han demostrado que a bajos y altos pH se obtienen emulsiones más inestables, dado que los agregados asfálticos presentan una carga, ya sea positiva o negativa, que conduce a interacciones de repulsión electrostática entre los que dificultan el empaquetamiento interfacial, y por tanto, reducen la estabilidad de las emulsiones (Arla *et al.* 2009), (Álvarez, Poteau, Argillier, Langevin y Salager, 2009).

Sin embargo, estas condiciones no han sido evaluadas considerando la presencia de un demulsificante, por lo cual, el principal objetivo de esta investigación es evaluar el efecto del tipo de demulsificante y del pH de la fase acuosa en presencia de un demulsificante en la estabilidad de las emulsiones formadas con crudos venezolanos y en la tensión interfacial de los sistemas agua/crudo; con tal finalidad, para este estudio, se empleó el crudo Carabobo. En el presente trabajo se evaluó el efecto del pH de la fase acuosa y del tipo de demulsificante en la estabilidad de las emulsiones formadas y en la tensión interfacial de los sistemas W/O, empleando al crudo Carabobo como matriz de estudio.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Materiales

El crudo Carabobo empleado fue suministrado por el Laboratorio de Físico-Química de Hidrocarburos (FQH) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. Los surfactantes usados como agentes demulsificantes fueron escogidos por sus diferentes identidades químicas. El surfactante no-iónico empleado fue el nonilfenol con once unidades de etoxilación (NPE-11), ($M_w = 705,0$ g/mol; HLB = 13,8); el surfactante aniónico que se utilizó fue el dodecil sulfato de sodio (SDS) ($M_w = 288,4$ g/mol; HLB ~ 40) y como surfactante catiónico se utilizó bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) ($M_w = 364,5$ g/mol; HLB = 10), los mismos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich; mientras que el ciclohexano grado P.A. fue implementado como diluyente del crudo Carabobo para conformar la fase orgánica, el cual fue adquirido en la casa comercial Fisher Scientific Company.

Condiciones generales empleadas para realizar las mediciones experimentales

En la siguiente sección se presentan las consideraciones generales llevadas a cabo para formular y medir la estabilidad y la tensión interfacial de los diferentes sistemas formulados.

Fase oleosa: también denominada fase aceite o fase orgánica, está conformada por soluciones de crudo Carabobo diluidos con ciclohexano grado P.A. La aglutinación de asfaltenos es calculada de la concentración original del crudo diluida con ciclohexano, hasta obtener soluciones con aglomeraciones de asfaltenos (C_A) de 500, 1000, 3000 y 5000 ppm. El ciclohexano es escogido como solvente intermedio entre el heptano –donde los asfaltenos floculan a bajas condensaciones–, y el tolueno, en el que los asfaltenos son muy solubles e interfacialmente inactivos; simulando de mejor manera la matriz del crudo; representando una situación real de la industria petrolera, debido a que las emulsiones W/O son más estables cercano al punto de precipitación de los asfaltenos (Eley, Hey y Simonds, 1988).

En la tabla 1 se muestran las propiedades físico-químicas más importantes del crudo Carabobo.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del crudo Carabobo (Gutiérrez, Ranaudo, Méndez y Acevedo, 2001); (Riveros, Jaimes, Ranaudo, Castillo y Chirinos, 2006).

Características	Crudo Carabobo
Ubicación	Faja Petrolífera del Orinoco
Gravedad °API	8,9 (crudo extrapesado)
Densidad (g/mL 15°C)	1,0107
Análisis SARA (%m/m)	21% Saturados 27% Aromáticos 37% Resinas 15% Asfaltenos
Índice de Acidez (mg KOH/g crudo)	6,00
Relación H/C	1,17

Fase acuosa: está constituida por soluciones de surfactantes hidrofílicos (no-iónico, aniónico y catiónico), tales como: nonilfenol con once unidades de etoxilación (NPE-11), dodecil sulfato de sodio (SDS) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) adicionados como demulsificantes en agua destilada para obtener concentraciones de demulsificantes (C_D) entre los veinte y dos mil ppm. Para el estudio del efecto del pH de la fase acuosa se utilizaron soluciones de demulsificantes en agua destilada con concentraciones entre veinte y dos mil ppm, ajustando el pH en de la fase acuosa en tres, siete y once unidades de pH, mediante la adición sucesiva de soluciones de ácido clorhídrico 0,1000 M e hidróxido de sodio 0,1000 M, el pH final de la fase acuosa fue conformado mediante un pHmetro.

Formulación de los sistemas: los estudios de estabilidad de las emulsiones W/O se realizaron a través de pruebas de botella, para lo cual se debió formular cada sistema y luego generar la emulsión correspondiente. Los sistemas fueron formados al mezclar las correspondientes fases acuosa y oleosa en tubos de centrifuga, de manera de obtener un volumen total de 10 mL, manteniendo la relación agua-aceite (WOR) igual a la unidad. Una vez formulados los sistemas, cada tubo se agitó manualmente y se dejó reposar por un tiempo mínimo de ocho horas con la finalidad de que el sistema alcanzara el estado de pre-equilibrio, evitando de esta manera fenómenos de transferencia de masa fuera del estado de equilibrio (Salager, Moreno, Antón y Marfisi, 2002); (Álvarez, Antón, Márquez y Salager, 2004).

Obtención de las emulsiones: una vez que los sistemas alcanzaron el estado de pre-equilibrio, se transfirió el contenido de cada tubo a un recipiente para su posterior emulsificación. Esta se realizó durante treinta segundos a una velocidad constante de dos mil cuatrocientos (2400) rpm, con una herramienta rotatoria empleando un aspa

Rushton (Del Carpio *et al.* 2014). El tipo de emulsión obtenida se comprobó vía conductimétrica, de manera que, al suministrar una corriente eléctrica a la emulsión, si la conductividad eléctrica es continua, en el medio existe una emulsión O/W; mientras que si la conductividad eléctrica es intermitente estamos bajo la presencia de una emulsión W/O.

Medición de la estabilidad de las emulsiones: una vez emulsionados los sistemas, el contenido se transfirió de nuevo a los tubos de centrífuga, donde se monitoreó la separación de fases midiendo el volumen de agua libre en función del tiempo. La estabilidad de las emulsiones corresponde al tiempo requerido para que la mitad del volumen inicial de fase acuosa presente en el sistema se observe en forma libre en la parte inferior del tubo. Para todos los casos, los sistemas fueron emulsionados y la estabilidad fue medida a 25°C.

Medición de tensión interfacial: los estudios de tensión interfacial de los sistemas W/O se realizaron en el Laboratorio FIRP de la Universidad de los Andes Mérida-Venezuela, en un tensiómetro de gota giratoria modelo TGG-110-M3 fabricado por el Centro de Innovación Tecnológica (CITEC) de la Universidad de los Andes. Los sistemas agua/crudo fueron formados al llenar el capilar, conformado por un tubo de vidrio con diámetro inferior a 0,5 mm con la fase acuosa, e introducir una gota de la fase oleosa a través de una jeringa de vidrio. Dichos sistemas fueron ubicados en el tensiómetro de gota giratoria, en el cual se hizo girar el capilar a una velocidad de rotación entre quinientos (500) y diez mil (10000) rpm por veinte minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del tipo de demulsificante en la estabilidad de las emulsiones W/O

En la figura 1 se observan los mapas de iso-estabilidad de aglutinación de demulsificante (C_D) en función de la concentración de asfaltenos (C_A) para el crudo Carabobo empleado. Los mapas de iso-estabilidad son representaciones superficiales, en los que las emulsiones se agrupan de acuerdo a su estabilidad en diferentes escalas de grises. La zona de mínima estabilidad es representada en color blanco, en donde las emulsiones formuladas se separan en un intervalo de tiempo menor a cuarenta minutos; la zona de color negro representa la región de máxima estabilidad, en esta las emulsiones formuladas se separan en un intervalo de tiempo mayor a doscientos (200) minutos, mientras que la línea punteada representa la

línea de inversión transicional de la emulsión, en la que se separan las emulsiones W/O de las emulsiones O/W.

En la figura 1, también se observan diferencias significativas en la estabilidad de las emulsiones formuladas según el tipo de demulsificante empleado; sin embargo, independientemente de esto último, a medida que se incrementa la concentración de asfaltenos, se requiere de mayor aglutinación de demulsificante para obtener una rápida separación de fases, obedeciendo de esta manera al comportamiento del régimen proporcional (Silva *et al.* 2014), donde existe un equilibrio entre surfactantes naturales y demulsificantes, de manera que un aumento en la concentración de surfactantes naturales implica una mayor adición de demulsificante para alcanzar la mínima estabilidad. Sin embargo, puede asumirse que, al ocurrir la saturación de la interfase con los surfactantes, se alcanzará el régimen de saturación (Rondón, *et al.* 2008), en el que una concentración adicional de demulsificantes retrasa el tiempo de ruptura de la emulsión, debido a que se encuentra un mayor número de moléculas en la fase gel adjunta a la interfase produciéndose un mayor carácter viscoelástico que retarda el drenaje de la película intergota.

El mecanismo de acción del demulsificante, indistintamente de su identidad química, sigue el comportamiento predicho por: Kang, Jing, Zhang y Wu, (2006), donde el agente demulsificante reemplaza de manera parcial las moléculas de emulsificante en la fase oleosa, provocando una disminución de la viscosidad y la elasticidad interfacial, invirtiendo el gradiente debido a la mayor actividad interfacial del demulsificante, de manera que los agentes deshidratantes eficientes son aquellos donde las moléculas tienen partición similar en las fases acuosa y oleosa (Al-Sabagh, Kandile, El-Ghazawy y Noor, 2011). En la fig. 1 se muestra el mapa de formulación composición para el proceso de deshidratación química del crudo Carabobo para diferentes agentes deshidratantes.

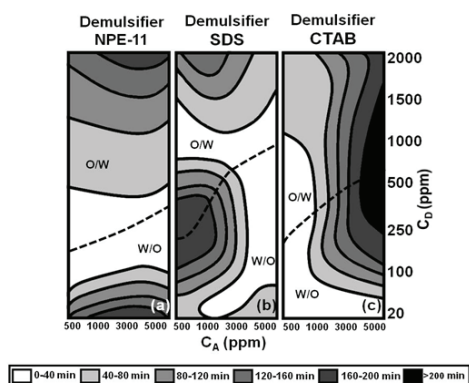


Figura. 1. Mapas de estabilidad C_D vs. C_A para el crudo Carabobo. a) NPE-11, b) SDS, c) CTAB

Al evaluar la influencia del tipo de demulsificante, se observa que el NPE-11 resultó ser el más versátil en la deshidratación del crudo Carabobo, puesto que para romper emulsiones con concentraciones de asfaltenos en la fase oleosa entre los quinientos (500) y cinco mil (5000) ppm se requieren concentraciones de demulsificante entre los cien (100) y los quinientos (500) ppm. Adicionalmente, el NPE-11 no requiere de dosificaciones tan “robustas”, esto quiere decir que su dosificación no debe ser suministrada con una precisión estricta desde el punto de vista químico-analítico, lo que incrementa el rango de error operacional, que a su vez es de gran utilidad práctica para aplicaciones a nivel de campo. De acuerdo a los resultados reportados por Rondón *et al.* (2006), para los surfactantes no-iónicos de naturaleza alquilfenólica, los surfactantes que tienen entre ocho y once unidades de etoxilación, poseen un mayor poder demulsificante, dado que conservan un balance adecuado hidrofóbico e hidrofílico, debido a que los surfactantes muy hidrofílicos y de gran masa molecular tenderán a permanecer en la fase acuosa, además de presentar una lenta cinética de separación de fases; mientras que los surfactantes de naturaleza hidrófoba serán muy solubles en la fase oleosa, de aquí que el surfactante no-iónico seleccionado posea once unidades de etoxilación.

Al comparar los diferentes mapas de formulación composición (fig.1) para el crudo Carabobo, a pesar de que el NPE-11 resultó ser el demulsificante más versátil, es poco eficiente para el crudo Carabobo bajo las condiciones estudiadas, ya que, por ejemplo; en presencia de dodecil sulfato de sodio (SDS), emulsiones con un contenido de asfaltenos entre los mil (1000) y los tres mil (3000) ppm, se requieren de veinte (20) ppm de agente demulsificante para lograr una eficaz ruptura de la emulsión; mientras que cuando en el medio existe la presencia de CTAB como agente demulsificante, se logra la rápida ruptura de las emulsiones con concentraciones de agente demulsificante alrededor de los veinte (20) ppm, a pesar de existir en el medio una concentración de asfaltenos de inclusive cinco mil (5000) ppm, estableciéndose de esta manera el siguiente orden de efectividad de los agentes demulsificantes evaluados: (CTAB ~ SDS > NPE-11).

De manera que, al adsorberse en la interfase, los agentes deshidratantes pueden: a) inhibir la formación de la película intergota, b) debilitar la película formada haciéndola compresible, y c) cambiar la formulación físico-química del sistema (Velásquez y Pereira, 2014).

Efecto del pH de la fase acuosa y del tipo de demulsificante en la estabilidad de emulsiones W/O

En la figura 2 se presenta el mapa de estabilidad para cada tipo de demulsificante a diferentes pH de la fase acuosa para el crudo Carabobo diluido en ciclohexano. En general es posible observar que las emulsiones del crudo Carabobo presentan amplias regiones de mínima estabilidad con todos los demulsificantes empleados en cualquier condición de pH, de manera que para futuros trabajos sería de gran utilidad estudiar el efecto del pH en la estabilidad de las emulsiones bajo condiciones: fuertemente ácidas (pH ≈ 1) y fuertemente básicas (pH ≥ 13).

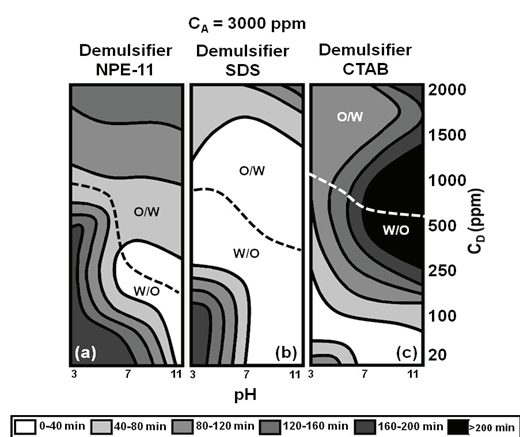


Figura 2. Mapas de estabilidad C_D vs. pH de la fase acuosa para el crudo Carabobo. En todos los casos $C_A = 3000$ ppm. a) NPE-11, b) SDS, c) CTAB

Los cambios de pH producen cambios a nivel interfacial, esto se evidencia en cambios en los mapas de formulación-composición. Al evaluar la estabilidad de las emulsiones del crudo Carabobo con NPE-11 como demulsificante a diferentes pH, se observó que a pH neutro y básico se alcanzó la mínima estabilidad, la cual es obtenida al aumentar el pH, requiriéndose menores dosis de agentes deshidratantes, debido a la efectiva neutralización de las cargas interfaciales.

Resulta importante mencionar que las cargas interfaciales siempre son generadas en el medio, variando en su intensidad dependiendo del agente demulsificante, por ejemplo; en demulsificantes no iónicos como el NPE-11, esto se debe a que los asfaltenos son surfactantes lipofílicos naturales que poseen heteroátomos en su estructura molecular promedio, con la presencia de centros básicos (grupos amino) y centros ácidos (ácidos carboxílicos) al variar el pH pueden sufrir procesos de protonación o desprotonación que dan origen a cargas interfaciales, tal y como se presenta en la

siguiente reacción química (ecuaciones 1 y 2), en donde de manera genérica a los asfaltenos se les ha denotado como (NH₂-R-COOH). En medio ácido, el cual posee un exceso de iones hidronio (H₃O⁺) sucede la protonación del grupo amino; mientras que en medio básico en el que predominan los iones hidroxilo (OH⁻) ocurre la desprotonación de los ácido carboxílicos.



El SDS utilizado como demulsificante, generó emulsiones inestables en cualquier condición de Ph; posiblemente, esto se debe a que el demulsificante con elevada hidrofiliicidad contrarresta eficientemente la lipofiliicidad de los surfactantes naturales; mientras que el CTAB generó emulsiones inestables para las distintas condiciones de pH estudiadas, con pequeñas concentraciones de demulsificante, siendo su acción inversamente proporcional al aumento de pH.

Tal y como se mencionó con anterioridad, estos resultados podrían explicarse, porque los agregados asfálticos son especies anfotéricas por excelencia, y al adsorberse en la interfase, pueden tener diferentes cargas en la superficie dependiendo del pH, adquiriendo cargas parciales positivas o negativas, que pueden generar fuerzas de interacciones electrostáticas tipo Van der Waals, que probablemente a pH ácido y pH básico la estabilidad de las emulsiones obtenidas sean menores a las obtenidas a pH neutro (pH = 7).

Otro parámetro a considerar en nuestro análisis son las cargas parciales desarrolladas por los deshidratantes iónicos con el pH. El CTAB es una sal de amonio conformada por una cadena hidrocarbonada de dieciséis átomos de carbono y en su estructura no presenta grupos ácidos ni básicos, a pH ácido, por la repulsión electrostática generada por el exceso de las cargas positivas en medio acuoso (exceso de iones H₃O⁺) el CTAB incrementará su actividad interfacial; mientras que a pH básico el CTAB no sufrirá cambios en su estructura molecular neutralizando efectivamente las cargas negativas a nivel interfacial. Con respecto al SDS, al ser este un surfactante aniónico, en medio ácido se protona neutralizándose; mientras que a pH básico no sufre cambios en su estructura, el SDS incrementa su actividad interfacial al migrar a la interfase producto de la repulsión electrostática ocurrida con las cargas negativas presentes medio acuoso (exceso de iones OH⁻).

En base a la explicación química suministrada y considerando el carácter anfotérico de los asfaltenos y sus reacciones ácido-base, en la figura 3 se presentan modelos

propuestos para la adsorción de los agregados asfálticos en la interfase W/O según el pH de la fase acuosa.

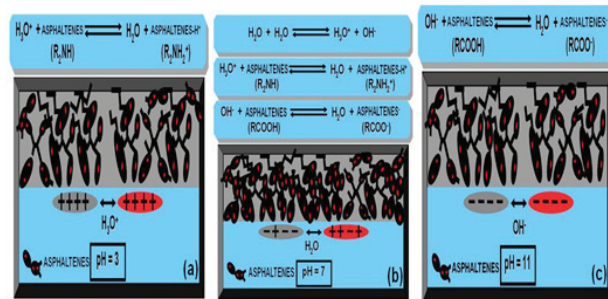


Figura 3. Representación del comportamiento de los agregados asfálticos a diferentes pH de la fase acuosa. a) pH = 3, b) pH = 7, c) pH = 11

Efecto del pH de la fase acuosa en presencia de demulsificante en la tensión interfacial de los sistemas W/O.

En la figura 4 se presenta la variación de la tensión interfacial en función del pH para diferentes concentraciones de demulsificante.

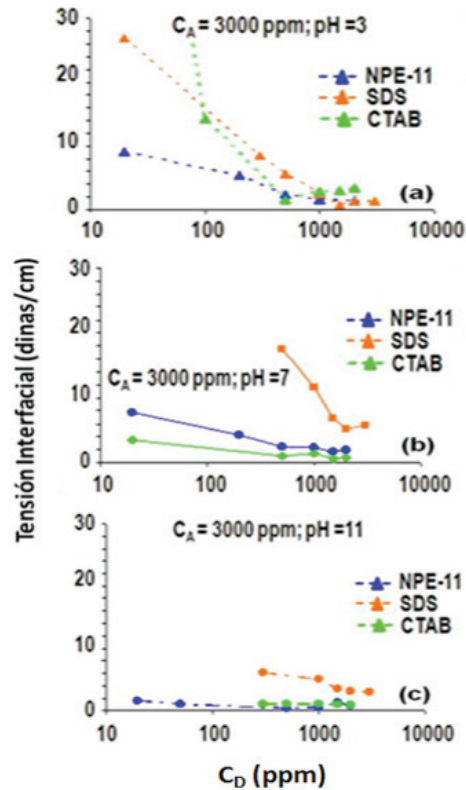


Figura 4. Tensión Interfacial vs. C_D para sistemas agua/ crudo Carabobo. En todos los casos C_A = 3.000 ppm. a) pH = 3, b) pH = 7, c) pH = 11

Al evaluar el efecto de los surfactantes comerciales empleados como demulsificantes, se presentan diferencias en la tensión interfacial según el pH de la fase acuosa, lo que indica que la actividad interfacial de cada uno es influenciada por el medio en el que se encuentran, esto puede o no promover su efectiva interacción en la interfase. Los estudios de tensión interfacial a pH ácido (pH = 3) y básico (pH = 11) presentan diferencias con respecto a los valores obtenidos a pH neutro (pH = 7), lo cual es más significativo en el caso de los surfactantes iónicos, dado que, a pH ácido el SDS puede protonarse neutralizándose, sufriendo de esta manera una transformación estructural; mientras que a pH básico SDS no sufre modificación alguna. Caso contrario ocurre con el CTAB, donde no sufre cambios estructurales a pH ácido o básico, ya que el mismo es un surfactante catiónico conformado por una sal de amonio, el cual no presenta centros ácidos, ni básicos en su estructura.

Sin embargo, en todas las condiciones de pH evaluadas, se observó una reducción de la tensión interfacial en la medida en que se incrementaba la concentración de demulsificante presente en el sistema, hasta que probablemente ocurra la saturación de la interfase. A pH = 11 puede observarse que se obtienen valores de tensión interfacial bajos (menores a las 10 dinas/cm) para todos los demulsificantes en todo el rango de concentraciones evaluados, de manera; que a pH básico debe considerarse el probable efecto sinérgico que ocurre entre los surfactantes naturales presentes en el crudo Carabobo, los cuales se desprotonan en medio básico e incrementan su actividad interfacial (Acevedo, Gutierrez y Rivas, 2001) logrando disminuir aún más la tensión interfacial, siendo este efecto sinérgico mayor en presencia de NPE-11 y CTAB, donde no hay repulsiones electrostáticas, como si sucede con el SDS en medio básico.

CONCLUSIONES

En el estudio de los procesos de deshidratación de crudos, es importante conocer la estructura, propiedades y composición físico-química del mismo. El estudio del efecto de diferentes tipos de demulsificantes en la deshidratación química del crudo Carabobo demostró que la identidad química del demulsificante modifica de forma significativa los fenómenos físico-químicos ocurridos a nivel interfacial, demostrando mayor eficiencia de los surfactantes iónicos. Los asfaltenos y las resinas actúan como agentes emulsionantes naturales y una mayor proporción de resinas implica una mejor dispersión de los asfaltenos en el seno de la fase oleosa, reduciendo su actividad interfacial (Xia, Lu y Cao, 2004).

Los estudios de estabilidad en función del pH de la fase acuosa, demostraron que la estabilidad de las emulsiones y la tensión interfacial son modificados con el pH de la fase acuosa, lo cual ocurre ya que, a pH ácido y básico, los surfactantes naturales presentes en el crudo Carabobo y los demulsificantes pueden estar ionizados; siendo así atraídos con más fuerza a la interfase, en esta interactúan electrostáticamente, neutralizando las cargas interfaciales y alcanzando el punto isoeléctrico. Con respecto a los estudios de tensión interfacial de los sistemas W/O; el demulsificante es el principal responsable de la reducción de la energía interfacial, producto de la ubicación parcializada de los surfactantes en determinadas áreas, provocando inestabilidad e induciendo al movimiento molecular que conduce a la colisión entre las gotas, y, por tanto, favorece la coalescencia de las mismas.

AGRADECIMIENTOS

Al Decanato de Investigación y Desarrollo (DID) de la Universidad Simón Bolívar por el financiamiento económico suministrado para realizar el presente Proyecto de Investigación, al Laboratorio de Físico-Química de Hidrocarburos (FQH) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela por el crudo suministrado, y al Laboratorio de Formulación, Interfase, Reología y Procesos (FIRP) de la Universidad de Los Andes por toda la ayuda, colaboración, afecto y cariño proporcionado en la realización de las mediciones de tensión interfacial.

REFERENCIAS

- ACEVEDO, S., GUTIÉRREZ, X., Y RIVAS, H. (2001). Bitumen-in-Water Emulsions Stabilized with Natural Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 242(1), 230-238.
- ACEVEDO, S., BORGES, B., QUINTERO, F., PISCITELLY, V., Y GUTIÉRREZ, L. B. (2005). Asphaltene and Other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil, Stepwise Adsorption at the Water/Toluene Interface: Film Formation and Hydrophobic Effects. *Energy & Fuels*. 19(5), 1948-1953.
- AL-SABAGH, A.M., KANDILE, N. G., EL-GHAZAWY, R. A. Y NOOR, M. R. (2011). Synthesis and evaluation of some new demulsifiers based on bisphenols for treating water-in-crude oil emulsions. *Egyptian Journal of Petroleum*. 20(2), 67-77.

- ÁLVAREZ, G., ANTÓN, R., MARFISI, S., MÁRQUEZ, L. Y 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(13), 5179-5181.
- ÁLVAREZ, G., POTEAU, S., ARGILLIER, J. F., LANGEVIN, D. Y SALAGER, J.L. (2009). Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution. *Energy & Fuels*. (23), 294-299.
- ANGLE, C.W. (2001). Chemical Demulsification of stable Crude oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery – a Review. *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. New York: Ed. Marcel Dekker, Chapter 24; pp. 541-594.
- ARLA, D., SINQUÍN, A., PALERMO, T., HURTEVENT, C., GRACIAA, A., Y DICHARRY, C. (2007). Influence of pH and Water content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*. (21), 1337-1342.
- BORGES, B., RONDÓN, M., SERENO, O., Y ASUAJE, J. (2009). Breaking of Water in Crude Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water–Oil Ratio on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*. 23(3), 1568–1574.
- BOURIAT, P., RONDÓN, M., LACHAISE, J., Y SALAGER, J. L. (2009). Correlation between interfacial tension bump and optimal crude oil dehydration. *Energy & Fuels*. (23), 3998-4002.
- DEL CARPIO, E., RODRÍGUEZ, S., RONDÓN, M. Y BORGES, B. (2014). Stability of water–Boscan crude oil emulsions: Effect of salts, alcohols and glycols. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. (122), 542-550.
- ELEY, D. D., HEY, M. J. Y SYMONDS, J. D., (1988). Emulsions of water in asphaltene-containing oils 1. Droplet size distribution and emulsification rates. *Journal of Colloid Surface*. (32), 87-101.
- GUTIÉRREZ, L., RANAUDO, M. A., MÉNDEZ, B. Y ACEVEDO, S., (2001). Fractionation of asphaltene by complex formation with p-Nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids. *Energy & Fuels*. (15), 624-628.
- KANG, W., JING, G., ZHANG, H., LI, M., Y WU. Z., (2006). Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 272(1), 27–31.
- KILPATRICK, P. K. Y SPIECKER, P. M., (2001). *Encyclopedia of emulsion technology: asphaltene emulsions*. New York: Ed. Dekker, Chapter 30; pp. 707-730.
- LOWD J.D., Y COGGINS R.W., (1967). *Dehydration and desalting of crude oil streams in the production field*. American Society of Mechanical Engineers. USA: 22nd Annual Petroleum Mechanical Engineering Conf., Sep. 17-20.
- MÁRQUEZ-SILVA R.L., KEY S., MARINO J., GUZMÁN C. Y BUITRAGO S. (1997). *Chemical dehydration: correlations between crude oil, associated water and demulsifier characteristics in real systems*. Houston, TX: Proceedings of SPE Oilfield Chemical International Symposium, pp. 601-607.
- MULLINS, O., SHEU, E., HAMMAMI, A., Y MARSHALL, A. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. New York: Editorial Springer, Chapter 21; pp. 549 - 587.
- PEREIRA, J. C., DELGADO, J., SCORZZA, C., RONDÓN, M., RODRÍGUEZ, S., Y SALAGER, J.L (2011). Breaking of water-in crude oil emulsions. 4. estimation of the demulsifier surfactant performance to destabilize the asphaltenes effect. *Energy & Fuels*. 25 (3), 1045-1050.
- RIVEROS, L., JAIMES, B., RANAUDO, M. A., CASTILLO, J., Y CHIRINOS, J., (2006). Determination of asphaltene and resin content in Venezuelan crude oils by using fluorescence spectroscopy and partial least squares regression. *Energy & Fuels*. (20), 227-230.
- RONDÓN, M., BOURIAT, P., LACHAISE, J., Y SALAGER, J.L. (2006). Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*. (20), 1600-1604.
- RONDÓN, M., PEREIRA, J.C., BOURIAT, P., GRACIAA, A., LACHAISE, J. Y SALAGER, J.L. (2008). Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*. (22); 702-707.

- RONDÓN, M., MADARIAGA, L. F., SADTLER, V., CHOPLIN, L., Y SALAGER, J. L., (2009). Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 8. Effect of formulation on the inversion produced by continuous stirring. *Ind. Eng. Chem. Res.* (48), 2913-2919.
- SALAGER, J.L., MORENO, N., ANTÓN, R. Y MARFISI, S., (2002). Apparent Equilibration Time Required for a Surfactant-Oil-Water System to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. *Langmuir.* (18), 607-611.
- SILVA, I., BORGES, B., BLANCO, R., RONDÓN, M., SALAGER, J.L., Y PEREIRA, J. C., (2014). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 5. Effect of Acid-Alkaline Additives on the Performance of Chemical Demulsifiers. *Energy & Fuels.* 28(6), 3587-3593.
- VELÁSQUEZ, I. Y PEREIRA, J.C., (2014). Emulsiones de Agua en Crudo. Aspectos Generales. *Revista Ingeniería UC.* 21(3), 45-54.
- XIA, L., LU, S., CAO, G., (2004). Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. *Journal of Colloid and Interface Science.* (271), 504–506.

