



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

Edgar Del Carpio^{1,2*}, Sandra Rodríguez², Belsay Borges²

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

²Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar.

*edgardelcarpio@gmail.com; edgar.delcarpio@ucv.ve

RESUMEN

En el presente trabajo se estudio el efecto del cambio de la formulación físico-química (variación del pH y del tipo de demulsificante) en la tensión interfacial y en la estabilidad de las emulsiones agua/crudo (W/O), empleando crudo Carabobo. Como agentes demulsificantes, se emplearon surfactantes iónicos y no-iónicos, ajustándose el pH de la fase acuosa a pH 3, 7 y 11, respectivamente. Los estudios del efecto del tipo de demulsificante en la estabilidad y la tensión interfacial de los sistemas W/O evidenciaron el siguiente orden de efectividad de los agentes deshidratantes: CTAB (catiónico) ~ (SDS (aniónico) > NPE-11 (no-iónico). Los estudios de deshidratación química del crudo Carabobo se realizaron mediante ensayos de pruebas de botella y los mismos resultaron ser eficientes para obtener emulsiones inestables, siendo este comportamiento atribuible a la relación asfaltenos/malenos presentes en el crudo, en donde una mayor proporción de malenos implica una mayor dispersión de los asfaltenos en solución, inhibiendo su efecto estabilizador en las emulsiones, por consiguiente; los mínimos estabilidad de las emulsiones W/O están directamente relacionados con mínimos o gradientes de tensión interfacial, que pueden ser afectados por el pH de la fase acuosa, debido a que a bajos y altos pH las especies cargadas suelen ser atraídas a la interfase, donde se neutralizan las cargas interfaciales o se favorecen las interacciones de repulsión electrostática entre los surfactantes naturales limitando el empaquetamiento de dichas moléculas para la formación de la película interfacial que estabiliza a las emulsiones, lo que facilita la ubicación de los demulsificantes en la interfase, promoviendo así a la reducción de la estabilidad de las emulsiones.

Palabras Clave: *Asfaltenos, demulsificante, estabilidad de emulsiones, tensión interfacial.*

ABSTRACT

In the present work, it was studied the effect of the change of the physico-chemical formulation (variation of the pH and the type of demulsifier) in the interfacial tension and in the stability of W/O emulsions, using Carabobo crude oil. Using as demulsifying ionic and non-ionic surfactants, adjusting the pH of the aqueous phase between 3, 7 and 11. Studies of the effect of the type of demulsifier on the stability and interfacial tension of the W/O systems evidenced the following order of effectiveness of the dehydrating agents: CTAB (cationic) ~ (SDS (anionic) > NPE-11 (no-ionic). The chemical dehydration studies of the Carabobo crude oil were carried out through bottle tests and they proved to be efficient to obtain unstable emulsions. This behavior

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>



being attributable to the asphaltenes/maltenes relationship present in the crude oil, where a higher proportion of maltenes implies a greater dispersion of the asphaltenes in solution, inhibiting its stabilizing effect in the emulsions, therefore; the minimum stability of the W/O emulsions are directly related to minimum or interfacial tension gradients, which can be affected by the pH of the aqueous phase, because at low and high pH the charged species are usually attracted to the interface, where the interfacial loads are neutralized or electrostatic repulsion interactions are favored among the natural surfactants, limiting the packing of molecules for the formation of the interfacial film, that stabilizes the emulsions, which facilitates the location of the demulsifiers in the interface, promoting thus to the reduction of the stability of the emulsions.

Keywords: *Asphaltenes, demulsifier, stability of emulsions, interfacial tension.*

INTRODUCCIÓN

Durante las distintas etapas de producción del petróleo, se induce a la formación de emulsiones agua/crudo (W/O), el agua presente puede provenir de la formación o ser inyectada en las distintas etapas de recuperación [1,2]. Las emulsiones formadas, suelen ser estabilizadas por los surfactantes naturales presentes en el crudo, como: asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos, los cuales actúan como emulsificantes lipofílicos, formando una membrana o red viscoelástica que aumenta la estabilidad de las emulsiones, ya que impide el drenaje de la película intergota e incrementa los costos operacionales [3,4].

La deshidratación del crudo es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada al crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir el contenido de agua hasta un porcentaje menor o igual al 1 %v/v [5]. Uno de los procesos de deshidratación más comunes, es la deshidratación química, la cual implica la coalescencia de las gotas emulsionadas por la adición de un agente demulsificante, generalmente de carácter hidrofílico, que permita alcanzar la formulación óptima, donde la estabilidad, la tensión interfacial y la viscosidad del sistema son mínimas [6,7].

Bouriat et. al demostraron que la tensión interfacial está directamente relacionada con la estabilidad de las emulsiones, donde la mínima estabilidad es producto de los mínimos de tensión interfacial (tensión interfacial ultrabaja) como consecuencia de la ubicación parcializada de los surfactantes en determinadas áreas de la interfase, de manera que en la zona de formulación óptima, el sistema se comporta como si no existiese surfactante asociado a la interfase [8].

En el presente trabajo se evaluó el efecto del pH de la fase acuosa y del tipo de demulsificante en la estabilidad de las emulsiones formadas y en la tensión interfacial de los sistemas W/O, empleando al crudo Carabobo como matriz de estudio.

METODOLOGÍA

Materiales: El crudo Carabobo empleado en la presente investigación fue suministrado por el Laboratorio de Físico-Química de Hidrocarburos (FQH) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. Los surfactantes empleados como agentes demulsificantes fueron escogidos por su diferente identidad química. Como surfactante no-iónico se empleó nonilfenol con 11 unidades de etoxilación (NPE-11) ($M_w = 705,0$ g/mol; HLB = 13,8), como surfactante aniónico se utilizó dodecil sulfato de sodio (SDS) ($M_w = 288,4$ g/mol; HLB ~ 40) y

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>



como surfactante catiónico se utilizó bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) ($M_w = 364,5 \text{ g/mol}$; $HLB = 10$), los mismos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich; mientras que el ciclohexano grado P.A empleado como fase orgánica fue adquirido de la casa comercial Fisher Scientific Company.

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

Fase oleosa: La fase oleosa, fase aceite o fase orgánica, está conformada por soluciones de crudo Carabobo diluidos con ciclohexano grado P.A, hasta obtener soluciones con concentraciones de asfaltenos (C_A) de 500, 1000, 3000 y 5000 ppm. Las soluciones fueron obtenidas por dilución directa del crudo, simulando de mejor manera la matriz del crudo, representando una situación real de la industria petrolera. En la Tabla 1 se muestran las propiedades físico-químicas más importantes del crudo Carabobo.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del crudo Carabobo [9,10].

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

Fase acuosa: La fase acuosa está constituida por soluciones de surfactantes hidrofílicos (no-iónico, aniónico y catiónico), tales como: Nonilfenol con 11 unidades de etoxilación (NPE-11), dodecil sulfato de sodio (SDS) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) adicionados como demulsificantes en agua destilada para obtener concentraciones de demulsificante (C_D) entre los 20 y 2000 ppm. Para el estudio del efecto del pH de la fase acuosa en se utilizaron soluciones de demulsificantes en agua destilada con concentraciones entre 20 y 2000 ppm, ajustando el pH en de la fase acuosa en 3, 7 y 11 unidades de pH, mediante la adición sucesiva de soluciones de ácido clorhídrico 0,1000 M e hidróxido de sodio 0,1000 M.



Formulación de los sistemas: Los estudios de estabilidad de las emulsiones W/O se realizaron a través de pruebas de botella, para lo cual se debió formular cada sistema y luego generar la emulsión correspondiente. Los sistemas fueron formados al mezclar las correspondientes fases acuosas y oleosas en tubos de centrífuga, de manera de obtener un volumen total de 10 mL, manteniendo la relación agua-aceite (WOR) igual a la unidad. Una vez formulados los sistemas, cada tubo se agitó manualmente y se dejó reposar por un tiempo mínimo de 8 horas con la finalidad de que el sistema alcanzará el estado de pre-equilibrio, evitando de esta manera fenómenos de transferencia de masa fuera del estado de equilibrio.

Obtención de las emulsiones: Una vez que los sistemas alcanzaron el estado de pre-equilibrio, se transfirió el contenido de cada tubo a un recipiente para su posterior emulsificación. La emulsificación se realizó por 30 segundos a una velocidad constante de 2400 rpm, con una herramienta rotatoria empleando un aspa *Rushton*.

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

Medición de tensión interfacial: Los estudios de tensión interfacial de los sistemas W/O se realizaron en el Laboratorio FIRP de la Universidad de los Andes Mérida-Venezuela, en un tensiómetro de gota giratoria modelo TGG-110-M3 fabricado por el Centro de Innovación Tecnológica (CITEC) de la Universidad de los Andes. Los sistemas agua/crudo fueron formados al llenar el capilar, conformado por un tubo de vidrio con diámetro inferior a 0,5 mm con la fase acuosa e introducir una gota de la fase oleosa a través de una jeringa de vidrio. Dichos sistemas fueron ubicados en el tensiómetro de gota giratoria, en el cual se hizo girar el capilar a una velocidad de rotación entre 500 y 10000 rpm por 20 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del tipo de demulsificante en la estabilidad de las emulsiones W/O: En la Fig. 1 se observan los mapas de iso-estabilidad de concentración de demulsificante (C_D) en función de la concentración de asfaltenos (C_A) para el crudo Carabobo empleado. Los mapas de iso-estabilidad son representaciones superficiales, en donde las emulsiones se agrupan de acuerdo a su estabilidad en diferentes tonalidades de grises, las zonas de mínima estabilidad son representadas en color blanco, en donde las emulsiones formuladas se separan en un intervalo de tiempo menor a 40 minutos; mientras que la zona de color negro representa la región de máxima estabilidad, donde las emulsiones formuladas se separan en un intervalo de tiempo mayor a 200 minutos. En la Fig. 1, también se observan diferencias significativas en la estabilidad de las emulsiones formuladas según el tipo de demulsificante empleado; sin embargo, independientemente del tipo de demulsificante empleado a medida que se incrementa la concentración de asfaltenos, se requiere de mayor concentración de demulsificante para obtener una rápida separación de fases,

obedeciendo de esta manera al comportamiento del régimen proporcional, donde existe un equilibrio entre surfactantes naturales y demulsificantes, de manera que un aumento en la concentración de surfactantes naturales implica una mayor adición de demulsificante para alcanzar la mínima estabilidad. Sin embargo, al ocurrir la saturación de la interfase con los surfactantes se alcanza el régimen de saturación, donde una concentración adicional de demulsificante retrasa el tiempo de ruptura de la emulsión, debido a que se encuentran un mayor número de moléculas en la fase gel adjunta a la interfase produciendo un mayor carácter viscoelástico que retarda el drenaje de la película intergota

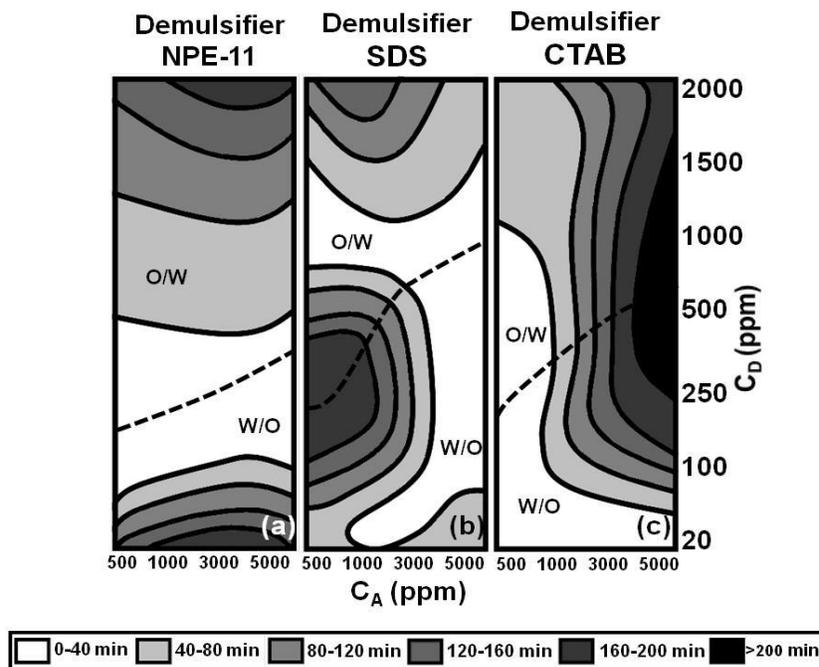


Fig. 1. Mapas de estabilidad C_D vs C_A para el crudo Carabobo. a) NPE-11, b) SDS, c) CTAB

Al evaluar la influencia del tipo de demulsificante, se observa que NPE-11 resultó ser el demulsificante más versátil en la deshidratación del crudo Carabobo, puesto que se requieren concentraciones menores a los 500 ppm para provocar la coalescencia de las emulsiones en todo el intervalo de concentraciones de asfaltenos evaluados. Adicionalmente, el NPE-11 no requiere de dosificaciones tan “robustas”, lo que incrementa el rango de error operacional, lo cual es de gran utilidad práctica para aplicaciones a nivel de campo. Sin embargo, para el crudo Carabobo, se puede establecer el siguiente orden de efectividad de los agentes demulsificantes evaluados: (CTAB ~ SDS > NPE-11), ya que para deshidratantes de naturaleza iónica, se necesita de concentraciones de surfactantes hidrofílico pequeñas ($C_D < 100$ ppm) para lograr la deshidratación del crudo cuando la concentración de asfaltenos es igual a 5000 ppm.

Efecto del pH de la fase acuosa y del tipo de demulsificante en la estabilidad de emulsiones W/O: En la Fig. 2 se presenta el mapa de estabilidad para cada tipo de demulsificante a diferentes pH de la fase acuosa con el crudo Carabobo diluido en ciclohexano.

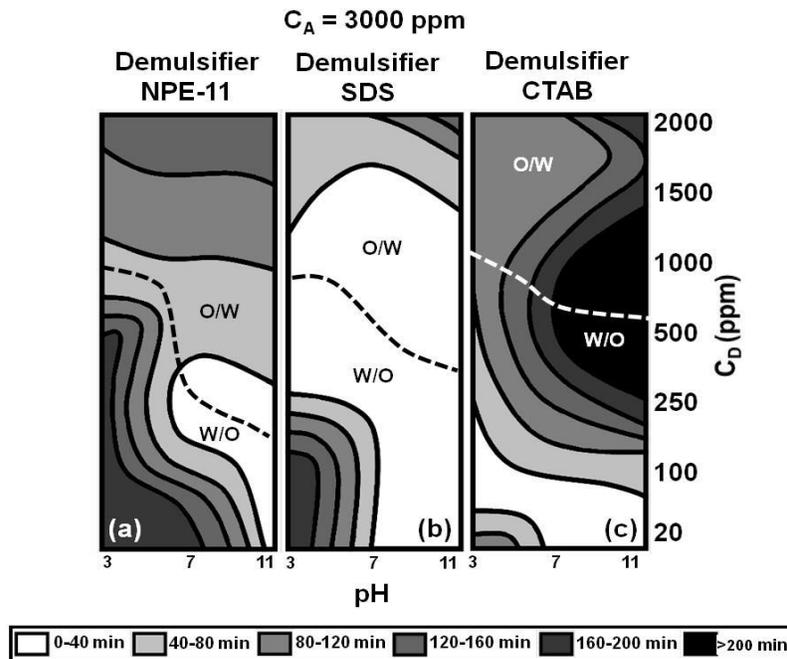


Fig. 2. Mapas de estabilidad C_D vs pH de la fase acuosa para el crudo Carabobo. En todos los casos $C_A = 3000 \text{ ppm}$. a) NPE-11, b) SDS, c) CTAB

En general es posible observar que las emulsiones del crudo Carabobo presenta amplias regiones de mínima estabilidad con todos los demulsificantes empleados en cualquier condición de pH. Los cambios de pH producen cambios a nivel interfacial, lo cual se evidencia en cambios en los mapas de formulación. Al evaluar la estabilidad de las emulsiones del crudo Carabobo con NPE-11 como demulsificante se observó que a pH neutro y básico se obtuvo la mínima estabilidad, y al aumentar el pH se requiere una dosis menor de demulsificante, debido a la efectiva neutralización de las cargas interfaciales. Al utilizar SDS como demulsificante; el SDS generó emulsiones inestables en cualquier condición de pH, posiblemente, debido a que el demulsificante con elevada hidrofiliidad contrarresta eficientemente la lipofiliidad de los surfactantes naturales; mientras que el CTAB generó emulsiones inestables para las distintas condiciones de pH estudiadas, con pequeñas concentraciones de demulsificante, siendo su acción inversamente proporcional al aumento de pH.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en general se establece que aunque los agregados asfálticos son especies anfotéricas por excelencia, debido a la presencia de grupos aminos ($R_2NH:$) y de ácidos carboxílicos ($RCOOH$) en su estructura molecular promedio, cuando dichos agregados se adsorben en la interfase, pueden tener diferentes cargas en la superficie dependiendo del pH, adquiriendo cargas parciales positivas o negativas, que pueden generar fuerzas de interacciones electrostáticas tipo Van Der Waals, que probablemente a pH ácido y básico, la estabilidad de las emulsiones sea menor con respecto a la obtenida a pH neutro. En la Fig. 3 se presentan modelos propuestos para la adsorción de los agregados asfálticos en la interfase W/O según el pH de la fase acuosa.

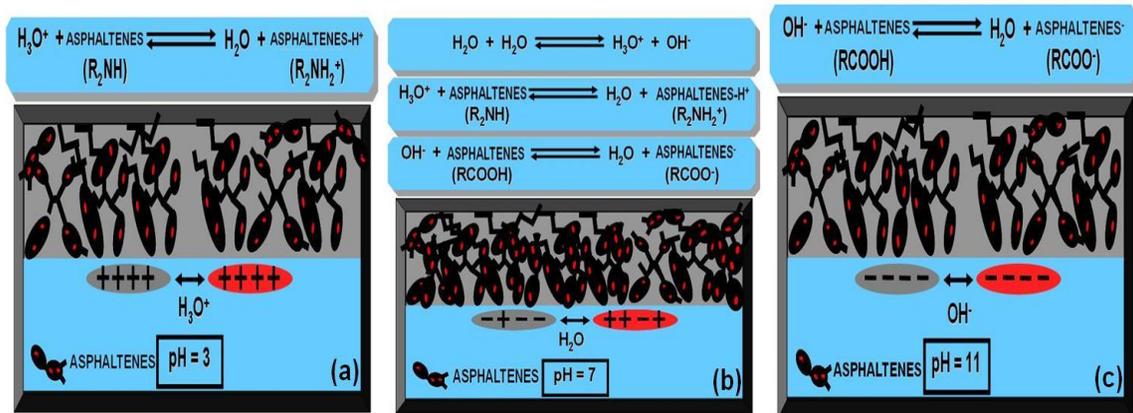


Fig. 3. Representación del comportamiento de los agregados asfálticos a diferentes pH de la fase acuosa. a) pH = 3, b) pH = 7, c) pH = 11

Efecto del pH de la fase acuosa en presencia de demulsificante en la tensión interfacial de los sistemas W/O: Los surfactantes comerciales empleados como demulsificantes muestran diferencias en la tensión interfacial según el pH de la fase acuosa, lo que indica que la actividad interfacial de cada uno es influenciada por el medio en el que se encuentren, lo cual puede o no promover su efectiva interacción en la interfase. Los estudios de tensión interfacial a pH ácido (pH = 3) y básico (pH = 11) presentan diferencias con respecto a los valores obtenidos a pH neutro (pH = 7), lo cual es más significativo en el caso de los surfactantes iónicos. Sin embargo, en todas las condiciones de pH evaluadas, se observó una reducción de la tensión interfacial a medida que se incrementa la concentración de demulsificante presente en el sistema, hasta que se satura la interfase, alcanzando la concentración óptima de demulsificante C_D^* , en la formulación óptima con cada demulsificante, lo cual pareciera mantenerse independiente del pH de la fase acuosa. Esto indica que es posible que el número de moléculas de demulsificante necesarias para saturar la interfase y reducir la energía interfacial es la misma en cualquier condición de pH. En la Fig. 4 se presenta la variación de la tensión interfacial en función del pH para diferentes concentraciones de demulsificante.

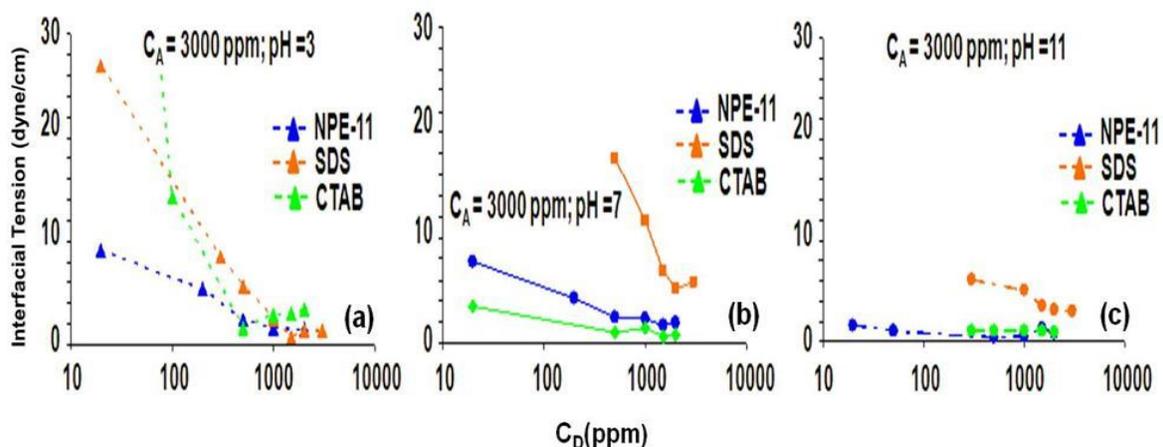


Fig. 4. Tensión Interfacial vs C_D para sistemas agua/crudo Carabobo. En todos los casos $C_A = 3.000$ ppm. a) pH = 3, b) pH = 7, c) pH = 11



CONCLUSIONES

El estudio del efecto de diferentes tipos de demulsificantes en la deshidratación química del crudo Carabobo demostró que la identidad química del demulsificante modifica de forma significativa los fenómenos físico-químicos ocurridos a nivel interfacial, demostrando mayor eficiencia los surfactantes iónicos. La proporción de asfaltenos/maltenos influye en la estabilidad de las emulsiones y en la tensión interfacial, debido a que una mayor proporción de fracción malténica implica una mejor dispersión de los asfaltenos en el seno de la fase oleosa, reduciendo su actividad interfacial.

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

REFERENCIAS

- [1] Lowd J.D., Coggins R.W. (1967). "Dehydration and desalting of crude oil streams in the production field". American Society of Mechanical Engineers, 22nd Annual Petroleum Mechanical Engineering Conf., Sep. 17-20, USA
- [2] Márquez-Silva R.L, Key S., Marino J., Guzmán C., Buitriago S. (1997). "Chemical dehydration: Correlations between crude oil, associated water and demulsifier characteristics in real systems. Proceedings of SPE Oilfield Chemical International Symposium". Houston, TX, 601-607.
- [3] Acevedo, S.; Borges, B.; Quintero, F.; Piscitelly, V.; Gutierrez, L. Energy & Fuels. 2005. 19, 1948-1953.
- [4] Mullins, O.; Sheu, E.; Hammami, A. y Marshall, A. (2007). "Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics". Editorial Springer. Capítulo 21, 549 - 587.
- [5] Kilpatrick, P. K. y Spiecker, P. M. (2001) "Encyclopedia of Emulsion Technology: Asphaltene Emulsions". Ed. Dekker, New York. Capítulo 30, 707-730.
- [6] Angle, C.W. (2001) "Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery – A Review". Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. Ed. Marcel Dekker: New York. Capítulo 24, 541-594.
- [7] Rondón, M.; Madariaga, L. F., Sadtler, V.; Choplin, L.; Salager, J. L. Ind. Eng. Chem. Res. 2009. 48, 2913-2919.
- [8] Bouriat, P.; Rondón, M.; Lachaise, J.; Salager, J. L. Energy & Fuels. 2009. 23, 3998-4002.
- [9] Gutiérrez, L.; Ranaudo, M. A.; Méndez, B.; Acevedo, S. Energy & Fuels. 2001. 15, 624-628.
- [10] Riveros, L.; Jaimes, B.; Ranaudo, M. A.; Castillo, J.; Chirinos, J. Energy & Fuels. 2006. 20, 227-230.

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>