

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFFECTO DE MICROONDAS EN EL TAMAÑO DE GOTAS DE UNA EMULSIÓN AGUA/CRUDO PESADO

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Francisco Yáñez
Profa. María Rodríguez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Prado S., Andrea E.,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

Caracas, Octubre, 2014

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller Andrea Estephanía Prado Szabo titulado:

**“EFECTO DE MICROONDAS EN EL TAMAÑO DE GOTAS DE
UNA EMULSIÓN AGUA/CRUDO PESADO”**

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

Prof. José Sorrentino

Jurado

Profa. Anubis Pérez

Jurado

Prof. Francisco Yanez

Tutor Académico

Profa. María Rodríguez

Co-Tutor Académico



DEDICATORIA

A mi Madre, quien caminó siempre a mi lado, con convicción aun en mis tropiezos,

*A mi Tati, siempre a un paso adelante, protegiendo mis pasos y enseñándome
fortaleza,*

A mi Padre, de un amor atípico, pero profundo,

A mi hermana, mi pequeña, mi admiradora N° 1

*Y a Dios, mi bastión, que aunque no lo veo, lo siento todos los días de mi vida cada
vez que respiro.*

AGRADECIMIENTOS

Principalmente agradezco al todo poderoso, a Dios, y a Jesús, su hijo, quien es el camino, la verdad y la vida, que se ha manifestado en mis fuerzas, en mi razón y en mi corazón, trabajando siempre a través del corazón de las personas que han llegado a mí.

“Magasztaljátok az Urat, mert jó; mert örökkévaló az ő kegyelme”

Zsoltárok 136:1 (Salmo 136:1)

A mi madre, que con su amor y paciencia me enseñó el valor de las oportunidades, me enseñó a nunca rendirme aun en contra de la corriente, siendo siempre mi apoyo y mi ejemplo. A mi padre que desde el primer momento creyó en mí, en mis capacidades, demostrándome siempre su admiración y respeto, responsable de mi curiosidad por las cosas y por la vida. A mi hermana y mi alma gemela, Nicole, quien es mi antítesis y mi mejor amiga, a quien jamás decepcionaré, este triunfo también es para ti. A mi abuelo, mi segundo padre, un hombre particular por el que siento una profunda admiración, quien me demostró con su historia que no hay barreras en la vida que pueda detenernos para alcanzar nuestros sueños, que no importa cuántas veces fracasemos sino cuantas veces nos superemos. Gracias por ser mi familia, gracias a Dios por haberlos puesto en mi destino, los amo como a nada.

“Tiszteld atyádat és anyádat, hogy hosszú ideig élj azon a földön, a melyet az Úr a te Istened ád te néked”

Kivonulás 20:12 (Éxodo 20:12)

A los responsables de mi formación académica, mis queridos profesores de la Universidad Central de Venezuela, excelentes profesionales y de un corazón inmedible, mis estimados profesores A. Vizcaya, H. Kum, L. García, J. Sorrentino por los que siento un gran aprecio y admiración. A mis compañeros de laboratorio por su gran apoyo Igna, Edgardo y Cindy. Al Prof. René, que me brindó toda su colaboración a lo largo de la ejecución de este proyecto. A mis tutores y amigos, el

Prof. Yeyo, gracias por su apoyo como amigo, como padre y como docente, por sus chistes, por su ingenio y por su razón, gracias a la Prof. María R. quien tiene esa peculiaridad de transmitir una profunda confianza y dulzura, no pude ser más afortunada al tenerlos a ellos como guía.

A mis amigos de la infancia, de esos hermanos que la vida te permite escoger, Héctor y Johanna, que no importa el tiempo y la distancia, el amor por ellos quedará intacto en el recuerdo, gracias por haberme acompañado en este largo camino, que hoy por fin se ha materializado. La UCV no solo me ofreció ser parte de la mejor casa de estudios, también me regaló la oportunidad de adquirir amistades de oro, mis amigas, Gaby y Katty, de esas amigas que jamás se olvidan y se quieren como familia, gracias por ser mis hermanas. A mi reina Laurita, que me ayudó a reencontrarme con el Señor, me enseñó que no somos más que polvo, por lo que más importante que la carne, es la fe, es el alma, gracias por ser un ejemplo para mí. A mis amigas fieles Jacne y Magle, a mi amigo insuperable, Ernesto El Gordo, que bueno ha sido tenerlos en mi vida. A Adrián, mi amigo fiel, a quien le debo tanto por ser un gran apoyo y por ser un ejemplo. A mis amores y costillas: Antonio, Carlos, Jozmi, Jairo, Jorge, William, Félix (El Infelix), Ernesto (El Flaco), Víctor, Nelson (Pastor). A mi pequeño, gracias por ser tan grande, gracias por ser siempre tú. Gracias a todos por tantos momentos, los quiero con el alma.

A mi eterna escuela, que me enseñó que “lo imposible es solo falta de imaginación”. Y a ti UCV, por ser la casa que vence las sombras, gracias por permitirme ser una UCVista, que orgullo.

Prado S., Andrea E.

EFFECTO DE MICROONDAS EN EL TAMAÑO DE GOTAS DE UNA EMULSIÓN AGUA/CRUDO PESADO

**Tutores académicos: Prof. Francisco Yáñez. Profa. María Rodríguez. Tesis.
Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2014, 82
pp.**

Palabras claves: emulsión W/O, desestabilización, deshidratación, microondas,
tamaño de gota.

Resumen. En el presente Trabajo Especial De Grado se realizó el estudio del efecto que generan las ondas microondas en el tamaño de gotas de una emulsión de agua/crudo, estableciendo un método de deshidratación alternativo de emulsiones, que a diferencia de los métodos convencionales es una tecnología de bajo consumo energético y libre de químicos. Debido a fines económicos tanto de operación, transporte y calidad del producto, es importante que las emulsiones de crudo sean deshidratadas. Para lograr los objetivos propuestos, se estableció una metodología para determinar el mejor tiempo y potencia de exposición a microondas así como también el efecto a diferentes concentraciones de agua, utilizando el software “Image Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics)” del cual se obtiene la distribución del tamaño de gotas. Los resultados obtenidos indican que el uso de radiaciones microondas aumenta el tamaño de gotas, favorecido por el mecanismo de coalescencia, promoviendo la desestabilización de emulsiones agua/crudo, cuyo mejor tiempo de exposición para la muestra original al 40% v/v y 17° API fue de 6 segundos y mejor potencia fue de 100%. También se determinó que para mayores concentraciones de agua se obtienen mayores tamaños de gotas y para 6 segundos de exposición se obtiene separación de fases.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.1 ANTECEDENTES.....	4
I.2 OBJETIVOS	6
I.2.1 Objetivo general	6
I.2.2 Objetivos específicos	6
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	8
II.1 EMULSIÓN	8
II.1.1 Tipos de emulsiones.....	9
II.1.2 Estabilidad de emulsiones	10
II.1.2.1 Fuerzas intermoleculares.....	11
II.1.2.2 Principales mecanismos de ruptura de emulsiones.	12
II.1.2.3 Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión.	14
II.1.3 Método experimental para caracterizar emulsiones	17
II.1.3.1 Microscopía óptica y análisis de imágenes.	17
II.1.3.2 Distribución de tamaño de gotas.	18
II.1.4 Proceso de elaboración de emulsiones.....	20
II.2 DESHIDRATACIÓN DE CRUDOS.....	21
II.2.1 Agentes químicos desestabilizantes de emulsiones	22
II.2.2 Calentamiento	22
II.2.3 Deshidratación electrostática	23
II.2.4 Radiación con microondas	24
II.3 DESHIDRATACIÓN POR MICROONDAS.....	24
II.3.1 Microondas.....	24
II.3.2 Calentamiento por microondas	26
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	29
III.1 PROCESO DE LAVADO QUÍMICO DE LOS INSTRUMENTOS DE VIDRIO.....	29
III.2 CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO	31
III.2.1 Determinación del porcentaje de agua en el crudo.	31

III.2.2	Determinación de agua y sedimentos en el crudo.	32
III.2.3	Deshidratación del crudo.....	34
III.2.4	Determinación de la densidad del crudo.	35
III.2.5	Determinación de la distribución del tamaño de gota de la emulsión...	36
III.3	ELABORACIÓN DE EMULSIONES AGUA/CRUDO A 20, 40 y 60% V/V.	38
III.3.1	Elaboración de una emulsión agua/crudo con 20% en agua.	38
III.3.2	Elaboración de una emulsión agua/crudo con 40% en agua.	39
III.3.3	Elaboración de una emulsión agua/crudo con 60% en agua.	40
III.4	PROCESO DE DESHIDRATACIÓN MEDIANTE APLICACIÓN DE MICROONDAS.....	41
III.4.1	Evaluación del método a un tiempo cualquiera	41
III.4.2	Determinación del punto de exposición máximo.....	41
III.4.3	Barrido de tiempo de exposición al microondas	41
III.4.3.1	Paso 1.	43
III.4.3.2	Paso 2.	43
III.4.3.3	Paso 3.....	43
III.4.3.4	Paso 4.....	44
III.4.3.5	Paso 5.	44
III.4.3.6	Paso 6.	45
III.4.3.7	Paso 7.	45
III.4.3.8	Paso 8.	45
III.4.3.9	Paso 9.	45
III.4.4	Barrido de potencia de microondas.....	46
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		47
IV.1	CARACTERIZACIÓN DE LA EMULSIÓN AGUA/CRUDO	47
IV.2	MÉTODO DE DESHIDRATACIÓN DE EMULSIONES AGUA/CRUDO VÍA MICROONDAS.....	51
IV.2.1	Evaluación del método a un tiempo cualquiera	51
IV.2.2	Determinación del punto de exposición máximo.....	52
IV.2.3	Determinación del mejor tiempo de exposición.....	54
IV.2.4	Determinación de la mejor potencia del microondas.....	66
IV.2.5	Recombinación de emulsiones al 20, 40 y 60% v/v.....	71
IV.2.6	Efecto de microondas en emulsiones recombinadas a 20 y 60% v/v....	72

IV.2.6.1	Efecto de microondas en emulsión re combinada al 20% v/v	72
IV.2.6.2	Efecto de microondas en emulsión re combinada al 60% v/v	74
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		78
V.1	CONCLUSIONES	78
V.2	RECOMENDACIONES	80
CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA		81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 01. Tipos de emulsiones: a) Directa: O/W; b) Inversa: W/O; c) Múltiples: W/O/W.....	10
Figura N° 02. Mecanismos más importantes de ruptura de emulsiones: a) emulsión estable; b) cremado; c) maduración de Ostwald; d) floculación; e) coalescencia; f) separación de fases.....	14
Figura N° 03. Rango de frecuencia de las microondas (Vázquez, 2011).....	25
Figura N° 04. Representación esquemática de la molécula del agua, de estructura fuertemente polar, frente a una onda electromagnética (Vázquez, 2011).....	26
Figura N° 05. Comparación cualitativa de los gradientes de temperatura en el calentamiento convencional y con microondas (Vázquez, 2011).....	28
Figura N° 06. Esquema de la metodología empleada en el desarrollo del presente proyecto.....	29
Figura N° 07. Esquema experimental del proceso del lavado químico de los instrumentos.....	30
Figura N° 08. Centrífuga.....	33
Figura N° 09. Sistema de deshidratación de emulsiones agua/crudo al vacío.....	35
Figura N° 10. Baño termostático para la determinación de la gravedad API.....	36
Figura N° 11. Esquema del procedimiento para determinar la distribución del tamaño de gotas.....	38
Figura N° 12. Esquema experimental para la construcción de un barrido de tiempo de exposición a radiaciones de microondas.....	42
Figura N° 13. Esquema experimental para la construcción de un barrido de potencia durante un tiempo fijo de exposición a radiaciones microondas.....	46
Figura N° 14. Muestra de emulsión agua/crudo en microscopio.....	48
Figura N° 15. Curva de distribución acumulada en función del tamaño de partícula de la muestra de emulsión agua/crudo.....	49
Figura N° 16. Número de gotas en las muestras de emulsión agua/crudo, en función del tamaño de gotas [0-20 μm].....	50
Figura N° 17. Número de gotas en las muestras de emulsión agua/crudo, en función del tamaño de gotas [20-75 μm].....	50
Figura N° 18. Muestra de emulsión agua/crudo sometida a centrifugación.....	51
Figura N° 19. Curvas de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo con 0 y 5 s de radiaciones microondas.....	52

Figura N° 20. Curva de relación del porcentaje de masa perdida en función del tiempo de exposición a microondas.	53
Figura N° 21. Pruebas a diferentes tiempos de exposición y 100% de la potencia máxima del microondas por el método centrífugo: a) 0 s; b) 3 s; c) 5 s; d) 6 s; e) 7 s.	55
Figura N° 22. Curva de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo para distintos tiempos de exposición a radiaciones microondas.	57
Figura N° 23. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gota.....	59
Figura N° 24. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gotas comprendidas entre 0 y 10 μm	60
Figura N° 25. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gotas comprendidas entre 10 y 25 μm	60
Figura N° 26. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gotas mayores a 25 μm	60
Figura N° 27. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gota (0-50 μm).	61
Figura N° 28. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gota (50-100 μm).	62
Figura N° 29. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición a microondas, en función del tamaño de partícula (100-150 μm).	62
Figura N° 30. Imagen de emulsiones de crudo original: a) Sin aplicar microondas; b) Con 6 segundos de exposición y 100% de potencia de microondas.	63
Figura N° 31. Curva de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo sin exposición al microondas y con el mejor tiempo de exposición.....	64
Figura N° 32. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para 0 y 6 s en microondas, en función del tamaño de gota (0-50 μm).	65
Figura N° 33. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para 0 y 6 s en microondas, en función del tamaño de gota (50-100 μm).	65

Figura N° 34. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para 0 y 6 s en microondas, en función del tamaño de partícula (100-150 μm).	66
Figura N° 35. Muestras de emulsión expuestas a 6 s de microondas y distintos porcentajes de potencia luego del proceso de centrifugación: a) 6 s y 20% de potencia máx.; b) 6 s y 50% de potencia máx.; c) 6 s y 100% de potencia máx.	67
Figura N° 36. Imagen de emulsiones con exposición a microondas a diferentes porcentajes de potencia máxima. a) Emulsión con 6 s a 20% de potencia; b) Emulsión con 6 s a 50% de potencia; c) Emulsión con 6 s a 100% de potencia.	68
Figura N° 37. Curva de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión al 40% v/v sometida a radiaciones microondas a distintos porcentajes de potencia.	69
Figura N° 38. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión sometidas al microondas a distintos porcentajes de potencia, en función del tamaño de gota (0-50 μm).	70
Figura N° 39. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión sometidas al microondas a distintos porcentajes de potencia, en función del tamaño de gota (50-100 μm).	70
Figura N° 40. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión sometidas al microondas a distintos porcentajes de potencia, en función del tamaño de gota (100-150 μm).	71
Figura N° 41. Recombinación de emulsiones a 20, 40 y 60% v/v: a) Emulsión agua/crudo al 20% v/v; b) Emulsión agua/crudo al 40% v/v; c) Emulsión agua/crudo al 60% v/v.	71
Figura N° 42. Imagen de emulsiones al 20% v/v. a) Emulsión al 20% v/v sin radiaciones microondas; b) Emulsión al 20% v/v con 6 s de radiación de microondas al 100% de potencia.	72
Figura N° 43. Curvas de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo al 20 y 40% v/v con 6 s de exposición y 100% de potencia de microondas.	73
Figura N° 44. Imagen de emulsiones al 60% v/v luego de la centrifugación para la determinación de agua y sedimentos. a) Emulsión al 60% v/v con 6 segundos de radiación de microondas al 100% de potencia; b) Emulsión al 60% v/v sin radiaciones microondas.	74
Figura N° 45. Imagen de emulsiones al 60% v/v. a) Emulsión al 60% v/v sin radiaciones microondas; b) Emulsión al 60% v/v con 6 segundos de radiación de microondas al 100% de potencia.	75
Figura N° 46. Curvas de distribución acumulada en función del tamaño de partícula de las muestras de emulsión agua/crudo al 60% v/v con y sin aplicación de microondas.	76

Figura N° 47. Curvas de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo al 40 y 60% v/v con 6 s de exposición y 100% de potencia del microondas.....	77
--	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 01. Propiedades de la emulsión agua/crudo.	47
Tabla N° 02: Pérdida de masa en muestras expuestas a distintos tiempos de exposición a microondas.	53
Tabla N° 03: Cantidad de agua y sedimentos por centrifugación en muestras expuestas a microondas a distintos tiempos y 100% de potencia.	56
Tabla N° 04. Cantidad de agua y sedimentos por centrifugación en muestras expuestas a 6 segundos en microondas y distintos porcentajes de potencia.	67

INTRODUCCIÓN

La gran mayoría de los depósitos de crudo se encuentran en pozos que contienen aceites y agua, generalmente el agua contiene sales disueltas formando salmueras y el crudo trae consigo residuos sólidos finos, incrustaciones minerales y agentes estabilizantes naturales. Si esta mezcla bifásica pasa a través de bombas, válvulas y accesorios durante su extracción, se produce la agitación necesaria para que el agua se disperse en el crudo generando emulsiones estables del tipo agua en aceite (W/O).

Obtener un crudo emulsionado genera numerosas desventajas en los procesos posteriores a su extracción, como por ejemplo: disminuye la eficiencia de los procesos de transferencia de calor, incrementa la viscosidad del crudo lo que implica el uso de equipos de bombeo de mayor potencia, genera corrosión e incrustaciones en las tuberías y además disminuye su precio de venta.

Por lo antes expuesto, surge la necesidad de separar el agua emulsionada en el crudo. Industrialmente existen diversos métodos de deshidratación tales como calentamiento, uso de solventes y desemulsificantes, separación electrostática, etc. Actualmente se ha venido desarrollando un método alternativo de deshidratación mediante el uso de ondas electromagnéticas, el cual posee la ventaja de ser una tecnología de bajo consumo energético y libre de sustancias químicas.

En el presente Trabajo Especial de Grado se plantea un proceso por lotes a escala de laboratorio, en el cual se estudia el efecto que generan las microondas en el tamaño de las gotas de una emulsión agua/crudo. El mismo se encuentra distribuido por 5 capítulos. En el Capítulo I se presenta el planteamiento del problema, citas a trabajos anteriores a esta investigación y los objetivos del proyecto, entre los que se encuentran: caracterizar fisicoquímicamente la muestra de emulsión agua/crudo mediante Normas ASTM, determinar el mejor tiempo de exposición al microondas manteniendo una potencia fija, determinar la mejor potencia del microondas manteniendo un tiempo fijo, preparar emulsiones a 20, 40 y 60% v/v y determinar la

distribución del tamaño de gotas de todas las muestras de emulsión mediante microscopía óptica.

En el Capítulo II se presenta el marco teórico en el que se expone la mayor parte del material bibliográfico consultado a lo largo de la investigación, el mismo, será utilizado como base y comprensión en el análisis de los resultados a obtener.

En el Capítulo III se establece la metodología a emplear para alcanzar los objetivos planteados, en donde se expresa detalladamente todos los pasos a seguir.

En el Capítulo IV se dan a conocer los resultados obtenidos durante la investigación con su respectivo análisis; estos resultados son presentados mediante gráficos, imágenes y tablas.

En el Capítulo V se presentan tanto las conclusiones obtenidas del trabajo realizado como las recomendaciones para posteriores trabajos de investigación que den continuidad o ampliación del tema.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se muestran los puntos que dieron origen al inicio de esta investigación, así como también los objetivos, tanto el general como los específicos, que se desean alcanzar en la misma.

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante los últimos 30 años se han desarrollado interesantes descubrimientos en la aplicación de sistemas dispersos de fases no miscibles como agua en aceite conocidos con el nombre de emulsiones. La gran mayoría de los depósitos de crudos a nivel mundial se encuentran en pozos los cuales contienen agua, sólidos finos y aceite, donde generalmente el agua contiene sales disueltas formando salmueras formándose así una emulsión como sistema disperso. La emulsión también es generada durante el levantamiento, transporte y procesamiento del crudo. El 90% de las emulsiones de crudo son del tipo agua en crudo (W/O) (Xia y otros, 2004). El crudo está compuesto mayormente por hidrocarburos, como alifáticos y aromáticos, también de algunas moléculas que se comportan naturalmente como surfactantes en el crudo (asfaltenos y resinas) los cual han sido identificados como los mayores responsables de la estabilidad de estas emulsiones. Una emulsión puede ser de difícil o fácil separación, esto dependerá de una serie de factores como el porcentaje de agua en la emulsión, la cantidad de agitación, la cantidad y los tipos de agentes emulsificantes presentes, así como las propiedades del crudo y del agua (Marfisi, Salager, 2004).

Debido a fines económicos, transporte y una operación eficiente en refinería, la emulsión de crudo producida debe ser deshidratada. Los métodos tradicionales utilizados en la industria para separar el agua de dicha emulsión incluyen la aplicación de calentamiento, ruptura microbiana, centrifugación, separadores

electroestáticos, calentamiento-desemulsificante y adición de solventes, muchas de las cuales no recuperan el crudo en su totalidad, sino que solo proveen de separaciones parciales dejando grandes cantidades de agua en el crudo, asociándose en algunos casos un costo energético elevado.

Una de las tecnologías exploradas actualmente en el proceso de separación de fases de emulsiones, es el uso de microondas, el cual puede ser utilizado como un método de deshidratación de emulsiones complementario y en algunos casos como método alternativo, siendo una tecnología limpia, libre de químicos y/o calentamiento convencional.

El proceso de separación vía microondas genera movimientos en las moléculas de agua debido a efectos de bipolaridad o de resonancia magnética, produciendo la fricción suficiente para que el medio continuo (fase oleosa) disminuya su viscosidad hasta romper la película superficial que rodea a las gotas de agua, permitiendo de esta manera el coalescimiento de las gotas sin modificar las características del campo.

I.1 ANTECEDENTES

A continuación se mencionarán trabajos de investigación relacionados con el tema a desarrollar, los mismos serán tomados como referencia para la elaboración del presente proyecto, debido a la similitud en las experiencias y la importancia en sus resultados.

- **Fang y Lai (1994): “Calentamiento y separación de emulsiones agua-en-aceite por microondas”.**

Separan emulsiones de aceite de motor con agua destilada, colocando las termocuplas en tres (3) sectores distintos del plato giratorio del microondas; se aplican varios tiempos de radiación. Obtienen que el calentamiento es uniforme en las termocuplas independientemente de la posición que ocuparan sobre el plato giratorio, y además que el porcentaje de separación de agua, fue mayor para las muestras con una mayor cantidad de tiempo sometidas a microondas. Concluyen que el calentamiento por

microondas provee una nueva opción de ruptura de emulsiones W/O y mejora la sedimentación por gravedad, para separar las fases de agua y aceite. Aseguran que este método puede ser exitoso para separar emulsiones W/O viscosas y estables que son difíciles de bombear y mezclar con químicos demulsificantes. Pequeños gradientes de temperatura a través del cuerpo de las emulsiones irradiadas, prueban que las emulsiones viscosas son calentadas más rápidamente y uniformemente por microondas que por métodos tradicionales convectivos, proporcionando así una rápida separación W/O.

- **Zona, C. Ortiz, R. Correa (1998) “*Rompimiento de emulsiones agua en crudo utilizando microondas*”.**

En esta investigación utilizan el método de deshidratación por microondas para el rompimiento de emulsiones agua en crudo mediante la desestabilización de la fase interna; con propósitos de comparación utilizan un método tradicional que incluye desestabilizadores químicos combinado con calentamiento. Utilizaron relaciones de agua/crudo de 30/70 y 50/50. Diseñaron un sistema factorial para el análisis en donde se variaba el tiempo de exposición al microondas, porcentajes de electrolitos (NaCl), el tipo de surfactante y el tipo de proceso de elaboración de emulsión. Concluyen que el tiempo de tratamiento con microondas es menor que el requerido por el método convencional, presentando una relación directa con la cantidad de agua separada; además se determinó la influencia inversa de la concentración de electrolito en la variación de la temperatura para un determinado tiempo.

- **Padrón y Zúñiga (2005) “*Aplicación de la técnica de microscopía óptica para la caracterización de sistemas dispersos formados por crudo, agua y sólidos*”.**

En este trabajo de grado, proponen un método de caracterización para las fosas de producción Acema-100, Guara-2 y Merey-31 (San Tomé, Edo. Anzoátegui). Utilizan la técnica de microscopía óptica, para así poder

determinar la distribución del tamaño de gota y además la cantidad de agua en forma de gotas aglomeradas y gotas no aglomeradas, así como también los residuos sólidos presentes en estas muestras.

- **Armando J. Sorondo M. (2012) “Desestabilización de emulsiones w/o aplicando microondas en el material de distintas fosas”.**

Plantea un proceso por lotes a escala de laboratorio que permite conocer la influencia de la radiación de ondas electromagnéticas de microondas en muestras de crudos provenientes de diferentes fosas de producción ubicada en Anzoátegui-Venezuela. Luego de la radiación las muestras son sometidas a un proceso de centrifugación para separar el agua de la emulsión evaluando así el porcentaje de agua obtenido producto de la exposición al microondas. Las muestras son posteriormente sometidas a un análisis de microscopía óptica tanto antes de la irradiación, posterior a la irradiación y posterior a la centrifugación. Concluye que la distribución de tamaño de gota en las muestras fue considerablemente mayor luego de aplicar radiaciones microondas, por lo tanto pudo concluir que esta técnica de deshidratación es efectiva en la separación de agua en crudo.

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del microondas en el tamaño de gotas de una emulsión agua/crudo mediano.

I.2.2 Objetivos específicos

- (a) Caracterización fisicoquímica del crudo mediante las normas (ASTM D 2892, Deshidratación de crudos), (ASTM D 4007-11, Determinación de agua y sedimentos en el crudo por centrifugación), (ASTM D 4006-81, Agua en

crudo por destilación), (ASTM D 1298, Densidad de crudos por hidrometría)),
Distribución del tamaño de gotas.

- (b) Recombinación agua/crudo para emulsiones 20, 40 y 60 % v/v.
- (c) Evaluación del comportamiento de la emulsión agua/crudo a una potencia máxima (1000 watts), manteniendo un tiempo de exposición fijo con el fin de evaluar repetitividad.
- (d) Realización de un barrido de tiempo de exposición a una potencia fija.
- (e) Realización de un barrido de potencia a un tiempo de exposición fijo.
- (f) Medición y evaluación de la distribución de tamaños de gotas para los resultados obtenidos.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la serie de conceptos teóricos que son necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto.

II.1 EMULSIÓN

Una emulsión se considera en términos generales como un tipo de sistema disperso constituido por la dispersión de dos o más fluidos no miscibles o fases líquidas, en el que una de estas fases se encuentra distribuida de forma discontinua en el seno de la otra, denominándose fase dispersa y fase continua, respectivamente. Una de las fases suele ser agua o una disolución acuosa, y la otra una sustancia o disolución orgánica. La mayor parte de las propiedades de las emulsiones, tales como estabilidad, viscosidad, etc., dependen del tamaño de gota y de la distribución de tamaños, que va desde unos 10 nm hasta 1000 μm , aunque normalmente está comprendido entre 1 y 100 μm (Marfisi, 2005).

Los sistemas así obtenidos son denominados genéricamente emulsiones, sin embargo se consideran en función del tamaño de las partículas dispersas en la fase continua como: macroemulsiones (con un tamaño de gota entre 1 y 200 μm), minimulsiones o nanoemulsiones (con un tamaño entre 20 y 500 nm) y las microemulsiones (tamaño de gota inferior a 100 nm). La principal diferencia entre macroemulsiones y microemulsiones, es que las macroemulsiones no son sistemas termodinámicamente estables, mientras que las microemulsiones lo son (Fernández, 2006).

En la mayoría de los casos, las emulsiones se forman gracias a la presencia de uno o varios aditivos, agentes emulsionantes (normalmente tensoactivos y cotensoactivos), capaces de disminuir la energía superficial en la interfase de las

gotas producidas. Estos sistemas son típicamente multicomponentes e intrínsecamente inestables. Dentro de las principales propiedades de las emulsiones se encuentran que: son dispersiones de un líquido en otro en forma de gotas; son sistemas termodinámicamente inestables (son meta-estables, es decir, con cierta estabilidad cinética); es por ello que tienden a la completa separación de fases y que no se forman espontáneamente al mezclar las fases en equilibrio; sus propiedades dependen del método de preparación; el tamaño de las gotas es casi siempre superior a $0,1\ \mu\text{m}$, y normalmente está comprendido entre 1 y $10\ \mu\text{m}$; y, en la mayoría de los casos no son transparentes (Marfisi, 2005).

Durante las operaciones de extracción de petróleo, la mezcla bifásica de petróleo y agua de formación se desplazan en un medio poroso a una velocidad de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. 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 emulsión estabilizada tanto por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo como por sólidos (García, 2011).

II.1.1 Tipos de emulsiones

En cuanto a la clasificación de emulsiones, la más usada se encuentra basada en la polaridad de la fase continua comparada con la de la fase dispersa. En la mayoría de las aplicaciones el agua es uno de los dos fluidos, mientras que el otro fluido se caracteriza por tener una baja constante dieléctrica y, normalmente, es llamada aceite u orgánica. Se usan las abreviaturas O para el aceite y W para el agua, siguiendo la nomenclatura anglosajona (Salager, 1999). Las emulsiones se clasifican en:

- **Aceite en agua (O/W).** Esta emulsión contiene gotas de aceite dispersadas en agua, es la emulsión normal para todas las aplicaciones con excepción de la producción de petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa.

- **Agua en aceite (W/O).** En esta emulsión la fase dispersa es el agua mientras que la continua es el aceite, esta es la emulsión normal en la industria petrolera y la inversa para todas las demás aplicaciones.
- **Agua en aceite en agua (W/O/W).** Cuando las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotitas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple del tipo W/O/W. Las emulsiones múltiples se encuentran en forma espontánea en ciertas circunstancias, o pueden prepararse a propósito.
- **Aceite en agua en aceite (O/W/O).** Este tipo de emulsión no se encuentra con frecuencia y está constituida por una fase continua de aceite con gotas dispersas de agua en su interior, las cuales a su vez contienen pequeñísimas gotas de la fase aceitosa.

En la Figura N° 01 se presenta un ejemplo del tipo de emulsiones más comunes.

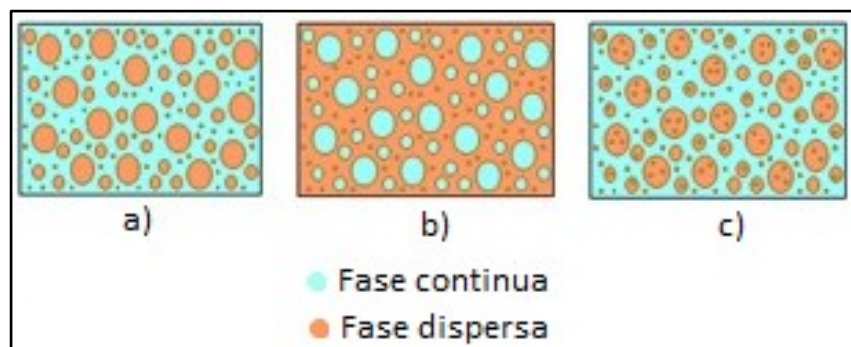


Figura N°. 01. Tipos de emulsiones: a) Directa: O/W; b) Inversa: W/O; c) Múltiples: W/O/W.

II.1.2 Estabilidad de emulsiones

Dado que las emulsiones no son estables termodinámicamente, el control de las mismas está limitado al control cinético de la separación de los constituyentes (agua y aceite). Existen diferentes metodologías para aumentar o disminuir la estabilidad de emulsiones como el uso de dispersantes mecánicos y/o aditivos químicos que cambian tanto las propiedades interfaciales de las gotas de la emulsión como las propiedades viscosas del medio continuo. La estabilidad de emulsiones

puede ser descrita por la teoría DLVO (llamada así por sus creadores: Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) y sus implementaciones que tienen en cuenta diferentes tipos de interacciones, como interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, impedimentos estéricos, etc. (Fernández, 2006).

La película interfacial formada estabiliza la emulsión debido a diferentes causas como: aumento de la tensión interfacial, la presencia de sales; formación de una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas; si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras (García, 2011).

La estabilidad de una emulsión está determinada por la velocidad de separación de fases, el cual es un fenómeno irreversible. Esta velocidad está directamente relacionada con la estabilidad de la delgada película de líquido que separa a las gotas dispersas y en la factibilidad de retardar o evitar el drenaje de la película interfacial, sobre lo cual contribuyen significativamente las fuerzas de London-Van der Waals, las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de corto alcance.

II.1.2.1 Fuerzas intermoleculares.

Se presentan varios tipos de fuerzas intermoleculares, que se clasifican en: atractivas (negativas), repulsivas (positivas) y las de corto alcance (positivas/negativas) dependiendo de la naturaleza del sistema (López, 2004).

Las fuerzas atractivas, propuestas por Van der Waals, se plantean en tres casos:

- De **orientación** (Keesom), en las cuales la energía potencial promedio se debe a la interacción dipolo permanente/dipolo permanente.
- De **inducción** (Debye), en las cuales una molécula que posee un dipolo permanente produce, sobre una molécula sin dipolo permanente, un dipolo inducido.

- De **dispersión** (London), en las cuales una molécula tiene un momento dipolar fluctuante que induce momentos dipolares sobre las moléculas vecinas.

Las fuerzas repulsivas, que se originan cuando dos moléculas se aproximan, se deben a que sus nubes electrónicas interactúan provocando una repulsión llamada *estérica*, lo cual implica una relación de contacto.

II.1.2.2 Principales mecanismos de ruptura de emulsiones.

Entre los principales mecanismos de ruptura de emulsiones se encuentran:

- **Cremado y sedimentación:** Este proceso resulta de fuerzas externas, usualmente gravitacionales o centrífugas. Cuando tales fuerzas exceden el movimiento térmico de las gotas (movimiento Browniano), un gradiente de concentración se acumula en el sistema de tal forma que las gotas más grandes se muevan más rápidamente, ya sea a la superficie (si la densidad es menor a la del medio) o al fondo (si la densidad es mayor que la del medio) del recipiente. **Floculación:** Este proceso consiste en la agregación de gotas (sin ninguna cambio en el tamaño del gotas iniciales primarias) en unidades más grandes. Es el resultado de atracciones de Van der Waals que son universales a todos los sistemas dispersos. La floculación es producida cuando no existe suficiente repulsión para mantener las gotas separadas a una distancia donde la atracción de Van der Waals es débil. La floculación puede ser fuerte o débil, dependiendo de la magnitud de la energía de atracción involucrada.
- **Maduración de Ostwald:** Este efecto resulta de la solubilidad finita de las fases líquidas. En las emulsiones que son generalmente polidispersas, las gotas más pequeñas tendrán mayor solubilidad en comparación con las gotas más grandes. Con el tiempo, las gotas más pequeñas, más solubles que las grandes, se disuelven y reprecipitan en forma de partículas mayores, obteniendo de esta manera una distribución del tamaño de gota desplazada hacia valores mayores.

- **Coalescencia:** Se refiere al proceso de disminución e interrupción de la película líquida entre las gotas, con el resultado de la fusión de dos o más gotas para convertirse en gotas más grandes. El caso límite de coalescencia es la separación completa de la emulsión en dos fases líquidas distintas. La fuerza motriz de coalescencia es la superficie o película fluctuante; esto resulta en una aproximación cercana a las gotas por lo cual las fuerzas de Van der Waals son fuertes y propician su separación.

El proceso de coalescencia se puede definir 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 cuando se vencen las barreras energéticas asociadas con las capas de emulsionante adsorbido y se drena la película de fase continua entre dos gotas.

- **Inversión de fases:** Es el proceso en el cual ocurrirá un intercambio entre la fase dispersa y el medio. Por ejemplo, una emulsión O/W puede con el tiempo cambiar su condición e invertirse a una emulsión W/O. En muchos casos, la inversión de fases pasa a través de un estado de transición en el cual se producen múltiples emulsiones.

En la Figura N° 02 se ejemplifica mediante imágenes, los diferentes tipos de mecanismo de ruptura de emulsiones.

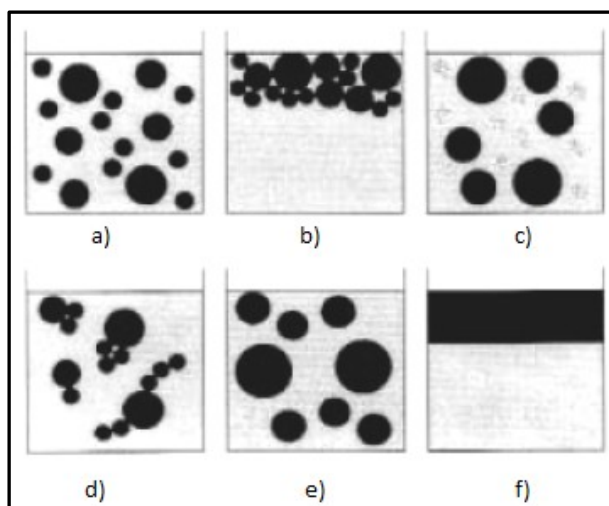


Figura N°. 02. Mecanismos más importantes de ruptura de emulsiones: a) emulsión estable; b) cremado; c) maduración de Ostwald; d) floculación; e) coalescencia; f) separación de fases.

II.1.2.3 Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión.

La estabilidad y rompimiento de una emulsión depende de varios factores (Marfisi, Salager, 2004):

- **Viscosidad de la fase externa:** Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.
- **Tamaño de la gota:** Gotas menores a 10 μm generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable.
- **Relación de volumen de fases:** Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gotas y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.

- **Temperatura:** Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión. En presencia de surfactantes aniónicos, un aumento de temperatura aumenta la afinidad de estos por la fase acuosa, mientras que lo inverso ocurre con surfactantes no iónicos.
- **pH:** La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua-aceite.
- **Envejecimiento de la interfase:** A medida que la interfase envejece la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 o 4 horas. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. Además la cantidad de agentes emulsionantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.
- **Salinidad de la salmuera:** La salinidad de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal, favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a reducir la estabilidad de la emulsión.
- **Tipo de aceite:** Los crudos de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de crudo determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.

- **Diferencia de densidad:** La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura, se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, se acelera la coalescencia.
- **Presencia de cationes:** Los cationes divalentes como calcio y magnesio tienen tendencia a producir una compactación de las películas adsorbidas, probablemente por efecto de pantalla electrostática de un lado, y por otro, la precipitación de sales insolubles en la interfase.
- **Propiedades reológicas interfaciales:** Generalmente, cuando una interfase con moléculas de surfactantes adsorbidas se estira o dilata se generan gradientes de tensión interfacial. Los gradientes de tensión interfacial se oponen al estiramiento e intentan restaurar la uniformidad de la tensión interfacial. Como consecuencia, la interfase presenta una cierta elasticidad. Este es el efecto llamado Gibbs-Marangoni.
- **Relación agua/aceite:** La observación general de la influencia de la relación agua/aceite sobre la estabilidad, es que mientras mayor es el contenido de agua en el sistema, mayor es la estabilidad de las emulsiones O/W, mientras que al disminuir la fracción de agua son más estables las emulsiones de tipo W/O (López, 2004).

Otro mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsionantes son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsionantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se adhieren en la superficie de la gota y forman una barrera física. Algunos de estos sólidos son el sulfuro de hierro y la arcilla (Marfisi, Salager, 2004).

Se ha reportado ampliamente que la estabilidad de las emulsiones de agua en crudo es de origen estérico (López, 2004). La estabilización de las gotas de agua se debe a especies presentes en el crudo; éstos contienen asfaltenos, resinas, compuestos saturados y aromáticos y sólidos finos suspendidos en una proporción que depende del tipo y el origen del crudo. Estas sustancias son las responsables de la estabilidad de las emulsiones, ya que son capaces de formar alrededor de las gotas dispersas, una película envolvente que evita la coalescencia.

II.1.3 Método experimental para caracterizar emulsiones

En la caracterización de emulsiones se establecen parámetros característicos como el diámetro medio de gota, el número de gotas de cada tamaño existente y su respectiva función de distribución. Estos parámetros se determinan experimentalmente mediante métodos basados en fenómenos físicos. Estos métodos se clasifican como métodos “globales” que determinan una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia, y que por lo tanto dan solo un diámetro equivalente. Por otro lado se encuentran los métodos “individuales” que consideran las propiedades a la escala de la gota, y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaño. Los métodos individuales pueden subdividirse de acuerdo a los fenómenos involucrados: microscopía y análisis de imagen, dispersión de radiación, difracción de radiación, propiedades eléctricas, y movimiento relativo gota-fase externa.

II.1.3.1 Microscopía óptica y análisis de imágenes.

La observación directa o la fotografía en microscopía óptica son los métodos más simples, y los únicos que pueden considerarse como absolutos (Isaacs, Chow, 1992); permiten al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas.

El límite inferior de la microscopía óptica es del orden de 1 μm , en buenas condiciones de iluminación y de contraste. Sin embargo para tales dimensiones, el movimiento browniano se vuelve un problema y se requiere utilizar mucha

sensibilidad y alumbrados flash para “inmovilizar” la imagen. Las gotas grandes ($d \geq 100 \mu\text{m}$) pueden, por otro lado, aplastarse entre las láminas y por lo tanto aparecer con un diámetro aumentado o enmascarado, sin embargo se puede corregir este problema procurando colocar las láminas cuidadosamente, de manera que la gota tomada se expanda por el peso de la lámina y no por una fuerza ejercida manualmente.

La información típica que se puede encontrar en las imágenes es el estado de la muestra, geometría y dispersión entre otros. En las emulsiones, esto se traduce en el tamaño de la partícula y su concentración. La serie de imágenes suministran información sobre las interacciones y cinética de las gotas de procesos importantes dentro de las emulsiones, como floculación y coalescencia, los cuales son parámetros fundamentales para el entendimiento del comportamiento de la emulsión y la estabilidad de la misma (Sorondo, 2012).

II.1.3.2 Distribución de tamaño de gotas.

Teóricamente, es posible definir el tamaño de una partícula en términos de una característica geométrica como son: longitud, área proyectada, área superficial, volumen, o en términos de una propiedad física medida que depende del tamaño como: velocidad de sedimentación, coeficiente de difusión, ángulo de difracción de luz, sin embargo es común referir el tamaño de la partícula a una dimensión de longitud.

No obstante, un sistema de partículas está constituido por unidades elementales que no poseen el mismo tamaño, por lo que se suele hablar de una distribución de tamaños de partículas, la cual es una propiedad intensiva de una dispersión, o más precisamente de las gotas y sólidos que la componen. Ésta permite describir la geometría de una dispersión a través de análisis estadísticos del conjunto de partículas. Las propiedades de tales sistemas comúnmente caen dentro de la clase que pertenece a la partícula individual, en donde se encuentra el tamaño y forma de la partícula, su volumen y su área superficial (Sorondo, 2012).

Normalmente, la conducta de una muestra grande de partículas es más importante que las características de una sola partícula. Sin embargo, este grupo de partículas por lo general, no poseen una sola clasificación según su tamaño, sino que son típicamente una mezcla particular con diferentes formas y tamaños.

Para establecer una distribución de tamaños de partículas se tienen dos criterios: el primero establece cómo es definido el tamaño de cada partícula individual, el método de medición no importa, éste define si una partícula dada pertenece a algún intervalo de tamaño o clase de tamaño según el principio de medida usado. El segundo criterio establece cómo es contabilizada la cantidad de partículas determinada, esto denota si las cantidades relativas son basadas en el número, volumen, masa o superficie de las partículas, cada una de las cuales está relacionada con una dimensión diferente (Padrón, Zúñiga, 2005):

- Fracción del número total de las partículas: determina qué fracción del número total de partículas corresponde a las partículas de cada clase o tamaño.
- Fracción de la longitud total de las partículas: determina la fracción de la longitud total de las partículas que corresponde a las partículas de cada clase o tamaño.
- Fracción del área o superficie total de las partículas: determina la fracción del área o superficie total de las partículas que corresponde a las partículas de cada clase o tamaño.
- Fracción del volumen o masa total de las partículas: determina la fracción del volumen o masa total que es ocupado por las partículas de cada clase o tamaño.

Dependiendo del método de medición, estas fracciones pueden calcularse en lo que se refiere al número de partículas, su área total proyectada o su volumen total (o masa). Una buena representación general del tamaño de las partículas es una curva de distribución, en la que el intervalo del diámetro de las partículas, o su equivalente, se divide en un número apropiado de intervalos de clase de cierta amplitud

seleccionada, y se expresa una medida de partículas (que puede ser número, longitud, superficie o volumen) que se encuentran en cada intervalo de clase, preferiblemente como porcentaje del total. Las curvas de distribución más utilizadas son la curva de densidad de distribución y la curva de distribución acumulada.

II.1.4 Proceso de elaboración de emulsiones

Una emulsión puede ser obtenida mediante un proceso que se realiza después de formular el sistema y consiste en promover la dispersión de una fase en la otra. Existen varios tipos de elaboración de emulsiones, basadas en tres principios (López, 2004):

- La producción de una inestabilidad fluomecánica, que se logra con la ayuda de un aparato de tipo mezclador o dispersador (agitador de hélice o turbina, homogeneizador) en dos etapas:
 - Cizallamiento intenso para producir un área interfacial importante.
 - Inestabilidad de la formación bajo el efecto de fuerzas de inercia o capilares.
- La introducción de gotas de fase interna en el seno de la fase externa mediante un procedimiento físico como la condensación de vapor.
- La formación de emulsiones espontáneas, sin aparato mecánico, debido a la transferencia de masa que produce una inestabilidad fisicoquímica.

La forma típica como se producen las emulsiones es suministrando agitación a un sistema surfactante/agua/aceite, y las propiedades de las emulsiones obtenidas son un efecto combinado de las variables de formulación, composición y agitación. La formación de una emulsión por agitación mecánica de un sistema polifásico es un proceso complejo, en el cual los esfuerzos fluomecánicos producidos por el agitador, se transmiten a la interfase a través de la fase continua y una vez aplicados a la interfase, deben resultar en cizallamiento o estiramiento de las estructuras formadas con los elementos de la fase dispersa.

El proceso de agitación está determinado por la intensidad y el tiempo de agitación, lo cuales inciden sobre el tamaño de gota de la emulsión y por tanto sobre las propiedades de los sistemas emulsionados (López, 2004).

II.2 DESHIDRATACIÓN DE CRUDOS

La deshidratación de crudo 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.

Existen varias razones para realizar la deshidratación, así como un posterior proceso de desalación (López, 2004):

- Las especificaciones de los compradores son de un contenido máximo permisible de sedimentos y agua. Generalmente, este porcentaje es igual o inferior al 1% (Marfisi, 2005).
- El crudo se compra y se vende basado en °API, el agua origina una disminución de la gravedad °API, reduciendo el precio de venta del crudo.
- El crudo emulsificado incrementa costos de transporte, por la movilización de un volumen ocupado por agua sin valor comercial.
- La viscosidad del crudo se incrementa con un mayor contenido de agua dispersada.
- Las sales minerales presentes en el agua (de producción) ocasionan corrosión en los equipos de producción, tuberías y tanques de almacenamiento.

En la industria, dependiendo de las características del crudo, 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. Los métodos físicos, tales como eléctricos, térmicos y gravitacionales (p.e. hidrociclones), tienen como finalidad incrementar la frecuencia en la colisión entre las gotas, mientras que los métodos químicos intentan hacer la estabilidad de la película entre gotas suficientemente débil, para disminuir la resistencia a la coalescencia.

II.2.1 Agentes químicos desestabilizantes de emulsiones

Los desestabilizantes químicos o deshidratantes, son compuestos que reducen la tensión interfacial entre el agua y el crudo, debilitando la película interfacial y generando la coalescencia entre las gotas de agua. Se utilizan productos químicos específicos para desestabilizar las emulsiones de agua en crudo y promover la coalescencia de las gotas. Usualmente son razonables en costos, y frecuentemente minimizan la cantidad de calor y el tiempo requerido para la separación. Deben ser sustancias similares a los emulsificantes, y poseer ciertas características:

- Poseer una fuerte atracción hacia la interfase agua-aceite, para desplazar y/o neutralizar los surfactantes naturales presentes en la interfase entre las gotas dispersadas y la fase continua.
- Para impulsar la floculación, debe neutralizar cualquier carga eléctrica repulsiva entre las gotas dispersadas y permitir el contacto entre las gotas.
- Con el fin de promover la coalescencia, deben permitir a las gotas pequeñas, combinarse con gotas de tamaño suficientemente grande para sedimentar; para lo cual se requiere la ruptura de la película que rodea y estabiliza las gotas.
- Deben prevenir la readsorción de los surfactantes presentes en el crudo, para evitar que se vuelva a formar la emulsión.

II.2.2 Calentamiento

El tratamiento térmico consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor como calentadores de crudo y hornos. Estos calentadores pueden ser de tipo directo o indirecto. Y cuentan con las siguientes ventajas:

- Reduce la viscosidad de la fase continua.
- Aumenta la colisión de las gotas de agua.
- Incrementa la diferencia de densidad entre la salmuera y el crudo.

- Disuelve las parafinas cristalizadas que le dan estabilidad a las emulsiones.
- Disminuye la adsorción de agentes estabilizantes y debilita la película interfacial.

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

- Provoca la migración de los compuestos más volátiles del crudo hacia la fase gaseosa, ocasionando una disminución de volumen del crudo y una disminución en su gravedad API.
- Aumenta los costos de combustible.
- Incrementa los riesgos en las instalaciones.
- Causa depósito de coque y precipitación de sales.

II.2.3 Deshidratación electrostática

Industrialmente también es utilizado en el tratamiento eléctrico, el cual 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. Poseen la ventaja en comparación con otros, en que son muy pocos los problemas de corrosión e incrustación de sales debido a las bajas temperaturas de trabajo, su tiempo de residencia es sustancialmente menor (15 a 55 minutos). Por otra parte, son de menor tamaño, y cuentan con una gran flexibilidad en cuanto a las fluctuaciones o variaciones en los volúmenes de producción (Marfisi, 2005).

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

II.2.4 Radiación con microondas

Una técnica alternativa de separación es el uso de las microondas. El concepto de demulsificación por microondas, se introdujo inicialmente por Klaila y Wolf (Vázquez, 2011). Esta técnica produce la desestabilización de la emulsión de dos formas:

- Aumenta la temperatura de la emulsión lo cual hace que disminuya la viscosidad y se rompa la capa externa de las gotas permitiendo la coalescencia
- Aumenta la rotación de dipolos moleculares a una velocidad de $4,9 \times 10^9$ rotaciones por segundo lo que produce una gran fricción y calentamiento extremo llamado *Calentamiento Volumétrico*, que se presenta dentro de la emulsión produciendo una reducción del potencial zeta, permitiendo separar la fase acuosa del aceite.

Una síntesis de estos dos mecanismos resulta en la separación de una emulsión sin adición de ningún agente químico. Por lo tanto, el aceite recuperado de una emulsión puede ser reutilizado y la contaminación ambiental causada por los productos químicos se pueden evitar (Vázquez, 2011).

II.3 DESHIDRATACIÓN POR MICROONDAS

II.3.1 Microondas

Las microondas son ondas de radio en una banda de frecuencia específica en el espectro electromagnético. Los hornos de microondas electromagnéticas usan emisoras de ondas de radio llamados magnetrones para generar la señal y las guías de onda para transportar la energía a una cavidad que contenga el elemento a ser calentado. Las microondas penetran en el elemento que se calienta y rebotan en las paredes de la cavidad hasta que se disipa. Sólo las moléculas que absorben la energía de microondas se calientan. Estas viajan en línea recta y pueden ser reflejadas, transmitidas o absorbidas a lo largo del camino y tienen como característica principal

producir cambios en la rotación molecular y en la movilidad iónica del medio sin alterar la muestra (Sorondo, 2012).

La Comisión Federal de Comunicaciones (FCC), de EE.UU. posee reservadas dos frecuencias para el calentamiento por microondas, las cuales son comúnmente utilizadas para aplicaciones industriales, científicas y con fines médicos, estas frecuencias son de 915 y 2450 MHz. Sin embargo es más común la frecuencia de 2450 MHz y es la que utilizan todas las unidades de hornos microondas caseros. Recientemente, los hornos microondas que permiten el procesamiento a frecuencias variables desde 900 y 18000 MHz se han desarrollado para el procesamiento de materiales. La producción de energía típica de un sistema de microondas es de 600-700W. Así, en 5 minutos, aproximadamente 43000 cal se suministrarán a la cavidad de microondas para el calentamiento de una muestra (Vázquez, 2011). En la Figura N° 03 se presenta el rango de frecuencia de las ondas microondas dentro del espectro electromagnético.

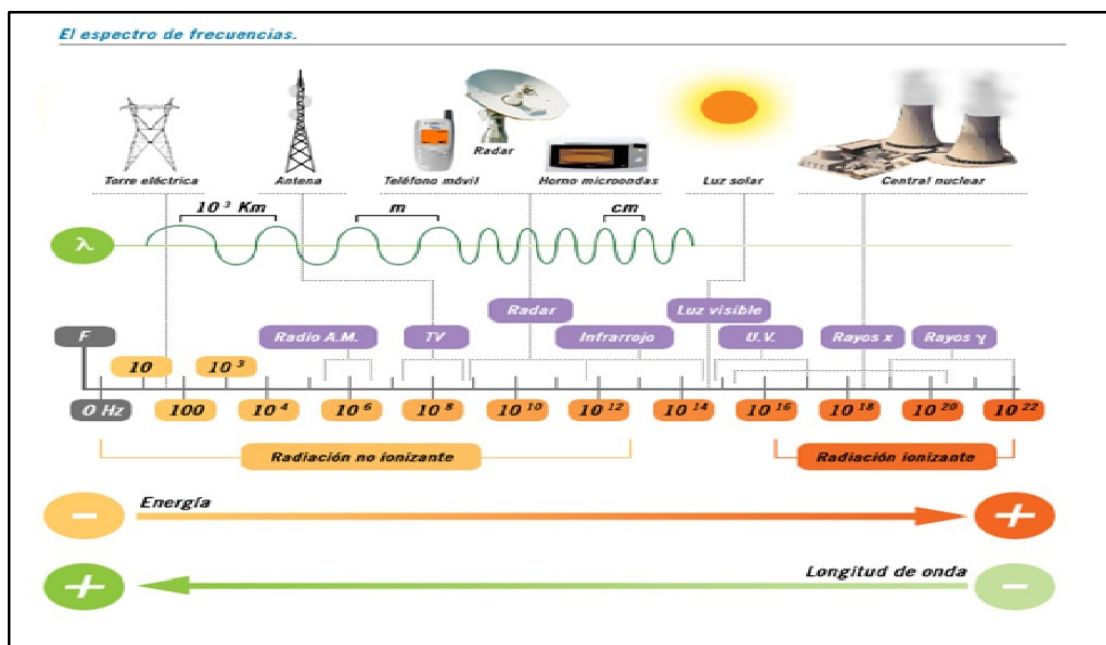


Figura N°. 03. Rango de frecuencia de las microondas (Vázquez, 2011).

II.3.2 Calentamiento por microondas

Al aplicar a los materiales ondas electromagnéticas a frecuencias de microondas, ocurren movimientos de las moléculas polares o de los iones cargados eléctricamente. Los movimientos pueden ser de traslación (en el caso de cargas libres) o de rotación y vibración (en el caso de cargas enlazadas). Este último factor se refiere a la pérdida de energía electromagnética cuando son absorbidas por sustancias disipativas (conocidas como dieléctricos).

Estos movimientos producen diferentes tipos de calentamientos, entre los que están: rotación dipolar, calentamiento resistivo, calentamiento electromagnético y calentamiento dieléctrico. Dependiendo del material el calentamiento puede deberse a uno o a la combinación de varios.

La rotación dipolar funciona sobre moléculas polares eléctricamente neutras con carga eléctrica positiva y negativas separadas espacialmente. La fricción molecular resultante genera calor de forma instantánea, con la característica especial que se trata de un calor uniforme a través de todo el volumen del material. Finalmente, el calentamiento dieléctrico es función de la rotación dipolar y del calentamiento resistivo (Vázquez, 2011). En la Figura N° 04 se presenta una representación de la molécula del agua frente a una onda electromagnética.

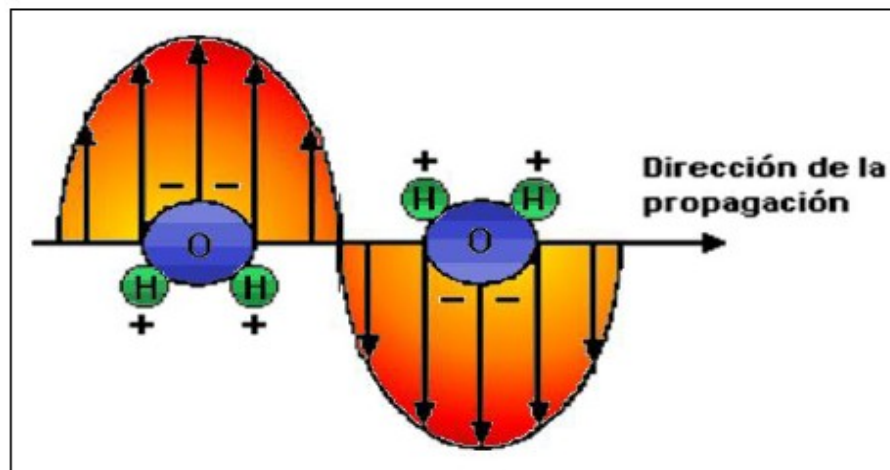


Figura N° 04. Representación esquemática de la molécula del agua, de estructura fuertemente polar, frente a una onda electromagnética (Vázquez, 2011).

Al utilizar las microondas en procesos de calentamientos de materiales, estos sufren un proceso de calentamiento completamente diferente del experimentado al hacerlo por calentamiento convencional. A continuación se mencionan algunas ventajas de emplear esta técnica (Vázquez, 2011):

- **Penetración de la energía:** Depende tanto de la frecuencia como de las características dieléctricas del material. Esto implica que en un sistema de calentamiento por microondas el calor es generado en el interior de los materiales y no en la superficie, lográndose de esta manera distribuciones uniformes de temperatura en el material, así como también menos daños en la superficie. En la Figura N° 5 se presenta una comparación cualitativa de los gradientes de temperatura entre el calentamiento convencional y con microondas.

En sistemas convencionales, por convección o conducción si se quiere hacer calentamientos rápidos o intensos, la temperatura suministrada en la superficie del material debe ser elevada para lograr el gradiente necesario para calentar el interior. Estas elevadas temperaturas en la superficie pueden ocasionar un daño en el material y por ende se afectará su calidad.

- **Velocidad en el calentamiento:** El proceso de calentamiento por energía microondas es más rápido con respecto a los métodos convencionales, debido a que el calor es generado directamente en el producto.

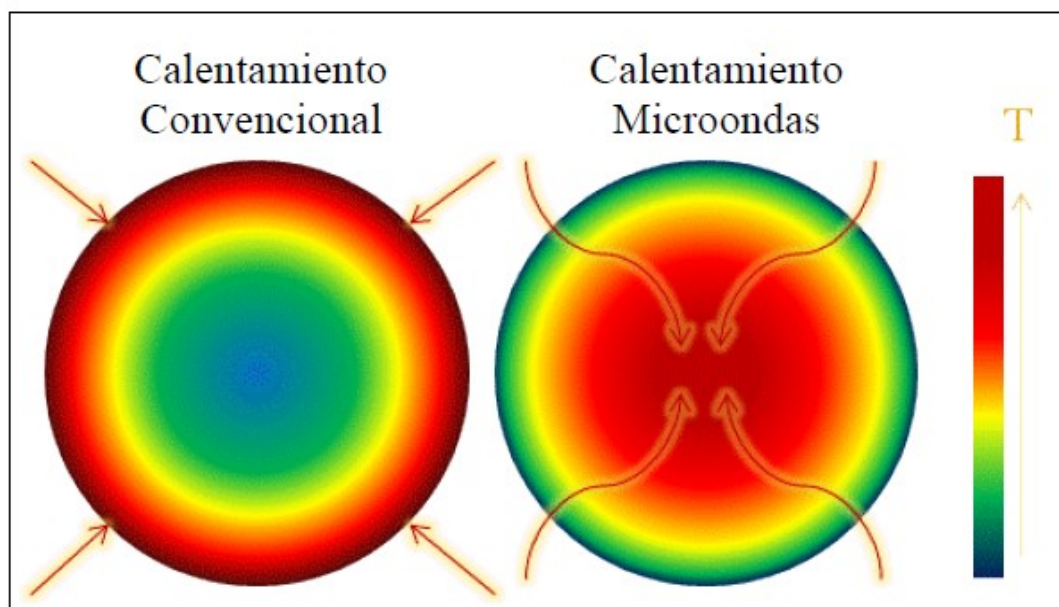


Figura N° 05. Comparación cualitativa de los gradientes de temperatura en el calentamiento convencional y con microondas (Vázquez, 2011).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En esta sección se presenta el procedimiento experimental llevado a cabo para lograr todos los objetivos planteados al inicio del proyecto.

En la Figura N° 06 se presenta un esquema de la metodología empleada a lo largo del trabajo.

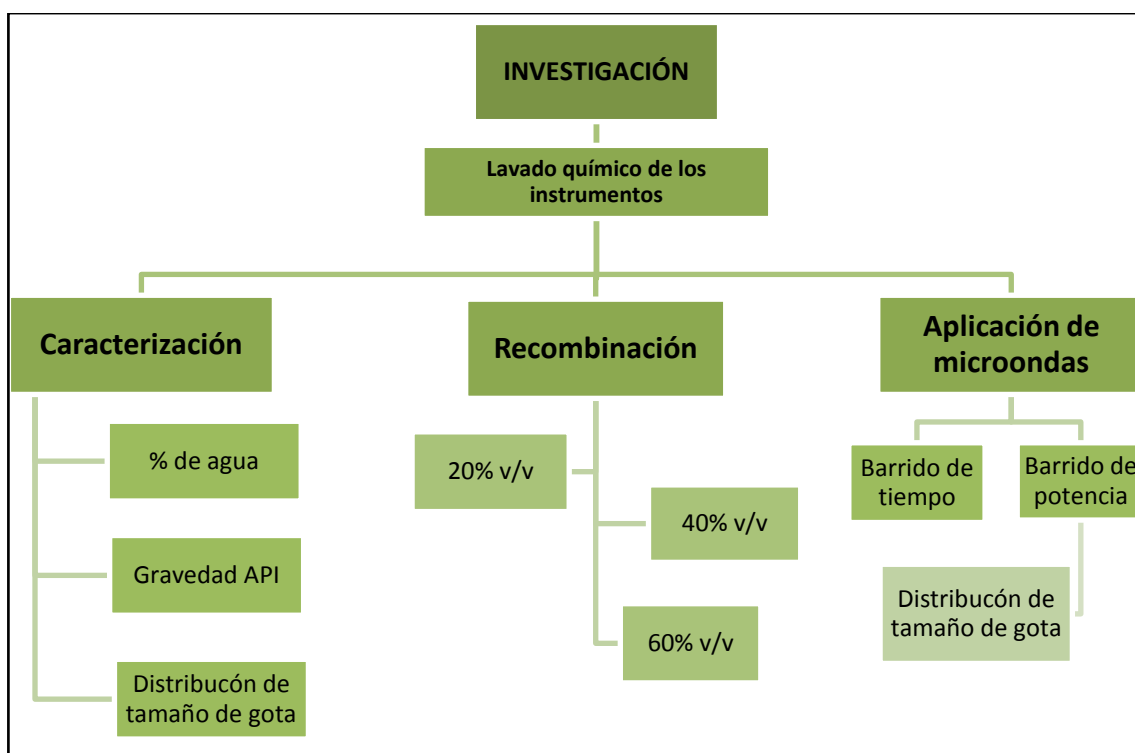


Figura N° 06. Esquema de la metodología empleada en el desarrollo del presente proyecto.

III.1 PROCESO DE LAVADO QUÍMICO DE LOS INSTRUMENTOS DE VIDRIO.

Gracias a la gran afinidad del agua con el material de vidrio, es importante garantizar que los instrumentos se encuentren en óptimas condiciones y libre de

impurezas. En la siguiente Figura N° 07 se presenta el esquema experimental del proceso del lavado químico de los instrumentos.

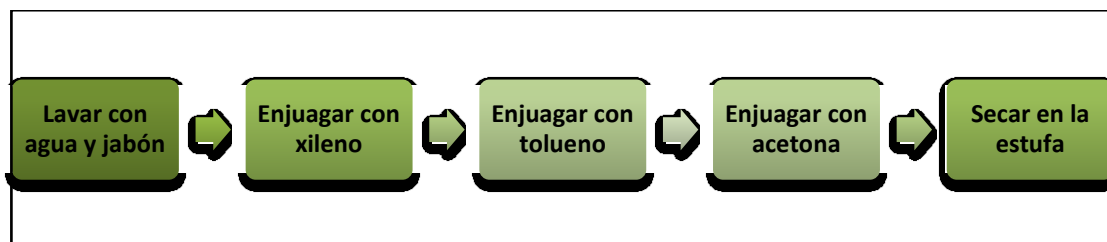


Figura N° 07. Esquema experimental del proceso del lavado químico de los instrumentos.

De acuerdo a la figura N° 07, el procedimiento realizado para el lavado químico de los instrumentos fue el siguiente:

- (a) Se lavaron todos los instrumentos de vidrio con agua y jabón de manera tradicional.
- (b) Se agregó una pequeña cantidad de xileno con el fin de curar al equipo, procurando que la mayor cantidad de la sustancia entrara en contacto con las paredes de vidrio.
- (c) Se realizó el mismo paso anterior pero utilizando tolueno. Este procedimiento se debe a que la mezcla de agua y xileno forman un azeótropo que disminuyen el punto de ebullición de ambos compuestos; entre el xileno y el tolueno existe una alta solubilidad por lo que curar con tolueno permitió retirar los excesos.
- (d) Se agregó acetona. Su alta volatilidad permitió el secado rápido de los instrumentos.
- (e) Se introdujeron los instrumentos en una estufa para secado.

Es importante destacar que debido a la toxicidad de los químicos a utilizar, todo el procedimiento planteado, exceptuando el paso (a) y (e), se realizó bajo una campana de extracción, para mayor seguridad se utilizó una máscara de seguridad respiratoria.

III.2 CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO

III.2.1 Determinación del porcentaje de agua en el crudo.

Para determinar la cantidad de agua contenida en la muestra de crudo en estudio, se utilizó la Norma ASTM D 4006-81 “*Método estándar de prueba de agua en crudo por destilación*”. Los pasos que se realizaron se plantean a continuación:

- (a) Se realizó el lavado químico del equipo tal como se planteó en el punto III.1.
- (b) Se realizó el montaje del sistema, el cual consta de: una manta de calentamiento, un balón de 500 mL, una trampa o sifón graduado con incrementos de 0,025 mL y un condensador Liebig.
- (c) Se hizo pasar el agua de refrigeración por los compartimientos del condensador Liebig.
- (d) En un cilindro graduado de 10 mL, se agregó 5 mL de crudo cuidadosamente procurando no manchar las paredes internas del cilindro.
- (e) Dentro de la campana de extracción, se agregó 50 mL de xileno en un beaker de 100 mL.
- (f) Se agregó el crudo y el xileno dentro del balón, el cual se mantuvo reposado dentro de la manta de calentamiento. Al mismo se le agregaron las perlas de ebullición para evitar el deterioro del frasco.
- (g) Se inició el calentamiento de la manta a baja velocidad durante 30 minutos y de esta manera se previnieron lesiones del equipo por un calentamiento brusco así como también posibles pérdidas de agua.
- (h) Luego de los 30 minutos, se ajustó la velocidad de calentamiento a razón de descarga de destilado de 2 a 5 gotas por segundos. Se continuó destilando hasta que no se observaron restos de agua en ninguna parte del equipo, a excepción del sifón, y el volumen de agua en el mismo permaneció

constante por al menos 5 minutos. En el caso donde se observó acumulación de agua persistente en el condensador, se enjuagó con xileno introduciéndolo por el tope del equipo.

Esta operación se repitió tres veces vez para cada muestra, a fin de evaluar repetitividad de los resultados.

Para determinar el porcentaje de agua contenido en la muestra, se utilizó la siguiente ecuación:

Donde:

: Porcentaje de agua en la muestra (%).

Volumen de agua observado en el sifón (mL).

: Volumen de la muestra de crudo tomado (mL).

III.2.2 Determinación de agua y sedimentos en el crudo.

El propósito de esta prueba es determinar la cantidad de agua libre y de sólidos que se encuentren presentes en la emulsión. Para su realización se utilizará la norma ASTM D 4007-02 “*Método de prueba estándar para agua y sedimentos en crudo por método centrífugo*”. El procedimiento a seguir se presenta a continuación:

- (a) Agregar 5 mL de crudo cuidadosamente en un cilindro cónico de 15 mL (comúnmente llamado “zanahoria”), evitando que la muestra se adhiera a las paredes del frasco.
- (b) Dentro de la campana de extracción, tomar 5 mL de tolueno con el uso de una pipeta y agregar a la zanahoria.
- (c) Con el uso de una varilla de vidrio, agitar vigorosamente la mezcla por aproximadamente 30 segundos, evitando el derrame de la misma.
- (d) Repetir los pasos (a), (b) y (c) para obtener una segunda muestra a analizar y de esta manera evaluar repetitividad.

- (e) Colocar las mezclas en una centrífuga como la que se presenta en la Figura N° 8.
- (f) Ya que el equipo cuenta con 4 compartimientos, se deberá colocar dos zanahorias con agua destilada, esto permitirá equilibrar el peso y evitar daños del mismo.
- (g) Sellar y encender la centrífuga, ajustando la velocidad a 2700 rpm durante 15 minutos. La selección de esta velocidad se debe a la capacidad del equipo, a mayores velocidades se han presentado problemas operacionales, sin embargo en trabajos anteriores como el de Sorondo, A. (2012) se han obtenido buenos resultados con el uso del mismo equipo a dicha velocidad.
- (h) Transcurrido los 15 minutos, retirar las muestras del equipo y colocarlas en una gradilla.
- (i) Expresar de manera cuantitativa la cantidad de agua libre y sólidos separados en la emulsión de acuerdo a las líneas rotuladas de los tubos.



Figura N° 08. Centrífuga.

III.2.3 Deshidratación del crudo.

El proceso de deshidratación se realizó con dos finalidades; en primer lugar se realizó como paso previo en la determinación de la densidad o gravedad API del crudo; y en segundo lugar sirvió como base en la recombinación del crudo, establecido en los objetivos del proyecto.

A continuación se presentan los pasos seguidos en el proceso de deshidratación del crudo:

- (a)** Se realizó el montaje del sistema tal como aparece en la Figura N° 09.
- (b)** Se tomó una muestra de crudo de 500 mL y se agregó a un balón de 1000 mL.
- (c)** Se cubrió el balón con una cinta de calentamiento para garantizar un calentamiento uniforme y evitar pérdidas de calor.
- (d)** Se colocó hielo seco en la trampa para vacío. Con este instrumento se garantizó condensar gases livianos que no lograron ser condensados por la refrigeración con agua.
- (e)** Se ajustó la velocidad de calentamiento del autotransformador a 20.
- (f)** Se encendió la bomba de vacío y se ajustó la perilla hasta llegar a 15 pulgadas de mercurio.
- (g)** Se mantuvo el calentamiento por aproximadamente 4 horas hasta que no se observaron residuos de agua en el condensador.



Figura N° 09. Sistema de deshidratación de emulsiones agua/crudo al vacío.

III.2.4 Determinación de la densidad del crudo.

Para determinar la gravedad API del crudo se sometió a la muestra a un proceso de deshidratación, tal como se planteó en el punto III.2.3. Este procedimiento se rigió bajo la norma ASTM D-1298, “*Determinación de Gravedad API por método hidrométrico*”.

El planteamiento para la determinación de la densidad del crudo se presenta de la siguiente manera:

- (a) Se tomaron aproximadamente 100 mL de crudo deshidratado en un cilindro graduado.
- (b) Se sumergió el cilindro con la muestra en un baño termostático a 60 °F como el que aparece en la Figura N° 10.
- (c) Se introdujo un termómetro dentro de la muestra para verificar la temperatura adecuada de medición (60 °F).
- (d) Una vez alcanzada la temperatura deseada, se introdujo el hidrómetro pertinente. Para determinar el hidrómetro adecuado se realizaron diferentes verificaciones hasta que el hidrómetro seleccionado alcanzara el equilibrio en donde se logró obtener una lectura.

- (e) Una vez determinado el hidrómetro correcto, se dejó reposar el instrumento por unos segundos hasta que se mantuvo estable y por último se tomó la lectura el cual coincidió al ras con la superficie del fluido.

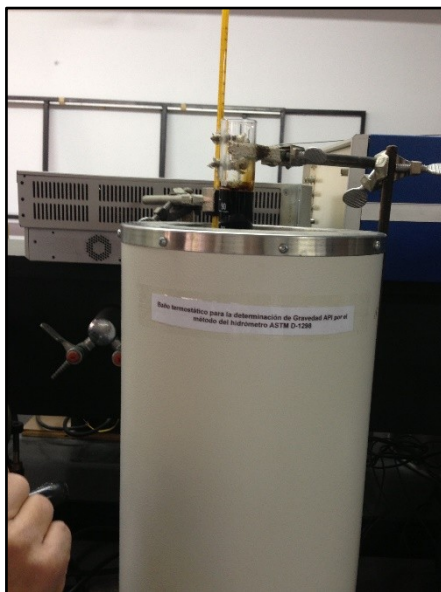


Figura N° 10. Baño termostático para la determinación de la gravedad API.

III.2.5 Determinación de la distribución del tamaño de gota de la emulsión.

La microscopía óptica en combinación con el análisis de imagen es un método experimental de caracterización de emulsiones que permite apreciar tanto la concentración como el tamaño de las partículas presentes en una muestra. De manera tangible, para obtener resultados concretos y puntuales, una vez tomadas las imágenes, se procesan mediante un software especial que permite llevar a cabo el conteo de las gotas y la distribución del tamaño de las mismas.

En principio este procedimiento se aplicó a la muestra original para determinar así las características geométricas de la emulsión. Posteriormente se utilizó para analizar muestras sometidas a radiaciones microondas. El propósito del análisis, anterior y posterior a la exposición de microondas, es lograr comparar el efecto del mismo en la emulsión.

El procedimiento para el análisis se presenta a continuación:

- (a)** Se limpiaron los portaobjetos con alcohol para retirar residuos sólidos u acuosos y se dejó secar.
- (b)** Se tomó una muestra de crudo con el uso de un tubo capilar y se colocó en el portaobjetos.
- (c)** Se cubrió la muestra en el portaobjetos con un cubre objetos.
- (d)** Se llevó la muestra al microscopio óptico “NIKON MED-600”.
- (e)** Se ajustó el lente de aumento a 20X. Se han demostrado en trabajos anteriores que con la selección de esta magnitud de aumento se han llegado a obtener muy buenos resultados (Padrón y Zúñiga); (2005).
- (f)** Una vez enfocada la imagen de la muestra, se digitalizó la misma mediante el uso de una cámara especializada que se encuentra conectada a un computador.
- (g)** Debido a que el equipo no cuenta con un sistema de barrido de imagen automático, se realizó manualmente dicho barrido de forma horizontal o vertical, procurando enfocar distintas imágenes, hasta obtener 5 tomas digitalizadas de la muestra para su posterior análisis.
- (h)** Una vez digitalizadas las imágenes, se procedió al análisis de las mismas mediante el software “Image Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics)”, cuya licencia ha sido adquirida por el LSM-UCV.
- (i)** Mediante el programa anteriormente mencionado, se llevó a cabo el conteo de las gotas y distribución de tamaño de gotas (Fung, Edward); (2011).

En la Figura N° 11 se presenta el esquema del procedimiento para determinar la distribución de tamaño de gotas.

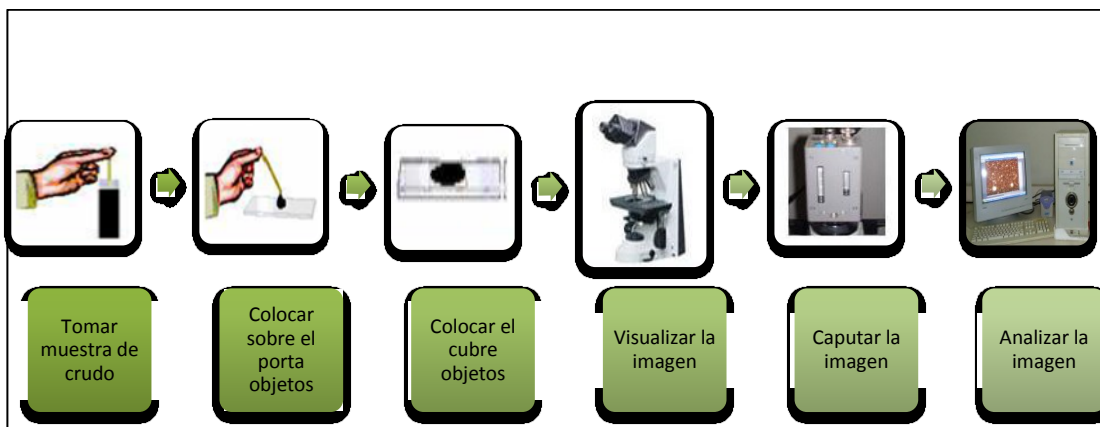


Figura N° 11. Esquema del procedimiento para determinar la distribución del tamaño de gotas.

III.3 ELABORACIÓN DE EMULSIONES AGUA/CRUDO A 20, 40 y 60% V/V.

Dentro de los objetivos presentes en el proyecto, se plantea la recombinación de la emulsión para diferentes porcentajes de contenido de agua. El proceso se plantea con la finalidad de evaluar el efecto combinado que genera el uso de microondas con un contenido de agua inferior o superior al de la muestra original

Para la realización de este procedimiento se realizó el montaje de un sistema de elaboración de emulsiones, el cual consta de un baño termostático a una temperatura de 60 °C, que permite la fluidez del material y de esta manera propiciar las condiciones para una elaboración de emulsiones exitoso, se cuenta con un agitador de hélice cuyo material es boro silicato, una bureta de precisión con el cual se adicionará la fase dispersa, un beaker de 200 mL y dos soportes universales cuya función es sostener tanto el beaker como la bureta.

III.3.1 Elaboración de una emulsión agua/crudo con 20% en agua.

Una vez obtenida la muestra deshidratada, se procederá a la elaboración de una emulsión agua/crudo que contenga un 20% en agua. Para determinar la cantidad de agua necesaria para elaborar una emulsión con el contenido de agua deseado se empleó la ecuación 4.

Donde:

: Volumen de agua a agregar para un emulsión al 20% v/v (mL).

: Volumen de la muestra deshidratada (mL).

El procedimiento para el proceso de emulsiónamiento es el siguiente:

- (a) Se agregó en un beaker de 250 mL, 100 mL de crudo deshidratado.
- (b) Se introdujo el beaker con la muestra en un baño termostático sujetándolo con un soporte universal, hasta una profundidad en el que el baño cubrió el espacio ocupado por la muestra de crudo.
- (c) Se colocó en una bureta volumétrica la cantidad de agua determinada en la Ecuación 4 y se sujetó al segundo soporte universal de manera que las gotas de agua lograron caer en el beaker.
- (d) Se encendió la agitación a una velocidad media de 6000 rpm, de manera que el fluido no se derramara.
- (e) Se abrió el paso de la bureta de manera tal que la incorporación del agua destilada alcanzó una caída aproximada de una gota cada 3 segundos.
- (f) Luego de la incorporación de agua en la muestra, se mantuvo la agitación por 4 horas adicionales.
- (g) Una vez culminada la agitación se dejó reposar la emulsión por 24 horas.

Transcurrido 24 horas la emulsión en reposo, se procedió a determinar la cantidad de agua realmente emulsionada. Para ello se utilizó el método realizado en el punto III.2.1, regido por la Norma ASTM D 4006-81 “Método estándar de prueba de agua en crudo por destilación”. Esta última prueba se realizó tres veces.

III.3.2 Elaboración de una emulsión agua/crudo con 40% en agua.

El procedimiento realizado para la elaboración de una emulsión al 40% v/v fue llevado a cabo de la misma manera que en el punto III.3.1. Para determinar la cantidad de agua a emulsionar se utilizó la siguiente expresión:

—

Donde:

: Volumen de agua a agregar para un emulsión al 40% v/v (mL).

: Volumen de la muestra deshidratada (mL).

Ya que la emulsión original posee un porcentaje de agua de 40%, se procedió a realizar una emulsión con el mismo contenido de agua con la finalidad de comparar ambas muestras y determinar si el procedimiento para la elaboración de emulsiones planteado, es una técnica efectiva para elaborar emulsiones estables.

III.3.3 Elaboración de una emulsión agua/crudo con 60% en agua.

Para la elaboración de la emulsión a un 60% en agua, se determinó la siguiente relación para determinar la cantidad de agua necesaria a agregar a la emulsión original (cuyo contenido de agua es 40%) y así alcanzar la proporción deseada.

—

Donde:

: Volumen de agua a agregar para un emulsión al 60% v/v (mL).

: Volumen de la muestra original (40% v/v) (mL).

Se agregó cuidadosamente a un beaker de 200 mL, 100 mL del crudo original, De acuerdo a la Ecuación 5 se determinó la cantidad de agua necesaria para alcanzar el contenido de agua deseada. El proceso de elaboración de emulsiones se llevó a cabo de la forma planteada el punto III.3.1. De igual manera se realizó el “Método estándar de prueba de agua en crudo por destilación” para determinar la cantidad de agua emulsionada. Esta prueba también se repitió tres veces.

III.4 PROCESO DE DESHIDRATACIÓN MEDIANTE APLICACIÓN DE MICROONDAS

En el presente proyecto, el proceso de deshidratación a través de radiaciones microondas consta de dos etapas en las cuales se manipularon dos variables medibles: tiempo de exposición y potencia del microondas. En la primera etapa se sometieron distintas muestras de crudo a diferentes tiempos de exposición al microondas hasta alcanzar el tiempo de máxima exposición, manteniendo la máxima potencia del horno microondas; en la segunda etapa se sometieron distintas muestras a diferentes porcentajes de potencia manteniendo un tiempo fijo de exposición. A continuación se plantea el proceso detallado de deshidratación del crudo con aplicación de microondas:

III.4.1 Evaluación del método a un tiempo cualquiera

Con la finalidad de evaluar la factibilidad del método de deshidratación por microondas se procedió a someter una muestra de emulsión agua/crudo a un tiempo cualquiera de exposición, al mismo se le realizó un análisis microscópico del cual se obtuvo la distribución acumulada del tamaño de gota. El resultado obtenido fue comparado con la muestra original sin radiación.

III.4.2 Determinación del punto de exposición máximo

Se sometió a una muestra de emulsión agua/crudo a un tiempo indefinido en el microondas, el mismo se fue detenido al observar burbujeo en la superficie de la muestra, el cual corresponde a la evaporación de agua y algunos compuestos livianos. Este tiempo obtenido fue utilizado como límite máximo en la construcción del barrido de tiempo.

III.4.3 Barrido de tiempo de exposición al microondas

El objetivo fundamental de este proyecto es la evaluación del efecto que genera la aplicación de ondas microondas en emulsiones agua/crudo, específicamente el comportamiento que se genera en las moléculas de agua; se pretende demostrar que

el uso de microondas es efectivo en la separación de fases de la emulsiones como consecuencia de un efecto de coalescencia en combinación con un proceso de calentamiento no convencional. Planteada esta hipótesis, se pretende determinar un tiempo máximo de exposición de la muestra a las radiaciones en el que no se alcance la evaporación del agua ni de posibles compuestos livianos. Con la construcción de un barrido de tiempo de exposición, no solo se busca encontrar el tiempo de máxima exposición sino también el tiempo óptimo, en donde se pueda observar más adelante mediante el método de microscopía óptica, el tiempo en el cual las gotas de agua coalescen alcanzando el mayor tamaño que permita generar el método de deshidratación planteado.

Las pruebas realizadas se hicieron tanto para el crudo original al 40% v/v como para las emulsiones recombinadas al 20 y 60% v/v. Estas pruebas se repitieron 3 veces con la finalidad de obtener repetitividad del ensayo.

A continuación se presenta en la Figura N° 12, un esquema de trabajo para lograr la construcción del barrido de tiempo:

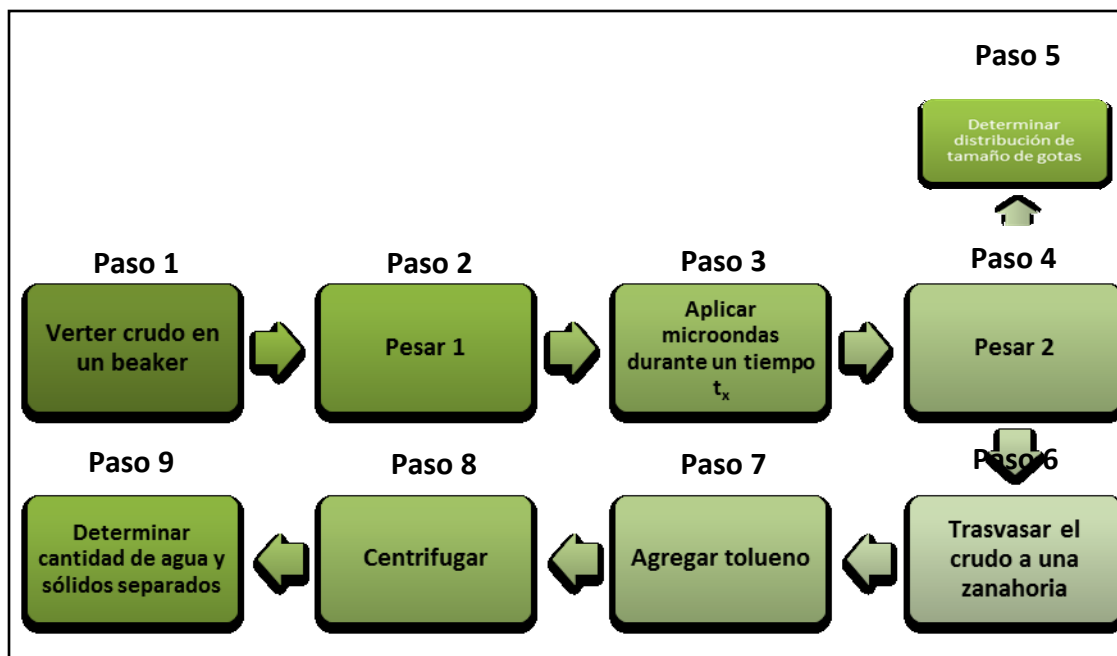


Figura N° 12. Esquema experimental para la construcción de un barrido de tiempo de exposición a radiaciones de microondas.

A continuación se explica paso a paso la metodología empleada:

III.4.3.1 Paso 1.

Verter crudo en un beaker: De forma cuidadosa se agregó aproximadamente 10 mL de crudo en un beaker de 100 mL, de manera que luego de aplicar las microondas se pudiese trasvasar la cantidad de muestra necesaria (5 mL) en la zanahoria. La idea de realizar la prueba inicialmente en un beaker y no directamente con la zanahoria, se debe a que no se cuenta con un soporte que sea capaz de sostener la zanahoria y que además logre entrar en el horno microondas.

III.4.3.2 Paso 2.

Pesada 1: Previamente se pesó el beaker vacío mediante el uso de una balanza digital, posterior a ello se procedió a pesar el beaker con la muestra, y por diferencia de masa se determinó la cantidad de hidrocarburo presente. Para ello se utilizó la siguiente expresión:

(ec. 4)

Donde:

Masa de la muestra (g)

Masa de la muestra y masa del beaker (g)

: Masa del beaker (g)

III.4.3.3 Paso 3.

Aplicar microondas durante un tiempo t_x : Para la realización de este procedimiento se utilizó un microondas casero marca “Midea”, el cual cuenta con una potencia máxima de 1000 Watts, y una frecuencia de 2450 MHz cuyo valor es el predilecto de los microondas comerciales (Mutlaya et. al., 2009). La misma cuenta con un panel de control el cual permite manipular el tiempo de exposición y regular la potencia deseada.

Una vez pesado el beaker con el crudo, se procedió a introducir dicha muestra en el microondas, específicamente en el centro del plato giratorio, tal como se propone en el trabajo de Chan y Chen (2002); en principio no se estableció un tiempo de exposición definido, la muestra se expuso al microondas a una potencia máxima, hasta observar burbujeo en la superficie de la muestra, siendo indicativo de alcanzar el punto de ebullición del agua.

Luego de determinar el punto de máxima exposición, se procedió a realizar el barrido de tiempo respectivo en el que el tiempo de exposición t_x sería menor al punto de ebullición. Cabe destacar que se denomina t_x a un tiempo “x” determinado; en este caso “x” variará unitariamente hasta el tiempo de máxima exposición hallado anteriormente y la unidad de tiempo de variación será segundos.

III.4.3.4 Paso 4.

Pesada 2: Luego de aplicar las radiaciones, se procedió a pesar nuevamente el beaker con la muestra irradiada, con la finalidad de determinar la cantidad de agua evaporada como efecto de la exposición a microondas, asumiendo que lo único que se evapora es agua, sin embargo, es probable que también se hayan evaporado algunos compuestos livianos. El porcentaje de evaporación de agua se determina mediante la siguiente expresión:

Donde:

: Masa inicial de la muestra, antes de la irradiación (g).

: Masa de la muestra luego de la irradiación (g)

III.4.3.5 Paso 5.

Determinar distribución de tamaño de gotas: Una vez obtenido el tiempo de máxima exposición de la muestra se procedió a utilizar el método experimental de caracterización de emulsiones mediante la toma de imágenes de la muestra irradiada y luego su posterior análisis. Tal como se planteó en el punto III.2.5.

III.4.3.6 Paso 6.

Trasvasar crudo a una zanahoria: Luego del segundo pesaje, se procedió a tomar 5 mL de muestra irradiada, vertiéndola cuidadosamente en una zanahoria, evitando que la muestra se derramara en las paredes de la zanahoria y que en cambio se depositara en el envase de manera uniforme hasta alcanzar la marca de 5 mL.

III.4.3.7 Paso 7.

Agregar tolueno: Con el uso de una pipeta, se tomaron 5 mL de tolueno dentro de la campana de extracción para luego ser adicionado a la zanahoria con los 5 mL de crudo irradiado. Mediante una varilla de vidrio, se agitó vigorosamente la mezcla alrededor de 30 segundos procurando no derramar la muestra.

III.4.3.8 Paso 8.

Centrifugar: Una vez agitada la mezcla de crudo y tolueno, se introdujo la zanahoria en uno de los comportamientos de la máquina centrifugadora, los compartimientos vacíos fueron ocupados con zanahorias el cual contenían agua para así equilibrar el proceso y no ocasionar daños en el equipo. El procedimiento se hizo tal como el empleado en la caracterización del crudo para la determinación de agua y sedimentos por método centrífugo, regidos por la norma ASTM D 4007-02, el cual fue explicado en el punto III.2.2.

Con el fin de optimizar el tiempo de trabajo y el ahorro de energía, se procuró realizar esta operación en conjunto con otras 3 muestras irradiadas a diferentes tiempos. De esta manera se logró en algunos casos, centrifugar 4 muestras distintas las cuales fueron identificadas previamente para evitar confusión.

III.4.3.9 Paso 9.

Determinar cantidad de agua y sólidos separados: Luego del proceso de centrifugación se procedió a determinar la cantidad de agua y sedimentos separados en la emulsión según lo contabilizado por las graduaciones de la zanahoria.

III.4.4 Barrido de potencia de microondas.

Una vez determinado el mejor tiempo de exposición al microondas se procedió a realizar un barrido de potencia con la finalidad de obtener la mejor potencia de exposición para la muestra en estudio. El procedimiento empleado fue similar al planteado en el punto III.4.1, manteniendo como tiempo fijo de exposición, el mejor tiempo hallado. Las potencias seleccionadas fueron el 20 y el 50% de la potencia máxima del horno microondas. Cada prueba fue realizada con 3 repeticiones, dando un total de 6 pruebas realizadas para este procedimiento. El esquema experimental planteado se presenta en la Figura N° 13.

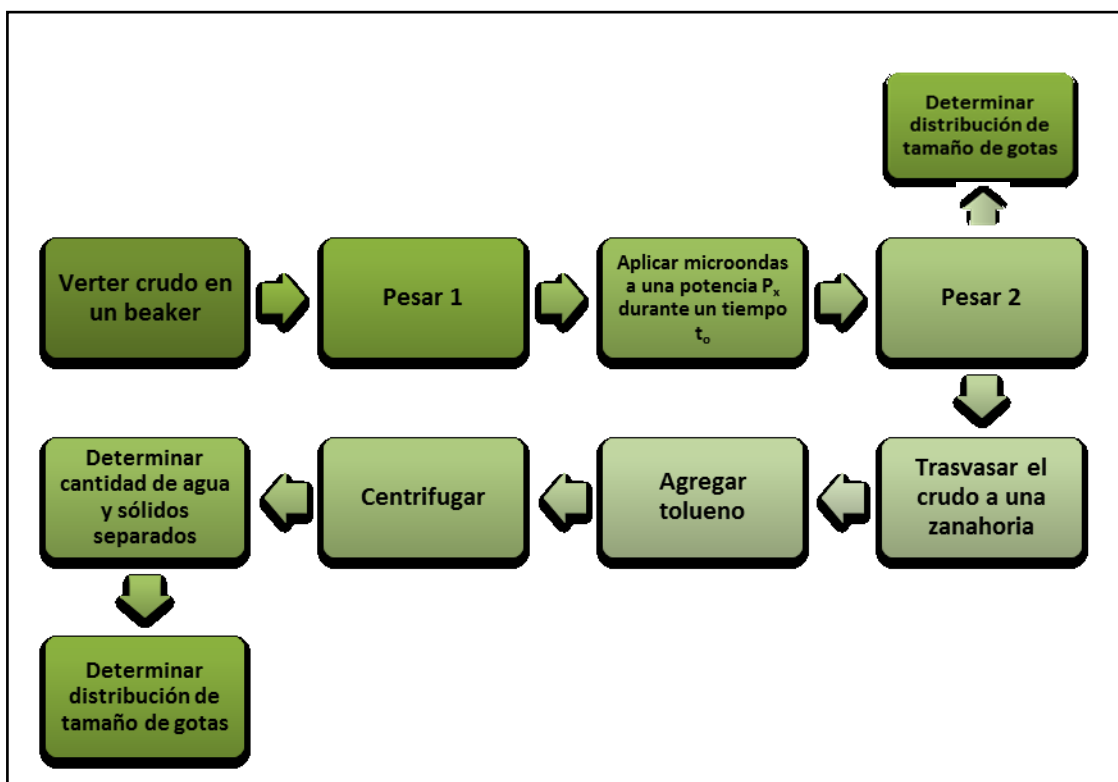


Figura N° 13. Esquema experimental para la construcción de un barrido de potencia durante un tiempo fijo de exposición a radiaciones microondas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación, así como también el análisis y explicación de los mismos.

IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LA EMULSIÓN AGUA/CRUDO

Una vez realizados los pasos descritos en la sección Metodología, para la caracterización de la emulsión agua/crudo, se generó la siguiente información.

Tabla N° 01. Propiedades de la emulsión agua/crudo.

% de Agua (ASTM D 4006-81)	40	
°API (ASTM D 1298)	17	
Distribución del tamaño de gota (microscopía óptica)	Tamaño de gota (µm)	Fracción acumulada
	3,57	0,01
	4,07	0,05
	4,65	0,10
	6,08	0,25
	9,03	0,50
	16,53	0,75
	34,42	0,90
	43,79	0,95
	70,58	1,00

En tabla N° 01, se presentan las propiedades determinadas para la emulsión agua/crudo. Mediante la Norma ASTM D 4006-81, agua en crudo por destilación, se realizó la prueba correspondiente para determinar la cantidad de agua total presente en la emulsión. Mediante el mismo se determinó que la cantidad de agua presente en la muestra es de 40% v/v.

Para determinar la densidad del crudo, se realizó previamente la deshidratación de la emulsión. Bajo la Norma ASTM D 1298, densidad de crudos por hidrometría, se determinó que la gravedad °API del crudo era de 17°; la clasificación de los crudos según su densidad API indica que para crudos cuya densidad oscile entre 10-21,9° son considerados como crudos pesados (Sitio Web PDVSA, 2014).

De la herramienta “Image Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics)”, se obtuvieron las imágenes capturadas para la muestra de emulsión y con el uso de hojas de cálculo prediseñadas se realizó el conteo de gotas para las imágenes analizada, del cual se obtuvo la distribución del tamaño de gotas, tal como aparece en la tabla N° 01, se puede observar que el tamaño de gota menor es de 3,57 μm , mientras que el mayor tamaño es de 70,58 μm .

En la Figura N° 14 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía de la muestra de la emulsión agua/crudo al 40% v/v.

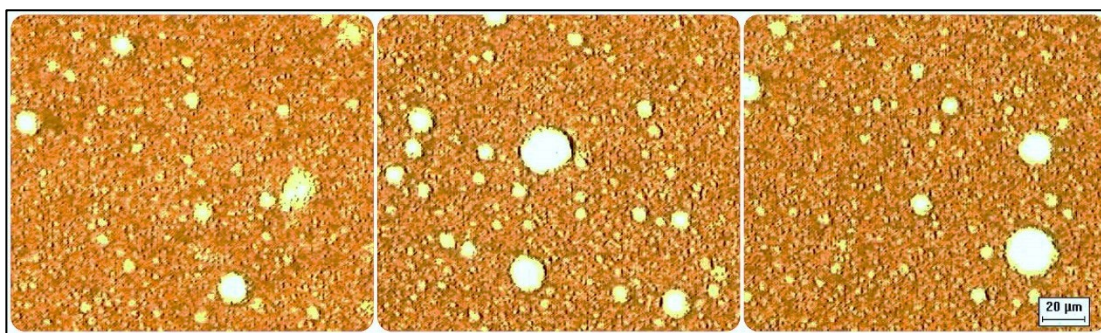


Figura N° 14. Muestra de emulsión agua/crudo en microscopio.

En la Figura N° 15 se representa en un gráfico, la distribución acumulada del tamaño de las gotas en la muestra. Dicho gráfico permite extraer información sobre la proporción de gotas en un rango de tamaño. En este caso, para una fracción

acumulada de 0,5, el tamaño de las gotas son menores a 9 micrones y el tamaño máximo de gota presente en la emulsión es de 70,58 micrones.

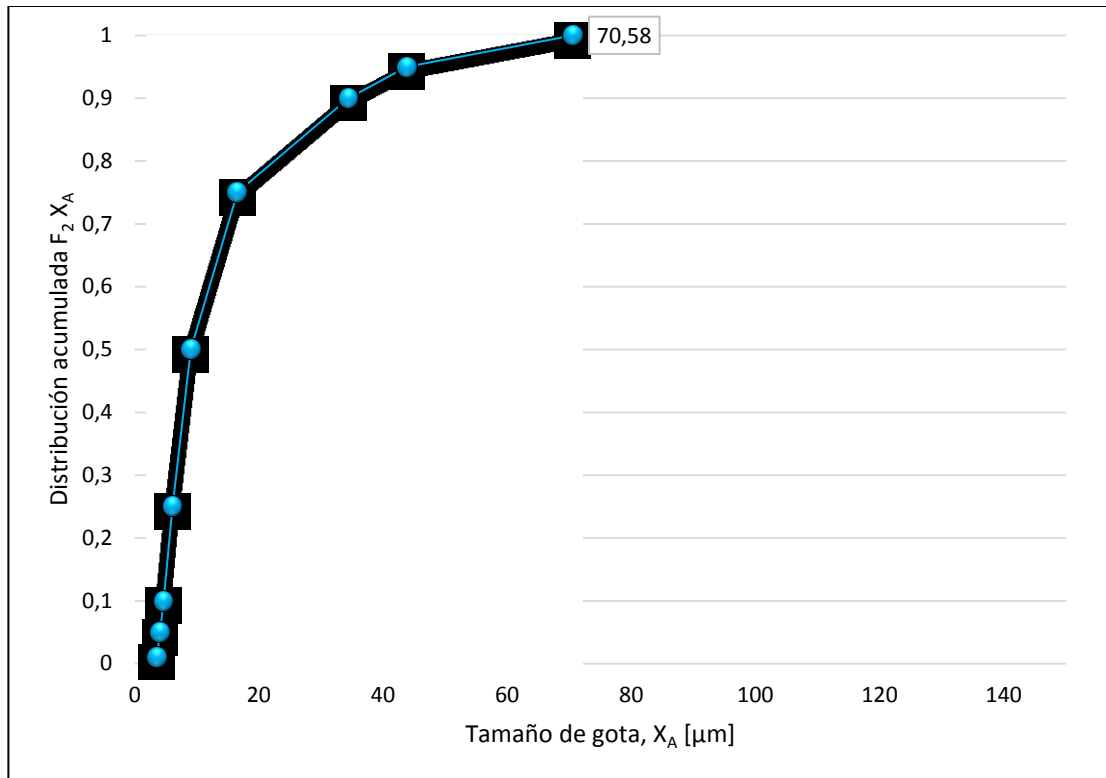


Figura N° 15. Curva de distribución acumulada en función del tamaño de partícula de la muestra de emulsión agua/crudo.

En las siguientes figuras (Figura N° 16, 17), se presentan gráficos de barras en donde se indica el número de gotas presentes en las imágenes capturadas por el microscopio en función del tamaño de las gotas encontradas. Se puede observar que la mayor cantidad de gotas se encuentran en el orden de los 5-10 μm y a medida que el tamaño de las gotas aumenta, la cantidad de las mismas se reduce considerablemente. De acuerdo a estos tamaños de gotas ($>10 \mu\text{m}$) se puede decir que la emulsión se considera como una macroemulsión (Fernández, 2006).

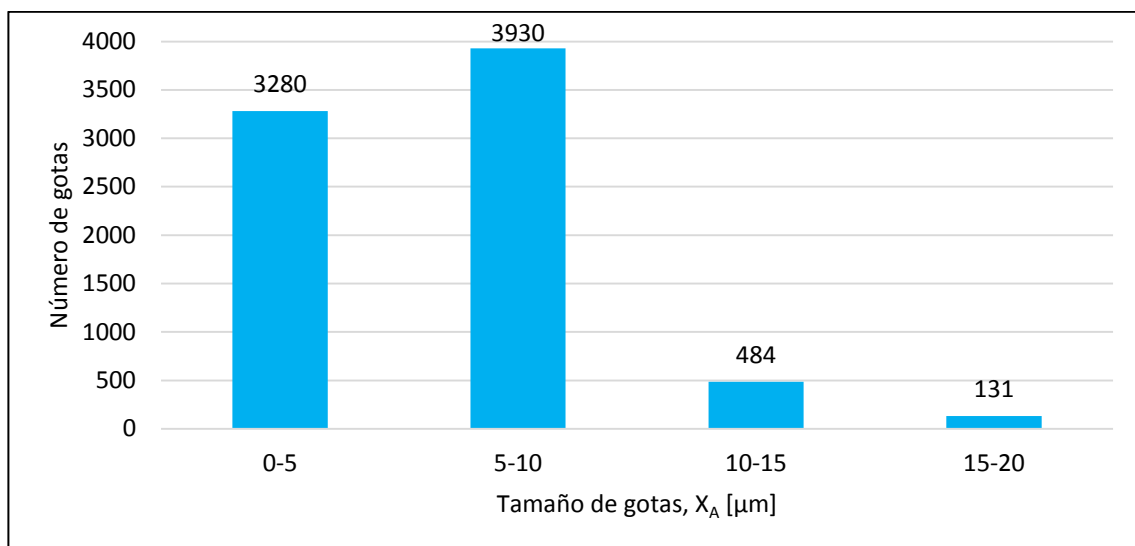


Figura N° 16. Número de gotas en las muestras de emulsión agua/crudo, en función del tamaño de gotas [0-20 μm].

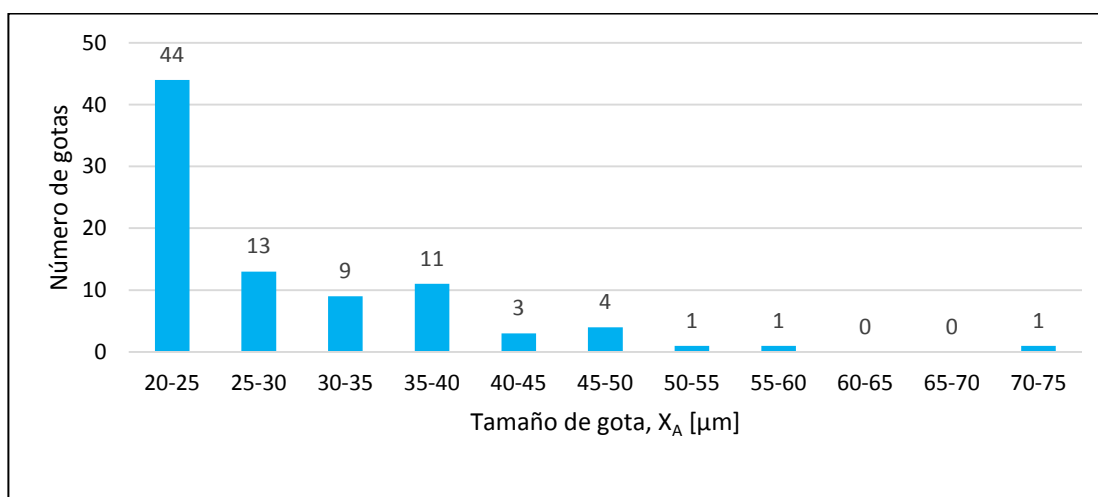


Figura N° 17. Número de gotas en las muestras de emulsión agua/crudo, en función del tamaño de gotas [20-75 μm].

Para determinar la cantidad de agua libre que pudiese obtenerse de la muestra, se procedió utilizando la norma ASTM D 4007-11, “Determinación de agua y sedimentos en el crudo por centrifugación”. En la Figura N° 18, se presenta una imagen de la muestra de emulsión agua/crudo luego de ser centrifugada.

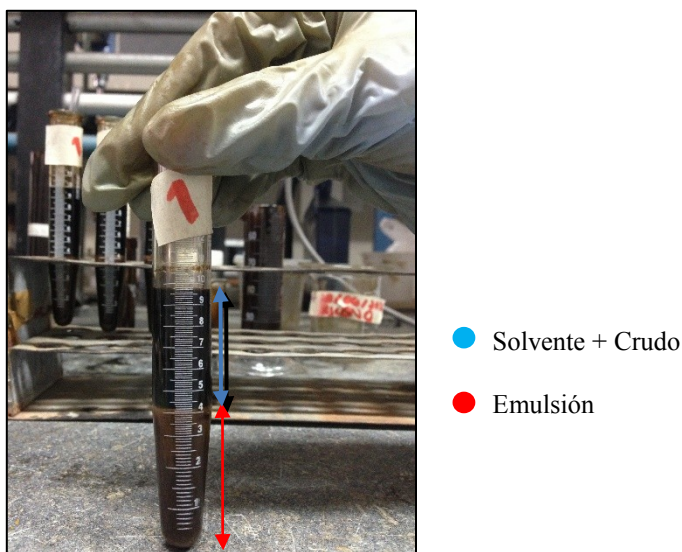


Figura N° 18. Muestra de emulsión agua/crudo sometida a centrifugación.

Como se puede observar en la imagen anterior, se obtuvieron dos fases, una que corresponde a una mezcla de crudo y solvente y otra que corresponde a una emulsión de mayor concentración de agua, sin embargo no hay evidencia física de una separación en las fases de la emulsión agua/crudo, por lo que se infiere que la muestra es una emulsión lo suficientemente estable que no permite obtener una fase de agua libre. La estabilidad de una emulsión depende de muchos factores, entre ellos se tiene el contenido de sales (concentraciones bajas de sales reducen la estabilidad de la emulsión), la cantidad de surfactantes naturales (mayor contenido de surfactantes estabilizan la emulsión), el tamaño de las gotas (gotas menores a 10 μm generalmente producen emulsiones más estables), (Marfisi, Salager, 2004) y la relación agua/crudo (baja relación agua/crudo genera emulsiones más estables para el caso de emulsiones del tipo W/O), (López, 2004).

IV.2 MÉTODO DE DESHIDRATACIÓN DE EMULSIONES AGUA/CRUDO VÍA MICROONDAS

IV.2.1 Evaluación del método a un tiempo cualquiera

Con la finalidad de evaluar la factibilidad del método de irradiación con microondas, se procedió a tomar un tiempo cualquiera de exposición a microondas y

evaluar su efecto. Para ello se tomó un tiempo de 5 segundos en una muestra de 10 mL y se llevó al microscopio para su respectivo análisis de tamaño de gota con el fin de evaluar si la distribución del tamaño de gotas era ser modificada.

En la Figura N° 19 se presenta la curva de distribución del tamaño de gotas de la emulsión original y la emulsión irradiada durante 5 segundos. Se puede apreciar como la curva de distribución para la muestra irradiada, se desplaza hacia mayores tamaños de gotas, el tamaño máximo aumentó más de 20 micrones, lo que demuestra la efectividad del método en la modificación del tamaño de gotas, en la emulsión.

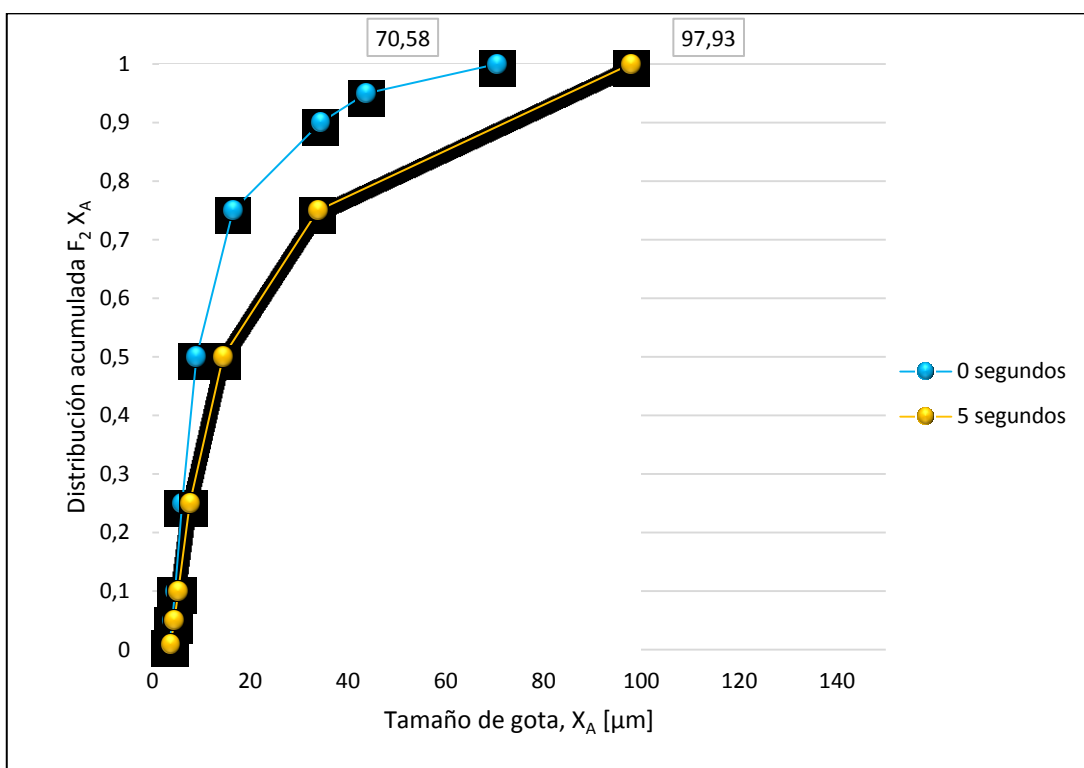


Figura N° 19. Curvas de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo con 0 y 5 s de radiaciones microondas.

IV.2.2 Determinación del punto de exposición máximo

Una vez determinado la efectividad del método, se procedió a determinar para que tiempo de exposición se conseguían mayores tamaños de gotas y menor pérdida de masa de agua por evaporación, para ello se determinó previamente al punto de máxima exposición a microondas, el cual se planteó como el tiempo en el que se

lograra apreciar visualmente el burbujeo en la superficie de la muestra, producto de la evaporación de las gotas de agua.

A continuación se presenta en la tabla N° 02 las diferentes muestras de emulsión agua/crudo sometidas a diferentes tiempos de exposición, en donde se determinó la pérdida de masa asociada para cada tiempo.

Tabla N° 02: Pérdida de masa en muestras expuestas a distintos tiempos de exposición a microondas.

Muestra	t (s)	V _{Muestra} (mL)	m ₀ (g)	m _f (g)	% m _{perdida}
1	3	10,0	8,57	8,57	0,00%
2	5	10,0	7,68	7,67	0,02%
3	6	10,0	7,88	7,87	0,03%
4	7	10,0	7,70	7,67	0,08%
5	8	10,0	5,42	5,38	0,12%
6	10	10,0	6,48	6,41	0,18%

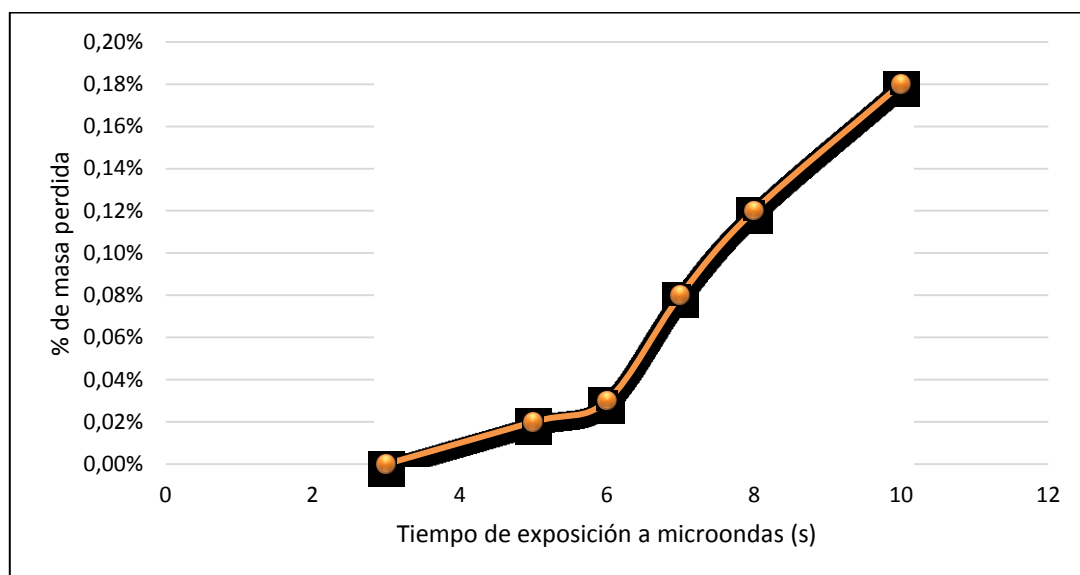


Figura N°. 20. Curva de relación del porcentaje de masa perdida en función del tiempo de exposición a microondas.

Se tomaron diferentes tiempos de exposición hasta obtener evidencia física de la evaporación, la misma pudo ser evidenciada por el burbujeo notable en la superficie de la muestra; a partir de los 10 segundos el burbujeo era más intenso. Tal como aparece reflejada la curva de la Figura N° 20, a mayor tiempo de exposición a microondas, mayor es la pérdida de masa. La masa que se evapora puede contener compuestos livianos y vapor de agua. Este fenómeno ocurre debido al calentamiento que se genera en la fase dispersa ya que las microondas inciden directamente sobre la molécula del agua aumentando la rotación dipolar generando una fricción tal que genera la energía necesaria para que las gotas de agua salgan hacia la superficie y se evaporen. Sin embargo las pérdidas de agua por evaporación son menores al 1% por lo que no se considera una pérdida significativa.

IV.2.3 Determinación del mejor tiempo de exposición

Determinado el tiempo de máxima exposición, se prosiguió a definir el mejor tiempo de exposición, el cual es aquel en donde se logran alcanzar mayores tamaños de gotas y una mayor separación de agua de la emulsión.

Inicialmente se procedió a determinar la cantidad de agua libre separada por el método de agua y sedimentos por centrifugación. En la Figura N° 21 se presentan las muestras obtenidas luego de la centrifugación.

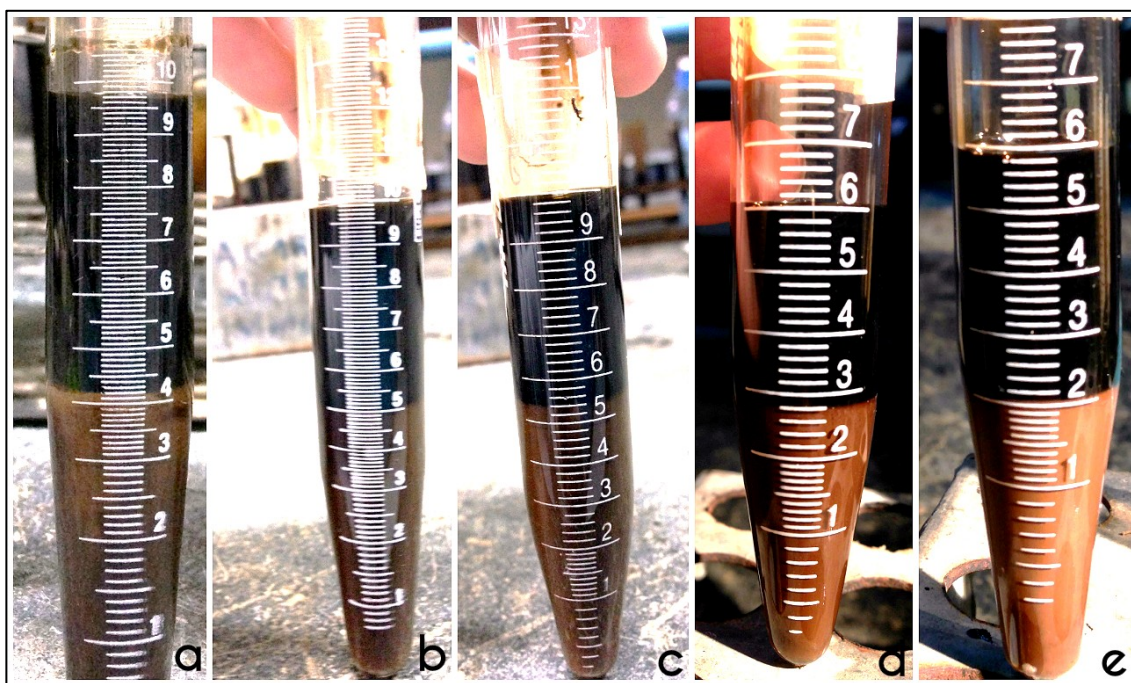


Figura N° 21. Pruebas a diferentes tiempos de exposición y 100% de la potencia máxima del microondas por el método centrífugo: a) 0 s; b) 3 s; c) 5 s; d) 6 s; e) 7 s.

Es apreciable como para cada muestra luego de la centrifugación se obtienen dos capas diferenciándose por su color, la de color negro corresponde a la mezcla de solvente y crudo y la de color marrón corresponde a una emulsión con alto contenido de agua, la misma contiene en su gran mayoría agua y una pequeña cantidad de crudo y solvente. En ninguno de los casos estudiados se evidenció una fase de agua libre, lo que indica que no hubo separación de fases completa para ningún tiempo de exposición al microondas.

Como se indicó anteriormente, la razón por la que no se logra obtener una fase de agua libre es por la gran estabilidad que presenta la emulsión, la cual impide la formación de gotas de agua lo suficientemente grandes como para que permita la separación de fases.

Sin embargo para cada muestra se obtuvieron diferentes cantidades de emulsión rica en agua para los diferentes tiempos, tal como se establece en la tabla N° 03.

Tabla N° 03: Cantidad de agua y sedimentos por centrifugación en muestras expuestas al microondas a distintos tiempos y 100% de potencia.

t (s)	V _{Solvente} (mL)	V _{Muestra} (mL)	V _{Solvente+Crudo} (mL)	V _{emulsión} (mL)	R _{emulsión/ Solvente + Crudo} (mL/mL)
0	5	5	5,8	4,2	0,72
3	5	5	5,0	5,0	1,00
5	5	5	4,6	5,4	1,17
6	3	3	3,2	2,8	0,88
7	3	3	4,0	2,0	0,50

En la tabla N° 03, se establece la relación entre la cantidad de emulsión y crudo obtenido. A medida que la relación aumenta indica que existe una mayor cantidad de agua separada de la emulsión, si se hiciera un estudio microscópico en la fase de crudo/solvente es posible observar pequeñas gotas de agua dispersas que debido a la gran estabilidad propia del crudo, no permitieron la coalescencia de dichas gotas, permaneciendo como una fase dispersa. Se puede notar como a medida que el tiempo de exposición aumenta, la relación de microemulsión/crudo aumenta, lo que indica una mayor separación de agua de la emulsión; luego de los 5 segundos de exposición ocurre una disminución de dicha relación lo que se traduce en una menor separación con respecto al tiempo anterior. Este fenómeno podrá ser explicado más adelante tomando en cuenta el análisis microscópico de la muestra.

A continuación se presenta en la Figura N° 22, todas las curvas de distribución de tamaño de gotas obtenidas para los diferentes tiempos de exposición, mediante el cual se logrará definir para que tiempo de exposición se logran obtener mayor tamaño de gotas.

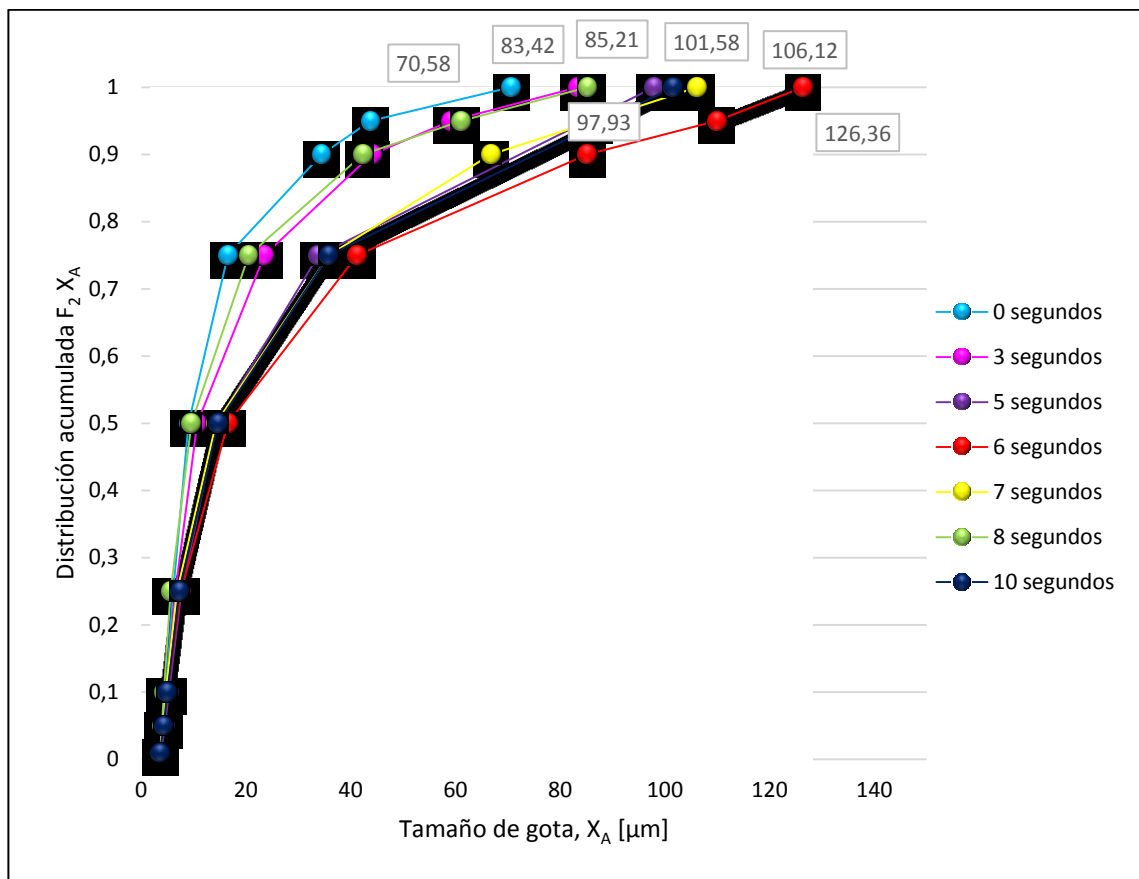


Figura N° 22. Curva de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo para distintos tiempos de exposición a radiaciones microondas.

Se puede observar que para cualquier tiempo de exposición al microondas, las curvas se desplazan hacia la derecha, es decir, hacia mayores tamaños de gota en comparación con la curva de distribución de la muestra sin radiación; lo que indica que para cualquier tiempo de exposición es posible aumentar el tamaño de las gotas iniciales. Sin embargo luego de un tiempo determinado se observa que la curva tiende a desplazarse hacia la izquierda, es decir que comienza a reducir el tamaño de las gotas.

El aumento se hace progresivo hasta los 6 segundos que es el tiempo en donde se alcanzan mayores tamaños de gotas (diámetro máximo: 126,36 μm); luego de este tiempo el tamaño de las partículas comienza a reducirse hasta los 8 segundos en donde se logran alcanzar diámetros máximos de 106,12 μm para 7 segundos y 85,21

μm para 8 segundos; al cabo de 10 segundos el tamaño aumenta nuevamente. Intuitivamente es de esperar que a medida que el tiempo de exposición aumente se logren obtener mayores tamaño de gota, sin embargo, los resultados demuestran otra tendencia; este fenómeno puede ser explicado por varios motivos; el proceso que ocasiona mayores tamaños de gota se debe a la interacción entre dos gotas de agua eléctricamente opuestas que son atraídas entre sí hasta alcanzar la coalescencia, convirtiéndose en una gota de mayor tamaño, por lo general, las gotas de menor tamaño son mayormente atraídas por las gotas de gran tamaño; cuando estas gotas pequeñas son calentadas por las microondas, adquieren la energía suficiente como para desplazarse y coalescer con otra gota de mayor tamaño o avanzar hacia la superficie y desprenderse en forma de vapor y esta última es la que puede explicar la razón por el cual no se logra alcanzar mayores tamaños de gotas luego de los 6 segundos de exposición.

El tiempo máximo de exposición evidenciado fue de 10 segundos ya que es el tiempo en el que se observa un burbujeo en la superficie, mayores tiempos de exposición implican mayor pérdida de agua por evaporación, y el objetivo del método radica en la deshidratación de una emulsión mediante separación de fases y no por la pérdida de agua por calentamiento.

Para lograr explicar el aumento del tamaño de las gotas y la selección del mejor tiempo de exposición se representó mediante gráficos de barra, la proporción del número de gotas en función del tamaño de las mismas. En la Figura N° 23 se presenta el porcentaje de gotas presentes en cada muestra de emulsión expuesta a los diferentes tiempos de radiación, donde se evalúa las diferencias de las proporciones en el tamaño de gota, en este caso el número de gotas fueron representadas de acuerdo a su fracción en las imágenes capturadas en el microscopio. Se puede observar que la mayor cantidad de gotas se encuentran alrededor de los 0-5 micrones, lo que implica que la fase dispersa de la emulsión se encuentra distribuida por una gran cantidad de gotas pequeñas que contribuyen en la estabilidad de la misma. En las Figuras N° 24, 25 y 26 se realizó un acercamiento del gráfico para evaluar con mayor

detalle el sesgo entre los diferentes tiempos de exposición. Se puede observar que a medida que el tamaño de las gotas aumenta, la cantidad de las mismas se reduce considerablemente. En la Figura N° 24 se observa que aproximadamente el 50% de las partículas de la emulsión corresponden a gotas con tamaño de 0-5 micrones, otro 40-50% corresponde a partículas de 5-10 micrones. En la Figura N° 25 se muestra la cantidad de partículas mayores a 10 micrones el cual representa de un 2 a un 8% de la cantidad total de las gotas. En la Figura N° 26 se evidencia que las gotas mayores a 25 micrones corresponden a menos del 1% del total de las gotas. Estos resultados indican que se trata de una emulsión muy estable en donde la mayor cantidad de partículas poseen diámetros menores a 10 micrones, este resultado afirma lo establecido en la bibliografía, gotas menores a 10 μm generalmente producen emulsiones más estables, (Marfisi, Salager, 2004).

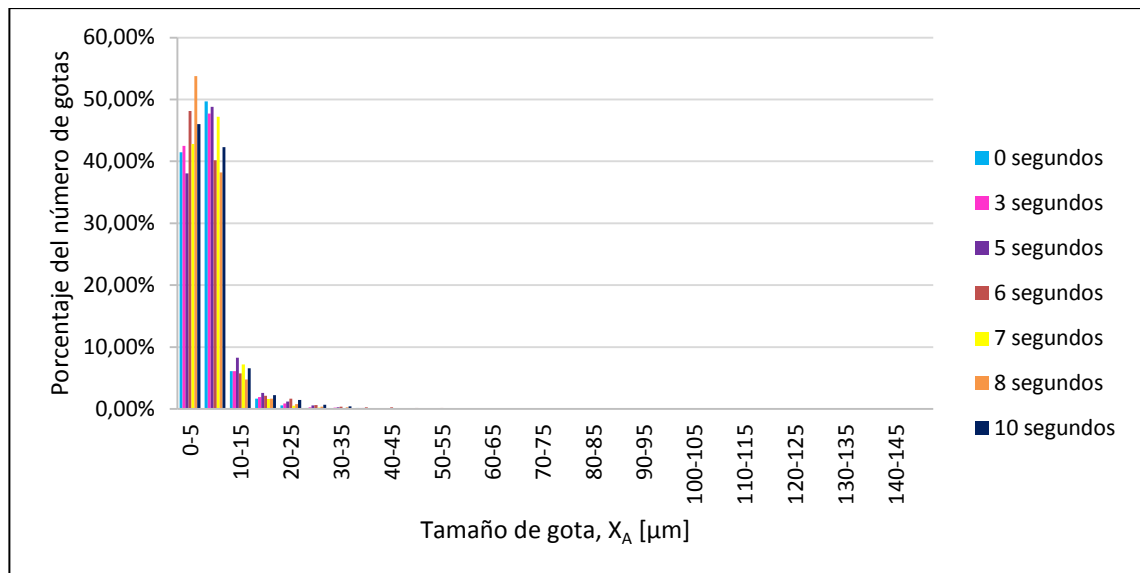


Figura N° 23. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gota.

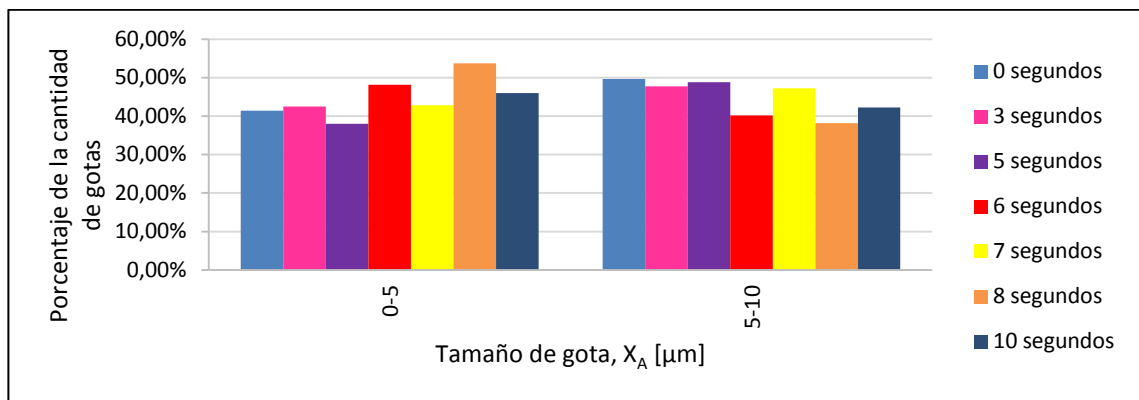


Figura N° 24. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gotas comprendidas entre 0 y 10 μm .

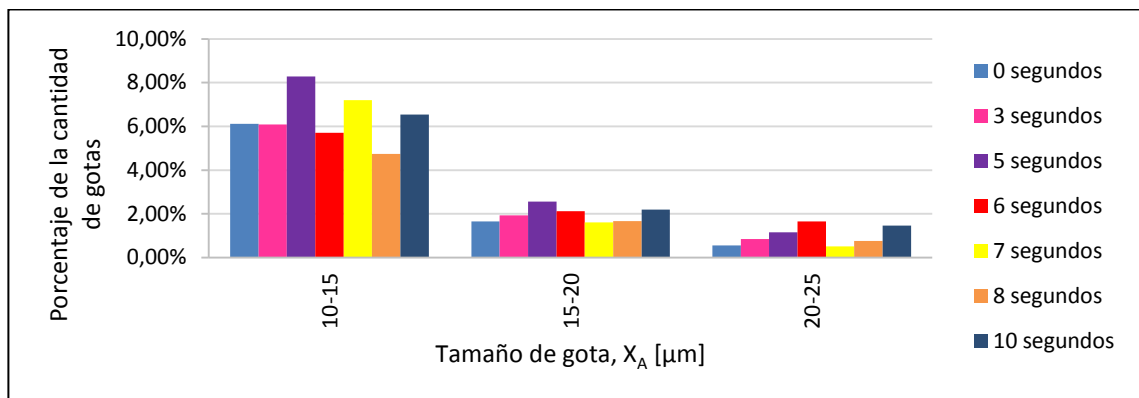


Figura N° 25. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gotas comprendidas entre 10 y 25 μm .

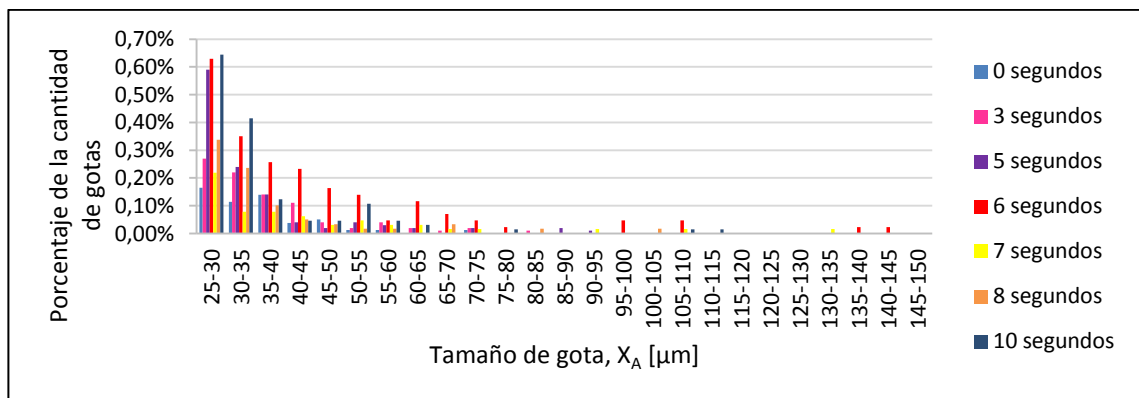


Figura N° 26. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gotas mayores a 25 μm .

A fin de evaluar el comportamiento de las gotas a medida que se aumenta el tiempo de exposición, se segmentó la proporción del tamaño de las gotas, agrupándolas en tres secciones. En la Figura N° 27 se tienen gotas que van de 0-50 micrones; se puede observar cómo disminuye la cantidad de gotas pequeñas a medida que el tiempo de exposición aumenta, siendo así para 6 segundos la barra más corta que corresponde a la menor cantidad de gotas pequeñas, tal como lo planteado en el gráfico de distribución acumulada. Sin embargo para gotas de mayor tamaño como aparece en la Figura N° 28 con gotas de 50-100 micrones y en la Figura N° 29 con gotas de 100-150 micrones, la proporción del número de gotas se invierte, en el cual la barra para 6 segundos de exposición es la de mayor tamaño; esto se debe a que las gotas más pequeñas comienzan a acercarse a las gotas de mayor tamaño promoviendo la coalescencia de las mismas, por lo tanto aumenta la proporción de gotas más grandes mientras que disminuye la proporción de gotas pequeñas.

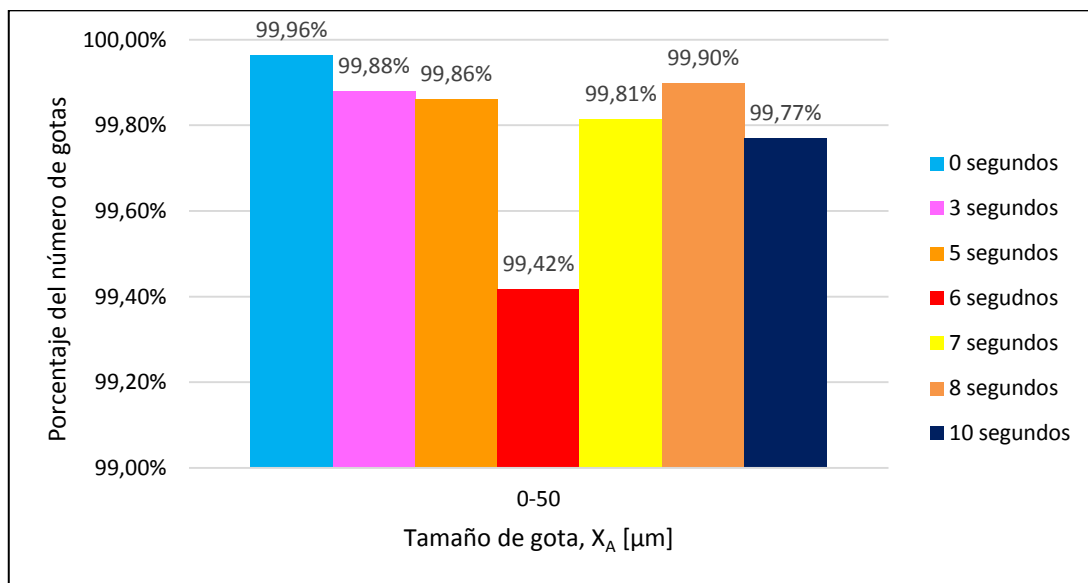


Figura N° 27. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gota (0-50 μm).

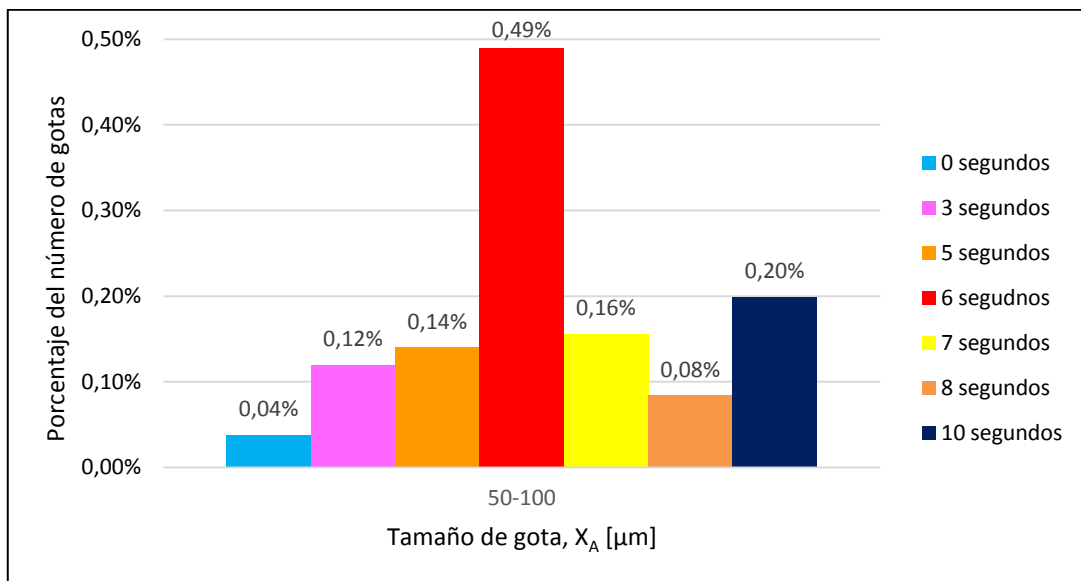


Figura N° 28. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición al microondas, en función del tamaño de gota (50-100 μm).

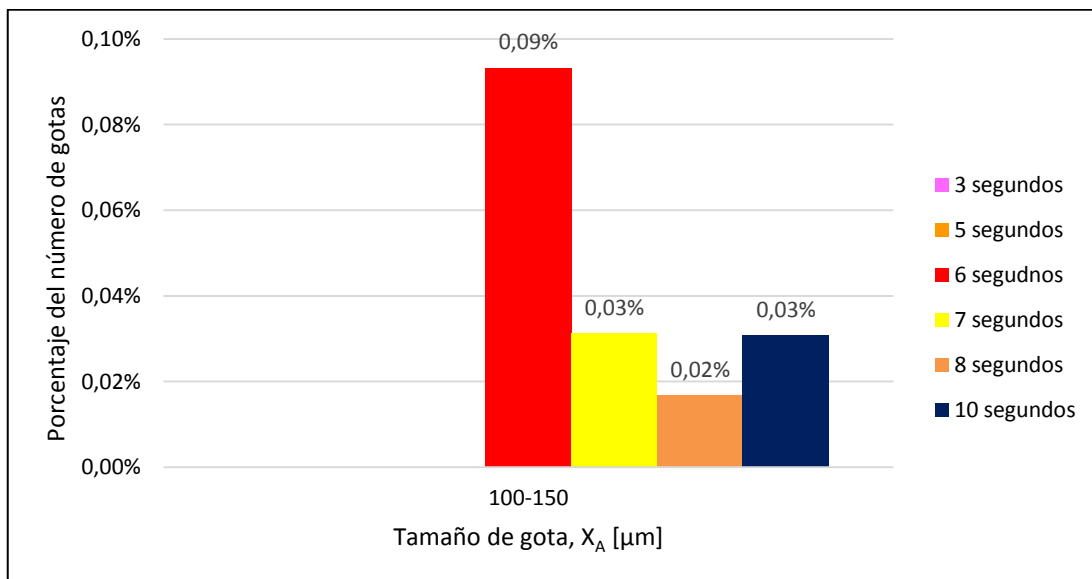


Figura N° 29. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para distintos tiempos de exposición a microondas, en función del tamaño de partícula (100-150 μm).

En la Figura N° 30 se presentan imágenes de la emulsión antes y después de la aplicación de microondas, en donde se puede observar notablemente el aumento de las gotas de agua luego de aplicado 6 segundos de radiaciones microondas. En el caso de la imagen de la emulsión al 40% v/v luego del tratamiento con microondas, se

observa mayor cantidad de caminos de crudo libre a diferencia de la muestra sin radiación donde estos espacios son ocupados por gran cantidad de gotas de agua muy pequeñas, esta diferencia indica que las gotas pequeñas coalescieron con gotas de mayor tamaño dejando estos espacios libres.

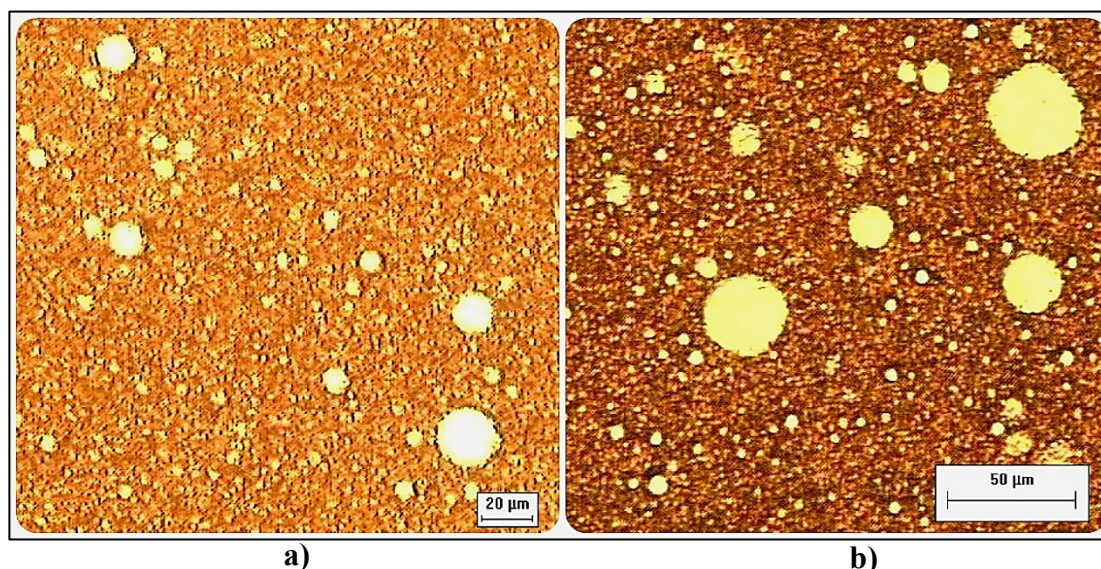


Figura N° 30. Imagen de emulsiones de crudo original: a) Sin aplicar microondas; b) Con 6 segundos de exposición y 100% de potencia de microondas.

En la siguiente figura, Figura N° 31, se comparan las curvas de distribución acumulada para la muestra de emulsión agua/crudo sin tratamiento microondas y con el mejor tiempo de exposición. Es evidente el aumento considerable del tamaño de las gotas. Es importante destacar que ambas curvas comienzan desde un mismo punto, y esto se debe a que el software Image Pro Plus® solo cuantifica gotas mayores a 3 micrones de diámetro.

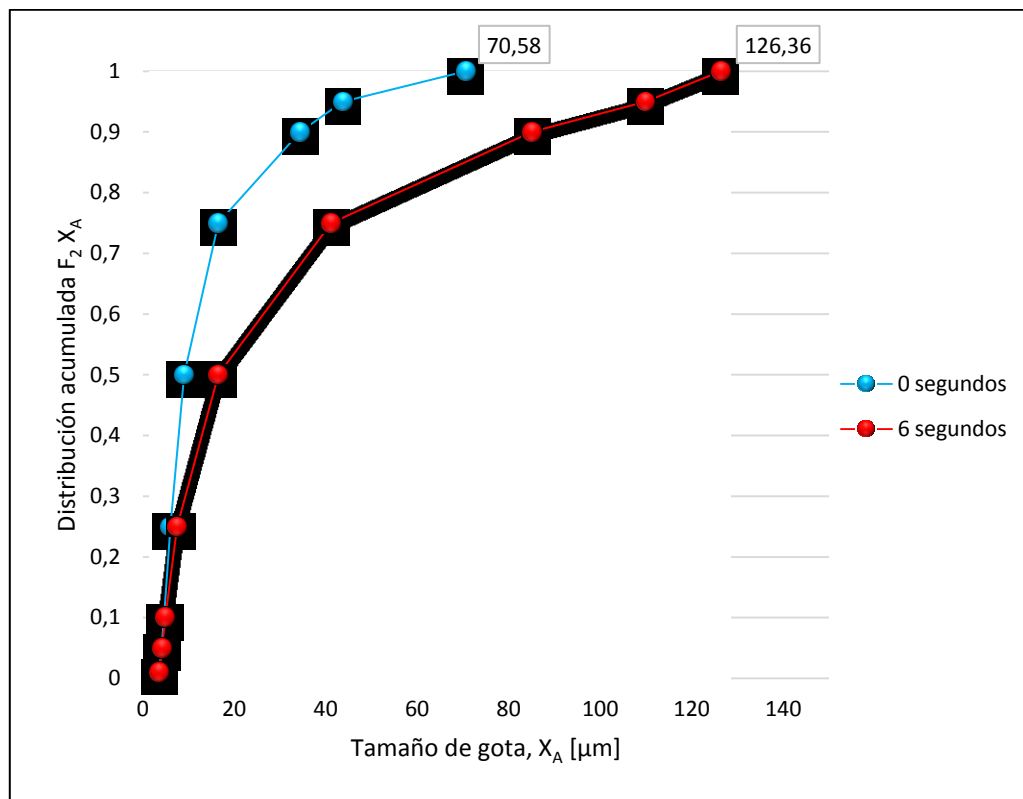


Figura N° 31. Curva de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo sin exposición al microondas y con el mejor tiempo de exposición.

De la misma manera se agruparon las gotas en 3 rangos de tamaño tal como aparecen en las Figuras N° 32, 33 y 34, en donde se evidencia lo planteado anteriormente, es decir, al aumentar el tiempo de exposición hasta un tiempo óptimo, se reduce la cantidad de gotas pequeñas y a su vez aumenta el tamaño de las gotas.

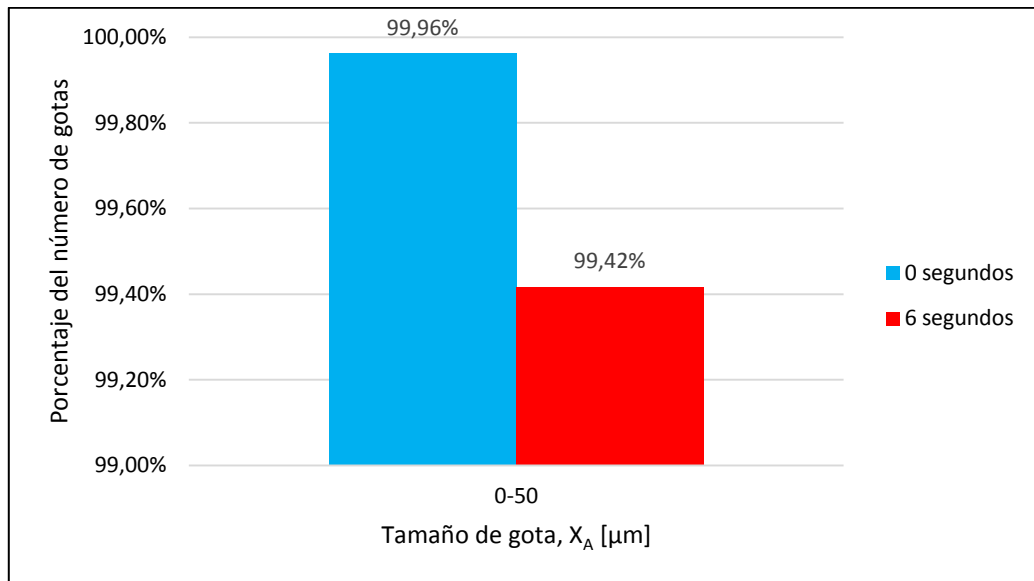


Figura N° 32. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para 0 y 6 s en microondas, en función del tamaño de gota (0-50 μm).

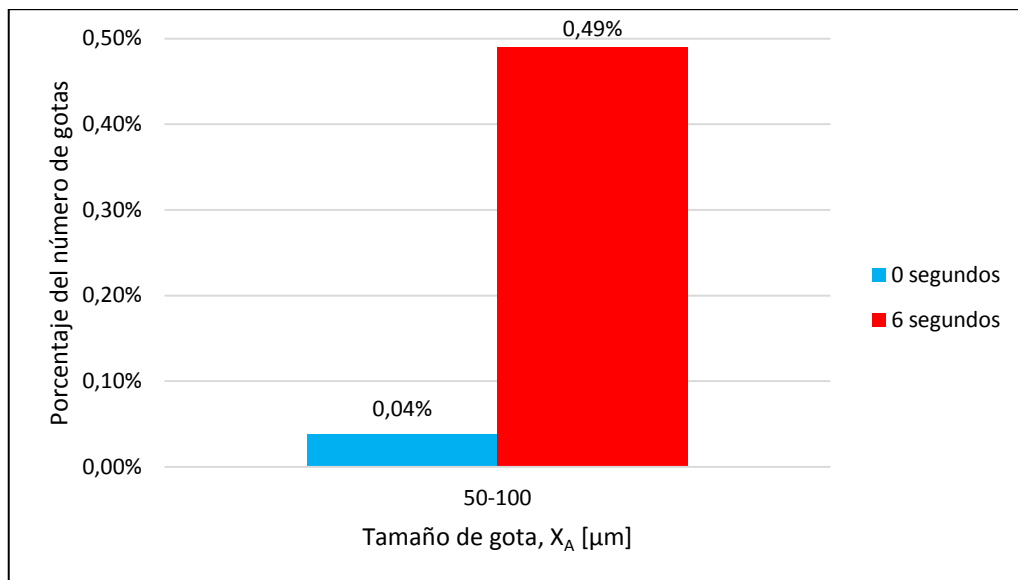


Figura N° 33. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para 0 y 6 s en microondas, en función del tamaño de gota (50-100 μm).

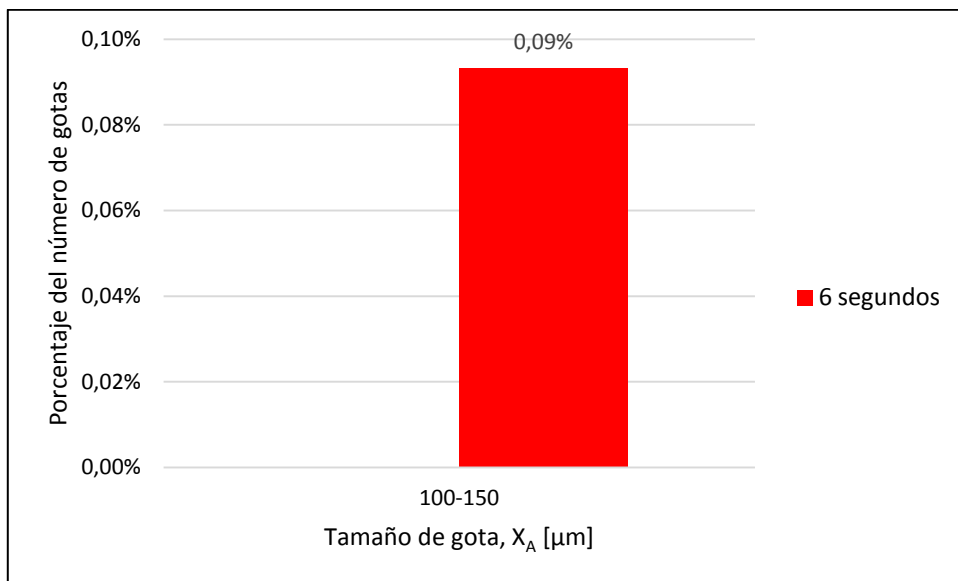


Figura N° 34. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión para 0 y 6 s en microondas, en función del tamaño de partícula (100-150 μm).

IV.2.4 Determinación de la mejor potencia del microondas

Una vez determinado el mejor tiempo de exposición, se procedió a determinar la mejor potencia de exposición a microondas. Para ello se repitieron las pruebas antes realizadas utilizando como tiempo fijo de exposición el mejor tiempo encontrado y variando la potencia para un 20% y un 50% de la potencia máxima.

En la Figura N° 35, se presentan muestras de emulsión sometidas a centrifugación luego de ser expuestas a microondas para potencias de 20, 50 y 100% de la potencia máxima.

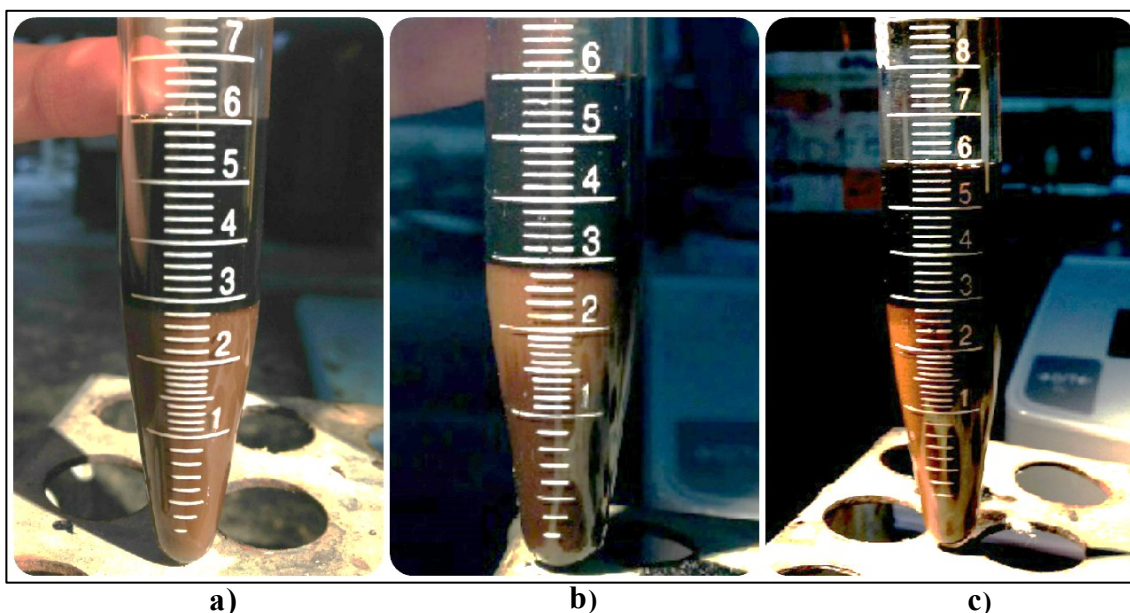


Figura N° 35. Muestras de emulsión expuestas a 6 s de microondas y distintos porcentajes de potencia luego del proceso de centrifugación: a) 6 s y 20% de potencia máx.; b) 6 s y 50% de potencia máx.; c) 6 s y 100% de potencia máx.

En la tabla N° 04 se reflejan los resultados obtenidos de la prueba de agua y sedimentos de las muestras luego de haber sido sometidas a distintos porcentajes de potencia del microondas. Se observa que para ningún porcentaje de potencia se logró obtener agua libre. La relación de emulsión/solvente+crudo se mantuvo constante para todos los niveles de potencia, lo que indica que no hubo ningún cambio significativo al variar este parámetro. La variación podrá ser evidenciada con el estudio microscópico de las muestras.

Tabla N° 04. Cantidad de agua y sedimentos por centrifugación en muestras expuestas a 6 segundos en microondas y distintos porcentajes de potencia.

% P	V _{Muestra} (mL)	V _{Agua Libre} (mL)	V _{Solvente+Crudo} (mL)	V _{Emulsión} (mL)	R _{Emulsión/ Solvente + Crudo} (mL/mL)
20%	6	0	3,2	2,8	0,875
50%	6	0	3,2	2,8	0,875
100%	6	0	3,2	2,8	0,875

En la Figura N° 36, se presentan las imágenes obtenidas en el microscopio para las emulsiones sometidas a 6 segundos de microondas para diferentes potencias.

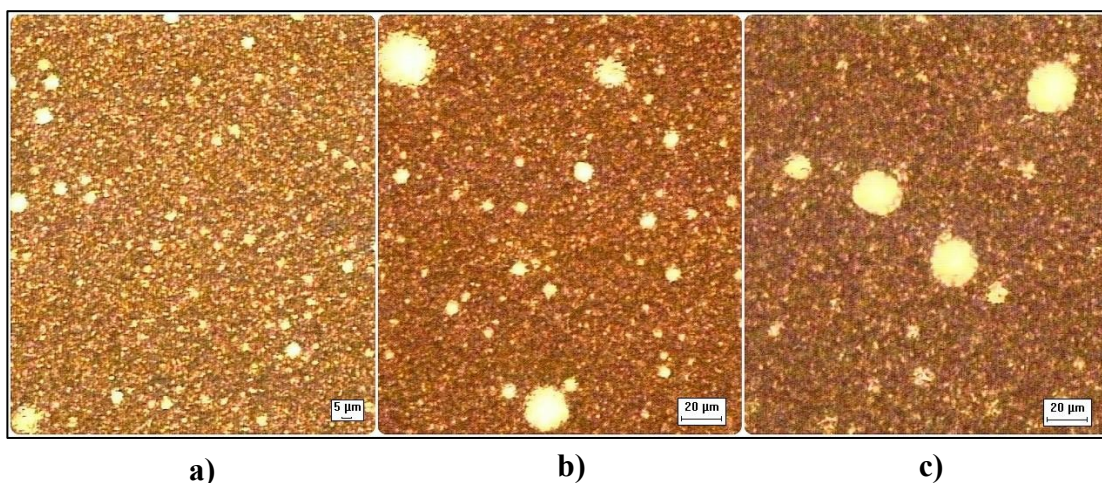


Figura N° 36. Imagen de emulsiones con exposición a microondas a diferentes porcentajes de potencia máxima. a) Emulsión con 6 s a 20% de potencia; b) Emulsión con 6 s a 50% de potencia; c) Emulsión con 6 s a 100% de potencia.

Las imágenes presentadas anteriormente pueden dar un indicio del comportamiento de las gotas frente a diferentes niveles de potencia. Se puede observar que a medida que aumenta la potencia aumenta el tamaño de las gotas, así como también se observan mayores espacios de crudo.

En la Figura N° 37 se representan las curvas de distribución de tamaño de gotas para las emulsiones sometidas a diferentes potencias en el microondas.

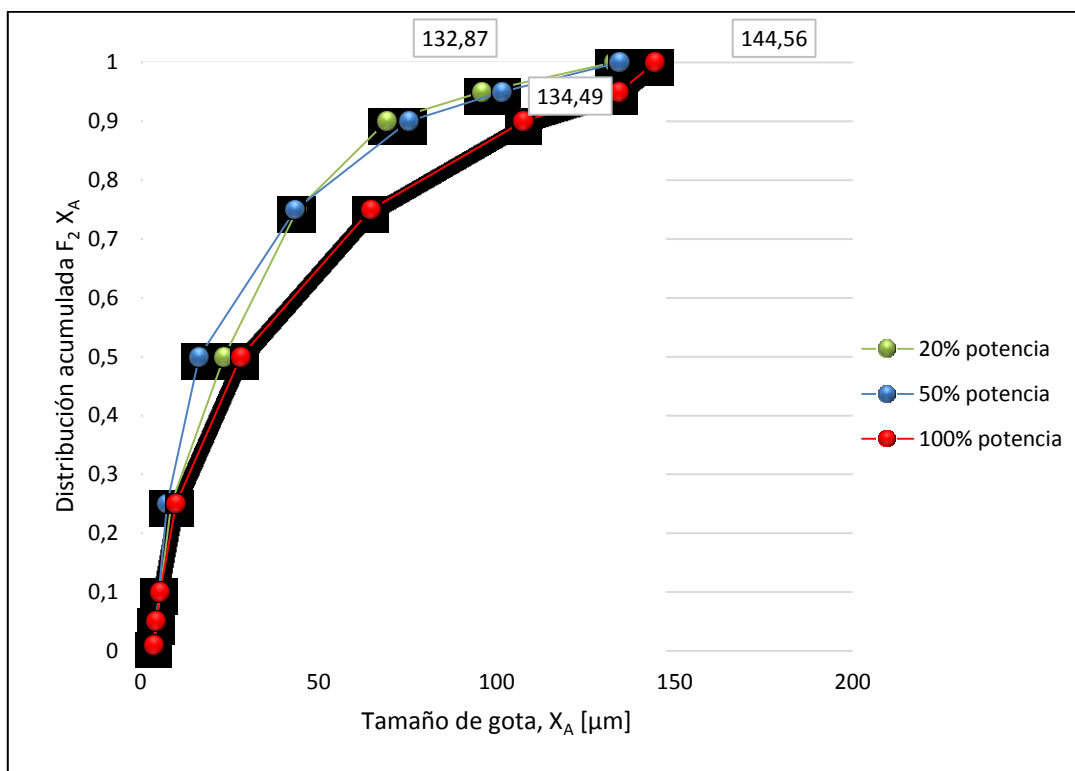


Figura N° 37. Curva de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión al 40% v/v sometida a radiaciones microondas a distintos porcentajes de potencia.

Se puede observar como en la gráfica, la curva de distribución correspondiente a 100% de potencia del microondas con diámetro máximo de gota igual a 144,56 μm , es la que tiende a mayores tamaños de gotas, siendo las curvas de 20 y 50% de comportamiento muy similar, con diámetro de gota máximo igual a 132,87 y 134,48 μm respectivamente. Estos resultados indican que la potencia óptima de exposición para la muestra en estudio es para un 100%, mientras que para 20 y 50% no existe un cambio significativo.

En las Figuras N° 38, 39 y 40 se presentan gráficos de barra para el porcentaje del número de gotas en función del tamaño de la misma. Tal como se ha analizado anteriormente, para partículas menores a 50 micrones de diámetro la menor cantidad de gotas corresponden al 100% de la potencia del microondas, mientras que para un 20% de la potencia se posee mayor número de gotas con este orden de tamaño.

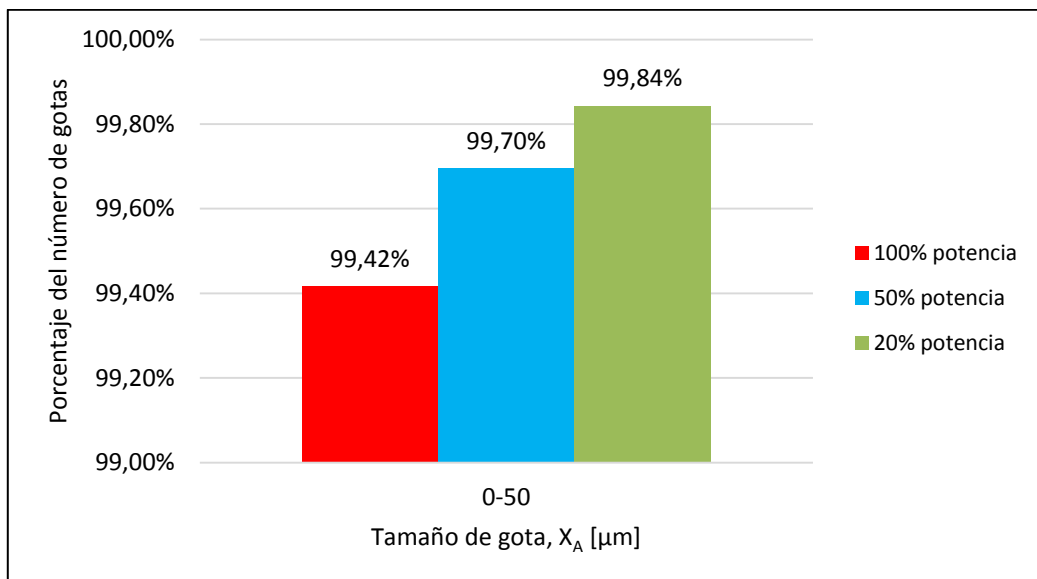


Figura N° 38. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión sometidas al microondas a distintos porcentajes de potencia, en función del tamaño de gota (0-50 μm).

Para tamaños mayores a 50 micrones la tendencia se invierte, donde el mayor porcentaje de gotas de este tamaño se obtienen para 100% de potencia del microondas, para menores potencias la cantidad de gotas con este rango de tamaño disminuye.

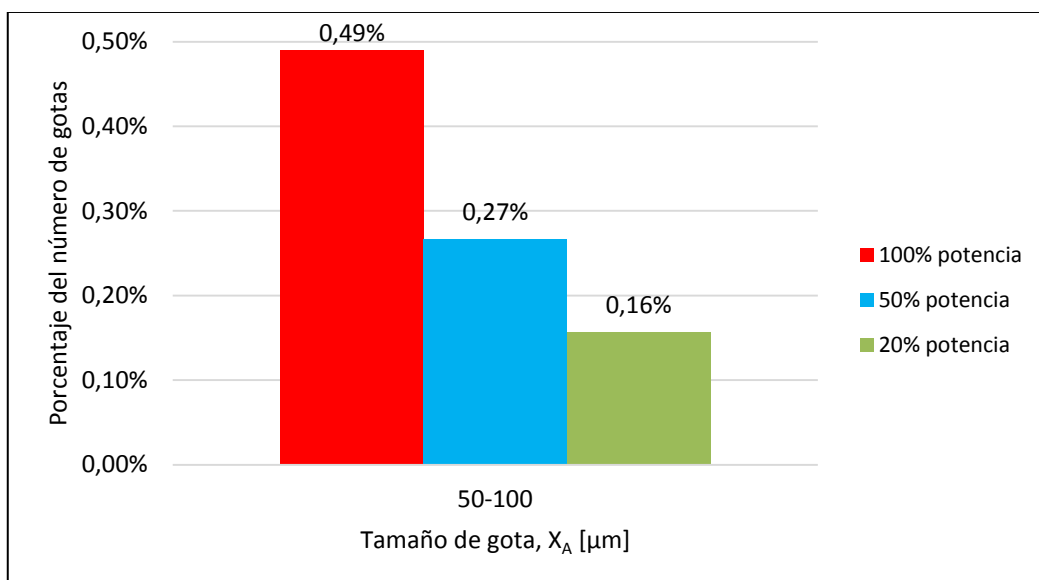


Figura N° 39. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión sometidas al microondas a distintos porcentajes de potencia, en función del tamaño de gota (50-100 μm).

En la Figura N° 40 también se puede observar la tendencia para el número de gotas en un rango de 100 a 150 micrones donde para la máxima potencia, 100%, se obtienen la mayor cantidad de gotas.

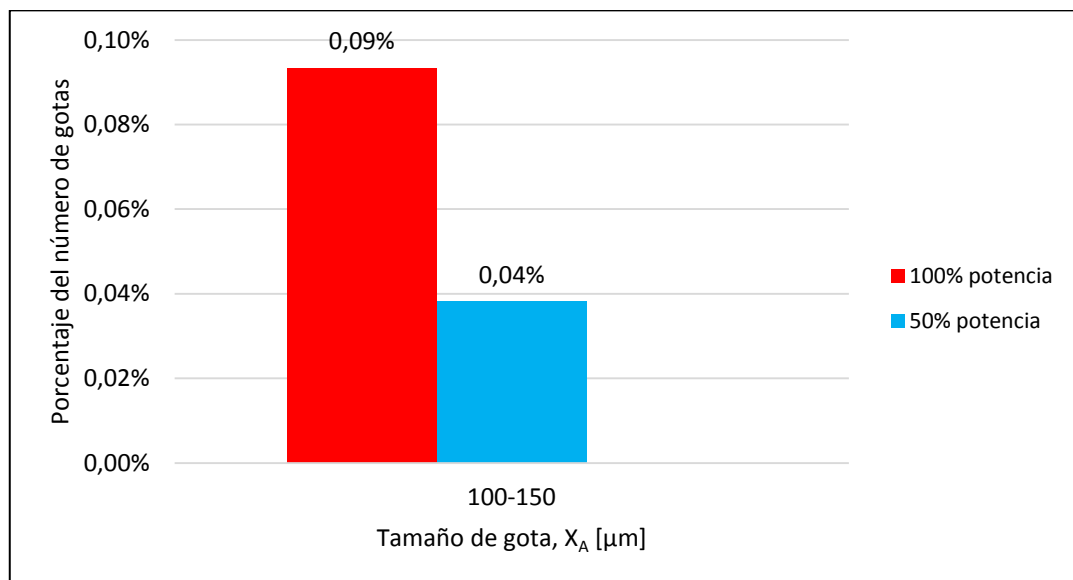


Figura N° 40. Porcentaje del número de gotas en las muestras de emulsión sometidas al microondas a distintos porcentajes de potencia, en función del tamaño de gota (100-150 μm).

IV.2.5 Recombinación de emulsiones al 20, 40 y 60% v/v

Como se planteó en la metodología en el punto III.3, se realizó la recombinação del crudo para emulsiones al 20, 40 y 60% v/v. En la Figura N° 41 se presentan las imágenes de las emulsiones re combinadas para las distintas concentraciones de agua.

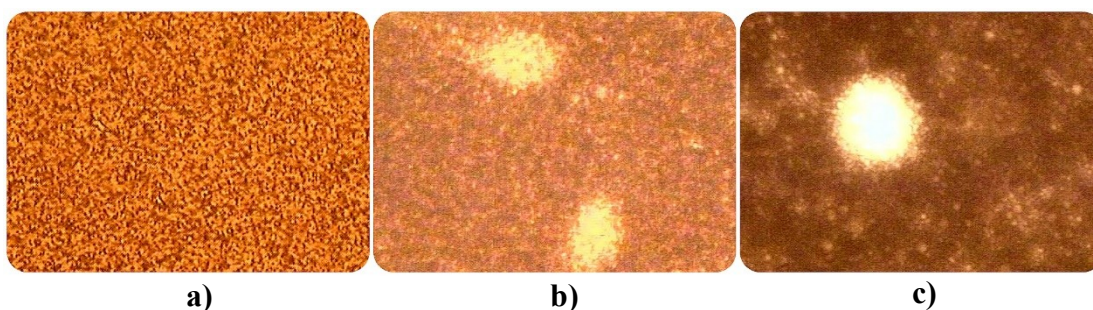


Figura N° 41. Recombinación de emulsiones a 20, 40 y 60% v/v: a) Emulsión agua/crudo al 20% v/v; b) Emulsión agua/crudo al 40% v/v; c) Emulsión agua/crudo al 60% v/v.

Para ninguno de los casos se logró obtener una separación de fases de la prueba de agua y sedimentos. Al comparar la muestra de emulsión re combinada al 40%v/v con la muestra original al 40% v/v se puede diferenciar que el tamaño de gota generado mediante la metodología planteada es mucho menor, por lo tanto se puede decir que este procedimiento promueve la estabilidad de emulsiones de este tipo, estabilizadas por el tamaño de gotas formado.

IV.2.6 Efecto de microondas en emulsiones re combinadas a 20 y 60% v/v

Con el fin de evaluar el efecto del método de deshidratación por microondas en el comportamiento de la emulsión a diferentes composiciones de agua se procedió a la re combinación de la misma hasta obtener emulsiones con 20 y 60% v/v. Inicialmente se deshidrató la muestra y se re combinó hasta alcanzar una concentración de 20% en agua; la emulsión original (40% v/v) se re combinó hasta obtener un 60% v/v. Para ambos casos se determinó la cantidad de agua emulsionada mediante la prueba de agua en crudo por destilación bajo la Norma ASTM D 4006-81, donde se obtuvieron emulsiones con las composiciones previstas.

IV.2.6.1 Efecto de microondas en emulsión re combinada al 20% v/v

En la Figura N° 42 se presentan las imágenes obtenidas en el microscopio para la emulsión agua/cruda con 20% v/v, antes y después de haber aplicado microondas.

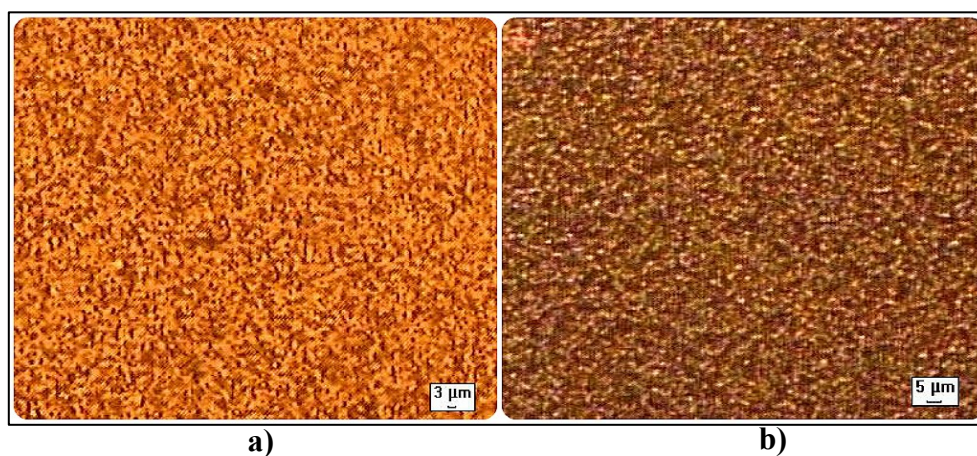


Figura N° 42. Imagen de emulsiones al 20% v/v. a) Emulsión al 20% v/v sin radiaciones microondas; b) Emulsión al 20% v/v con 6 s de radiación de microondas al 100% de potencia.

Como se puede observar en la muestra de emulsión sometida a microondas (imagen b) existen numerosos caminos de crudo libre de agua así como también se observa mayor cantidad de gotas de agua. La muestra sin aplicación de microondas (imagen a) es mucho más clara y aunque no se observa gran cantidad de gotas de agua se infiere que el tamaño de las mismas son tan pequeñas que no son perceptibles al aumento seleccionado para el estudio, el color puede indicar gran cantidad de gotas pequeñas dispersas.

Para la muestra de emulsión al 20% v/v no se logró realizar el conteo habitual de las gotas, esto se debe a que el software utilizado solo detecta gotas mayores a 3 micrones, lo que quiere decir que el tamaño de gotas alcanzado durante la elaboración de la emulsión fue menor a este tamaño.

En la Figura N° 43 aparecen las curvas de distribución acumulada de las muestras de emulsión al 20 y 40% v/v luego de haber sido irradiadas durante 6 segundos en el microondas a 100% de potencia.

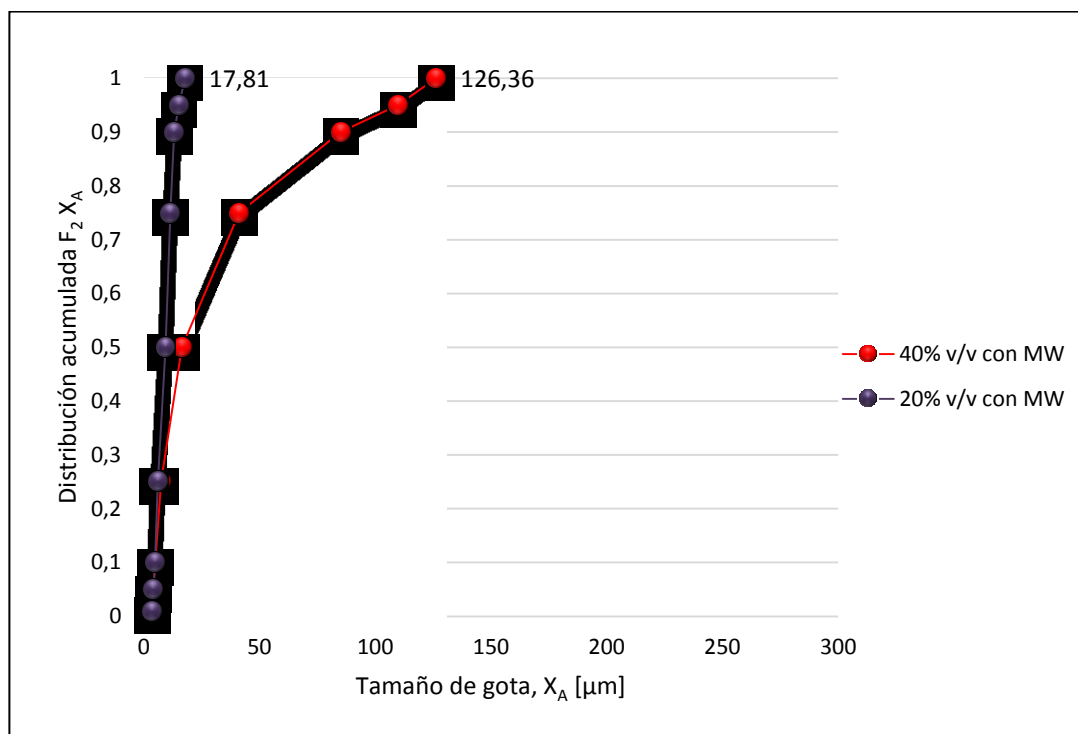


Figura N° 43. Curvas de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo al 20 y 40% v/v con 6 s de exposición y 100% de potencia de microondas.

Del resultado obtenido para la emulsión al 20% v/v luego de ser expuesta a microondas se pueden establecer dos análisis; por un lado se refleja como el método de deshidratación por microondas efectivamente genera aumento en el tamaño de partículas, para el caso de dicha emulsión se logró aumentar de 3 a 17,8 μm , sin embargo al comparar este resultado con el obtenido en la emulsión al 40% v/v (126,36 μm), el tamaño máximo obtenido es un 86% menor, por lo tanto se puede decir que el método no es lo suficientemente efectivo en emulsiones con baja concentración de agua aun cuando el mismo promueva el aumento del tamaño de las gotas.

IV.2.6.2 Efecto de microondas en emulsión recombinada al 60% v/v

Para el estudio de las microondas en la emulsión agua/crudo al 60% v/v se realizó la misma metodología anteriormente planteada. Para este caso, una vez aplicado las ondas microondas durante un tiempo de 6 segundos (mejor tiempo de exposición), se procedió a determinar la cantidad de agua y sedimentos por el método centrífugo, con el fin de evaluar si para este contenido de agua era posible obtener una fase agua libre de crudo.

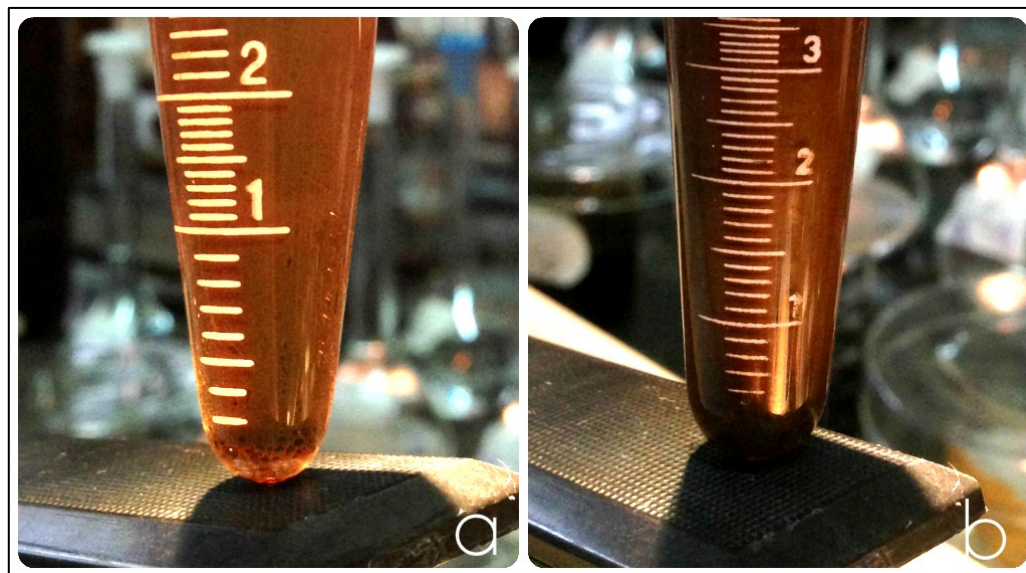


Figura N° 44. Imagen de emulsiones al 60% v/v luego de la centrifugación para la determinación de agua y sedimentos. a) Emulsión al 60% v/v con 6 segundos de radiación de microondas al 100% de potencia; b) Emulsión al 60% v/v sin radiaciones microondas.

Tal como se observa en la Figura N° 44, en ninguno de los casos se pudo notar gran diferencia de color entre capas (fase de crudo y solvente, fase de emulsión con alto contenido de agua) como en casos anteriores donde sí era evidente. Para la emulsión sin exposición a ondas microondas (imagen b) no se logró obtener una fase de agua libre, sin embargo para la emulsión irradiada por microondas (imagen a) se puede observar una pequeña separación entre fases donde se obtuvo aproximadamente 0,2 mL de agua libre. Estos resultados indican que el aumento de las gotas gracias a las microondas fueron lo suficientemente grandes como para lograr separarse de la emulsión formando una fase agua libre.

En la Figura N° 45 se presenta las imágenes capturadas en el microscopio para la emulsión al 60% v/v, antes y después de la aplicación de microondas.

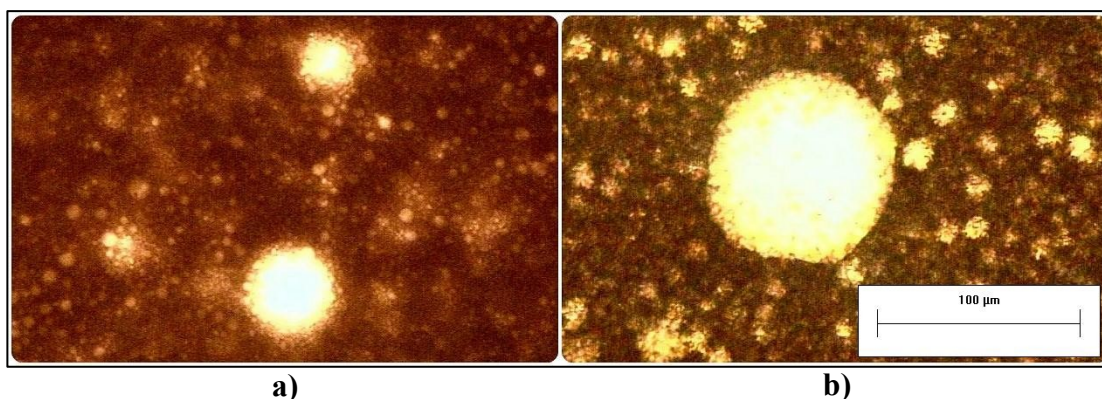


Figura N° 45. Imagen de emulsiones al 60% v/v. a) Emulsión al 60% v/v sin radiaciones microondas; b) Emulsión al 60% v/v con 6 segundos de radiación de microondas al 100% de potencia.

Tal como se aprecia en la figura anterior, el tamaño de las gotas alcanzado luego de la aplicación de microondas (imagen b) es considerablemente mayor que en el caso de la emulsión sin radiación (imagen a). Como en casos anteriores, en la imagen de la emulsión irradiada, es apreciable mayor cantidad de gotas de mayor tamaño así como espacios libres ocupados anteriormente por gotas de menor tamaño.

En la siguiente gráfica, Figura N° 46, se representan las curvas de distribución acumulada correspondientes a las imágenes de la Figura N° 45. Para la emulsión al

60% v/v se lograron formar gotas de hasta 218 μm , luego de la aplicación de microondas durante 6 segundos a 100% de potencia, el tamaño máximo alcanzado fue de 265 μm ; este aumento del 20% en el tamaño de las gotas demuestra que el uso de microondas en emulsiones agua/crudo es efectivo en la separación de fases aumentando el tamaño de las gotas mediante la coalescencia de las mismas.

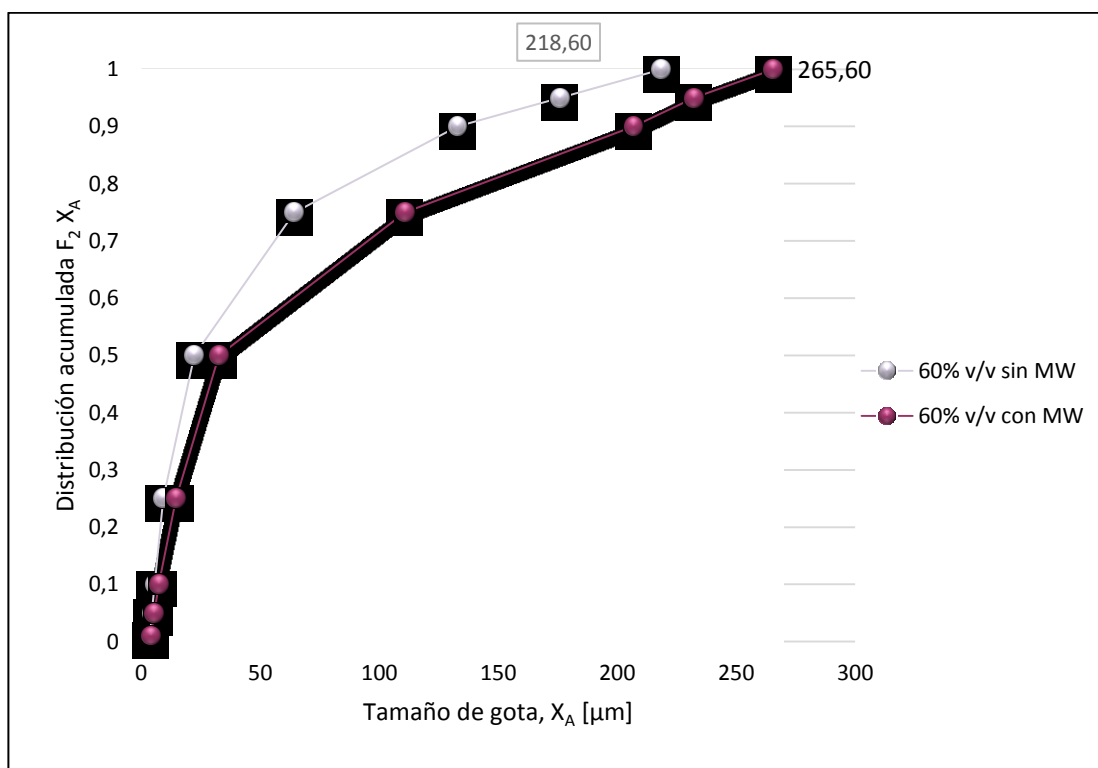


Figura N° 46. Curvas de distribución acumulada en función del tamaño de partícula de las muestras de emulsión agua/crudo al 60% v/v con y sin aplicación de microondas.

En la Figura N° 47 se establecen las curvas de distribución para las muestras de emulsión a 40 y 60% v/v, luego de aplicar microondas, donde para el caso de la emulsión al 60% v/v se alcanzan gotas con diámetro de 265,6 μm mientras que en la emulsión al 40% v/v se lograron alcanzar gotas de hasta 126,4 μm . Este aumento considerable de hasta un 110% del tamaño inicial indica que aumentar el contenido de agua en una emulsión conduce a la desestabilización de la misma obteniendo gotas de gran tamaño. Como se ha explicado anteriormente, la cantidad de gotas pequeñas disminuye a medida que se logran obtener gotas de mayor tamaño, para una fracción

acumulada de 0,5 se obtienen gotas de 32,7 μm mientras que para la misma fracción en la emulsión al 40% v/v las gotas poseen diámetros de 16,5 μm . Sin embargo siguen existiendo gotas muy pequeñas, de aproximadamente 4 μm , las cuales pueden generar cierta estabilidad que no permita la separación gravitacional de las mismas.

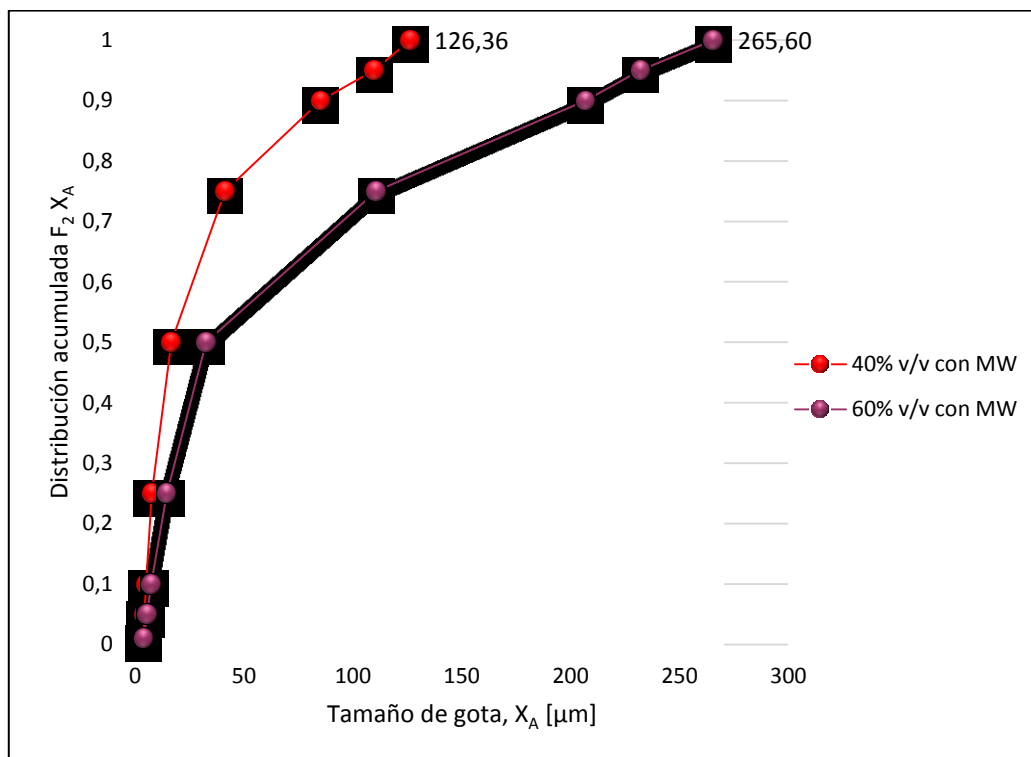


Figura N° 47. Curvas de distribución acumulada en función del tamaño de gota de la muestra de emulsión agua/crudo al 40 y 60% v/v con 6 s de exposición y 100% de potencia del microondas.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones establecidas por los resultados obtenidos.

V.1 CONCLUSIONES

- La muestra de emulsión agua/crudo posee 40% en agua, el crudo es de tipo pesado de 17 °API, el diámetro máximo de gota es de 70,58 μm .
- El tiempo de exposición máximo es de 10 segundos.
- El mejor tiempo de exposición a 100% de potencia del microondas es de 6 segundos, donde se obtuvo un diámetro máximo de gota de 126,36 μm .
- La mejor potencia del microondas es de 100% de la potencia máxima a 6 segundos de exposición, potencias menores no proporcionan la energía suficiente para lograr la coalescencia de las gotas.
- Para cualquier tiempo de exposición se obtuvieron tamaños de gotas mayores a los de la muestra sin radiación.
- A medida que aumenta el número de gotas grandes disminuye el número de gotas pequeñas gracias al mecanismo de coalescencia.
- Mayor tiempo de exposición no se traduce en mayores tamaños de gotas.
- Para ningún tiempo de exposición se logró una separación de fases luego de la centrifugación.
- La metodología para elaboración de emulsiones en el laboratorio, genera emulsiones estables que no lograron ser separadas por gravedad.
- El grado de desestabilización mediante el uso microondas en emulsiones con un contenido de agua de 20% v/v es muy bajo. La emulsión es altamente estabilizada por tamaño de gotas muy pequeñas.

- La aplicación de un campo electromagnético en emulsiones con una concentración en agua mayor o igual a 60% v/v produce un gran aumento en el tamaño de las gotas, promoviendo una separación de fases en conjunto a una fuerza centrífuga.

V.2 RECOMENDACIONES

- Determinar la conductividad de las emulsiones al 20, 40 y 60% v/v, antes y después de la centrifugación con el fin de estudiar la influencia de la concentración de sales en la estabilidad de la emulsión.
- Realizar un fraccionamiento S.A.R.A antes y después de las microondas a fin de estudiar el comportamiento de estos componentes frente a un campo electromagnético.
- Determinar la temperatura de la muestra durante la exposición a microondas, para los diferentes tiempos de exposición y de esta manera evaluar la influencia de la misma durante la separación.
- Establecer un método más preciso que permita determinar el punto de máxima exposición.
- Diseñar un proceso en continuo y estudiar el efecto de las microondas.
- Combinar este método de deshidratación con otros métodos de separación o medios coalescedores para lograr obtener una mayor separación.

BIBLIOGRAFÍA

- Fang, C., Lai, P. (1995). **Microwave heating and separation of water in oil emulsions**. International Microwave Power Institute Magazine 30 (1): 46-55.
- Fernández A., Alejandro (2006). **Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W**. Tesis doctoral. Universidad de Granada, Granada.
- Fung, Edward (2011). **Sistematizar las técnicas de caracterización de emulsiones de fosas: Estudio de sistemas con análisis de imágenes**. Pasantía de investigación. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- López G., Edeluc (2004). **Influencia de la formulación sobre la estabilidad de emulsiones**. Trabajo especial de grado. Universidad de Los Andes, Mérida.
- Marfisi V., Shirley (2005) **Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos**. Tesis doctoral.. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- Marfisi, S. y Salager, J. (2004) **Deshidratación de Crudos – Principios y Tecnología**. Cuaderno FIRP No. 853PP. Laboratorio FIRP (Formulación, Interfase, Reología y Procesos). Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- Norma ASTM D 3230-06 (2006). **Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)**. American Society for Testings and Materials.
- Norma ASTM D 4006-81 (2000). **Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation**. American Society for Testings and Materials.

- Padrón, A., Zúñiga, P. (2005). **Aplicación de la técnica de microscopía óptica para la caracterización de sistemas dispersos formados por crudo, agua y sólidos.** Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Pérez P., Rocío (2009). **Aplicación de microondas en el tratamiento de emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua (o/w).** Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- Sorondo M., Armando (2012). **Desestabilización de emulsiones w/o aplicando microondas en el material de distintas fosas.** Tesis especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Tharwat F., Tadros (2009). **Emulsion Science and Technology.** United Kingdom. 326 p.
- Vázquez A., Margarita (2013). **Optimizar el consumo energético en la deshidratación y desalado de crudo.** Trabajo de grado de maestría. Instituto Politécnico Nacional, Tamaulipas.
- Xia, L.; Lu, S. y Cao, G. (2004) **Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes and resins.** Journal of Colloid and Interphase Science. Vol. 271 (2): 504-506.
- Zona, A., Ortiz, C., Correa, R. (1998). **Rompimiento de emulsiones agua en crudo utilizando microondas.** Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Rev. ION Bucaramanga (Colombia) 15 (1): 55-85.