

**Evaluación de la eficiencia de rompimiento de sistemas O/S/W mediante la
adición de sólidos y desestabilización química**

Sergio Felipe Mejía Campos

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

Ph.D. Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Codirectora

Ing. Alexandra Katherine Londoño Camacho

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

*"Study hard what interests you the most
in the most undisciplined, irreverent and
original manner possible."*

Richard P. Feynmann

*A la ciencia por revelarme tantas inquietudes e ideas,
por ser, en esencia, una vocación, una oportunidad de vida.*

A la naturaleza por su inagotable belleza e inmensa mecánica.

*A mis padres, hermano, Juli y a Polo por su amor incondicional,
a mi gran amigo Robert y otros grandes amigos y/o
profesores con el don de enseñar.*

*A mi director, Doctor Ronald Alfonso Mercado Ojeda,
por sus invaluable aportes académicos y su apoyo sincero.*

Gracias,

Sergio F. Mejía C.

Tabla de Contenido

Introducción	13
1. Objetivos	15
1.1. Objetivo general	15
1.2. Objetivos específicos	15
2. Marco conceptual	16
2.1. Estabilidad de un coloide liofóbico	16
2.2. Teoría sobre el mecanismo de adsorción de surfactantes en la interfase sólido/líquido	17
2.3. Heterofloculación	20
3. Estado del arte	22
4. Metodología de los experimentos	25
4.1. Materiales	26
4.2. Descripción experimental	26
4.3. Desarrollo experimental	27
4.3.1. Fase 1: Formulación de emulsiones O/W	27
4.3.2. Fase 2: Desestabilización de los sistemas	28
4.3.2.1. Etapa 1: Adición de sólidos y agentes químicos	28

EVALUACIÓN DEL ROMPIMIENTO DE SISTEMAS O/S/W	4
4.3.2.2. Etapa 2: Agitación	28
4.3.2.3. Etapa 3: Separación líquido/líquido	30
4.3.2.4. Etapa 4: Determinación de la concentración remanente	30
4.3.3. Fase 3: Comparación de los rendimientos con las diferentes técnicas de desestabilización	31
5. Resultados	33
5.1. Definición del sistema a estudiar	33
5.2. Rendimiento de la desestabilización para los agregados sólidos	35
5.2.1. Comparativa del rendimiento de la desestabilización por área superficial de sólidos	37
5.3. Rendimiento de la desestabilización para los agentes químicos	40
5.4. Comparación entre los rendimientos	42
6. Conclusiones	44
Referencias Bibliográficas	45
Apéndices	48

Lista de Figuras

Figura 1.	Adsorción del SDBS sobre la superficie de un sólido y posterior coagulación de las gotas.	20
Figura 2.	Mecanismo de adsorción sobre una superficie aniónica. Tomado de (Mercado et al., 2012)	23
Figura 3.	Diagrama de flujo para la metodología de experimentación adoptada.	25
Figura 4.	Formulaciones en Winsor I.	27
Figura 5.	Registro fotográfico de la adición de CaCO_3 sobre emulsiones Winsor I.	29
Figura 6.	Barrido espectral UV-Vis.	31
Figura 7.	Ajuste lineal concentración analito - absorbancia.	31
Figura 8.	Separación de fases en función del tiempo.	34
Figura 9.	Comportamiento de la viscosidad dinámica del sistema.	34
Figura 10.	Microscopía del sistema luego de 24h del proceso de emulsificación.	35
Figura 11.	Desestabilización del sistema con CaCO_3 .	35
Figura 12.	Desestabilización del sistema con FeTiO_3 .	36
Figura 13.	Comparativa de la desestabilización por área superficial	38
Figura 14.	Microscopía óptica después del tratamiento con CaCO_3 .	39
Figura 15.	Microscopía óptica después del tratamiento con FeTiO_3 .	39

Figura 16.	Comparativa de la desestabilización con agentes químicos.	42
Figura 17.	Comparación entre tratamientos con adición de sólidos y químicos.	43
Figura 18.	Distribución de los esfuerzos normales en la superficie de una burbuja.	49
Figura 19.	Trabajo de expansión de un área superficial de una fina capa de un líquido. Tomado de (ADAMSON and Gast, 1997).	51
Figura 20.	Adsorción de la fase interna sobre la superficie de un sólido por mecanismo de interacción hidrófoba.	66
Figura 21.	Adsorción electrostática debido al volumen de solvatación del compuesto tensoactivo.	67
Figura 22.	Comportamiento de la capacidad de adsorción de aceite para el CaCO_3 .	72
Figura 23.	Comportamiento de la capacidad de adsorción de aceite para el FeTiO_3 .	72
Figura 24.	Gráfica linealizada para el CaCO_3 .	73
Figura 25.	Gráfica linealizada para el FeTiO_3 .	73

Lista de Tablas

Tabla 1.	Parámetros utilizados para la preparación de las emulsiones.	28
Tabla 2.	Algunas propiedades fisicoquímicas de los sólidos.	29
Tabla 3.	Resultados linealización.	74
Tabla 4.	Propiedades Span 20. Tomado de la Ficha técnica del proveedor Sigma - Aldrich.	84
Tabla 5.	Propiedades Varsol. Tomado de la Ficha técnica del proveedor SUQUIN S.A.S	84
Tabla 6.	Propiedades del Carbonato cálcico. Tomado de la Ficha técnica del proveedor Supelco.	84
Tabla 7.	Propiedades del Cloruro sódico. Tomado de la Ficha técnica del proveedor Panreac.	85
Tabla 8.	Propiedades del Etanol. Tomado de la Ficha técnica del proveedor JGB.	85

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Fundamentos de Fenómenos Interfaciales	48
Apéndice B. Termodinámica de interfases en presencia de compuestos tensioactivos	54
Apéndice C. Fundamentos del transporte electrodifusional de partículas coloidales	57
Apéndice D. Influencia de la adición de sólidos en la termodinámica de una emulsión O/W	59
Apéndice E. Fisicoquímica de la heterofloculación	64
Apéndice F. Análisis de la adsorción S/L	68
Apéndice G. Fundamentos transferencia de cantidad de masa, movimiento y calor	75
Apéndice H. Propiedades fisicoquímicas de los materiales	84

Glosario

Emulsión O/W: Dispersión coloidal de crudo en agua estabilizada por una concentración de surfactante.

Desemulsificante: Compuesto químico afín al surfactante capaz de desestabilizar la interfase de las gotas permitiendo así la desestabilización de una emulsión.

Heterofloculación: Mecanismo de desestabilización de emulsiones con base en la floculación de gotas y/o agregados debido a la adsorción de surfactante sobre la superficie de un sólido.

Mojabilidad: Capacidad de interacción de una especie en fase líquida de extenderse sobre el área interfacial de un sólido.

Concentración micelar crítica (CMC): Concentración de una especie tensioactiva a partir de la cual la formación de micelas se extiende a lo largo del volumen observado.

Cinética de adsorción: Representa la tasa de adsorción de una especie (adsorbato) sobre un adsorbente en el tiempo.

Energía libre de Gibbs interfacial: Potencial de trabajo efectivo por la interfase. Se representa como un campo conservativo en términos de variables naturales y tensión interfacial.

Concentración en superficie: Concentración de una especie química adsorbida sobre una interfase definida.

Interfase: Subespacio del espacio observado y definido con magnitudes termodinámicas propias.

Creación o cremado: También conocido como sedimentación inversa, es un mecanismo por el cual se separa la fase interna debido a un cambio en la densidad de la misma, permitiendo la formación de *crema* o *nata* en la superficie de una emulsión.

Capacidad de adsorción: Relación de masa de adsorbato por masa de adsorbente sólido.

Especie química: Comprende toda la amplia variedad de expresiones químicas naturales como: iones, átomos, moléculas, radicales, entre otras.

Water Oil Ratio (WOR): Relación volumétrica de agua y aceite a emulsionar en el marco de la formación de emulsiones O/W.

Espectro de absorción o Curva espectral: Cantidad de radiación electromagnética a diferente longitud de onda que una especie química puede absorber para incrementar su energía interna.

Separación L-L: La separación líquido - líquido (L-L) permite la separación por diferencia de polaridad de compuestos en fase líquida utilizando un solvente de polaridad afín.

Carga superficial: Carga sobre la superficie de un sólido debido a la formación parcial de iones en su estructura molecular por contacto con otra fase y/o debido a la presencia de iones capaces de generar una polarización.

Resumen

Título: Evaluación de la eficiencia de rompimiento de sistemas O/S/W mediante la adición de sólidos y desestabilización química. *

Autor: Sergio Felipe Mejía Campos **

Palabras Clave: Química de coloides, Desestabilización de emulsiones O/W, Técnicas en recobro mejorado.

Descripción: En el marco del uso de formulaciones químicas en el recobro mejorado de crudo, en el cual se inyectan soluciones de surfactante para poder obtener la máxima remoción del crudo de las rocas del yacimiento, se pueden generar emulsiones y microemulsiones que dificultan el tratamiento y calidad del agua. En este sentido, las técnicas tradicionales con agentes químicos para tratar estos efluentes, los cuales por lo general son formulaciones afines químicamente a la fase interna, permitiendo así su desestabilización de la emulsión y/o microemulsión, resultan costosas y en algunos casos ineficientes. Por esta razón, con el objetivo de evaluar el desempeño de agregados sólidos y agentes químicos en la desestabilización, se formularon emulsiones O/W estabilizadas por *Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS)* representativas de aguas de producción con comportamiento de fases Winsor I. Luego se realizaron una serie de ensayos de rompimiento del sistema utilizando Carbonato cálcico (CaCO_3) e Ilmenita (FeTiO_3) como agregados sólidos y rompedores Inverso, Universal y Span 20, como agentes químicos. Por último, se consiguió un rendimiento de desestabilización de los sistemas para los agregados sólidos de alrededor del 70%, así como del 60% y 90% para los rompedores y el Span 20 respectivamente. Finalmente, el rendimiento de los agregados sólidos permite vislumbrar su potencial aplicativo para el tratamiento de este tipo de efluentes.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Codirectora: Ing. Alexandra Katherine Londoño Camacho.

Abstract

Title: Evaluation of the breaking efficiency of O/S/W systems by solids addition and chemical destabilization. *

Author: Sergio Felipe Mejía Campos **

Keywords: Colloids chemistry, Breaking of O/W emulsions, Enhanced Oil Recovery (EOR).

Description: In enhanced oil recovery, surfactant solutions are injected to maximize the removal of crude oil from reservoir rocks, the formation of emulsions and microemulsions can often present challenges in terms of water treatment and quality. Traditional techniques using chemical agents to treat these effluents, which are typically chemically compatible with the internal phase, allowing for the destabilization of the emulsion and/or microemulsion, can be costly and, in some cases, inefficient. For this reason, the aim of assessing the performance of solid aggregates and chemical agents in destabilization of oil-in-water emulsions stabilized by *Sodium Dodecylbenzenesulfonate (SDBS)*, representative of production waters exhibiting Winsor Type I behavior, were formulated. Subsequently, a series of system-breaking experiments were conducted using Calcium Carbonate (CaCO_3) and Ilmenite (FeTiO_3) as solid aggregates, and Inverse, Universal, and Span 20 as chemical agents. Ultimately, a destabilization performance of around 70% was achieved for the solid aggregates, while the chemical agents achieved destabilization rates of 60% and 90%, with Span 20 showing particularly remarkable performance. Finally, the performance of solid aggregates suggests their potential application in the treatment of such effluents within the enhanced oil recovery industry.

* Bachelor Thesis

** Physicochemical Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D. Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Co-director: Engr. Alexandra Katherine Londoño Camacho.

Introducción

Las tecnologías de recobro mejorado a base de agua, cuyo principio se basa en la inyección de un fluido (por lo general agua junto con surfactantes) al pozo el cual se quiere extraer crudo, han generado nuevos desafíos en el tratamiento de aguas de producción. La fase acuosa en contacto con los agentes tensioactivos y la parte saturada del crudo (parafinas o alcanos) (Shirley, 2004) pueden generar emulsiones estables de crudo en agua y agua en crudo dominadas por las fuerzas de Van der Waals y presencia de iones y contra-iones en la interfase líquido - líquido (Salager, 2007a). Esto genera la estabilización de la emulsión y aumenta la dificultad en el proceso de remoción de la parte oleosa y una baja calidad del agua tratada, requerida en condiciones óptimas y cumpliendo ciertos parámetros necesarios para su posterior reinyección o vertimiento según las disposiciones ambientales vigentes.

El tratamiento de aguas de producción es uno de los principales problemas que se buscan resolver cuando se implementa un proceso de recobro por inyección de surfactantes. Las principales técnicas utilizadas en la industria petrolera para el tratamiento de emulsiones O/W se clasifican en químicas y físicas. En los tratamientos químicos se busca desestabilizar la emulsión alterando el ambiente fisicoquímico de manera de facilitar la coalescencia de las gotas de aceite. Los agentes químicos permiten la desestabilización del crudo emulsionado separando el surfactante encargado de dar dicha estabilidad, dicha separación permite la coagulación del crudo y posterior decantación. Por otra parte, entre los métodos físicos se encuentra el lavado en tanques aprovechando el efecto de la gravedad. Los métodos físicos no son efectivos por sí solos en la mayoría de casos y

se combinan con la aplicación de desemulsificantes (agentes químicos).

Para el caso del tratamiento de emulsiones con partículas sólidas, las cuales debido a su composición química y mineralógica tienen la tendencia a hidratarse (como es el caso de las arcillas) (Mercado et al., 2012) y a adsorber moléculas de surfactante, lo que permite adsorber el surfactante de las gotas y llevar al sistema a dos fases inmiscibles, facilitando así la remoción de la fase oleosa del agua. En el sólido parcialmente hidrolizado ocurre un cambio en su mojabilidad mientras ocurre la adsorción y formación de una monocapa de surfactante en la superficie del sólido (Salager, 1998). Esto permite un contacto íntimo entre las gotas adsorbidas permitiendo la formación de flocs con interacciones parciales y sin pérdida de identidad de cada gota; posteriormente, debido a un cambio de la presión local ocurre la coagulación de las gotas que se pueden separar por flotación del seno de la emulsión hacia la superficie o quedar adsorbidas en el sólido.

Desde el punto de vista de tratamiento de aguas de producción, el uso de agregados sólidos y el análisis de su rendimiento en la remoción por adsorción de surfactantes, abre una ventana de oportunidades para el desarrollo de tecnologías más ecológicas, económicas y efectivas. Por lo tanto, comparar el tratamiento usando sólidos frente al tratamiento químico tradicional por desemulsificantes permite visualizar el potencial aplicativo de la heterofloculación en campo.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

- Comparar la eficiencia de rompimiento de emulsiones O/S/W mediante la adición de sólidos y de agentes químicos.

1.2. Objetivos específicos

- Establecer sistemas aceite/surfactante/agua (O/S/W) representativos de efluentes de aguas de producción derivadas de un proceso de inyección de surfactantes.
- Evaluar la eficiencia de desestabilización de sistemas O/S/W.
- Comparar el rendimiento de la adición de partículas sólidas contra la desestabilización utilizando un agente químico en el rompimiento de emulsiones O/S/W.

2. Marco conceptual

Para comprender el mecanismo por el cual una dispersión de sólidos es capaz de desestabilizar una emulsión fuertemente estabilizada por surfactante, se deben estudiar los aspectos físicos y químicos que corresponden a la interfase O/W y la interfase sólido - líquido (α/β).

En el área superficial del sólido puede ocurrir la heterofloculación, lo cual significa que el surfactante se desplaza hacia el sólido llevando consigo la fase interna o el crudo emulsionado. Esta proximidad entre el surfactante y el sólido permite que se conforme a su vez una interacción entre gotas del crudo; una vez se genera una diferencia de presión significativa entre gotas emulsionadas, el esfuerzo asociado permite la formación de agregados de mayor tamaño, que por flotación pueden emerger a la superficie de la emulsión o, pueden quedar adsorbidos por el sólido si las gotas tienen una buena mojabilidad en el sólido formando capas adsorbato - adsorbente. Las teorías asociadas a este tipo de desplazamiento y posterior adsorción de partículas coloidales en fases fluidas están en el marco del transporte difusional por la influencia de campos eléctricos y magnéticos externos o de naturaleza química y en general teorías modernas con base en los postulados de Debye - Hückel así como de la estabilidad de coloides liofóbicos.

2.1. Estabilidad de un coloide liofóbico

Una dispersión coloidal tiene un tamaño de partícula del orden de $1[nm]$ a $1[\mu m]$ (Sala-ger, 2007b) y se denomina liofóbico si la especie química dispersa no es afín o insoluble en la fase continua. Estos sistemas tienen un comportamiento descrito por un potencial electrostático caracterizado por un potencial de atracción y repulsión según la teoría DLVO (Derjaguin, Landau,

Verveey, Overbeek). En dicho potencial cada carga del dipolo de una molécula o agregado molecular induce un dipolo instantáneo o Fuerzas de London (dispersión) sobre otra y se siente atraído por un campo eléctrico propio de un momento dipolar de otra molécula (Fuerzas de Keesom), a su vez, si dicha especie no tiene un dipolo permanente, la interacción con las demás partículas o por un campo eléctrico externo puede generar un momento dipolar inducido, dicha interacción entre una carga y el momento inducido se denomina Fuerza de Debye. La anterior dinámica gobierna, por lo general, a las especies químicas en mezcla líquida y se pueden llegar a expresiones para dichos potenciales derivados de la ley de Coulomb generalizados, utilizando el principio del movimiento Browniano para llevarlos a una distribución estadística (Xiao and Song, 2021).

Este potencial eléctrico es el encargado de generar la energía asociada al movimiento traslacional, rotacional, vibracional y de precesión de las partículas, lo cual es fundamental si lo que se busca es que dicha energía se minimice para así generar la estabilidad de la dispersión e impedir la sedimentación. Para reducir dicho potencial eléctrico la concentración de especies iónicas como protones H^+ e hidróxidos OH^- en solución y de compuestos iónicos cualesquiera su naturaleza juega un papel fundamental, ya que si se alcanza una concentración de dichas especies óptima, la energía asociada al movimiento de las partículas se reduce, lo cual quiere decir que los iones, las gotas y las micelas de la emulsión se orientan estacionariamente en dicho potencial lo que macroscópicamente se observa como estabilidad (*Véase Apéndice 3*).

2.2. Teoría sobre el mecanismo de adsorción de surfactantes en la interfase sólido/líquido

Sobre la superficie de un sólido en solución se puede generar un proceso de adsorción de diferentes tipos de especies químicas como iones y grupos funcionales, debido a la interacción en

la interfase sólido - líquido (α/β). Si dicha interacción es lo suficientemente electronegativa se pueden formar enlaces químicos, esto se denomina quimisorción. Además, si dicha interacción es debida a fuerzas intermoleculares ocurre un proceso de fisisorción.

Si se toma como adsorbato una especie tensioactiva y una intensidad física (Fuerzas de Van der Waals) de adsorción en la interfase sólido - líquido, los mecanismos que describen estos comportamientos se basan principalmente en la interacción electrostática de una superficie o sitio activo del sólido con el medio acuoso así como la tendencia a disminuir la energía libre de Gibbs interfacial por medio de un reacomodo de grupos funcionales o sitios activos del adsorbato en el medio acuoso permitiendo la adsorción. El tipo de recubrimiento en la interfase depende principalmente de la capacidad o mojabilidad sobre el material poroso del adsorbato permitiendo una concentración de superficie (Γ).

La cinética de este tipo de adsorción sólido - líquido se puede representar de forma general para S (sólido parcialmente hidratado), S' el (surfactante) y el surfactante en su agregado coloidal nS' como:



En donde la concentración máxima de surfactante en la superficie sólida (Γ_s) (*Apéndice 2*) está dada cuando se llega al equilibrio entre la desorción y la adsorción. Por otra parte, los mecanismos comunes para este tipo de procesos de adsorción sólido - líquido son (Rosen and Kunjappu, 2012):

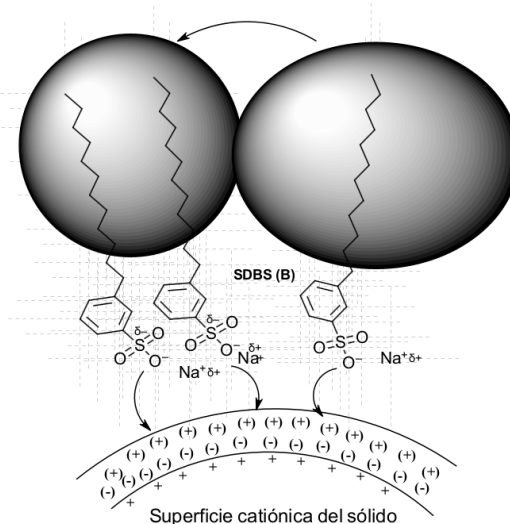
- **Intercambio iónico:** Ocurre cuando la especie adsorbida (adsorbato) comparte especies iónicas con el sólido (adsorbente), esto se produce por la alta presencia de contra-iones en los sitios eléctricamente activos del adsorbato, generando la desestabilización del mismo en sus compuestos iónicos y posterior intercambio por mismo estado de oxidación.
- **Emparejamiento iónico:** Interacción electrostática entre la superficie cargada de un sólido y el adsorbato.
- **Interacción ácido - base:** Formación de puentes de hidrógeno entre el sólido y el compuesto adsorbato.
- **Polarización de enlaces π :** Ocurre cuando la superficie sólida con carga positiva polariza los enlaces π del adsorbato, este mecanismo de adsorción ocurre frecuentemente cuando el adsorbato cuenta con núcleos aromáticos.
- **Fuerzas de dispersión:** Está presente como mecanismo secundario o terciario en la mayoría de adsorciones de este tipo y ocurre cuando en la superficie del sólido no iónico los sitios con mayor y menor densidad electrónica del adsorbato desplazan densidad de electrones sobre el sólido generando cargas opuestas momentáneas permitiendo una interacción de naturaleza electrostática.
- **Interacción hidrófoba:** Los grupos hidrófobos del adsorbato intentarán ubicarse en la interfase sólido - líquido en lugar del ambiente acuoso debido a que, de esta forma, son estables termodinámicamente.

2.3. Heterofloculación

La heterofloculación es un proceso que ocurre en la superficie de un sólido en solución, en donde se genera la adsorción de compuestos tensioactivos que transportan en su empaquetamiento coloidal la fase interna liófila en forma de gotas y micelas. La adsorción sobre dicha área superficial del tensioactivo permite la proximidad y contacto entre gotas independientes de presión interna P_0 ; cuando la interacción gota - gota se intensifica, los esfuerzos en la interfase L/L promueven la formación de un canal por el cual se genera un incremento en la presión de las gotas ($\Delta P_0 \neq 0$), dicho incremento permite la generación de una gota de mayor tamaño (coagulación). Cuando la fase interna incrementa su volumen debido a la coagulación se puede generar una diferencia de densidad con el medio tal que la fase interna se transporte por flotación hacia la superficie y/o pueda quedar adsorbida en el sólido (*Figura 1*).

Figura 1:

Adsorción del SDBS sobre la superficie de un sólido y posterior coagulación de las gotas.



La heterofloculación puede generar la desestabilización de micelas pero debido a la rigidez, estabilidad termodinámica y a la interfase que rodea las micelas, este mecanismo ocurre en menor proporción (Mathur et al., 2000) (Slattery et al., 2007). Por otra parte, se puede expresar de forma general este proceso para O (fase interna), como el desplazamiento hacia la desorción de la misma (Ec. 3) como resultado de la adsorción del compuesto anfifílico en el sólido (S) que contenía la fase interna en gotas sobre el sólido (Ec. 2):



La heterofloculación se debe, en esencia, a un cambio en la mojabilidad del sólido hidratado permitiendo el transporte de complejos iónicos e iones de carga opuesta a su superficie y su posterior adsorción. Dicho cambio en la mojabilidad ocurre por la presencia parcial o completa de sitios con carga en la estructura del sólido en solución. A su vez, la influencia del pH en cuanto la modificación de la carga superficial de los sólidos es de gran importancia para controlar la adsorción selectiva o el tipo de adsorción que se desea (Luckham et al., 1983).

Debido a la naturaleza interfacial de este mecanismo, la exposición de mayor área del sólido al ambiente acuoso que contiene los compuestos a adsorber mejora la concentración de superficie (Γ), por lo tanto, la forma en como se dispersan los sólidos en la solución tiene una importancia significativa en cuanto la eficiencia en la adsorción.

3. Estado del arte

El rompimiento de sistemas O/S/W ó O/W con el uso de sólidos es una tecnología relativamente nueva en cuanto a la descripción del fenómeno de adsorción y aplicación en campo, se basa en el principio de sólidos parcialmente hidratados en la fase continua, los cuales en dispersión permiten la adsorción de iones y estos a su vez de generar una diferencia de potencial electrostático debido a su carga superficial, capaz de cambiar la reología del sistema permitiendo así por mecanismo electrodifusivo, la separación de la fase dispersa por adsorción en el sólido dado el cambio en la mojabilidad de la superficie del mismo, como se puede observar en la Figura 2. Este mecanismo se explica razonablemente por medio de la teoría de Debye-Hückel (Xiao and Song, 2021), en cuanto a la actividad de las especies iónicas que otorgan, en la interfase de las gotas de crudo, su estabilidad (Kokal, 2002) y posterior difusión y adsorción.

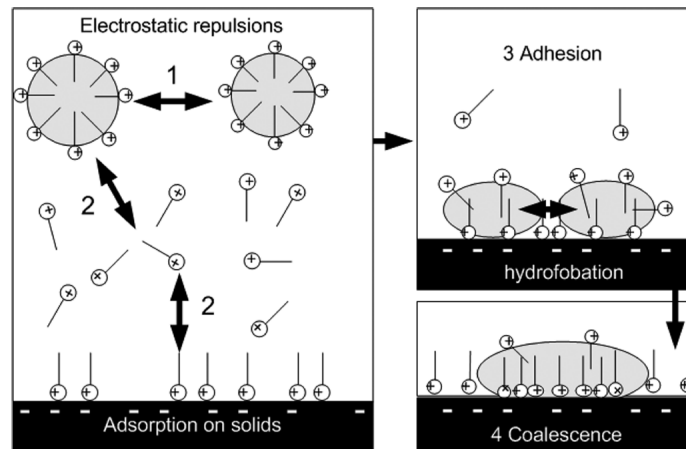
En un estudio de la adsorción de agentes tensioactivos sobre superficies sólidas (Bera et al., 2013), se buscó explicar el mecanismo por el cual ocurre el proceso de adsorción con sólidos ajustando una isoterma de adsorción que explique el comportamiento de la cantidad de sustancia adsorbida presente en la interfase o concentración de superficie (Γ) (ATKINS, 2008). Se encontró que la adsorción para este tipo de sistemas depende fuertemente del pH en cuanto a la capacidad de ionizar la interfase de las gotas y así disminuir la rigidez de la misma, temperatura, tipos de interacciones intermoleculares entre el adsorbato - adsorbato y el adsorbato - adsorbente, y el grupo o grupos funcionales que generan la afinidad del adsorbato en el adsorbente.

Por otra parte, el uso de agregados sólidos tales como arena (Mercado et al., 2013) tienen

un gran rendimiento en la desestabilización y posterior separación de la fase dispersa al generar la heterofloculación en emulsiones asfálticas.

Figura 2:

Mecanismo de adsorción sobre una superficie aniónica. Tomado de (Mercado et al., 2012)



El rompimiento de las emulsiones O/W que se producen en campo se puede realizar de diversas formas en la actualidad, en donde el uso de agregados sólidos no se ha presentado como una alternativa eficaz debido a su incipiente estado del arte. Algunos de los *Métodos Desemulsificantes* que se utilizan en la actualidad con grandes rendimientos y alta selectividad en cuanto a la naturaleza de la emulsión son (Kokal, 2002):

- **Métodos Térmicos:** El calentamiento progresivo de las emulsiones O/W e incluso W/O aumenta la tasa de separación de la fase interna siendo uno de los métodos más eficaces. Se debe, principalmente, al efecto mecánico en un incremento sostenido en las coalescencias de las gotas. A su vez, presenta una gran desventaja en cuanto al costo de operación y a la pérdida de los compuestos más volátiles del crudo en la emulsión.

- **Métodos mecánicos:** Implica una gran variedad de equipos como separadores de 3 fases, centrífugas y desaladores. Su principio fundamental se basa en generar una diferencia de densidad para generar la separación de las fases en la emulsión.
- **Métodos eléctricos:** Son ampliamente utilizados en el rompimiento de emulsiones W/O y se basan en la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico tal que polarice las moléculas de agua, generando un aumento en la coalescencia de dichas gotas las cuales se transporten por diferencia de densidad, separando así las fases. Por otra parte, dicho potencial aplicado perturba a su vez las propiedades físicas de la interfase permitiendo un aumento en la coagulación de las gotas.
- **Métodos químicos:** Se fundamentan en inhibir la estabilidad de una emulsión. Estos agentes químicos tienen una naturaleza tensioactiva en su mayoría y en una emulsión se trasladan hacia la interfase de las gotas debilitando la rigidez de la misma y, en algunas concentraciones, rompen directamente dicha interfase permitiendo la coagulación y posterior separación.

Lo anterior plantea la oportunidad de utilizar agregados sólidos para el rompimiento de sistemas O/W, por medio del perfeccionamiento y la generación de un contenido científico que incremente el uso de estos agregados.

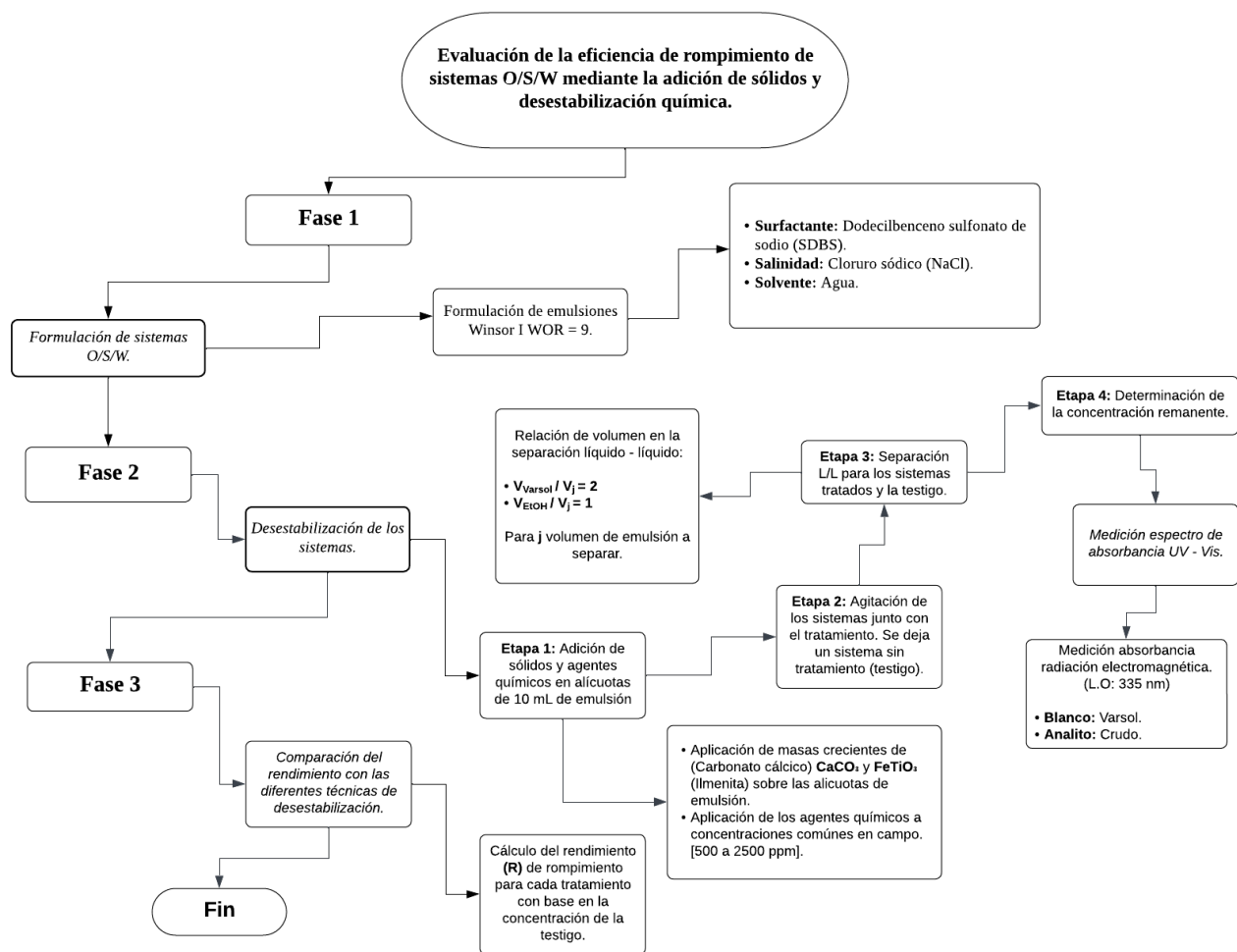
Debido a la naturaleza parcialmente soluble de los sólidos que permiten la adsorción, la posterior captación o remoción una vez se utilizaron para la adsorción de crudo, es sencilla y en términos químicos, amigable ambientalmente debido a la reducción de procesos subsecuentes en el tratamiento de estos efluentes.

4. Metodología de los experimentos

Para poder desarrollar los objetivos propuestos en el proyecto de investigación, se siguieron una serie de etapas para comprender el proceso de remoción de aceite de las emulsiones propuestas y realizar el posterior estudio de la eficiencia (Ver Figura 3).

Figura 3:

Diagrama de flujo para la metodología de experimentación adoptada.



4.1. Materiales

Para el desarrollo de la actividades de investigación, se utilizaron sólidos CaCO_3 (Carbonato cálcico) de la marca Supelco y FeTiO_3 (Ilmenita) obtenida de concentrados de arenas negras del municipio de Barbacoas (Nariño) para los ensayos de rompimiento con agregados sólidos. El surfactante, Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS), que se utilizó es de la marca Merck; la salinidad de la emulsión se ajustó con el uso de NaCl (Cloruro sódico) de la marca PanReac. Los agentes químicos utilizados: rompedor Universal e Inverso se desconoce su formulación debido a que son propios de una empresa del sector petrolero. El Span 20 es de la marca Sigma - Aldrich. Por otra parte, para la separación L/L, se utilizó Varsol y Etanol; el crudo es del campo CASABE, con gravedad API de 20. Para más características de los materiales utilizados véase Apéndice 8.

4.2. Descripción experimental

Como se observa en la Figura 3, la metodología de experimentación se basó en 3 fases. En la **Fase 1**, se formularon emulsiones O/W en Winsor I estabilizadas por surfactante (SDBS), representativas de efluentes de aguas de producción derivadas de un proceso de inyección de surfactantes. En la **Fase 2**, se adicionaron masas de los sólidos teniendo en cuenta obtener igual área superficial para los sólidos, y agentes químicos a concentraciones que se utilizan en campo en alícuotas de 10 mL de los sistemas formulados; se agitan los sistemas dejando un sistema (testigo) sin tratamiento. Luego, se realiza la separación líquido - líquido, una vez se han realizados los ensayos de rompimiento. Posterior a la separación L/L, se mide la concentración remanente de crudo y de la testigo. Finalmente, en la **Fase 3**, se determina el rendimiento de rompimiento obtenido con

las técnicas por medición de grasas y aceites; dichos ensayos de rompimiento se realizaron por duplicado.

4.3. Desarrollo experimental

4.3.1. Fase 1: Formulación de emulsiones O/W. Las emulsiones que se utilizaron como base de la experimentación se realizaron bajo el comportamiento de fases Winsor I (sistema bifásico). Los parámetros de formulación de dichas emulsiones son resultado de un barrido de salinidad (NaCl), en donde la salinidad para un comportamiento en Winsor I se obtiene entre un 0% (m/v) y 5% (m/v). En función de esto, para la preparación del sistema, se seleccionó una salinidad de 2% (m/v), en el rango de comportamiento de fases tipo Winsor I, y suficientemente alejado de la formulación óptima permitiendo así simular este tipo de efluentes (*ver Figura 4*).

Figura 4:
Formulaciones en Winsor I.



Por otra parte, para el proceso de emulsión, el tiempo de cizallamiento se fijó sobre los 7 minutos, aumentando progresivamente la rapidez de cizallamiento hasta un máximo de 12500

[rpm] (Ver Tabla 1) utilizando un homogeneizador ULTRA-TURRAX de la marca IKA modelo T25.

Tabla 1:

Parámetros utilizados para la preparación de las emulsiones.

Variable	Winsor I
Tiempo cizallamiento [min]	7
ω_{max} [rpm]	12500
WOR	9
[NaCl] [ppm]	20000
[SDBS] [ppm]	5000
Temperatura [°C]	24

4.3.2. Fase 2: Desestabilización de los sistemas.

4.3.2.1. Etapa 1: Adición de sólidos y agentes químicos. En esta fase se añadieron cada uno de los sólidos (CaCO_3 y FeTiO_3) (Ver Tabla 2) para obtener igual área superficial, para esto, se tomó el dato del área superficial por unidad de masa ó superficie específica para cada sólido (σ). La superficie específica (σ) para cada uno de los sólidos se obtuvo por isothermas BET de adsorción de N_2 (Tabla 2). Posteriormente, se añadieron los sólidos en alícuotas de 10 mL de emulsión contenidas en tubos de 50 mL. Por otra parte, para los agentes químicos, se añadieron concentraciones comunes utilizadas en campo, de 500 a 2500 ppm con un avance de 500 ppm, utilizando el mismo volumen para las alícuotas de emulsión.

4.3.2.2. Etapa 2: Agitación. Los sólidos y los agentes químicos añadidos en las alícuotas de 10 mL de emulsión se sometieron a una agitación manual por 2,5 minutos para asegurar

Tabla 2:

Algunas propiedades fisicoquímicas de los sólidos.

Propiedad	CaCO ₃	FeTiO ₃
Superficie específica (σ) [m ² /g]	0,324	53,714
Magnetismo	No susceptible	Ligeramente susceptible
Solubilidad en agua	Poco soluble	Insoluble

el contacto entre las fases; en todos los ensayos con los sólidos y los agentes químicos se deja un sistema testigo sin tratamiento, para cuantificar los cambios respecto de este sistema. Una vez realizada la agitación, se dejan los sistemas tratados en reposo soportados verticalmente por 24h para observar el resultado de la desestabilización de las emulsiones, permitiendo en dicho tiempo la sedimentación de los sólidos y el rompimiento por parte de los agentes químicos. En la Figura 5, se puede observar el sistema tras la adición de Carbonato cálcico luego de 24h.

Figura 5:

Registro fotográfico de la adición de CaCO₃ sobre emulsiones Winsor I.



4.3.2.3. Etapa 3: Separación líquido/líquido. Una vez se deja en reposo el resultado del proceso de agitación, se procede a tomar muestras de 5 mL de la emulsión remanente. Dichas muestras, son sometidas a un proceso de extracción líquido/líquido para poder determinar mediante prueba de grasas y aceites, el contenido de crudo remanente en la fase dispersa; de esta manera se mide la eficiencia de cada uno de los sólidos y los agentes químicos. La separación líquido/líquido se realiza utilizando *Varsol* como solvente y como co-solvente *EtOH* (Etanol), las relaciones utilizadas para la separación se muestran en la Figura 3.

4.3.2.4. Etapa 4: Determinación de la concentración remanente. Para poder obtener la concentración del analito (Crudo) remanente en las emulsiones, una vez se realizaron los ensayos de rompimiento con sólidos y agentes químicos y la separación L/L, se elaboró una curva de calibración asegurando la ley de Lambert-Beer de absorbancia de radiación electromagnética. Tomando como longitud de onda óptima $\lambda = 335$ [nm] y como blanco *Varsol* (Ver Figuras 6 y 7). Además, para la determinación de grasas y aceites, se diluyó el analito en un factor de 10, para obtener los resultados de absorbancia dentro del rango de la ley de Lambert-Beer, utilizando *varsol* como solvente.

Figura 6:
Barrido espectral UV-Vis.

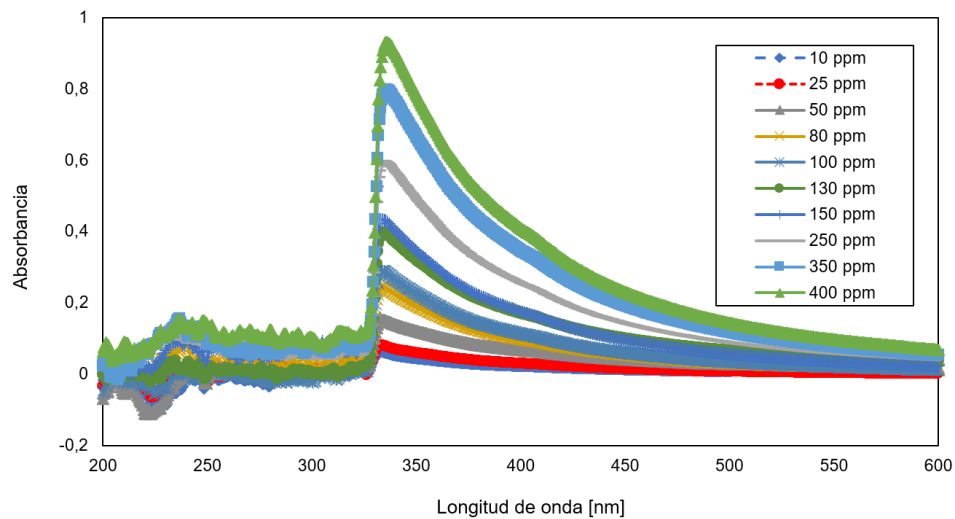
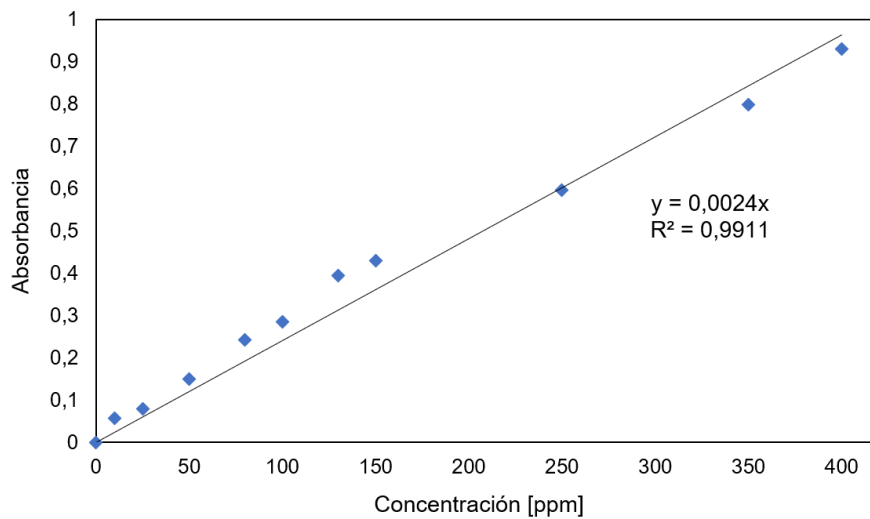


Figura 7:
Ajuste lineal concentración analito - absorbancia.



4.3.3. Fase 3: Comparación de los rendimientos con las diferentes técnicas de desestabilización. Para determinar los rendimientos y poder realizar la respectiva evaluación en la desestabilización por medio de la medición de grasas y aceites de los sistemas tratados, se define

entonces el porcentaje de rendimiento de ruptura (R) como:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_j}{C_{j,0}}\right) 100 \quad (4)$$

El rendimiento (R), determina la cantidad porcentual de crudo removida por los tratamientos. Está en función de la concentración de crudo remanente (C_j) y la concentración de la emulsión testigo ($C_{j,0}$).

5. Resultados

5.1. Definición del sistema a estudiar

Las formulaciones en Winsor I presentaron un comportamiento dinámico en su proceso de pseudo-estabilización. El sistema a estudiar se encuentra a una relación Agua/Aceite (WOR) de 9, es decir, que el 10% corresponde a la fase dispersa (crudo) y el 90% a la fase continua (acuosa). Sin embargo, el sistema tiende a desestabilizarse rápidamente como puede observarse en la Figura 8. En los primeros minutos, se separa el 90% de la fase dispersa, lo cual se puede evidenciar a partir del aceite libre separado en el tope del recipiente. Esta rápida separación inicial, simula el proceso llevado a cabo en superficie, específicamente, en un separador trifásico (API). A pesar de esto, el 10% del crudo residual se encuentra tanto emulsionado (en gotas), como solubilizado (en las micelas), siendo esta fracción bastante estable en el tiempo. Esto puede verificarse a partir del seguimiento de la viscosidad de la emulsión a través del tiempo (*Ver Figura 9*). Como puede observarse, la viscosidad del sistema tiende a disminuir progresivamente, lo cual indica una disminución de la cantidad de la fase dispersa. Sin embargo, luego de 12 horas, la viscosidad se estabiliza, lo cual corresponde a una ralentización del proceso de ruptura por sedimentación inversa. Finalmente, el contenido de fase dispersa es del 10% respecto al contenido original; el comportamiento de la dependencia para la viscosidad dinámica de la emulsión en el tiempo, se puede explicar por medio de la separación de la fase interna, esto debido a la dependencia de la viscosidad del sistema de la cantidad de fase interna (Vold, 1965), en donde a mayor fase interna se obtiene mayor viscosidad para los sistemas.

Figura 8:
Separación de fases en función del tiempo.

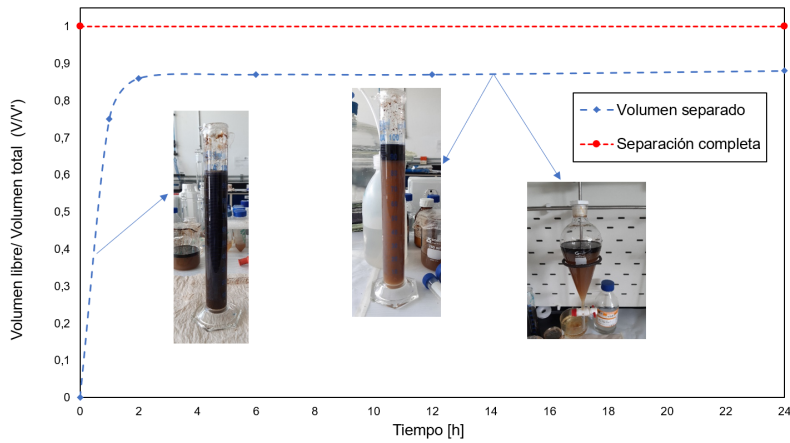
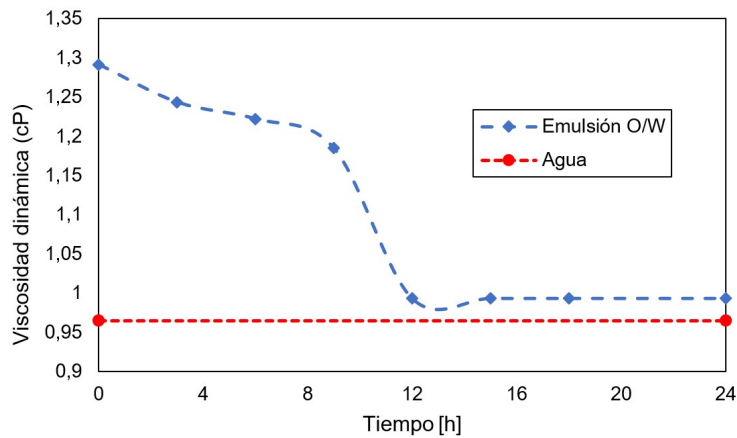


Figura 9:
Comportamiento de la viscosidad dinámica del sistema.

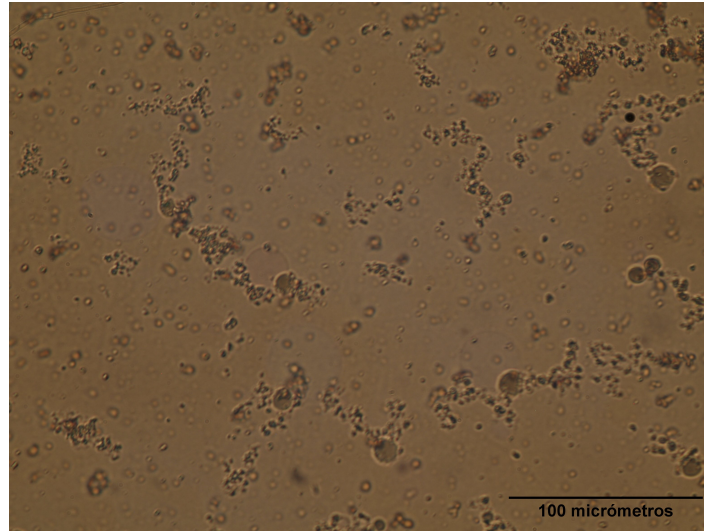


Además, la Figura 10, permite establecer la presencia de crudo emulsionado (gotas) y la existencia de crudo solubilizado (micelas) debido al contraste observado en el fondo del volumen del sistema. En definitiva, el sistema a estudiar corresponde una manera bastante similar a un efluente de agua de producción de petróleo, la cual exhibe una separación rápida de las fases durante las primeras horas, pero el proceso se ralentiza permitiendo obtener un sistema con un

10% de aceite estabilizado a partir de gotas y micelas.

Figura 10:

Microscopía del sistema luego de 24h del proceso de emulsificación.



5.2. Rendimiento de la desestabilización para los agregados sólidos

En las Figuras 11 y 12, se representa el rendimiento del proceso de desestabilización de los sistemas ante la adición de los agregados sólidos.

Figura 11:

Desestabilización del sistema con CaCO_3 .

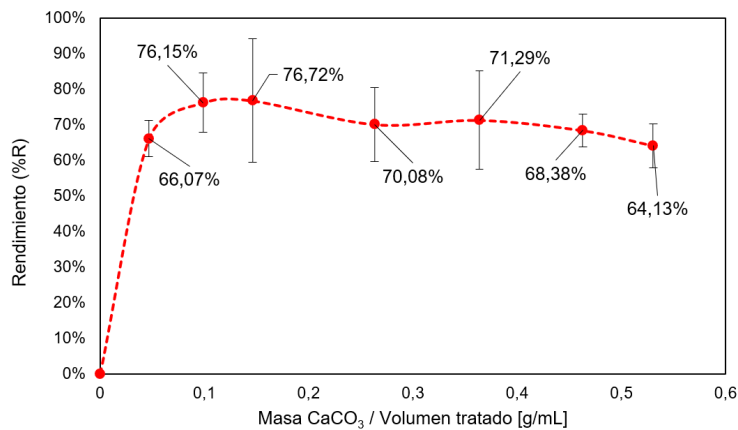
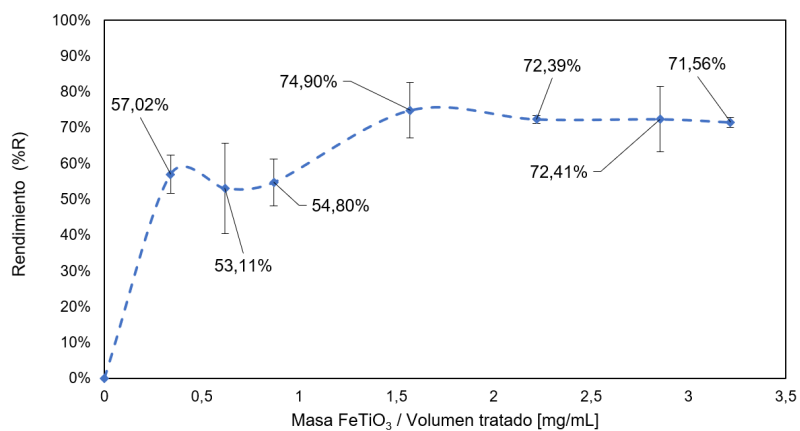


Figura 12:Desestabilización del sistema con FeTiO_3 .

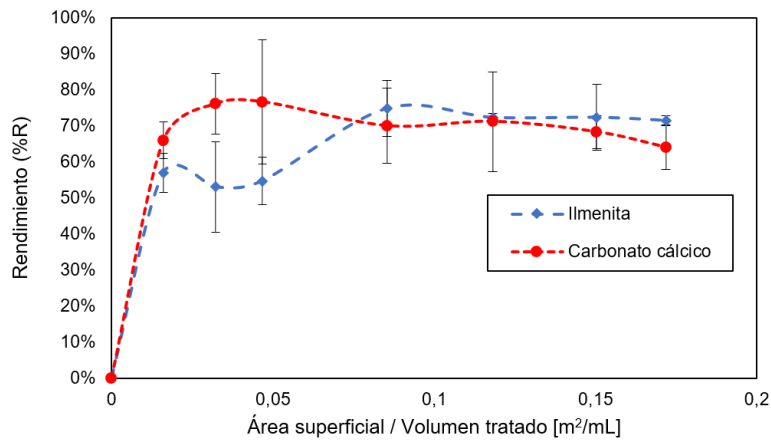
Los resultados obtenidos en las Figuras 11 y 12, permiten conocer la alta efectividad del rompimiento para los agregados sólidos en los sistemas formulados. El rendimiento obtenido para el Carbonato cálcico (CaCO_3) (Figura 11), permite observar que desde bajas relaciones sólido/emulsión (menor masa) se obtiene un rendimiento alto de alrededor del 66%. Posteriormente, dicha eficiencia para el rompimiento tiende a ser una constante de aproximadamente un 72% ante un aumento de la relación de tratamiento; los errores asociados, están fuertemente relacionados con la toma de muestras del crudo remanente para su posterior separación y medición de grasas y aceites, debido a la tendencia del crudo separado a volver a la fase acuosa ante mínimos efectos mecánicos afectando así su medición. Además, para la Ilmenita, debido a las pequeñas masas aplicadas, la sedimentación no es completa en algunos casos.

Para la Ilmenita (FeTiO_3) (Figura 12), el comportamiento del rendimiento es similar al del Carbonato cálcico y se observa la tendencia hacia un rompimiento constante de aproximadamente un 70%, ante un aumento de la cantidad de sólido en el tratamiento. Dicha tendencia que se evi-

dencia para los dos sólidos, se puede explicar debido a la selectividad en el rompimiento de las gotas pero no de las micelas. Este comportamiento se puede deber por la poca perturbación de las propiedades físicas interfaciales de las estructuras micelares por la acción de los sólidos. Es decir, que el surfactante tiende a quedar adsorbido en la interfase líquida, agregándose en forma de micelas (donde su estado de energía es menor), en lugar de migrar hacia la interfase sólido/líquido. Esta discusión se complementa en el Apéndice 6 (Slattery et al., 2007). Este hecho se observa experimentalmente por la coloración remanente de los sistemas una vez se han tratado con los agregados sólidos y por las microscopías presentadas más adelante. Por otro lado, la Ilmenita presenta una relación sólido/emulsión 1000 veces menor respecto del Carbonato cálcico, esto en parte por tener mayor área específica (σ), permitiendo destacarse ampliamente en el rompimiento de los sistemas.

5.2.1. Comparativa del rendimiento de la desestabilización por área superficial de sólidos. Para permitir la evaluación de los agregados sólidos; una forma de comparar la eficiencia entre los mismos, teniendo la superficie específica (σ) (Tabla 2) de los sólidos, es comparar su rendimiento en función del área superficial. La Figura 13, muestra el comportamiento de los agregados sólidos por unidad de área.

Figura 13:
Comparativa de la desestabilización por área superficial



La comparativa por unidad de área, permite observar que la efectividad y eficiencia de ambos sólidos es similar, lo que permite proponer un mecanismo similar de desestabilización para los dos sólidos. Este mecanismo de rompimiento probablemente se da por la migración de las gotas hacia la superficie sólida, permitiendo la heterofloculación y posterior adsorción del crudo en la superficie sólida. A su vez, se observa que no existe un incremento en el rendimiento por un aumento del área de contacto (a su vez mayor masa) de los agregados, lo cual puede explicarse por medio de la selectividad del tratamiento con sólidos hacia los sistemas de mayor tamaño y termodinámicamente más inestables como las gotas. Este hecho se evidencia en las Figuras 14 y 15, en donde se observa la reducción de las gotas presentes respecto de la Figura 10 (sistema sin tratamiento); además, hay que notar, que las micelas debido a su escala nanométrica no se pueden observar en un microscopio óptico, por lo que la presencia de la coloración en el fondo de las microscopías permite comprender la presencia de crudo solubilizado.

Por otra parte, se puede explicar la imposibilidad de desestabilizar el crudo solubilizado

con el tratamiento con agregados sólidos, debido a que no existe un cambio significativo en el potencial químico del surfactante en estructuras micelares debido a la acción de los agregados sólidos (Véase Apéndices 4 y 5). Esto quiere decir, que los agregados micelares que solubilizan crudo son estables termodinámicamente, lo cual no permite la difusión y desorción del surfactante de dichas estructuras, imposibilitando así su desestabilización (Slattery et al., 2007) (Ven and Alince, 1996).

Figura 14:

Microscopía óptica después del tratamiento con CaCO_3 .

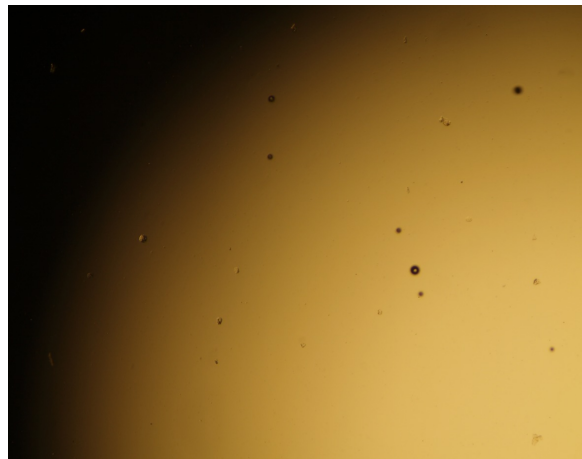
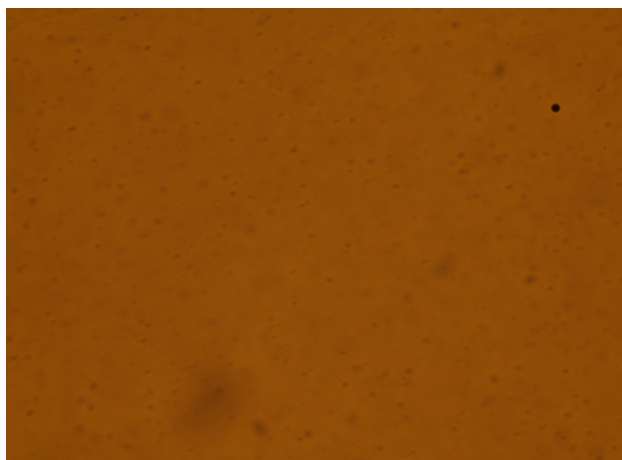


Figura 15:

Microscopía óptica después del tratamiento con FeTiO_3 .



5.3. Rendimiento de la desestabilización para los agentes químicos

Los agentes químicos que se utilizaron en la experimentación fueron: rompedor Universal, el cual es una formulación por lo general de balance hidrofílico - lipofílico neutro para el rompimiento de emulsiones O/W y/o W/O; rompedor Inverso, de tendencia hidrófoba para emulsiones O/W y Span 20. Para los agentes químicos, su capacidad y/o rendimiento de desestabilización se determinó, al igual que los agregados sólidos, con la Ecuación 4.

Las Figura 16, permiten observar que el mejor rendimiento en la desestabilización se obtiene para el S-20, seguido del rompedor Inverso y el rompedor Universal con rendimientos muy cercanos. Los resultados ante la presencia de Span 20, se deben a la acción inhibitoria de la interfase L/L que mantiene la emulsión, debido al desplazamiento de la misma por medio de la alteración de sus propiedades interfaciales. La presencia del S-20, el cual es un surfactante hidrófobo, contribuye a la desorción del SDBS de la interfase, debido a la tendencia de este a adsorberse. Es decir, que el sistema tiende hacia su formulación óptima (Winsor III) durante la adición de Span 20, produciendo probablemente una microemulsión donde se concentra todo el surfactante, permitiendo la coagulación de las gotas e incluso el rompimiento de las micelas (Salager, 1997), alcanzando un rendimiento de alrededor del 90%.

El mecanismo de desestabilización de los rompedores depende de su formulación. La mayoría de formulaciones (Kokal, 2002) se diseñan con base al tratamiento de emulsiones específicas y cuentan con compuestos químicos de alta masa molecular; tienen como regla general la inhibición de la interfase, que mantiene la emulsión, por medio de la formación de interacciones

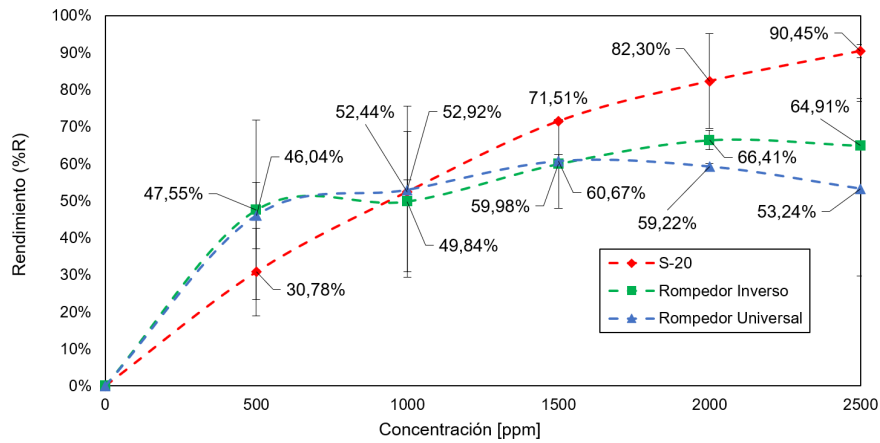
moleculares que permitan una reducción de sus propiedades físicas interfaciales para permitir así un contacto entre gotas y posterior coagulación. La Figura 16, evidencia un bajo rendimiento para los rompedores a bajas concentraciones, esto es, 500 y 1000 ppm; sólo en altas concentraciones son débilmente comparables con los agregados sólidos. Los mejores rendimientos en la desestabilización para los rompedores están alrededor del 60 %.

El alto rendimiento del S-20 permite interpretar, tomando como base el rendimiento de los rompedores, el rompimiento total del sistema, lo cual se debe entender como la desestabilización de gotas y micelas, expresando así la alta efectividad en la desestabilización. A bajas concentraciones, la capacidad desestabilizadora es pequeña y va incrementando ante la presencia de mayor S-20, permitiendo, probablemente, explicar un efecto de saturación en la adsorción del SDBS respecto de la concentración de Span 20, es decir, se inhibe la presencia del SDBS a mayor concentración de Span 20, permitiendo así la desestabilización del sistema.

La Figura 16, permite observar cuantitativamente el mecanismo de rompimiento de los agentes químicos; se puede analizar que a bajas concentraciones los rendimientos de los rompedores son mayores que el Span 20 debido a la poca dependencia de la eficiencia de rompimiento de la concentración para estos sistemas; lo que se puede explicar por el mecanismo de coagulación que inducen, que es precisamente el efecto de desplazar la interfase que contiene la fase interna hasta permitir la floculación y posterior coagulación por medio de la reducción de la tensión interfacial (Kokal, 2002) (Mathur et al., 2000).

Figura 16:

Comparativa de la desestabilización con agentes químicos.



5.4. Comparación entre los rendimientos

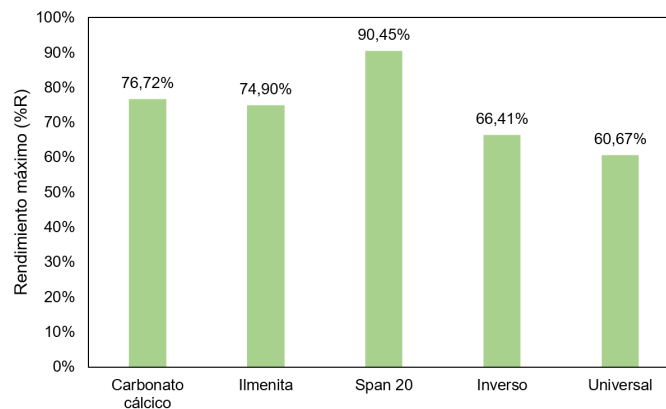
Los resultados presentados para las diferentes técnicas de rompimientos (agregados sólidos y agentes químicos), permiten vislumbrar el potencial aplicativo de los agregados sólidos en el rompimiento de estos sistemas, debido a los altos rendimientos que se obtuvieron para el rompimiento que son comparables con los agentes químicos (Figura 17). El rendimiento para los agregados sólidos se encuentra alrededor del 70%, en donde la Ilmenita se destaca por tener una relación de tratamiento 1000 veces menor que el Carbonato cálcico; dicho rendimiento para los sólidos, presenta una limitación en cuanto a la capacidad de desestabilización, en donde el efecto de rompimiento se enfoca en las gotas que forman la emulsión más no en las micelas que solubilizan aceite.

Por otra parte, en la comparativa con el rendimiento de los agentes químicos; el rompedor Inverso, el cual es una formulación de alta masa molecular y comportamiento hidrófobo, que le permite la directa interacción con la interfase que contiene la fase interna, presenta rendimientos

similares respecto del rompedor Universal, el cual es una formulación de balance hidrofílico - lipofílico neutro, lo que teóricamente representa una desventaja en el sentido de la desestabilización del sistema debido a su baja tendencia de situarse en la interfase L/L que contiene la fase interna. Los dos rompedores presentan un rendimiento menor respecto del tratamiento con sólidos, en donde es pertinente recalcar que los rompedores son formulados dependiendo de las emulsiones que se desean tratar. El rendimiento con Span 20, destaca entre los agentes químicos y los agregados sólidos por su acción desestabilizadora de micelas y gotas que permite un rompimiento mayor del sistema. Esto plantea la posibilidad de un efecto combinado para el rompimiento de este tipo de sistemas utilizando agregados sólidos y agentes químicos, es decir, utilizar sólidos para desestabilizar la fracción de fase interna más inestable como un proceso previo a la desestabilización de las estructuras micelares. Esto permitiría reducir costos de materias primas y energía en el tratamiento de estos efluentes derivados de inyección de surfactantes; permitiendo a su vez, una reducción en la contaminación asociada al tratamiento químico del agua, dando lugar a un uso extendido de la heterofloculación para este tipo de tratamientos.

Figura 17:

Comparación entre tratamientos con adición de sólidos y químicos.



6. Conclusiones

La formulación en Winsor I permite representar efluentes de aguas de procesos de inyección de surfactante, debido a la presencia de crudo solubilizado y emulsionado.

Se evidenció que la Ilmenita (FeTiO_3), presenta una significativa ventaja respecto del Carbonato cálcico (CaCO_3) en el rendimiento por tener mayor superficie específica (σ), permitiendo obtener rendimientos similares al Carbonato con menor masa para el tratamiento; a su vez, en la comparación por misma área superficial para el tratamiento, se observó que es posible que exista una relación en el mecanismo de desestabilización para los dos sólidos, esto reflejado por los rendimientos en el rompimiento.

El rendimiento del rompimiento del S-20 sobresale; mientras que los rendimientos de los rompedores son similares. Además, en la comparativa de la desestabilización con agentes químicos, se observa el rompimiento de gotas y micelas por parte del Span 20 y el rompimiento de gotas para los otros rompedores.

Comparando los rendimientos obtenidos para los agentes químicos, se concluye que los rendimientos de desestabilización son similares a los de los sólidos sólo en altas concentraciones (mayor a 1500 ppm). Lo que permite plantear un potencial aplicativo para los agregados sólidos en el tratamiento de este tipo de efluentes y sistemas.

Referencias Bibliográficas

- ADAMSON, A. W. and Gast, A. P. (1997 - 1997). *PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES*. John Wiley, New York, 6ed. edition.
- ATKINS, P. (2008). *ATKINS QUIMICA FISICA*. Panamericana, Buenos Aires, 8ed.. edition.
- ATKINS, P. W. (2018). *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*. Oxford University Press, Oxford, 11ed. edition.
- Bera, A., Kumar, T., Ojha, K., and Mandal, A. (2013). Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 284.
- BIRD, R. B., Lightfoot, E. N., and Stewart, W. E. (1982). *Fenómenos de transporte; un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. Reverte, Barcelona, ES.
- Ezzati, R. (2020). Derivation of pseudo-first-order, pseudo-second-order and modified pseudo-first-order rate equations from langmuir and freundlich isotherms for adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 392.
- Gupta, A., Rajan, A. G., Carter, E. A., and Stone, H. A. (2020). Thermodynamics of electrical double layers with electrostatic correlations. *Journal of Physical Chemistry C*, 124:26830–26842.
- Job, G. and Ruffler, R. (2016). *Chemical Potential*. Springer International Publishing.

Kokal, S. (2002). Crude oil emulsions: A state-of-the-art review.

L. D. Landau, E. M. Lifshitz, V. B. B. L. P. P. (1985). *Volumen 6. Mecánica de fluidos*. Reverté.

Luckham, P., Vincent, B., and Tadros, T. (1983). The controlled flocculation of particulate dispersions using small particles of opposite charge. iv. effect of surface coverage of adsorbed polymer on heteroflocculation. *Colloids and Surfaces*, 6(2):119–133.

Mathur, S., Singh, P., and Moudgil, B. (2000). Advances in selective flocculation technology for solid-solid separations. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1):201–222.

Mercado, R., Avendaño, ., Jorge, Celis, ., Teresa, M., Salager, Y., and Jean-Louis (2013). Ruptura de emulsiones asfálticas catiónicas y no iónicas mediante la adición de arena cationic and non ionic asphalt emulsion breaking by quartz addition.

Mercado, R. A., Sadtler, V., Marchal, P., Choplin, L., and Salager, J. L. (2012). Heteroflocculation of a cationic oil-in-water emulsion resulting from fontainebleau's sandstone powder addition as a model for asphalt emulsion breakup. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51.

Rieger, P. H. (1993). *Electrochemistry*. 2 edition.

Rosen, M. J. and Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*. Wiley.

Salager, J.-L. (1997). *Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las propiedades deseadas*. Laboratorio FIRP. Universidad de los Andes, Mérida, Escuela de Ingeniería Química.

Salager, J.-L. (1998). *Doble Capa Eléctrica Interfacial*. 2 edition.

- Salager, J.-L. (2007a). *Teorías relativa a la estabilidad de coloides liofóbicos*. Laboratorio FIRP. Universidad de los Andes, Mérida, Escuela de Ingeniería Química., 3 edition.
- Salager, J.-L. (2007b). *Teorías relativa a la estabilidad de coloides liofóbicos*. Laboratorio FIRP. Universidad de los Andes, Mérida, Escuela de Ingeniería Química., 3 edition.
- Shirley, M. (2004). *Deshidratación de Crudo - Principios y Tecnología*. Laboratorio FIRP. Universidad de los Andes, Mérida, Escuela de Ingeniería Química.
- Slattery, J. C., Sagis, L., and Oh, E.-S. (2007). *Interfacial Transport Phenomena*. Springer US, New York, NY, 2nd ed. 2007. edition.
- Ven, T. G. V. D. and Alinec, B. (1996). Heteroflocculation by asymmetric polymer bridging. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181:73–78.
- Vold, R. D. (1965). Emulsions: Theory and practice (becher, paul). *Journal of chemical education*, 42(12):692–.
- WELTY, J. R., Wilson, R. E., and Wicks, C. E. (c2012). *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa*. Limusa, Mexico, 2ed. edition.
- Wilson, J. L., Shim, S., Yu, Y. E., Gupta, A., and Stone, H. A. (2020). Diffusiophoresis in multivalent electrolytes. *Langmuir*, 36:7014–7020.
- Xiao, T. and Song, X. (2021). A systematic way to extend the debye-hückel theory beyond dilute electrolyte solutions. *Journal of Physical Chemistry A*, 125.

Apéndices

Apéndice A. Fundamentos de Fenómenos Interfaciales

Tensión superficial. También referido como energía libre de Gibbs por unidad de área, hace referencia a la capacidad de una interfase fluida de maximizar su área de contacto como respuesta a los esfuerzos mecánicos propios de un campo de gravedad o campo externo y/o por la presencia de interfases definidas. Por ejemplo, si se toma una interfase de un jabón (una burbuja) generada por una masa de aire cuya presión interna como función del radio de la esfera formada (dicha forma es adoptada debido a la presencia de un campo gravitacional y a una interfase), es $P_0(r)$, entonces, para el trabajo de expansión W , se tiene:

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} \quad \text{para} \quad \mathbf{F} = P_0(r)A\hat{n} \quad (5)$$

Entonces:

$$dW = P_0(r)A\hat{n} \cdot dr\hat{n} = P_0(r)Adr \quad (6)$$

Si el producto $P_0(r)dr$ es aproximadamente $P_0(r)\Delta r$ de la Ecuación 6, e igual a una constante, dicha constante adopta el nombre de *tensión superficial o interfacial* (γ). Entonces, tomando la derivada respecto del área de expansión A para la Ecuación 6 se obtiene:

$$\frac{dW}{dA} = \gamma \quad (7)$$

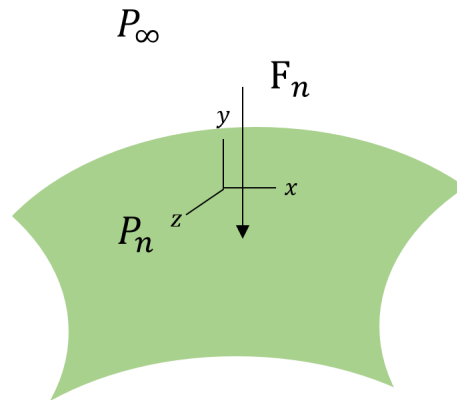
A su vez, debido a la definición en términos de energía libre de Gibbs a presión y temperatura constantes, se tiene:

$$\frac{dW}{dA} = \frac{\partial G}{\partial A} = \gamma \quad (8)$$

Por otra parte, el esfuerzo normal ($\tau_n = \mathbf{F}_n/A$) sobre una superficie esférica de una burbuja uniforme es:

Figura 18:

Distribución de los esfuerzos normales en la superficie de una burbuja.



Entonces, es posible escribir un cambio en la presión debido a la expansión de la burbuja por aumento de la masa de aire en la cavidad como:

$$\Delta P = \frac{\mathbf{F}_n}{A} = \frac{\mathbf{F}_n}{4\pi r^2}$$

Por lo tanto, en la Ecuación 5:

$$dW = \mathbf{F}_n \cdot d\mathbf{r} = \Delta P (4\pi r^2) dr$$

Además, de la Ecuación 7:

$$dW = \gamma dA$$

Por lo tanto, se obtiene:

$$\Delta P (4\pi r^2) dr = \gamma (8\pi r) dr$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (9)$$

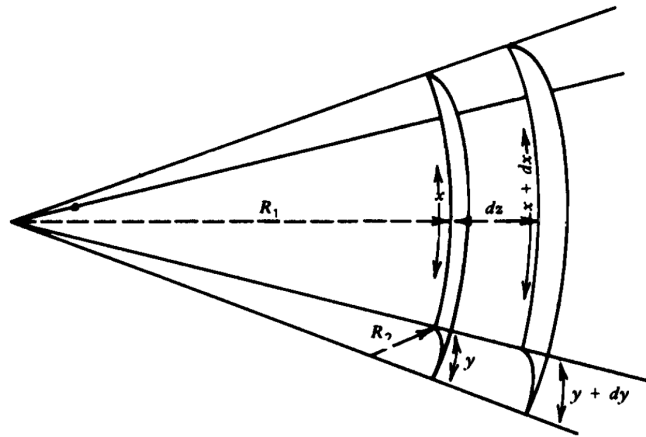
Dicho resultado describe el cambio en la presión interna de una burbuja cuya tensión superficial es constante. Este resultado demuestra la adaptación y flexibilidad de las interfases al entorno, además, deja entrever que a medida que una burbuja tiene un radio menor la presión interna es mayor.

Ecuación de Young - Laplace. La tendencia de disminuir la energía libre interfacial y el equilibrio mecánico con el entorno generan la geometría de la interfase. La obtención analítica de esta geometría se expresa como la optimización de una integral para el área superficial, lo cual hace parte del *Cálculo Variacional*. Una expresión simplificada para el exceso de presión (entendiéndose exceso como un cambio en la presión interna del equilibrio) debido a la expansión del área de una

gota en un medio fluido, se puede obtener suponiendo la igualdad entre el trabajo de expansión y el trabajo realizado por el sistema gota:

Figura 19:

Trabajo de expansión de un área superficial de una fina capa de un líquido. Tomado de (ADAMSON and Gast, 1997).



Un diferencial de trabajo de expansión (W_{exp}), es decir, por un aumento en el área superficial ΔA , tomando como base la Figura 19:

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx$$

Entonces:

$$dW_{exp} = \gamma dA = \gamma(xdy + ydx)$$

Además, el esfuerzo sobre la interfase debido a la expansión (trabajo sobre la interfase W):

$$dW = (\Delta P_{xy}) dz$$

Entonces:

$$(\Delta P_{xy}) dz = \gamma(xdy + ydx) \quad (10)$$

Si se toma una esfericidad pequeña para la interfase, entonces, por medio de una semejanza de triángulos en la Figura 19, es posible:

$$\sin \theta = \frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \quad \wedge \quad \sin \alpha = \frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1}$$

Además, siguiendo la misma relación:

$$\sin \alpha = \frac{dx}{R_1 dz} \quad \wedge \quad \sin \theta = \frac{dy}{R_2 dz} \quad (11)$$

Utilizando las relaciones de la Ecuación 11 en la Ecuación 10, se tiene, finalmente, la ecuación de Young - Laplace para una gota cuya excentricidad viene dada por dos radios R_1 y R_2 (ADAMSON and Gast, 1997).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (12)$$

Resultados subsecuentes de la Ecuación 12 son de gran importancia en tópicos en capilari-

dad, por lo que se generan sucesivas modificaciones para modelar el cambio en la presión debido a la formación de una interfase. A su vez, es de gran importancia para conocer la rigidez de la interfase y en general las propiedades interfaciales de gotas o estructuras interfaciales formadas (ADAMSON and Gast, 1997).

Comprender la mecánica de los fenómenos interfaciales permite la optimización y el estudio teórico de diversas tecnologías, generando la modificación sucesivas de los rendimientos y eficiencias en las diversas aplicaciones en donde ocurra la interacción entre interfases.

Apéndice B. Termodinámica de interfases en presencia de compuestos tensioactivos

La energía interna total de un sistema de 3 fases: α , β y $*$, esta última la interfase, se pueden sumar entre sí debido a que son propiedades extensivas y al depender de la masa o tamaño del sistema es posible dicha regla de adición:

$$U = U^* + U^\alpha + U^\beta \quad (13)$$

A su vez se conoce que la expresión en términos de variables naturales para la energía interna viene dada por $U(T, P, n_j)$. Por lo que la variación en la energía interna de un sistema viene dado por:

$$dU = dU^* + dU^\alpha + dU^\beta \quad (14)$$

En donde la energía interna se asume como un campo escalar conservativo, por lo que se considera como una diferencial exacta. Si se analiza ahora solo la fase $*$, es decir, la interfase, la energía interna de dicha fase $U^*(V^*, S^*, A, n_j)$ para A el área superficial de la interfase se tiene:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma^* dA + \sum_j \mu_j dn_j \quad (15)$$

En donde el término de energía asociado al cambio en el volumen de la fase se puede asumir como despreciable debido a la bidimensionalidad propia de la interfase. Integrando la Ecuación 15 para hallar una función tal que contenga todos los términos asociados al cambio en la energía

interna, se obtiene:

$$U^* = TS^* + \sigma^* A + \sum_j \mu_j n_j$$

Tomando el cambio diferencial para la anterior función, esto es dU^* , se obtiene una relación entre variables naturales:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT + \sigma^*dA + Ad\sigma^* + \sum_j \mu_j dn_j + \sum_j n_j d\mu_j \quad (16)$$

Igualando las ecuaciones 16 y 15 se obtiene la ecuación de Gibbs - Duhem:

$$S^*dT + Ad\sigma^* + \sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad (17)$$

Evaluando a temperatura constante la ecuación 17:

$$Ad\sigma^* = -\sum_j n_j d\mu_j$$

Si se denomina concentración de la especie j en la interfase, $\Gamma_j = n_j/A$, se obtiene:

$$d\sigma^* = -\sum_j \Gamma_j d\mu_j$$

Si en la interfase sólo se encuentra el surfactante, o por lo menos parte de él:

$$\sum_j \Gamma_j = (\Gamma_1 + \Gamma_2) \rightarrow \Gamma_1 = \Gamma$$

Entonces es posible obtener una ecuación que gobierna los cambios en el trabajo de superficie o tensión superficial como función de la concentración de superficie:

$$\frac{d\sigma^*}{d\mu} = -\Gamma \quad (18)$$

De la ecuación 18 es posible calcular isothermas de adsorción líquido - líquido y sólido - líquido obteniendo una expresión para el potencial químico del tensioactivo. Si se toma la descripción clásica para el potencial químico, que implica alta disolución, para γ el coeficiente de actividad y C la concentración molar del tensioactivo:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(\gamma C)$$

Entonces en la Ecuación 18:

$$d\mu = RT \frac{dC}{\gamma C} \Rightarrow \Gamma = \frac{-\gamma C}{RT} \frac{d\sigma^*}{dC}$$

Si el coeficiente de actividad del tensioactivo es uno, entonces se obtiene la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma^*}{d \ln C} \quad (19)$$

Apéndice C. Fundamentos del transporte electrodifusional de partículas coloidales

La teoría del desplazamiento de partículas de tamaño coloidal se basa en la descripción de los esfuerzos de arrastre en un medio fluido debidos a la presencia de campos externos o internos, así como del régimen de flujo en el cual se encuentre. Si se centra ahora la atención sobre los efectos de un campo eléctrico de potencial coulombiano en un medio dieléctrico de susceptibilidad eléctrica χ_e ; tomando la divergencia del campo de desplazamiento eléctrico debido a la carga libre de la suspensión coloidal, carga otorgada por la capa de solvatación y/o hidratación en la superficie del sólido, el potencial eléctrico estacionario en cualquier región en donde se encuentre la partícula viene dado por la ecuación de Poisson-Boltzmann (Rieger, 1993):

$$\mathbf{D} = -\nabla\Phi \quad \text{entonces:} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = -\nabla^2\Phi = \rho_f$$

Se obtiene entonces la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2\Phi = -\rho_f \quad (20)$$

Si la densidad de carga libre volumétrica (ρ_f) en alguna parte de la solución viene dada por la expresión de Faraday en términos de la concentración de iones de carga z_i y constante de Faraday (F), entonces:

$$\rho_f = \sum_i z_i F C_i \quad (21)$$

Por otra parte, la concentración de iones se puede representar como una distribución de Boltzmann, la cual expresa la variación en alta dilución de la concentración de iones en una fase fluida:

$$C_i = C_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \Phi}{\kappa T}\right) \quad \text{además:} \quad e/\kappa = F/R \quad (22)$$

Se obtiene finalmente, reemplazando en la Ecuación 20:

$$\nabla^2 \Phi = -\sum_i z_i F C_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i F \Phi}{RT}\right) \quad (23)$$

Las diversas soluciones que se pueden asumir con llevan a los resultados de la doble capa eléctrica de Gouy-Chapman si se asume el segundo término en serie de Taylor para la exponencial de la Ecuación 23 y la dependencia de una sola dirección espacial, entre otras soluciones más elaboradas. De esta forma es posible calcular la fuerza de arrastre sobre la partícula coloidal:

$$\mathbf{f}_{drag} = -\int_{V.C} \rho_f[\Phi(\mathbf{r})](-\nabla\Phi(\mathbf{r}))d^3x \quad (24)$$

Dicha expresión permite explicar la dependencia de un potencial eléctrico externo con los fenómenos de polarización en la solución y las posibles expresiones para el arrastre de una partícula coloidal y por ende los efectos eléctricos en la difusión debido a la aceleración de la suspensión, cuyas expresiones requieren de experimentación (Wilson et al., 2020) (Gupta et al., 2020).

Apéndice D. Influencia de la adición de sólidos en la termodinámica de una emulsión O/W

La existencia de especies químicas en contacto o mezcla, tanto heterogénea como homogénea, permite la formación de una dinámica molecular que puede conllevar a cambios químicos y/o físicos de las especies. Es así como se permite la formación de agregados moleculares de mayor o menor tamaño, hidratos, complejos entre otros fenómenos asociados.

La formación de una especie química u otra depende de la trayectoria termodinámica entre estados sucesivos. En ausencia de trabajo externo para el sistema "*mezcla*", la espontaneidad gobierna la dirección en la cual se puedan desplazar los equilibrios químicos o los procesos físicos presentes. La espontaneidad hace referencia al cambio en la entropía de un proceso químico o físico. Cuando $\Delta_j S \geq 0$, se dice que el proceso "*j*" es espontáneo en la dirección planteada para los estados observados (ATKINS, 2018).

La energía libre Gibbs, por su parte, es un potencial termodinámico útil para trabajar en el estudio de la espontaneidad de un proceso químico; se define como el máximo trabajo disponible por un sistema termodinámico a presión y temperatura constantes. Por otra parte, el potencial químico (μ) para una especie química expresa la tendencia de la especie para, como se menciona en (Job and Ruffler, 2016):

- Descomponerse o reaccionar con otras sustancias. Si el potencial químico de los reactivos en una reacción química es mayor que el de los productos la reacción sucede a las condiciones planteadas.
- Transformar o cambiar de estado termodinámico. Esto implica los cambios de fase, agrega-

ción molecular y la definición corriente de fugacidad cuando se trabaja en equilibrio líquido - vapor.

- Redistribuirse en el espacio. Una diferencia en el potencial químico local de una especie permite un gradiente de concentración de la misma.

Si se define al sistema ψ como una mezcla homogénea (emulsión) de crudo en agua estabilizada por agentes tensioactivos cuya formulación viene dada por:

$$\psi : \begin{cases} \text{Cloruro sódico (NaCl)} & : 2\% \text{ (m/v)} \\ \text{Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS)} & : 0,5\% \text{ (m/v)} \\ \text{WOR} & : 9 \end{cases}$$

Si se trabaja con la energía libre de Gibbs del sistema, la cual, debido a que es una propiedad extensiva se cumple que:

$$G_{\psi} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 = \sum_j n_j \mu_j = G_j$$

Para j los compuestos en contacto o mezcla; tomando dos estados de referencia, el cambio en la energía libre de Gibbs para el sistema viene dado por:

$$\Delta G_{\psi} = (G' - G)_{\psi}$$

Si ahora se toma: $\Delta G_{\psi} \rightarrow dG_{\psi}$ y se tiene para Gibbs $G_{\psi}(T, P, n_j, A)$, la cual es su forma

general incluyendo el trabajo de superficie (para A área de la interfase formada por la presencia de tensioactivos y γ_ψ tensión superficial). Entonces:

$$dG_\psi = dH_\psi - d(TS_\psi) + d\left(\sum_j \mu_j n_j\right) + d(\gamma_\psi A) \quad (25)$$

Evaluando la cantidad de materia (n_j), temperatura (T), tensión superficial (γ_ψ) como constantes se tiene:

$$dG_\psi = dH_\psi + \sum_j n_j d\mu_j - T dS_\psi \quad (26)$$

Si ahora se quiere encontrar una relación de cómo varía la energía libre y así el sistema una vez se adicionan sólidos "i" al ambiente en la emulsión, se dispone entonces que, el potencial químico para el agua, NaCl y crudo se ven pocos afectados debido a la adición de sólidos y que existe una distribución del surfactante (B) en 3 estados de agregación molecular α , β y γ . B_α es el surfactante en el sistema en forma de estructuras micelares que contienen al petróleo solubilizado; B_β es el surfactante en forma de gotas inestables y B_γ es el surfactante en la superficie. Si ahora se evalúa la variación de Gibbs del sistema con la adición de estos sólidos en la Ecuación 26:

$$\left[\frac{\partial G_\psi}{\partial n_i} = \frac{\partial H_\psi}{\partial n_i} + \sum_j n_j \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} - T \frac{\partial S_\psi}{\partial n_i} \right] \Bigg|_{T,P,\gamma_\psi,n_{j \neq i}} \quad (27)$$

Reordenando la Ecuación 27, para dejar el término de la variación parcial de los potenciales químicos del surfactante en sus agregados moleculares respecto de la adición de sólidos, se tiene:

$$\sum_j n_j \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} = \frac{\partial G_\psi}{\partial n_i} + T \frac{\partial S_\psi}{\partial n_i} - \frac{\partial H_\psi}{\partial n_i} \quad \text{donde} \quad \frac{\partial G_\psi}{\partial n_i} = \mu_i \quad (28)$$

Desarrollando el término de la izquierda de la Ecuación 28:

$$n_{B_\alpha} \frac{\partial \mu_{B_\alpha}}{\partial n_i} + n_{B_\beta} \frac{\partial \mu_{B_\beta}}{\partial n_i} + n_{B_\gamma} \frac{\partial \mu_{B_\gamma}}{\partial n_i} = \mu_i + T \frac{\partial S_\psi}{\partial n_i} - \frac{\partial H_\psi}{\partial n_i} \quad (29)$$

Las estructuras micelares (B_α) son rígidas y termodinámicamente estables debido a que se encuentran en un nivel energético de interacción bajo, por lo que la variación de su potencial químico respecto de los sólidos es mínimo. De forma análoga, el surfactante en la superficie, B_γ , debido a que se encuentra en dicha interfase presenta poca actividad química en el ambiente acuoso, de esta forma, la variación de su potencial también es mínimo debido a la adición de sólidos. Tomando estas consideraciones en la Ecuación 29:

$$n_{B_\beta} \frac{\partial \mu_{B_\beta}}{\partial n_i} = \mu_i + T \frac{\partial S_\psi}{\partial n_i} - \frac{\partial H_\psi}{\partial n_i} \quad (30)$$

El potencial químico de los sólidos es mayor a cero y alto debido a la capacidad de formar hidratos y adsorber iones. Por otra parte, la adición de los agregados en el sistema ψ genera un aumento progresivo en la entropía del sistema, esto se debe a que existe un incremento en el número de interacciones moleculares y una mayor dispersión de energía, siendo así un proceso espontáneo. Por otra parte, existe un cambio en el flujo de energía (H_ψ) del sistema debido a que, si bien es cierto la fisiorción no implica el rompimiento de enlaces y así un cambio en la entalpía, existe un

gasto energético asociado al transporte de las especies químicas, por lo que dicho término no es posible despreciar. Tomando dichas consideraciones, se tiene:

$$\frac{\partial S_{\psi}}{\partial n_i} \geq 0 \quad \wedge \quad \frac{\partial G_{\psi}}{\partial n_i} = \mu_i \geq 0 \quad \wedge \quad \left(\mu_i + T \frac{\partial S_{\psi}}{\partial n_i} \right) > \frac{\partial H_{\psi}}{\partial n_i}$$

Entonces, en la Ecuación 30:

$$n_{B_{\beta}} \frac{\partial \mu_{B_{\beta}}}{\partial n_i} \geq 0$$

Esto quiere decir que la adición de sólidos aumenta el potencial químico del surfactante en las gotas lo que puede inducir la formación de un agregado de menor energía permitiendo así la desorción del surfactante B_{β} de la interfase L/L de las gotas, promoviendo la desestabilización de la fase interna.

Apéndice E. Fisicoquímica de la heterofloculación

La Ecuación 30 otorga luces del comportamiento del surfactante en forma de gotas en términos del potencial químico de los sólidos y el cambio entrópico y entálpico que provoca la adición de sólidos.

Las gotas que contienen la fase interna mantienen un equilibrio dinámico inestable mecánicamente debido a colisiones sucesivas entre gotas provocando coagulaciones. Si se denomina O a la fase interna; el equilibrio químico entre la adsorción y desorción en las gotas, para B_β el surfactante en la interfase L/L de las gotas, viene dado por:



La adición de sólidos genera un cambio en el potencial químico del surfactante en las gotas B_β por dos mecanismos principalmente (Rosen and Kunjappu, 2012):

- **Atracción electrostática:** si el sólido permite la adsorción de especies químicas del ambiente acuoso, dicha adsorción genera la formación de carga superficial en el sólido y la adsorción de contra iones en dicha área superficial (Figura 24), esto permite que las moléculas de surfactante en las gotas quieran disminuir su energía de interacción, es decir, este mecanismo permite que exista una diferencia de potencial químico y así una dirección espontánea del sistema para cada una de las moléculas de estos agregados. Si $B_{\beta'}$ es el surfactante adsorbido o trasladado hacia el sólido formando un agregado $B_{\beta'}$ por atracción electrostática, entonces:

$$\Delta\mu_B = \mu_{B_{\beta'}} - \mu_{B_{\beta}} \Rightarrow B_{\beta} \longrightarrow B_{\beta'} \quad (32)$$

A su vez, esto permite la desorción en las gotas del crudo debido a la coagulación sucesiva de gotas y que, por diferencia de densidad, pueden emerger a la superficie del sistema ψ . Este mecanismo de desorción y desestabilización de emulsiones aceite en agua se denomina cremado o sedimentación inversa. Por otra parte, este mecanismo de adsorción permite también que la fase interna quede adsorbida sobre el sólido.

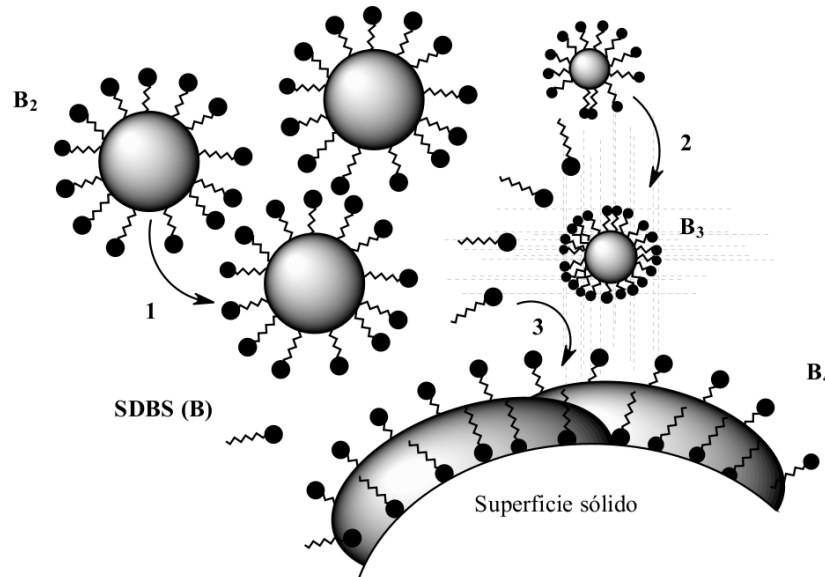
- **Interacción hidrófoba:** el rechazo de la fase interna a la fase externa permite que esta intente trasladarse para reducir la energía de interacción modificando la orientación del surfactante en la fase externa, que a su vez reduce así su potencial químico, es decir, las gotas van a depositarse en el área superficial del sólido como se observa en la Figura 23 formando, probablemente, capas sólido - aceite - surfactante, este proceso se denomina *heterofloculación*. Este mecanismo permite la adsorción de la fase interna en el sólido sin generar volumen de aceite libre y es especialmente selectivo, en cuanto al rendimiento en la adsorción, a estructuras de baja tensión interfacial como gotas inestables. El surfactante cambia de agregación molecular, al igual que lo hace en la atracción electroestática.

Lo anterior describe que, tomando como base la Ecuación 32, la transformación del surfactante en cuanto su agregado molecular a uno de menor potencial químico es un proceso espontáneo y es debido al potencial químico de los sólidos. Por otra parte, si el surfactante en las gotas B_{β} cambia su agregado molecular a un agregado $B_{\beta'}$ entonces reduce su potencial químico antes de llegar

a un nuevo equilibrio químico.

Figura 20:

Adsorción de la fase interna sobre la superficie de un sólido por mecanismo de interacción hidrófoba.

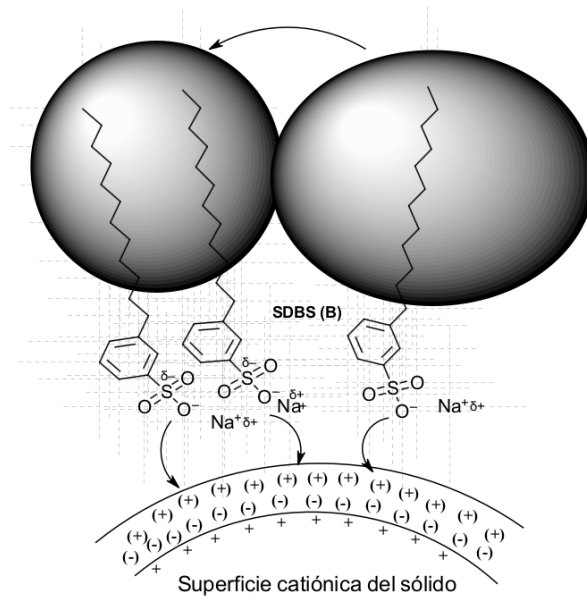


La Figura 20 esquematiza el mecanismo de adsorción primario que ocurre en el proceso de remoción de aceite del sistema ψ por medio de la adición de sólidos de baja solubilidad. En **(1)** se hace referencia a que el surfactante en gotas inestables ($B_2 = B_\beta$) coalesce debido a la presencia de colisiones entre gotas sucesivas transformando su identidad, formando una fase interna de mayor tamaño; en **(2)** se hace referencia a la formación de estructuras micelares ($B_3 = B_\alpha$) por la migración del surfactante (B) de las gotas debido a que el potencial químico del surfactante en las gotas es mayor que en las micelas; **(3)** el rechazo hidrófobo y la atracción electrostática en el sólido permiten que se adsorba en la superficie del sólido la fase interna y el surfactante; la fase interna queda comprimida por la fase externa, además, el surfactante se difunde hasta adsorberse

en la interfase L/L y S/L debido a que, nuevamente, de esta forma reduce el potencial químico formando un nuevo agregado $\mathbf{B}_4 = \mathbf{B}_\beta'$ de menor energía, es decir como se explica en la Ecuación 32.

Figura 21:

Adsorción electrostática debido al volumen de solvatación del compuesto tensioactivo.



La Figura 21, representa la adsorción en el volumen de hidratación (volumen generado por la adsorción de especies químicas de carga opuesta a la carga superficial del sólido) de los sitios eléctricamente activos del tensioactivo permitiendo, a su vez, la coalescencia de la fase interna en forma de gotas permitiendo que dichos agregados asciendan a la superficie o, queden adsorbidos sobre el sólido debido a la estabilidad que le otorga al surfactante dicha adsorción.

Apéndice F. Análisis de la adsorción S/L

En ausencia de transporte convectivo la adsorción sobre superficies sólidas implica la difusión browniana entre el adsorbato y el material adsorbente. Dicha difusión \mathbf{i} , para una especie química " j " se puede expresar como (L. D. Landau, 1985):

$$\mathbf{i}_j = -\alpha \nabla \mu_j - \beta \nabla T \quad (33)$$

En donde α y μ_j expresan respectivamente la movilidad y el potencial químico de dicha especie. A su vez, β y T denotan el coeficiente de difusión térmica de masa y la temperatura del ambiente en el cual se enmarca el proceso de difusión. Según (L. D. Landau, 1985), α y β se denominan *coeficientes cinéticos* y tienen una relación por un *principio de simetría*, la cual se expresa como un resultado de la mecánica estadística.

Si ahora se quiere encontrar una expresión que describa la adsorción para cada uno de los adsorbentes, entonces, es común en la literatura encontrar expresiones como la *capacidad de adsorción* (q_e), la cual se define como la masa de adsorbato adsorbida (m_j) sobre la masa de adsorbente (m):

$$q_e = \frac{m_j}{m} \quad (34)$$

De la Ecuación 34, q_e esconde la frecuencia con la que ocurre un evento de adsorción sobre el sólido. Por lo que si no existen limitaciones tanto químicas como físicas en cuanto la adsorción, es posible encontrar una relación directamente proporcional entre el material por adsorber y la

frecuencia de adsorción, este es el principio fundamental del modelo de isoterma de Freundlich (Ezzati, 2020), matemáticamente se observa, para C_j la concentración no adsorbida de "j":

$$q_e \propto C_j$$

Entonces:

$$q_e = KC_j^{1/n} \quad (35)$$

En donde n y K son el factor de corrección para la concentración remanente y la constante de adsorción, respectivamente. Dicha isoterma se ajusta bastante bien para una gran variedad de sistemas que involucren interfases S/L y S/G.

Comportamiento de la adsorción S/L en el sistema O/S

Debido a la selectividad en cuanto al rompimiento de los sistemas más inestables termodinámicamente, es decir, las gotas y los flocs más grandes, por parte de los agregados sólidos, una isoterma tipo Freundlich no expresaría correctamente la capacidad de adsorción del adsorbente debido a la limitación en términos de masa que es posible adsorber para los agregados sólidos. Por esta razón, la saturación en la adsorción no es debida al sólido sino más bien debida a la presencia de una porción de masa capaz de adsorberse sobre el sólido, eso quiere decir que, a mayor masa en sistemas inestables mayor debería ser la adsorción sobre el sólido. Si se enuncian entonces los siguientes principios para dicha adsorción:

- I. La difusión del surfactante en los flocs más grandes y en las gotas es debido (agregados β Véase Apéndice 5) a un cambio en el potencial químico de dichos agregados moleculares de surfactante debido a la adición de sólidos (Ecuación 32), lo que permite la adsorción sobre el sólido. Dicha difusión permite a su vez la migración de aceite o crudo O:



Como también permite la desorción de aceite:



Experimentalmente se encontró que a mayor agitación y/o centrifugación se generaba la presencia de aceite libre, por lo que a bajos efectos mecánicos, como los realizados en la metodología de la experimentación, la Ecuación 36 se asume como único fenómeno presente. Entonces, es posible ahora enunciar: *"La adsorción de surfactante sobre sólidos implica la adsorción de aceite."*

- II. Debido a la estabilidad del aceite solubilizado en estructuras micelares, la adsorción sobre el sólido de surfactante - aceite se ve limitada a los sistemas más inestables, por lo tanto: *"La adsorción sobre el sólido es posible sólo para una fracción de masa de adsorbato de su totalidad, la masa presente en los sistemas inestables."*

III. Dado que la adsorción se ve limitada solo sobre una fracción de masa de adsorbato total presente, entonces: *"La capacidad de adsorción de cada uno de los sólidos no necesariamente incrementa con un aumento en la masa de dichos adsorbentes."*

Dados los 3 principios del comportamiento, entonces, matemáticamente se puede definir que existe un comportamiento inversamente proporcional entre la capacidad de adsorción $\hat{J}_j = m_j/m$ y la masa (m) de adsorbente sólido en el ambiente acuoso:

$$\hat{J}_j m \propto K$$

Entonces:

$$\hat{J}_j = K m^{-1/n} \quad (38)$$

La cual es una pseudo-isoterma de Freundlich y administra un comportamiento microscópico importante en términos de los sitios activos para los sólidos y la eficiencia en la adsorción.

Análisis de resultados

Enunciada la Ecuación 38, ahora se busca conocer si la población observada del fenómeno se ajusta a dicha ecuación. Para esto, linealizando la Ecuación 38, se tiene:

$$\log(\hat{J}_j) = \log(K) - \frac{1}{n} \log(m) \quad (39)$$

Tomando como "j" el crudo. El ajuste que se obtiene para la población de datos, respecto

de la capacidad de adsorción (\hat{J}_j) y la masa de adsorbente (m) para un ensayo y su réplica:

Figura 22:

Comportamiento de la capacidad de adsorción de aceite para el CaCO_3 .

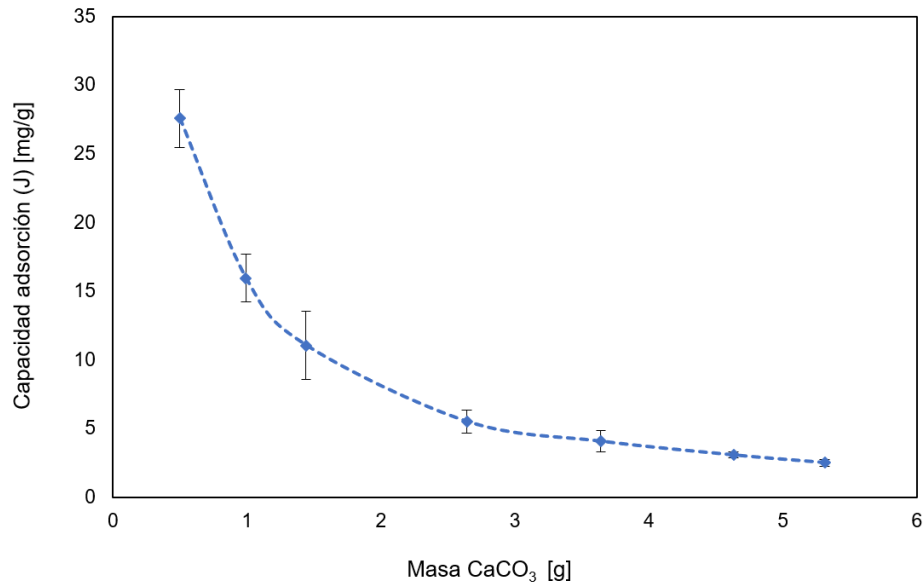


Figura 23:

Comportamiento de la capacidad de adsorción de aceite para el FeTiO_3 .

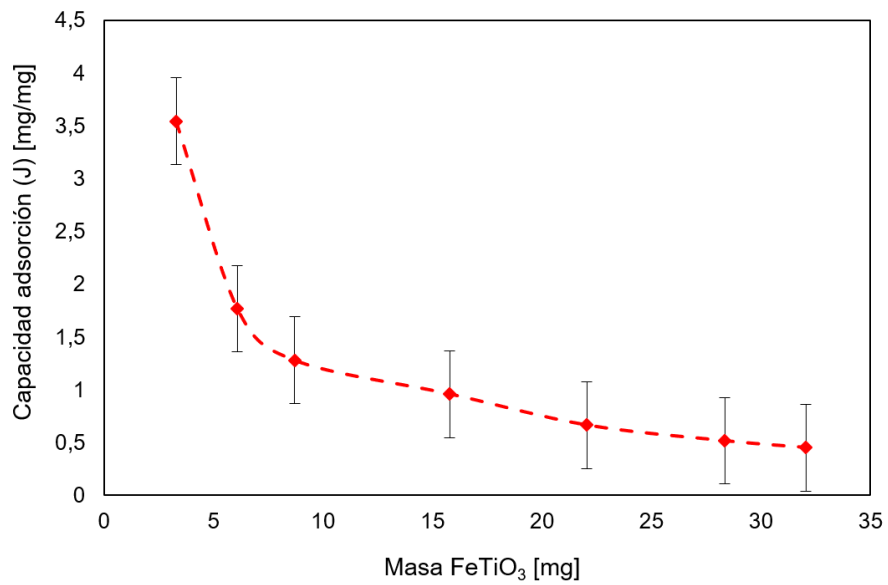


Figura 24:
Gráfica linealizada para el CaCO_3 .

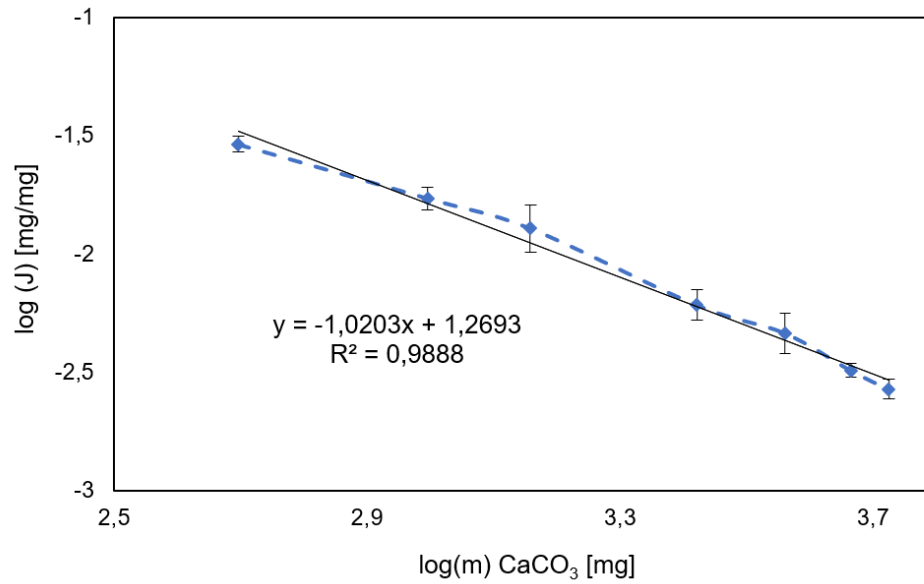
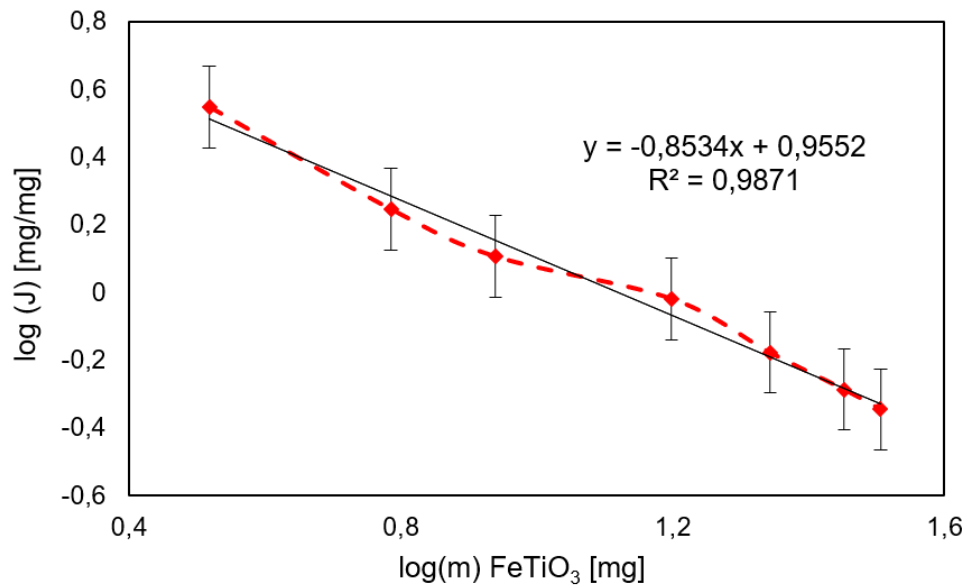


Figura 25:
Gráfica linealizada para el FeTiO_3 .



Lo anterior permite encontrar, para K factor de adsorción y n factor de eficiencia o de

corrección para el adsorbente:

Tabla 3:

Resultados linealización.

Factor	CaCO ₃	FeTiO ₃
<i>K</i>	18,5909	9,0199
<i>n</i>	0,9802	1,1718

Los resultados del ajuste (Tabla 3), permiten entender que el mecanismo detrás del fenómeno de rompimiento y adsorción para los agregados sólidos para este tipo de sistemas tiene características similares; esto debido a la relación del parámetro de frecuencia de adsorción (K), el cual es para el CaCO₃ es aproximadamente el doble que para la Ilmenita (FeTiO₃), lo que describe la mayor frecuencia de adsorción por masa de adsorbente para la Ilmenita, esto en consecuencia a su mayor superficie específica (σ). Por otra parte, los resultados se pueden explicar por la presencia en la estructura molecular de 3 átomos de oxígeno para los dos sólidos. La alta electronegatividad de dicho átomo permite la polarización y posterior adsorción de especies químicas sobre la superficie de los sólidos, así como la formación de puentes de hidrógeno; la adsorción de especies iónicas en la superficie del sólido, permiten la formación de una doble capa eléctrica interfacial y debido a la naturaleza aniónica del surfactante SDBS utilizado, este se ve adsorbido en el plano externo de la doble capa formada.

Apéndice G. Fundamentos transferencia de cantidad de masa, movimiento y calor

Introducción

Las magnitudes físicas como cantidad de movimiento, calor y masa mantienen una naturaleza de conservación. La existencia de la conservación de dichas magnitudes, gobierna la mayoría de los fenómenos naturales en donde se pueda definir el principio de *continuidad*.

La continuidad implica la posibilidad de definir funciones continuas para campos vectoriales y escalares, es decir, la capacidad de modelamiento de la naturaleza con base en la existencia de diferenciales que representen dichos campos y magnitudes físicas.

Ecuación de continuidad

El modelamiento de un campo o una magnitud física se puede definir con base en la descripción de *Lagrange* y *Euler*. La principal diferencia entre las dos descripciones radica en la forma en que se identifica la posición de una partícula que pertenece a dicho campo. En la descripción lagrangiana se describe el movimiento de una partícula en particular que viaja por el campo. En el enfoque euleriano, se define un espacio observable para la posición de las partículas en el campo. Matemáticamente, para un campo Φ en coordenadas cartesianas de forma general:

$$\Phi(x, y, z) \quad \text{para} \quad [x(t), y(t), z(t)] \quad \text{descripción lagrangiana}$$

$$\Phi(x, y, z, t) \quad \text{para} \quad [x(t), y(t), z(t)] \quad \text{descripción euleriana}$$

Si se toma un enfoque euleriano y dicho campo se conserva, entonces:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + \frac{\partial\Phi}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial\Phi}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial\Phi}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + \nabla\Phi \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (40)$$

Además, de la Ecuación 40, es posible introducir la derivada material del campo ϕ :

$$\frac{D\Phi}{Dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v} \right) \Phi \quad (41)$$

Ecuación de continuidad para la masa

Si se toma un volumen de control definido en un espacio en donde es posible aplicar el principio de continuidad para el flujo de una sustancia pura de densidad ρ , se tiene que:

$$\frac{dm_i}{dt} - \frac{dm_o}{dt} = \frac{dm_a}{dt} \quad (42)$$

Para representar un balance macroscópico como la Ecuación 42 en términos de ecuaciones de campo, se debe entonces definir una magnitud vectorial para la masa, en este caso. Si el flujo del fluido es debido sólo a la convección del mismo entonces, para el flux o flujo de masa:

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v} \quad (43)$$

Es posible reescribir el término de la izquierda de la Ecuación 42, el cual representa el flujo neto sobre el área superficial S que involucra al volumen de control, como:

$$-\oint_S \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} = \frac{dm_i}{dt} - \frac{dm_o}{dt}$$

Además, utilizando la continuidad de la densidad, entonces es posible representar el término de acumulación de masa como:

$$\frac{dm_a}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho dV$$

Entonces, en la Ecuación 42:

$$-\iint_S \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho dV \quad (44)$$

Utilizando el teorema de la divergencia para el flux de masa:

$$\iiint_V \nabla \cdot \mathbf{A} dV = \iint_S \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S}$$

Por otra parte, por la regla de derivación bajo el signo de la integral, se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho dV = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV$$

Entonces es posible obtener para la Ecuación 44:

$$\iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \iiint_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) dV = \iiint_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right) dV = 0 \quad (45)$$

Como la Ecuación 45 es válida para cualquier volumen V continuo, entonces se obtiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (46)$$

La Ecuación 46 representa el transporte de masa para una sustancia pura fluida en un volumen de control definido en donde no ocurre reacción química. Por otra parte, si existe una mezcla de fluidos, entonces, la densidad total del fluido ρ se expresa como la suma de las concentraciones de los demás compuestos químicos, lo que se define como *ecuación de continuidad para la mezcla* (BIRD et al., 1982), utilizando notación vectorial:

$$\rho = \sum C_i$$

Entonces:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_i \mathbf{v}) \quad (47)$$

Finalmente, sumando los i elementos se obtiene la Ecuación 46.

Flux de masa combinado

Cuando el transporte molecular es significativo, como se enunció en el Anexo 6 en la Ecuación 33. Se modifica el flux de masa para el transporte convectivo y molecular:

$$\mathbf{j} = \mathbf{i}_m + \rho \mathbf{v} \quad (48)$$

Por lo tanto en la Ecuación de continuidad sin reacción química:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{i}_m - \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (49)$$

Si el flux molecular se define como $\mathbf{i}_m = -D\nabla\rho$ en la Ecuación 49, para D la difusividad de la especie constante lo que implica isotropía, entonces:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -D\nabla^2 \rho - \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (50)$$

Conservación de la cantidad de movimiento

La cantidad de movimiento se describe como una magnitud física que relaciona el tipo de movimiento que ejerce una partícula o un sistema de éstas y la transferencia de la misma, al existir contacto entre las partículas materiales. El momento lineal $\mathbf{P} = m\mathbf{v}$ y el momento angular $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{v}$ son magnitudes que se conservan en el tiempo aplicando la segunda ley de Newton (WELTY et al., 2012).

Conservación del momento lineal en un volumen de control

Si se define la cantidad de movimiento lineal para un fluido continuo como:

$$\mathbf{P} = m\mathbf{v} \quad (51)$$

Entonces para la fuerza:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \frac{dm}{dt}\mathbf{v} + m\frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

Relacionando la masa con su densidad, se tiene para el término de generación volumétrica de momento sobre un volumen de control V de área superficial S :

$$\frac{dm}{dt} \mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho \mathbf{v} dV$$

Ahora para el término de flujo neto de momento:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \iint_S \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot d\mathbf{S})$$

Por lo tanto en la Ecuación 51:

$$\mathbf{F} = \iint_S \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}) + \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho \mathbf{v} dV \quad (52)$$

Utilizando el teorema de la divergencia en la Ecuación 52 para el momento neto lineal, se obtiene el denominado *Teorema del momento* (WELTY et al., 2012):

$$\mathbf{F} = \iiint_V \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) dV \quad (53)$$

La cual permite conocer el campo de fuerza debido a un fluido en un volumen de control conociendo su campo de densidad y/o concentración y campo de velocidad.

Conservación momento angular en un volumen de control

Cuando las fuerzas asociadas a la rotación no son despreciables en un fluido, se debe cuantificar dicha contribución en el campo de velocidad. Tomando la definición clásica de momento

angular para una partícula y/o un sistema de partículas (WELTY et al., 2012):

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad (54)$$

Entonces, siguiendo un procedimiento análogo a la deducción de la fuerza neta, para \mathbf{M} , momento angular neto sobre el fluido:

$$\mathbf{M} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times m\mathbf{v} + \mathbf{r} \times \frac{dm}{dt}\mathbf{v} + \mathbf{r} \times m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{r} \times \frac{dm}{dt}\mathbf{v} + \mathbf{r} \times m\frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

Reordenando para \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \frac{dm}{dt}\mathbf{v} + m(\mathbf{r} \times \mathbf{F}) \quad (55)$$

Tomando para la generación de momento angular en un volumen de control V de área superficial S :

$$\mathbf{r} \times \frac{dm}{dt}\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \rho dV$$

Ahora para el momento angular neto sobre dicho volumen de control:

$$m(\mathbf{r} \times \mathbf{F}) = \iint_S (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}$$

Finalmente, para el momento angular sobre el fluido:

$$\mathbf{M} = \iint_S (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} + \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \rho dV \quad (56)$$

La Ecuación 56 es de gran importancia en el diseño y modelamiento de bombas centrífugas entre otros sistemas de flujo que impliquen la rotación de un fluido (WELTY et al., 2012).

Ecuación de Navier - Stokes

Para deducir la ecuación de Navier - Stokes se deben modelar las fuerzas que actúan sobre un volumen de control de fluido, definiendo el tensor de esfuerzos viscosos y las fuerzas externas diferentes a la gravitacional. Conociendo el resultado de la Ecuación 53. para un fluido newtoniano de viscosidad μ y densidad ρ inmerso en un campo gravitacional, de presión y con fuerzas externas \mathbf{f}_e , se tiene (BIRD et al., 1982) (WELTY et al., 2012):

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} + \mathbf{f}_e \quad (57)$$

Conservación de la energía en un volumen de control en términos de la temperatura

Si se define para un fluido de densidad ρ y capacidad calorífica específica \hat{C}_p constante, su entalpía por unidad de volumen \hat{H} , entonces:

$$\left. \frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right|_p = \rho \hat{C}_p$$

Se tiene que $T(\mathbf{r}, t)$, entonces calculando la derivada:

$$\left. \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right|_P = \rho \hat{C}_p \frac{dT}{dt} = \rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) \quad (58)$$

De igual forma que en la deducción para la Ecuación 57, se deben modelar los efectos térmicos sobre el fluido, es así como se define el flux de calor $\mathbf{q} = -\kappa \nabla T$ o ley de Fourier, utilizando una analogía con la transferencia de masa como se observa en la Ecuación 33 y fundamentada por un principio de simetría como lo define (L. D. Landau, 1985):

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q} = \kappa \nabla^2 T \quad (59)$$

Finalmente, textos como (BIRD et al., 1982) definen la disipación y/o generación de energía debido a los efectos viscosos de un fluido como $\mu \Phi_v$, entonces, se obtiene una ecuación que modela la transferencia de energía en términos de la temperatura. Para κ constante de conductividad térmica y μ viscosidad del fluido:

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = \kappa \nabla^2 T + \mu \Phi_v \quad (60)$$

Apéndice H. Propiedades fisicoquímicas de los materiales**Tabla 4:**

Propiedades Span 20. Tomado de la Ficha técnica del proveedor Sigma - Aldrich.

Propiedad	Valor y/o descripción
Fórmula condensada	$C_{18}H_{34}O_6$
Masa molecular	346,7 [g/mol]
Solubilidad en agua	Insoluble
Apariencia (fase)	líquido viscoso
Apariencia (color)	Amarillo

Tabla 5:

Propiedades Varsol. Tomado de la Ficha técnica del proveedor SUQUIN S.A.S

Propiedad	Valor y/o descripción
Composición	Mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos
Solubilidad en agua	Insoluble
Apariencia (fase)	líquida
Apariencia (color)	Amarillo claro

Tabla 6:

Propiedades del Carbonato cálcico. Tomado de la Ficha técnica del proveedor Supelco.

Propiedad	Valor y/o descripción
Fórmula condensada	$CaCO_3$
Masa molecular	100,09 [g/mol]
Solubilidad en agua	Poco soluble
Apariencia (fase)	Sólido
Apariencia (color)	Polvo blanco

Tabla 7:

Propiedades del Cloruro sódico. Tomado de la Ficha técnica del proveedor Panreac.

Propiedad	Valor y/o descripción
Fórmula condensada	NaCl
Masa molecular	58,44 [g/mol]
Solubilidad en agua	Soluble
Apariencia (fase)	Sólido
Apariencia (color)	Cristales sólidos

Tabla 8:

Propiedades del Etanol. Tomado de la Ficha técnica del proveedor JGB.

Propiedad	Valor y/o descripción
Fórmula condensada	C ₂ H ₆ O
Masa molecular	46,068 [g/mol]
Solubilidad en agua	Soluble
Descripción	Solución acuosa de Etanol al 72,9 %v
Apariencia (fase)	Líquido
Apariencia (color)	Incoloro