

DISEÑO DE MEZCLA PARA EVALUAR EL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE EMULSIONES DE PETRÓLEO

Melek Campos Sofia*, José Falcón Hernández**, Siannah Mas Diego*, Héctor Rodríguez Tarragó**, Alina Moro Martínez**

*Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado, **Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba

En el proceso de extracción del petróleo, se forman emulsiones con mucha facilidad debido a los mecanismos de levantamiento y transporte en superficie, mediante los cuales se produce la agitación suficiente, para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión de agua en petróleo, estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo. La estabilidad de las emulsiones no sólo incluye los aspectos físicos que controlan la separación de fases, sino también químicos (oxidación, hidrólisis) y microbiológicos. Muchas veces, el éxito de un proceso es justo lo contrario, poder controlar la desestabilización de emulsiones. Los diseños factoriales, empleados en investigaciones relativas al comportamiento de las emulsiones no consideran el efecto del volumen de muestra por lo que en este trabajo se demuestra la eficiencia del diseño de mezcla para evaluar la influencia de las variables de composición en la viscosidad de emulsiones de agua en petróleo. De esta manera se demuestra el efecto del Emulgente B sobre la viscosidad de una emulsión acuosa de una mezcla compuesta de petróleo crudo Mesa 30 (80 %) y crudo cubano (20 %), aplicando el diseño experimental de mezcla. El efecto más significativo sobre la viscosidad de la emulsión lo ejerce el agente emulsionante y su interacción con las otras dos variables (agua y petróleo). La interacción del emulgente con el agua resulta superior a la del emulgente con el petróleo. Las emulsiones mantuvieron su estabilidad durante 15 días.

Palabras clave: petróleo, emulsiones, diseño de mezcla.

In the process of oil extraction, emulsions are formed very easily due to the lifting and transport mechanisms on the surface, through which there is sufficient agitation to disperse the water in oil in the form of oil-water emulsion stabilized by interfacial activity species present in the raw. The stability of emulsions includes not only the physical aspects that control the phase separation, but also chemical (oxidation, hydrolysis) and microbiological processes. Many times, the success of a process is just the opposite, to control the destabilization of emulsions. Factorial designs, used in research on the behavior of the emulsions do not consider the effect of sample volume as this paper demonstrates the efficiency of the mix design to evaluate the influence of the composition variables on the viscosity of emulsions water in oil. This will show the effect of emulsifier B on the viscosity of an aqueous emulsion of a mixture of crude oil Mesa 30 (80 %) and Cuban crude (20 %), applying the mixture experimental design. The most significant effect on the viscosity of the emulsion is exercised by the emulsifying agent and its interaction with the other two variables (water and oil). The interaction of emulsifier with water is higher than that of the emulsifier with the oil. The emulsions remain stable for 15 days.

Key words: petróleo, emulsions, diseño de mezcla.

Introducción

En el proceso de extracción del petróleo, se forman emulsiones con mucha facilidad debido a los mecanismos de levantamiento y transporte en superficie, mediante los cuales se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión de agua en petróleo, estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo. La estabili-

dad de las emulsiones no sólo incluye los aspectos físicos que controlan la separación de fases, sino también químicos (oxidación, hidrólisis) y microbiológicos.

Muchas veces, el éxito de un proceso es justo lo contrario, poder controlar la desestabilización de emulsiones /1/. Los diseños factoriales, empleados en investigaciones relativas al comportamiento de las emulsiones no consideran el efecto del volumen de muestra por lo que en este trabajo

se demuestra la eficiencia del diseño de mezcla para evaluar la influencia de las variables de composición en la viscosidad de emulsiones de agua en petróleo.

De esta manera se demuestra el efecto del Emulgente B sobre la viscosidad de una emulsión acuosa de una mezcla compuesta de petróleo crudo Mesa 30 (80 %) y crudo cubano (20 %), aplicando el diseño experimental de mezcla. El efecto más significativo sobre la viscosidad de la emulsión lo ejerce el agente emulsionante y su interacción con las otras dos variables (agua y petróleo). La interacción del emulgente con el agua resulta superior a la del emulgente con el petróleo. Las emulsiones mantuvieron su estabilidad durante 15 días.

El grupo de emulsiones de la Universidad de Oriente ha desarrollado agentes emulsionantes a partir de

productos de la pirólisis de materiales lignocelulósicos, cuyo costo resulta menos de 10 veces de los ofertados en el mercado. Es uno de estos productos el que se utiliza en esta investigación.

Materiales y métodos

El trabajo experimental se desarrolló en el laboratorio de emulsiones del Centro Nacional de electromagnetismo aplicado (CNEA) y se hizo necesario contar con los materiales y métodos adecuados. Las emulsiones se prepararon según el diagrama de preparación que se muestra en la figura 1. De acuerdo al estudio bibliográfico realizado /2, 5/ se fijó en un rango entre 64-94% de petróleo y el resto para completar el 100 % en peso lo constituiría el agua más el emulgente B.



Fig. 1 Diagrama de preparación de emulsiones.

La emulsificación se realizó a escala de laboratorio utilizando un agitador mecánico del tipo hélice, a 600 r.p.m, en un período de tiempo de 15 minutos, para lograr una mayor dispersión de las gotas de agua en el petróleo.

Se determinaron los siguientes parámetros:

- Comportamiento reológico de la mezcla y las emulsiones.
- Observación microscópica del tamaño y distribución de las gotas.

- Estabilidad al corte por agitación, mediante el método de agitación mecánica.

Estrategia para la realización del trabajo experimental

Para realizar el diseño experimental (tabla 1) se utilizó el programa STATISTICA 7.1, se utilizó la metodología de diseño de mezcla para tres componentes.

Tabla 1
Diseño de mezcla para la realización
de los experimentos

Emulsiones	Réplica	Agua	Petróleo	Emulgente
E-1	1	30,0	64,0	6,0
E-2	1	5,0	94,0	1,0
E-3	1	30,0	69,0	1,0
E-4	1	5,0	89,0	6,0
E-5	1	5,0	91,5	3,5
E-6	1	30,0	66,5	3,5
E-7	1	17,5	81,5	1,0
E-8	1	17,5	76,5	6,0
E-9	1	17,5	79,0	3,5
E-1	2	30,0	64,0	6,0
E-2	2	5,0	94,0	1,0
E-3	2	30,0	69,0	1,0
E-4	2	5,0	89,0	6,0
E-5	2	5,0	91,5	3,5
E-6	2	30,0	66,5	3,5
E-7	2	17,5	81,5	1,0
E-8	2	17,5	76,5	6,0
E-9	2	17,5	79,0	3,5

Los experimentos se realizaron haciendo los 9 programas y sus réplicas. En la tabla 2 se muestran los límites

establecidos para cada variable. El procesamiento estadístico se realizó empleando el programa STATISTICA 7.1.

Tabla 2
Límites establecidos para cada variable durante
los experimentos

Variable	Límite superior	Límite inferior	Valor medio
Agua	30	5	17,5
Petróleo	94	64	79
Emulgente	6	1	3,5

Resultados y discusión

En la figura 2, se observa la curva promedio de la mezcla de crudos estudiada, la cual muestra un comportamiento similar al de los fluidos newtonianos.

Las líneas de tendencia ajustan y describen satisfactoriamente como una función $\tau = 0,0323 \cdot \gamma$ con un ajuste lineal cuyo $R^2 = 0,9888$. Este ajuste se realizó con el programa profesional Microsoft Office Excel 2003.

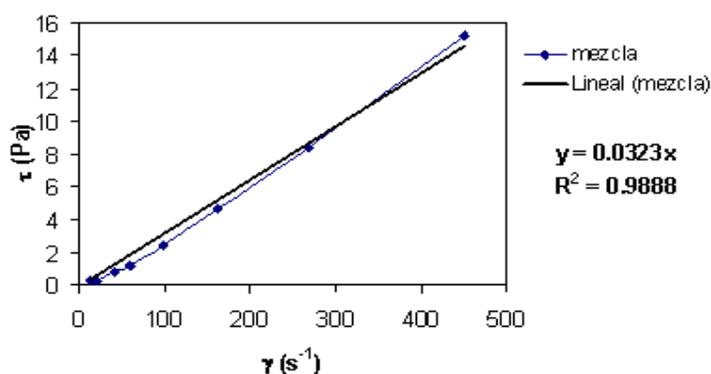


Fig. 2 Comportamiento reológico de la mezcla 20/80.

Se determinaron, para todas las emulsiones los siguientes parámetros: gradiente de velocidad (γ), esfuerzo cortante

(τ) y viscosidad dinámica (η). En la figura 3 se muestra el comportamiento reológico promedio de las mismas.

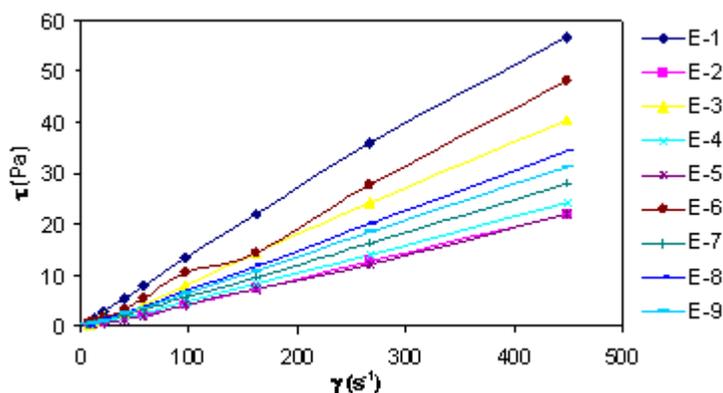


Fig. 3 Comportamiento reológico promedio de emulsiones de petróleo (mezcla 20/80) a diferentes concentraciones de agua y de emulgente.

En la tabla 3 se muestran los valores y las ecuaciones de los ajustes realizados con los datos

experimentales que corresponden a cada una de las curvas de la figura 3.

Tabla 3
Modelos reológicos obtenidos para emulsiones a diferentes concentraciones de agua y de emulgente

Emulsiones	Ecuación del ajuste	R ²
E-1	$\tau = 0,1297 \cdot \gamma$	0,997 6
E-2	$\tau = 0,048 \cdot \gamma$	0,998 1
E-3	$\tau = 0,0896 \cdot \gamma$	0,998
E-4	$\tau = 0,0527 \cdot \gamma$	0,997 6
E-5	$\tau = 0,048 \cdot \gamma$	0,998 1
E-6	$\tau = 0,1046 \cdot \gamma$	0,995 5
E-7	$\tau = 0,06 \cdot \gamma$	0,999 4
E-8	$\tau = 0,075 5 \cdot \gamma$	0,998 5
E-9	$\tau = 0,0691 \cdot \gamma$	0,999 2

Como se puede apreciar, existen diferencias significativas en el comportamiento de las emulsiones, observándose que para E-1 (30 % de agua y 6 % de emulgente) se obtienen valores de esfuerzo cortante más elevados que para las demás emulsiones preparadas. En todos los casos las emulsiones se comportan como un fluido newtoniano.

Análisis estadístico

En todos los casos se obtuvieron valores de viscosidad a gradientes de velocidad entre $4,5$ y 450 s^{-1} , para el análisis estadístico se emplearon los valores de gradiente de velocidad de $161,2 \text{ s}^{-1}$ y 450 s^{-1} .

En las figuras 4 y 5 se muestran los diagramas triangulares para las curvas de nivel (isolíneas de viscosidad) del modelo lineal y el cuadrático, respectivamente.

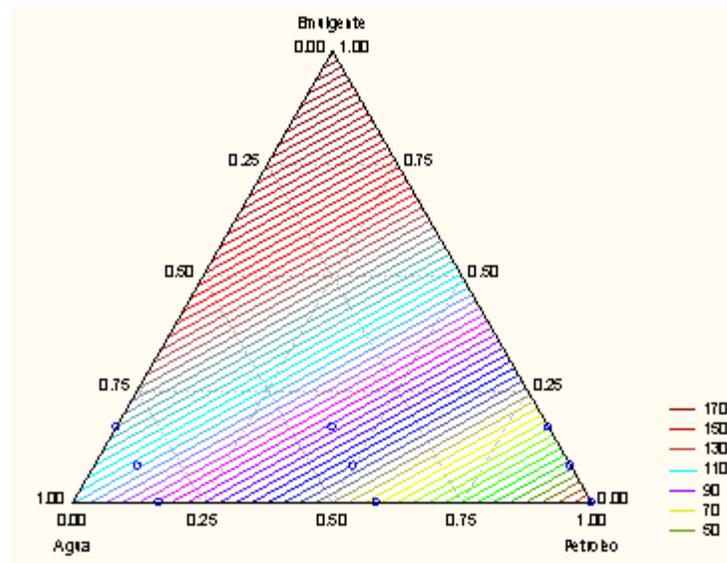


Fig. 4 Diagrama triangular de isolíneas de viscosidad del modelo lineal para mezclas ternarias ($g = 450 \text{ s}^{-1}$).

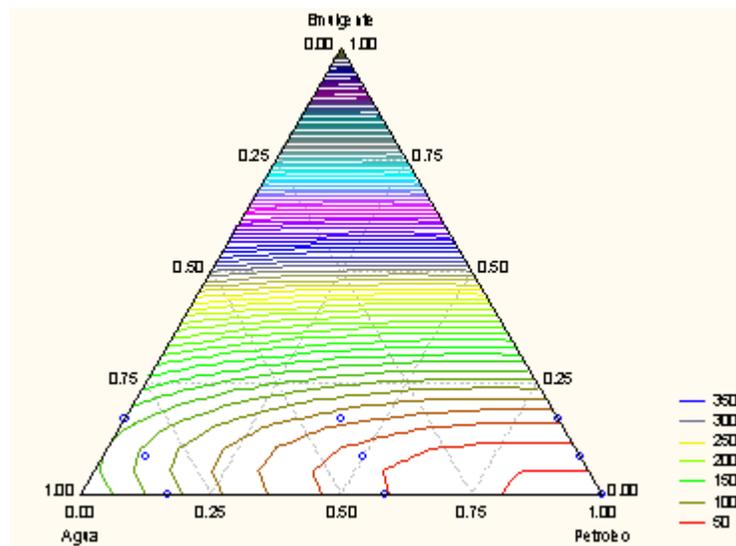


Fig. 5 Diagrama triangular de isolíneas de viscosidad del modelo cuadrático (mezclas ternarias, $g = 450 \text{ s}^{-1}$).

Para analizar los resultados, en ambos casos, se realizó un Anova y los resultados se muestran en las tablas 4 y 5.

Tabla 4
Ecuaciones de los modelos analizados para $\gamma = 450 \text{ s}^{-1}$

Modelo	Ecuación	R ²
Lineal	$\mu = 106,1400 * A + 41,7000 P + 176,7 * E$	0,872 5
Cuadrático	$\mu = 129,951 * A + 48,213 * P + 1029,063 * E - 89,568 * A * P - 1118,808 * A * E - 1000,8 * P * E,$	0,972 7
Cúbico especial	$\mu = 123,166 * A + 45,951 * P + 913,724 * E - 57,002 * A * P - 923,411 * A * E - 837,969 * P * E - 390,794 * A * P * E,$	0,980 3

A pesar de que R² para el modelo cúbico es ligeramente superior al cuadrático, se puede aceptar este último, pues las diferencias entre ellos no son significativas.

El mismo comportamiento ocurre con los ajustes de los modelos para gradiente $161,2 \text{ s}^{-1}$, los cuales se muestran en la tabla 5.

Tabla 5
Ecuaciones de los modelos analizados para $g = 161,2 \text{ s}^{-1}$

Modelo	Ecuación	R ²
Lineal	$\mu = 112,39 * A + 39,19 * P + 182,49 * E$	0,872 6
Cuadrático	$\mu = 135,57 * A + 45,58 * P + 1048,93 * E - 104,26 * A * P - 1103,98 * A * E - 1054,80 * P * E,$	0,968
Cúbico especial	$\mu = 126,888 * A + 42,687 * P + 901,421 * E - 62,607 * A * P - 854,081 * A * E - 846,554 * P * E - 499,791 * A * P * E,$	0,976 9

Del análisis de las ecuaciones obtenidas se puede concluir que, en ambos casos, el modelo cuadrático es adecuado para describir el comportamiento de las emulsiones preparadas a diferentes concentraciones de agua, petróleo y emulgente.

La interacción entre el agua y el emulgente es la que mayor efecto produce sobre la viscosidad de las emulsiones; muy próximo le sigue el efecto que produce la concentración de emulgente y luego, con una alta significación la interacción entre el petróleo y el emulgente.

Con un efecto menos significativo aparece la interacción agua-petróleo-emulgente en el orden de tres veces menor. Después con un valor en el orden de ocho veces menor le sigue el agua, más alejado en el orden de veinte veces menor el efecto del petróleo y la interacción petróleo-agua. Como puede apreciarse todas las variables analizadas y la interacción entre estas tienen un efecto significativo en el rango de valores considerado sobre la viscosidad de las emulsiones estudiadas.

En todos los casos se aprecian diferencias estadísticamente significativas, para un 95 % de confianza.

Los mayores valores de viscosidad dinámica se obtuvieron para las emulsiones preparadas a mayores concentraciones de agua y emulgente, el mayor valor se obtuvo para la emulsión preparada con una concentración de 30 % de agua y 6 % de emulgente, esto puede atribuirse a que, según la ley de Einstein, se produce un incremento de la viscosidad en las emulsiones al aumentar la fase interna.

En sentido general, se comprobó que el diseño experimental de mezclas es efectivo para la determinación de los efectos de las variables consideradas (agua, petróleo y agente emulsionante) sobre la viscosidad de la emulsión. De los tres modelos analizados: lineal, cuadrático y cúbico especial, los dos últimos brindaron buenos ajustes, verificados para gradientes de velocidad de $161,2$ y 450 s^{-1} .

Con el diseño de mezclas se verificó que el efecto más significativo sobre la viscosidad de la emulsión lo tienen el agente emulsionante y su interacción con las otras dos variables (agua y petróleo). Respecto a esto último la interacción del emulgentes con el agua resulta superior a la del emulgentes con el petróleo. Esto se corresponde con las consideraciones sobre el papel del agente emulsionante en las emulsiones acuosas y resalta el efecto del emulgentes B como agente emulsionante.

Distribución y tamaños de gotas de la fase dispersa en la emulsión

Debido a la importancia del tamaño de gotas sobre la estabilidad de las emulsiones /3, 4/, se determinó para cada una el rango de tamaños de las gotas de agua (tabla 6). Luego de preparar cada emulsión, se llevó una muestra de ésta al microscopio para observar si el tamaño de las gotas formadas es el adecuado y para guardar una referencia de su tamaño inicial.

Tabla 6
Tamaño de las gotas de agua en las emulsiones preparadas

Emulsión	Tamaño promedio de Gotas (μm)	Observaciones
E-1	7,5	Se obtuvieron gotas de 10 μm , no totalmente esféricas
E-2	5,0	Gotas separadas entre ellas, no todas son esféricas
E-3	2,5	Gotas esféricas, algunas mayores de 7,5 μm
E-4	5,0	Floculación de algunas gotas mayores de 7,5 μm . Gotas esféricas
E-5	2,5	Gotas deformadas, floculación.
E-6	2,5	Gotas esféricas, las gotas mayores de 7,5 μm están ligeramente deformadas, poca distancia entre ellas.
E-7	2,5	Gotas esféricas
E-8	5,0	Gotas no esféricas, deformadas
E-9	7,5	Gotas deformadas (las de mayor diámetro.)

Como las moléculas superficiales del agente emulsionante crean una atracción muy fuerte hacia el interior del cuerpo del líquido debido a las fuerzas de *Van der Waals*, el equilibrio de fuerzas genera una fuerza tangencial a la superficie y por esta razón, las moléculas de la superficie tienen un exceso de energía libre, que hace que las gotas adopten una forma

esférica tal como se observó en la mayoría de los casos. /1/

En la figura 6 se muestra el comportamiento del tamaño de gotas observado microscópicamente para las emulsiones preparadas, lo cual confirma lo planteado anteriormente. Al preparar la emulsión se observa mayor dispersión de las gotas de agua en la emulsión debido a la agitación.

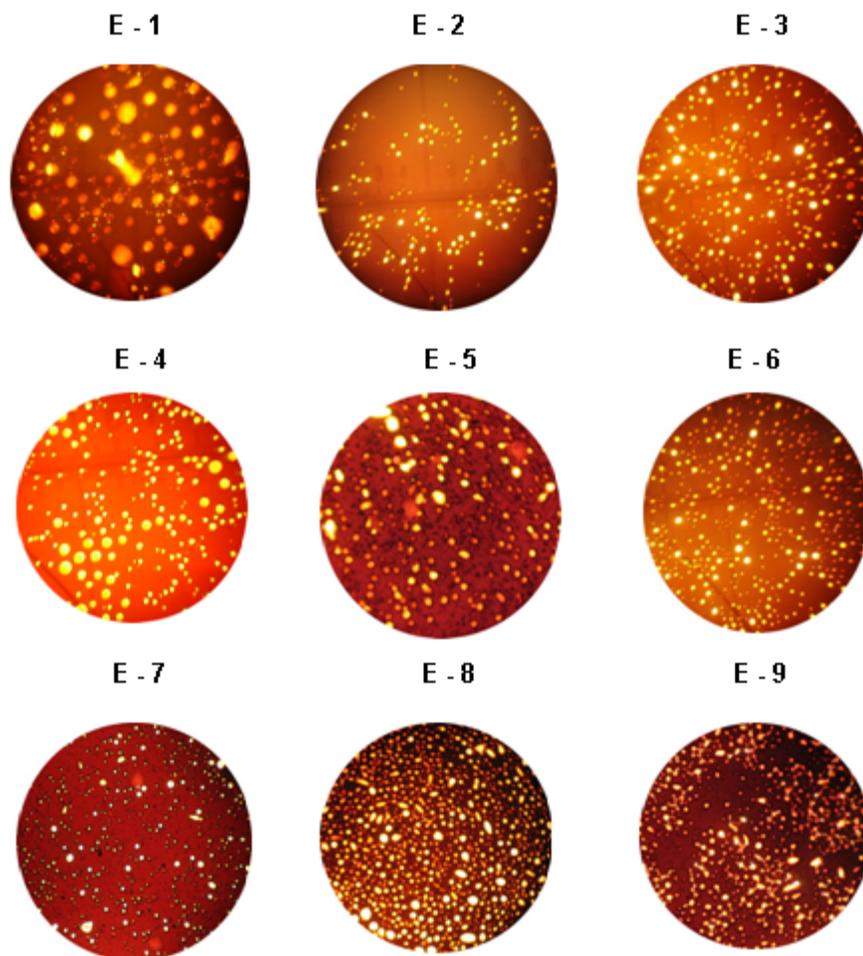


Fig. 6 Microfotografía de emulsiones preparadas según el diseño de mezcla.

Como se puede apreciar en las emulsiones preparadas prevalecen tamaños de gotas de agua pequeños ($2,5 - 7,5 \mu\text{m}$), lo cual es una medida de la estabilidad de las emulsiones. En los casos en que aparecen gotas de mayor diámetro y deformadas se produce la floculación. Sin embargo, en estos casos, las gotas de agua no alcanzan el tamaño suficiente para que se produzca la coalescencia ni la separación de las fases de la emulsión. Con esto se concluye que las emulsiones preparadas a diferentes concentraciones de fases, en el rango de experimentación de este trabajo, se mantienen estables durante todo el período de trabajo, alrededor de 15 días.

Conclusiones

1. Tanto la mezcla de crudos (20/80), como las emulsiones acuosas preparadas con la misma a la diferentes concentraciones de agua y emulgente mostraron un comportamiento newtoniano.
2. Se comprobó que el diseño experimental para mezclas es efectivo para la determinación de los efectos de las variables consideradas (agua, petróleo y agente emulsionante) sobre la viscosidad de la emulsión. De los tres modelos analizados: lineal, cuadrático y cúbico especial, los dos últimos brindaron buenos ajustes, verificados para gradientes de velocidad de $161,2$ y 450 s^{-1} .
3. Los resultados del programa de diseño de mezclas verificó que el efecto más significativo sobre la viscosidad de la emulsión lo tienen el agente emulsionante y su interacción con las otras dos variables (agua y petróleo). Respecto a esto último, la interacción del emulgente con el agua resulta superior a la del emulgente

con el petróleo. Esto se corresponde con las consideraciones sobre el papel del agente emulsionante en las emulsiones acuosas, y resalta el efecto del emulgente B como agente emulsionante.

4. La observación microscópica de las gotas en las diferentes emulsiones del diseño experimental mostraron que sus dimensiones se mantuvieron en un rango de valores promedio entre 2,5–7,5 μm , estos tamaños de gotas no son suficientes para que se produzca la coalescencia ni la separación de las fases de la emulsión, por lo que las emulsiones se mantuvieron estables durante todo el período evaluado, alrededor de 15 días.

Nomenclatura

r.p.m: Velocidad del agitador, revoluciones por minuto

τ : Esfuerzo cortante; Pa

γ : Gradiente de velocidad; s^{-1}

η : Viscosidad dinámica

μm : micrómetro

Bibliografía

1. Hunter R. J., "Foundation of Colloid Science". Second Edition. University Press, Oxford, New York, 2007.
2. Muñoz, José y col. *Avances en la formulación de emulsiones*, 2007. Grasas y Aceites, 58 (1), ISSN: 0017-3495, págs. 64-73.
3. Placencia P, Ana. & David Martínez C., *Informe Final: Formulación de Emulsiones de Petróleo Pesado en Agua*, PETROECUADOR. Ecuador, pág. 12, 1998.
4. Ramírez M., Bullon J., Anderez J., Mira I., Salager J. L. *Drop size dispersión Sci, Technology*, 23(1/3) págs. 309-321.2002.
5. Rivas H., Acevedo S., Gutiérrez X. *Emulsion of viscous hydrocarbon in aqueous buffer solution and metod for preparing same*, USA Patent No. 5480583 date: 02-02-96, USA Patent No. 5556574 date 17-09-96, USA Patent No. 5622920 date: 22-04-97.