

Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales.

Ingrid Velásquez^a, Juan C. Pereira^{*,b}

^a*Departamento de Física, Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.*

^b*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

Resumen.-

La formación de emulsiones agua en crudo es un problema que puede surgir durante la recuperación, tratamiento, transporte y refinación de petróleo. La estabilidad de estas emulsiones ha sido atribuida a la formación de una “película” en la interfase agua-crudo. El comportamiento de dichas emulsiones está controlado por las propiedades de las sustancias anfífilas presentes en la capa adsorbida. La complejidad de las emulsiones en el petróleo depende de su composición en términos de las moléculas con actividad interfacial, principalmente resinas y asfaltenos. Es importante conocer la estructura y propiedades de los componentes del crudo, su tendencia a asociarse y acumularse en la interfase y su solubilidad. En este trabajo se realiza una revisión del rol de los asfaltenos y los surfactantes naturales del crudo, y sus aspectos como la agregación interfacial. Finalmente, se plantea el uso de desemulsionantes para la ruptura de las emulsiones de agua en crudo.

Palabras clave: Emulsiones agua en crudo, Reología interfacial, Deshidratación de petróleo.

Water in oil emulsion. Aspect general.

Abstract.-

The formation of water-in-oil emulsions is a problem that can arise during recovery, processing and transportation of oil. The stability of these emulsions has been attributed to the formation of a “film” in the oil-water interface. The behavior of the emulsion is controlled by the properties of the adsorbed layer. The complexity of the crude oil's emulsions depends on its composition in terms of interface-active molecules, mainly resins and asphaltenes. It is important to understand the structure and properties of the crude oil components, and its tendency to self-associate and to accumulate at the interface, solubility and sensitivity to changes in pressure and temperature. This paper reviews the role of the asphaltenes and the natural surfactants and its aspects as interfacial aggregation. Finally, we present the use of demulsifiers for breaking emulsions of water in oil.

Keywords: water in oil emulsions, Interfacial rheology, Petroleum dehydration.

Recibido: Octubre 2014

Aceptado: Diciembre 2014

1. Introducción.

Alrededor del 80 % de los crudos explotados existen en estado emulsionado en todo el mundo [1]. La formación de estas emulsiones es un problema que puede surgir durante la recuperación,

tratamiento y transporte y refinación de petróleo. Las emulsiones se producen cuando el petróleo y agua de producción se ponen en contacto debido al alto cizallamiento, o cuando se inyectan mezclas de vapor de agua en el pozo, o en las instalaciones de superficie [2, 3].

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos inmiscibles, es decir, dos líquidos que no se mezclan bajo condiciones normales, uno de los cuales está disperso como gotas en el otro, y su estabilizador es un agente emulsionante [4].

Las emulsiones más comunes encontradas en

*Autor para correspondencia

Correo-e: jcpereir@uc.edu.ve (Juan C. Pereira)

el petróleo son agua en crudo (W/O). Las cuales están fuertemente estabilizadas por surfactantes naturales presentes en el mismo que impiden la coalescencia de las gotas mediante la formación de una película viscoelástica alrededor de la gota de agua [1, 5].

En la producción de petróleo el agua debe removerse (por debajo del 1 %) en un proceso que se denomina desemulsificación o deshidratación, el cual consiste en forzar la coalescencia de las gotas de agua y producir así su separación [4, 6]. El método más común para romper estas emulsiones es calentando, junto con el tratamiento químico [7].

En el estudio de las emulsiones agua en crudo, es importante conocer la estructura y propiedades de los componentes del crudo, su tendencia a asociarse y acumularse en la interfase, su solubilidad y sensibilidad a los cambios de presión y temperatura. En este trabajo se presenta una revisión del estado del arte sobre las emulsiones de agua en crudo. El rol de los asfaltenos y los otros surfactantes naturales del crudo y su aspecto como la agregación interfacial son tratados. También algunas de las técnicas experimentales que se han aplicado para la comprensión de las propiedades de la película interfacial. Finalmente, se plantea el uso de desemulsificantes para la ruptura de las emulsiones de agua en crudo.

2. Formación de una emulsion agua/crudo (w/o).

En los procesos secundarios de recuperación de petróleo, el crudo está en contacto con agua de formación o agua inyectada para producir el drenaje del crudo por agua. El agua se usa como un pistón para empujar el crudo del pozo durante el proceso de producción y luego trasladarlo a la refinería [3]. En el yacimiento la velocidad de los fluidos es muy lenta (1 pie/día) para producir la emulsión, y como consecuencia no se forma la emulsión durante el flujo bifásico en el medio poroso sino después, en los equipos donde se procesa el petróleo. Allí se produce el cizallamiento que genera la emulsión, al bombear a través de válvulas, tuberías, codos, etc. [8].

Las emulsiones de agua en crudo también se forman después que los productos del petróleo son derramados en el mar o en el río. Estas emulsiones, a menudo son llamadas “chocolate mousse” o “espuma”, complicando la limpieza de los mismos debido a que las propiedades físicas del crudo cambian mucho. Por ejemplo, las emulsiones estables contienen de 65 a 85 % de agua, ampliando de esta manera el material derramado de dos a cinco veces el volumen original. Más significativamente, la viscosidad del crudo típicamente cambia con respecto a unos pocos cientos de mPa a aproximadamente 100.000 mPa, aumentando de 500 o más [9]. Este aumento de viscosidad es debido al aumento de la fase interna de la emulsión.

La formación de las emulsiones W/O se produce generalmente por la presencia de resinas y asfaltenos presentes en el petróleo, que desempeñan el papel de emulsionantes naturales [10]. Estos agentes emulsionantes tienen una atracción mutua lo que resulta en la formación de una membrana elástica alrededor de las gotas, previniendo que las gotas de agua se unan y decanten por gravedad. Esta membrana es gruesa y puede ser fácilmente visible en un microscopio óptico [11].

2.1. Asfaltenos.

Los asfaltenos se definen como la fracción más compleja de petróleo que es insoluble en alcanos normales tales como n-pentano, n-hexano o n-heptano, pero solubles en benceno o tolueno. Los asfaltenos son los compuestos más polares y más pesado en el crudo [12].

Los asfaltenos se distinguen generalmente por tener anillos aromáticos fusionados que llevan cadenas alifáticas y anillos que contienen algún grupo funcional polar tal como sulfuro, aldehído, carbonilo, carboxílico, amina, amida y algunos metales como el níquel, vanadio y hierro, que confieren características de polaridad y anfífilos a estas macromoléculas [5]. Los asfaltenos generan una amplia distribución de estructuras moleculares que pueden variar mucho de un crudo a otro [13].

Los asfaltenos se componen de varios aromáticos polinucleares rodeados por colas de hidrocarburos, formando partículas cuya masa molar

se encuentra entre 500 y 20.000 Daltons. Ellos contienen muchos grupos funcionales, incluyendo algunos ácidos y bases [14].

La estructura específica de los asfaltenos es desconocida, sin embargo, las masas moleculares promedios están alrededor de 750 g/mol, la estructura aromática está rodeada por algunos heteroátomos, como azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O) [15]. Por otra parte, la deposición de asfaltenos a menudo causa algunos cambios en el comportamiento del flujo de los yacimientos de petróleo a través de las instalaciones del proceso. También disminuyen la calidad del crudo y causan dificultades en la recuperación de petróleo. Los problemas causados por los asfaltenos están estrechamente relacionados con su estabilidad y su cantidad en el crudo. A variaciones de la presión, composición del petróleo, temperatura, los asfaltenos tienden a formar agregados.

El petróleo puede ser visto como un sistema disperso donde los asfaltenos están en estado coloidal. Las moléculas de asfaltenos se encuentran en el centro de la estructura del líquido de petróleo, los otros componentes se organizan alrededor de la capa de asfaltenos en orden decreciente de polaridad: resinas, hidrocarburos aromáticos y saturados. Esta representación permite conciliar la presencia dentro del mismo fluido y asfaltenos. Se dice que los asfaltenos se peptizan por las resinas [14].

2.2. Mecanismo de agregación de asfaltenos.

Por la deslocalización de sus grupos polares los asfaltenos se comportan como surfactantes, y en particular presentan los fenómenos de adsorción y agregación. Sin embargo, ha sido erróneo atribuir una concentración micelar crítica (CMC) a los asfaltenos y demás macromoléculas del petróleo. La CMC está definida perfectamente para los surfactantes, tales como el dodecil sulfato de sodio en agua, es $8,3 \times 10^{-3}$ M. Los parámetros como número de agregación, forma y tamaño de la micela, efecto en la micelización de los electrolitos y otros aditivos, etc., se encuentran perfectamente determinados. En el caso de los asfaltenos del petróleo tal conocimiento no existe, en primer lugar se desconoce la estructura de una molécula

de asfaltenos. Entonces para los asfaltenos del petróleo solo se puede hablar de agregación molecular, formación de agregados, etc. En tolueno comienzan a formar agregados a 50 ppm [16]. Resumiendo debe evitarse evitar de hablar de CMC para los asfaltenos y otros surfactantes naturales del petróleo. Los asfaltenos difunden desde el seno del petróleo hasta la interfase agua-crudo y al adsorberse disminuyen la tensión. Una vez ubicado en la interfase los asfaltenos sufren una lenta reorganización y eventualmente forman multicapas [17]. Los asfaltenos también pueden formar multicapas sobre superficies sólidas como la sílice. Se ha encontrado que el incremento en la concentración de asfaltenos en solución, tiende a aumentar su estado de agregación, lo que disminuye la velocidad de adsorción en la superficie [18].

Los asfaltenos pueden formar diversos tipos de agregados dependiendo del ambiente donde estén: crudo, solvente, interfase, etc. Mullins y colaboradores [19] plantearon un esquema para explicar la agregación de los asfaltenos en tolueno. Comenzando a baja concentración como un conjunto de moléculas individuales, que luego evoluciona a nanoagregados, y se asocian en partículas, hasta llegar a sistemas susceptibles de flocular. Los flóculos son agregados inestables que finalmente precipitan en forma tridimensional. En ciertos casos se forman agregados estables que no siguen creciendo y que le confieren al crudo propiedades viscoelásticas.

3. Estabilidad de una emulsión de agua/crudo (w/o).

La estabilidad de estas emulsiones tiene un intervalo de pocos minutos a años y que varía dependiendo de las características del crudo y el agua [20].

El mecanismo de estabilidad está relacionado con la naturaleza y las propiedades físicas del crudo (viscosidad, densidad, por ejemplo), los componentes con actividad superficial y la reología interfacial alrededor de gota de agua que informa sobre la elasticidad y viscosidad y, por ejemplo la presencia de una “Piel” para el caso

específico del crudo en esta interfase [21, 22].

Gao y colaboradores [23], estudiaron cuantitativamente la aparición de la película interfacial formada por los asfaltenos sobre la interfase de una gota de crudo en agua. Ellos proponen mediante la captura de imágenes de la gota siguiendo su compresión por la extracción de volumen, medir la aparición del arrugamiento en la película interfacial. Ellos emplearon la siguiente relación:

$$RA = \frac{A_f}{A_i} = \frac{\pi R_f^2}{\pi R_i^2} = \frac{R_f^2}{R_i^2}$$

Donde RA es la relación de arrugamiento, en inglés “crumpling ratio”, A_i es el área inicial proyectada de la gota, A_f es el área proyectada de la gota justo antes de observar el arrugamiento.

En la Figura 1 se observa un esquema de la contracción de una gota de crudo en agua. En la situación a) no se produce el fenómeno de arrugamiento, la gota simplemente reduce su volumen hasta succionarse dentro de la jeringa. En la ruta b) cuando se contrae la gota ocurre el fenómeno de arrugamiento en la película interfacial. El esquema lo muestra como unos pliegues. El parámetro RA está asociado con la adsorción irreversible de los asfaltenos en la interfase agua-crudo. El aumento del valor de RA significa que la interfase es más estable. Este mecanismo de estabilización es desconocido,

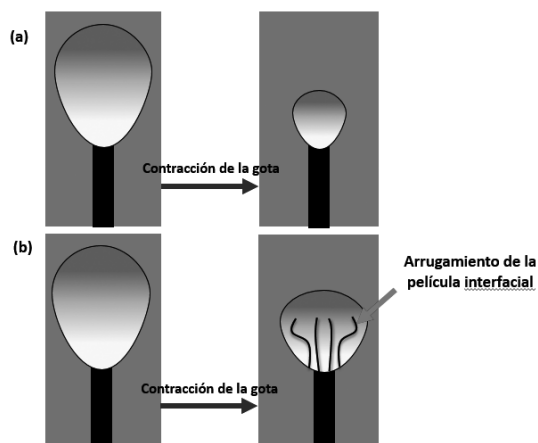


Figura 1: Esquema de la contracción del volumen de una gota de crudo en agua. (a) no hay fenómeno de arrugamiento. (b) Se produce el fenómeno de arrugamiento.

sin embargo, las gotas de agua son estabilizadas

por la formación de una película viscoelástica y mecánicamente fuerte en la interfase compuesta por asfaltenos [24].

El contenido de asfaltenos es el factor más importante en la formación de emulsiones. Incluso en ausencia de cualesquiera otros compuestos posiblemente sinérgicos (es decir, resinas, ceras y aromáticos), los asfaltenos son capaces de formar estructuras rígidas reticuladas, películas elásticas, que son los principales agentes en la estabilización del agua en emulsiones de aceite crudo. Aunque las emulsiones contienen sólidos inorgánicos, ceras y otros sólidos orgánicos, el principal proviene de estabilización por asfaltenos [15].

El principio básico es que la emulsión agua en crudo se estabilizan por la formación de capas de asfaltenos en torno a las gotas de agua en aceite. El grado de formación de la emulsión agua en crudo está fuertemente limitado por la cantidad y composición de los asfaltenos y resinas [15].

Los asfaltenos estabilizan las emulsiones de agua en crudo si están cerca o por encima del punto de floculación incipiente; es decir, que pueden ser partículas sólidas. Otros investigadores han sugerido que los coloides de asfaltenos son responsables de las emulsiones estables. Los asfaltenos pueden estar en la interfase en forma de partículas sólidas finas o coloides de resina-asfaltenos. Sin embargo, Yarranton y colaboradores [25], mostraron que, a bajas concentraciones de asfaltenos (< 0,2 % en peso), estos parece estabilizar emulsiones como una monocapa molecular en la interfase agua/aceite. Además, el examen de las películas interfacial formada por medio de la técnica de Langmuir-Blodgett indica que los asfaltenos se adsorben en la interfase como moléculas en lugar de formar coloidal. El efecto de las resinas en resumen influye en la agregación de los asfaltenos, su adsorción y estabilidad en la interfase [26].

En la Figura 2 se muestra la prueba de botella para evaluar la estabilidad de una emulsión agua en crudo. Allí se observa como hay zonas donde son estables las emulsiones y zonas donde se tiene una buena separación de ambas fases. La técnica de la bandeja Langmuir ha sido empleada durante años para la caracterización de la película



Figura 2: Prueba de estabilidad de una emulsión agua en crudo. Fuente: Silva, 2012 [27].

interfacial que forman los surfactantes naturales del petróleo [28, 29, 30, 31, 32]. Las isothermas de presión superficial-área dan información sobre la compresibilidad de la película formada por los asfaltenos y otros surfactantes naturales. La película interfacial puede ser colectada con la técnica Langmuir-Blodgett. De esta manera se ha realizado extensa caracterización morfológica sobre la película interfacial, incluso de sus propiedades como: ángulo de contacto, espesor, medida de tamaños de los agregados, entre otras. También la obtención de imágenes empleando microscopía de fuerza atómica ha conducido al conocimiento de mecanismos de adsorción interfacial, interacciones coloidales y agregación de los asfaltenos [33, 34].

La aromaticidad, la disminución de la longitud de cadenas alquílicas laterales y la reducción de ramificaciones en las cadenas alifáticas de los asfaltenos y las resinas están asociadas a la formación de emulsiones estables. Otro parámetro de gran influencia es el pH de la fase acuosa; si los asfaltenos y las resinas contienen altas concentraciones de grupos funcionales polares, estos se ionizan con valores extremos de pH. La ionización de tales grupos crea una alta densidad de carga superficial que cambia drásticamente las propiedades de la película interfacial, pues genera fuerzas de repulsivas internas que destruyen las propiedades mecánicas y evitan la coalescencia de las gotas [11].

4. Reología interfacial.

Las emulsiones presentan todos los comportamientos clásicos metaestables de los coloides: el movimiento browniano, transiciones reversibles de fase, como resultado de las interacciones de gotas que puede ser fuertemente modificadas, y las transiciones irreversibles que por lo general implica su destrucción. Ello se obtiene a través de cizallamiento de dos líquidos inmiscibles con la fragmentación de una fase en la otra. La fracción de volumen de una gota puede variar de 0 a casi 1. Las emulsiones exhiben diferentes propiedades dinámicas y mecánicas. Las moléculas de surfactante se adsorben a la superficie de las gotas de crudo durante la homogeneización y proporcionan una membrana protectora que evita que las gotas flocculen o coalescan [35].

Un aspecto relacionado con la formación de la película interfacial es la adsorción y solubilidad de los emulsionantes naturales, considerando las características del sistema emulsionado (distribución de tamaño de gota, contenido de la fase dispersa, viscosidad, naturaleza química de las fases), la temperatura, la presión y el tiempo de envejecimiento de la emulsión [36].

En las propiedades reológicas de estas interfases se ha encontrado que existe una fuerte dependencia de la naturaleza del disolvente utilizado para la dilución, la concentración de crudo, asfaltenos y la concentración de resina, y la relación resina asfaltenos. No obstante, emulsiones estables de agua en crudo se han encontrado en general una alta viscosidad interfacial y/o módulo elástico [14].

La viscosidad interfacial caracteriza la resistencia mientras que la elasticidad caracteriza cuanto el sistema reacciona al stress. Las emulsiones agua en crudo exhiben ambas características, es decir, un comportamiento viscoelástico. La viscosidad y elasticidad pueden ser medidas simultáneamente en solución o interfase. La medida de resistencia total es la suma de las contribuciones individuales de la componente elástica y viscosa. Una emulsión se considera relativamente estable cuando el comportamiento elástico predomina sobre el viscoso [37].

Debido a su autoasociación, los asfaltenos en el petróleo forman coloides. Por lo tanto, asfaltenos y resinas pueden adsorberse en la interfase de la emulsión como moléculas independientes o como diferentes tipos de agregados [26].

Las películas de asfaltenos no alteran significativamente la tensión interfacial en relación con los surfactantes comerciales pero presentan una gran elasticidad en la interfase. Cuando la interfaz se comprime, se arruga se convierte en la fase interfacial similar al sólido. Se ha observado en disminución de las gotas en este caso. Yarranton et al. [25], mostraron que la estabilidad de la emulsión se relaciona con el cambio en las propiedades de película durante la compresión. Los autores midieron isotermas de presión superficial de contracción de gotas para determinar compresibilidad interfacial y la relación de película arrugamiento (la superficie de la película arrugada con relación a la superficie inicial) encontrando una correlación significativa a las propiedades de la película (relación de arrugamiento de la película y la compresibilidad interfacial) [38].

5. Desestabilización de emulsiones de agua/crudo.

La alta estabilidad de las emulsiones agua en crudo, son el mayor desafío para la industria del petróleo [12]. Típicamente, los crudos pesados y bitúmenes contienen grandes proporciones de componentes estabilizantes de tales emulsiones, y una simple sedimentación por gravedad no da lugar a la separación oportuna de las fases crudo y de agua. Los productores de petróleo se ven obligados a emplear una variedad de técnicas de calentamiento y desemulsionantes químicos con el fin de aumentar la velocidad y la eficiencia de separación agua/crudo. Estas técnicas pueden ser costosas, y es deseable desarrollar nuevos métodos menos costosos para la desestabilización de estas emulsiones [39].

La desemulsión es un elemento esencial en los procesos industriales, y se utilizan principalmente para eliminar el agua y las sales del crudo. El agua se dispersa en forma de pequeñas

gotas en el petróleo y las sales se disuelven en dichas gotas de agua en el crudo. Si las impurezas no se eliminan, se produciría corrosiones graves y ensuciamiento en el intercambiador de calor y equipos de desalación. Para ser eficaz, el contenido de agua debe ser inferior a 0.5-3 % después de la desemulsión, es decir, la deshidratación o desalado [38].

Para cumplir con las especificaciones de la industria y para minimizar los costos de producción, las emulsiones son tratadas por térmica, eléctrica, mecánica, y métodos químicos para reducir el contenido de agua [40]. Independientemente del método utilizado, para la deshidratación eficiente, pequeñas gotas de agua tienen que ser floculadas en agregados o fundido en gotas más grandes, que luego pueden ser fácilmente eliminada por decantación o centrifugación [41]. El proceso simple de separación gravitacional o electro-coalescencia son bastante costosos y consume tiempo. La adición de agentes tensioactivo es eficiente en la ruptura de la emulsión, aumentando significativamente la productividad de la separación.

Los desemulsionantes son moléculas surfactantes similares en naturaleza a los emulsionantes, empleadas para contrarrestar el efecto de los asfaltenos y lograr desestabilizar las emulsiones de agua en crudo. Las fórmulas desemulsionantes empleadas para romper dichas emulsiones, son mezclas de sustancias químicas y como tal han sido objeto de estudio por años. Los mecanismos de desemulsión incluyen desplazamiento de asfaltenos, ruptura por adsorción, solubilización y competencia con los emulsionantes por los sitios interfaciales.

El contenido de agua en emulsión agua en crudo es uno de los factores importantes que afecta a la eficiencia desemulsionantes o la estabilidad de un emulsión en general. La eficiencia de la desemulsión aumenta con el contenido de agua entre 30 % al 70 %.

Kangy colaboradores [42]., estudiaron el comportamiento de los desemulsionantes, y concluye que su mecanismo de acción está basado en el reemplazo parcial de las moléculas emulsionantes en la fase aceite por moléculas del desemulsionante,

lo que provoca un decrecimiento en la viscosidad y elasticidad interfacial.

Los desemulsionantes pueden invertir el gradiente debido a su actividad superficial superior, creando el fenómeno de drenaje de película, que luego lleva a la coalescencia de las gotas de agua. La eficiencia del desemulsionante se determina de acuerdo a su capacidad para disminuir la elasticidad de la película interfacial. Se ha demostrado que los desemulsionantes eficientes son aquellos donde las moléculas tienen una partición igual entre la fase acuosa y la fase de aceite [38].

Los desemulsionantes comerciales son mezclas de varios componentes que tienen estructuras químicas diferentes. Por lo general, están compuestos por 30 a 50 % de materia activa (mezcla de surfactantes) y el resto por solventes de tipo aromático y alcoholes. Los deshidratantes tienen tres efectos fundamentales una vez adsorbidos en la interfase agua-aceite: 1) Inhibir la formación de una película rígida en la superficie de las gotas de agua. 2) Debilitar la película ya formada, haciéndola compresible; y 3) Cambiar la formulación del sistema para lograr un $HLD=0$ [13].

El rendimiento de todos los efectos es cuantificado a por la llamada diferencia de afinidad del surfactante (SAD) o su expresión equivalente HLD (en inglés, hydrophilic-lipophilic deviation) [6]. El HLD da cuenta la afinidad de la mezcla surfactante por la fase aceite ó por la acuosa.

Los productos más utilizados son los surfactantes poliméricos a base de resinas alquil-fenol formaldehidos y los copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. Las moléculas con un alto número de grupos hidrófilos con un bajo peso molecular también muestran excelentes habilidades desemulsionantes. Los polisorbatos, llamados Tween, también son excelentes desemulsionantes, son surfactantes poliméricos y líquidos aceitosos derivados del sorbitol esterificados con ácidos grasos [20].

El valor correspondiente a la estabilidad mínima es denotado C^*D y corresponde a la concentración óptima. En la Figura 3 se muestran tres diferentes copolímeros y se indica su HLB. El valor indicado con la estrella muestra la mejor aproximación interpolada para esa serie [43]. Los copolímeros

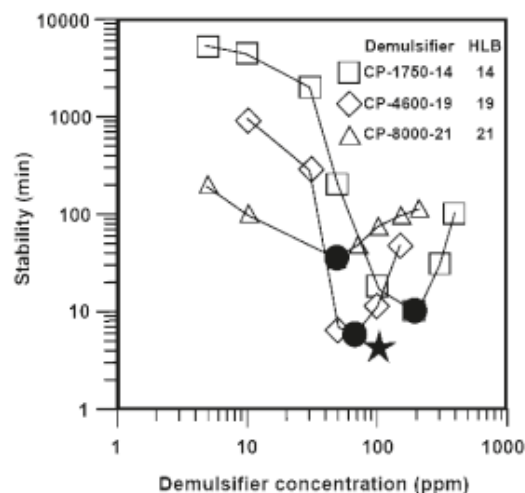


Figura 3: Estabilidad de una emulsión versus concentración de desemulsionante para diferentes copolímeros tribloques. Fuente: Pereira, et al. 2011.

de tres bloques que contienen la cadena de silicio, también mostraron ser eficaz incluso en concentraciones muy bajas. La ventaja adicional con respecto a otras moléculas de superficie activa es la eficiencia sobre los crudos de diferente composición y propiedades. Por razones obvias, tales moléculas son muy apreciadas por los productores de petróleo porque se puede utilizar en diferentes campos y en diferentes condiciones de funcionamiento. Se han empleados los copolímero tribloque como de poli (etileno) de óxido de poli (dimetil) siloxano-poli (etileno) de óxido (PEO12-PDMS13-PEO12). La adsorción de las moléculas de copolímero en los sitios activos de los agregados asfaltenico se sugirió como mecanismo por el cual puede ser interrumpida la red de asfaltenos induciendo a la ruptura de la emulsión [2].

La etilcelulosa ha sido empleada como agente deshidratante para las emulsiones de agua en bitumen [44, 45]. Este biopolímero es capaz de desplazar e interrumpir la película interfacial que forman los surfactantes naturales presentes en el bitumen. La compresibilidad de la película aumenta por lo que se promueve la coalescencia de las gotas de agua.

La ruptura de las emulsiones agua en crudo son retos en investigación y desarrollo para la industria petrolera. Durante la deshidratación se pueden

encontrar efectos sinérgicos entre los surfactantes naturales (lipofílicos) y la adición de desemulsionante (usualmente mezclas hidrofílicas). La afinidad de la mezcla interfacial depende de la hidrofílicidad de los asfaltenos y los desemulsionantes y sus porciones en la interfase [43].

6. Conclusiones.

En el estudio de las emulsiones agua en crudo, es importante conocer la estructura y propiedades de los componentes del crudo, Las resinas y asfaltenos actúan como agentes emulsionantes naturales, tienen una atracción mutua lo que resulta en la formación de una membrana elástica alrededor de las gotas.

Los fenómenos interfaciales controlan las propiedades de las emulsiones. Se ha encontrado que las propiedades reológicas tienen una fuerte dependencia entre la naturaleza la concentración de crudo, asfaltenos y la concentración de resina, y la relación resina-asfaltenos. En la última década las investigaciones han revelado la importancia concerniente a la cinética de formación de la película, la viscosidad y elasticidad de la capa adsorbida, la adsorción de las moléculas surfactantes en la interfase, etc., que ha permitido hacer una aproximación del comportamiento de las moléculas (arreglos) en la interfase.

Agradecimientos.

Los autores agradecen el financiamiento del CDCH de la Universidad de Carabobo, proyecto, CDCH 2010. JCP agradece a la Universidad de Alberta y al FONACIT por el financiamiento de la estancia como profesor visitante en el Departamento de Ingeniería Química y Materiales.

Referencias

- [1] W. Kang, B. Xu, Y. Wang, Y. Li, X. Shan, F. An, y J. Liu. Stability mechanism of w/o crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1):555–560, 2011.
- [2] A Le Follot, I Pezron, CÑoik, C Dalmazzone, y L Metlas-Komunjer. Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 365(1):162–170, 2010.
- [3] M. Daaou y D. Bendedouch. Water ph and surfactant addition effects on the stability of an algerian crude oil emulsion. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3):333–337, 2012.
- [4] MÑurainia, HN Abdurahmanab, y AMS Kholijaha. Effect of chemical breaking agents on water-in-crude oil emulsion system. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 2(4):250–254, 2011.
- [5] J. B. Ramalho, F. C. Lechuga, y E. F. Lucas. Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. *Química Nova*, 33(8):1664 – 1670, 2010.
- [6] M. Rondón, P. Bouriat, J. Lachaise, y J. Salager. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. physico-chemical phenomenology of demulsifier action. *Energy & fuels*, 20(4):1600–1604, 2006.
- [7] D. P. Ortiz, E.Ñ. Baydak, y H. W. Yarranton. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. *Journal of colloid and interface science*, 351(2):542–555, 2010.
- [8] J. C. Pereira. *Fenómenos de ruptura e inversión de emulsiones: Aspectos fisicoquímicos y cinéticos*. Tesis doctoral, Universidad de los Andes., Mérida, Venezuela, 2009.
- [9] M. Fingas y B. Fieldhouse. Studies on water-in-oil products from crude oils and petroleum products. *Marine pollution bulletin*, 64(2):272–283, 2012.
- [10] Peter K Kilpatrick. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions. *Energy & Fuels*, 26(7):4017–4026, 2012.
- [11] J. Delgado. Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo boscan. Tesis de maestría, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela., 2005.
- [12] B. Shirani, M.Ñikazar, A.Ñaseri, y S. A. Mousavi-Dehghani. Modeling of asphaltene precipitation utilizing association equation of state. *Fuel*, 93:59–66, 2012.
- [13] S. Marfisi. *Estabilidad de la Emulsiones relacionadas con el proceso de deshidratación de Crudos*. Tesis doctoral, Universidad de los Andes., Mérida, Venezuela, 2005.
- [14] C. Dicharry, D. Arla, A. Siquin, A. Graciaa, y P. Bouriat. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. *Journal of colloid and interface science*, 297(2):785–791, 2006.
- [15] M. Fingas y B. Fieldhouse. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333(1):67–81, 2009.
- [16] S. Acevedo, M. A. Ranaudo, J. C. Pereira, J. Castillo, A. Fernández, P. Perez, y M. Caetano. Thermo-optical studies of asphaltene solutions: evidence for solvent–

- solute aggregate formation. *Fuel*, 78(9):997–1003, 1999.
- [17] M. Jeribi, B. Almir-Assad, D. Langevin, I. Henaut, y J. F. Argillier. Adsorption kinetics of asphaltenes at liquid interfaces. *Journal of colloid and interface science*, 256(2):268–272, 2002.
- [18] S. Acevedo, M. A. Ranaudo, C. García, J. Castillo, y A. Fernández. Adsorption of asphaltenes at the toluene-silica interface: A kinetic study. *Energy & fuels*, 17(2):257–261, 2003.
- [19] O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, y A. G. Marshall. *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*, volume 1. Springer, 2007.
- [20] N. H. Roodbari, A. Badiei, E. Soleimani, y Y. Khaniani. Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011. Article en press.
- [21] I. Kralova, Johan Sjöblom, G. Øye, S. Simon, B. A. Grimes, y K. Paso. Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. *Advances in colloid and interface science*, 169(2):106–127, 2011.
- [22] A. L. Nenningsland, B. Gao, S. Simon, y J. Sjöblom. Comparative study of stabilizing agents for water-in-oil emulsions. *Energy & Fuels*, 25(12):5746–5754, 2011.
- [23] S. Gao, K. Moran, Z. Xu, y J. Masliyah. Role of naphthenic acids in stabilizing water-in-diluted model oil emulsions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(23):7710–7718, 2010.
- [24] A. P. Sullivan, N.Ñ. Zaki, J. Sjöblom, y P. K. Kilpatrick. The stability of water-in-crude and model oil emulsions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85(6):793–807, 2007.
- [25] H. W. Yarranton, H. Hussein, y J. H. Masliyah. Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *Journal of colloid and interface science*, 228(1):52–63, 2000.
- [26] O. V. Gafonova y H. W. Yarranton. The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241(2):469–478, 2001.
- [27] I. Silva. *Ruptura de emulsiones agua en crudo. Efecto de aditivos acido-base en el desempeño de desemulsionantes no iónicos*. Tesis de maestría, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela, 2012.
- [28] L. Y. Zhang, P. Breen, Z. Xu, y J. H. Masliyah. Asphaltene films at a toluene/water interface. *Energy & fuels*, 21(1):274–285, 2007.
- [29] J. Delgado, J. C. Pereira, A. Rangel, F. Salazar, M. Guevara, A. Forgiarini, y J. Bull. Efecto de la adición de moléculas anfífilas sobre las propiedades de la película de asfaltenos en la interfase aire-agua. *Revista Ingeniería UC*, 19(2):16–24, Agosto 2012.
- [30] A. Solovyev, L. Y. Zhang, Z. Xu, y J. H. Masliyah. Langmuir films of bitumen at oil/water interfaces. *Energy & fuels*, 20(4):1572–1578, 2006.
- [31] M. S. Chandra, Z. Xu, y J. H. Masliyah. Interfacial films adsorbed from bitumen in toluene solution at a toluene- water interface: A langmuir and langmuir-blodgett film approach. *Energy & Fuels*, 22(3):1784–1791, 2008.
- [32] L. Yan Zhang, Z. Xu, y J. H. Masliyah. Characterization of adsorbed athabasca asphaltene films at solvent-water interfaces using a langmuir interfacial trough. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(5):1160–1174, 2005.
- [33] L. Y. Zhang, S. Lawrence, Z. Xu, y J. H. Masliyah. Studies of athabasca asphaltene langmuir films at air-water interface. *Journal of colloid and interface science*, 264(1):128–140, 2003.
- [34] J. Long, L. Zhang, Z. Xu, y J. H. Masliyah. Colloidal interactions between langmuir-blodgett bitumen films and fine solid particles. *Langmuir*, 22(21):8831–8839, 2006.
- [35] I. Capek. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 107(2):125–155, 2004.
- [36] D. C. Maia F., J. B. Ramalho, L. S. Spinelli, y E. F. Lucas. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396:208–212, 2012.
- [37] D. C. Maia F., J. B. Ramalho, G. Lucas, y E. F. Lucas. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on rheological parameters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 405:73–78, 2012.
- [38] A. M. Al-Sabagh, N. G. Kandile, R. A. El-Ghazawy, y M. R. Noor E. Synthesis and evaluation of some new demulsifiers based on bisphenols for treating water-in-crude oil emulsions. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2):67–77, 2011.
- [39] T. E. Havre y J. Sjöblom. Emulsion stabilization by means of combined surfactant multilayer (d-phase) and asphaltene particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 228(1):131–142, 2003.
- [40] M. D. Lobato, J. M. Pedrosa, y S. Lago. Effects of block copolymer demulsifiers on langmuir films of heavy and light crude oil asphaltenes. *Energy & Fuels*, 28(2):745–753, 2013.
- [41] P. Tchoukov, J. Czarnecki, y T. Dabros. Study of water-in-oil thin liquid films: Implications for the stability of petroleum emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1):15–21, 2010.
- [42] W. Kang, G. Jing, H. Zhang, M. Li, y Z. Wu. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(1):27–31, 2006.
- [43] J. C. Pereira, J. Delgado-Linares, C. Scorzza, M. Rondón, S. Rodríguez, y J. Salager. Breaking

of water-in-crude oil emulsions. 4. estimation of the demulsifier surfactant performance to destabilize the asphaltenes effect. *Energy & Fuels*, 25(3):1045–1050, 2011.

- [44] J. Hou, X. Feng, J. Masliyah, y Z. Xu. Understanding interfacial behavior of ethylcellulose at the water–diluted bitumen interface. *Energy & Fuels*, 26(3):1740–1745, 2012.
- [45] S. Wang, N. Segin, K. Wang, J. H. Masliyah, y Z. Xu. Wettability control mechanism of highly contaminated hydrophilic silica/alumina surfaces by ethyl cellulose. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(21):10576–10587, 2011.