

**DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES TIPO W/O UTILIZANDO
MEMBRANAS DE CELULOSA MODIFICADAS**

CAMILA FERNANDA MEDINA SANDOVAL

Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES TIPO W/O UTILIZANDO
MEMBRANAS DE CELULOSA MODIFICADAS**

CAMILA FERNANDA MEDINA SANDOVAL

Proyecto de grado modalidad investigación presentado como requisito para optar
el título de Magister en Química

DIRECTOR

CRISTIAN BLANCO TIIRADO

Químico, Ph.D.

CODIRECTORA

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

Química, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2015

DEDICATORIA

A Dios por la salud, sabiduría y fortaleza que me regalo para culminar esta etapa de mi vida.

A mis padres que son el mayor motivo en mi vida para levantarme y continuar cuando siento que las fuerzas se me acaban.

A quien prometió darme el sol todos los días, este idilio toda la vida, que estaría siempre en sus sueños y sería su amor eterno

A mis hermanas y demás integrantes de mi familia, por ser la mejor compañía que la vida me pudo otorgar

A esas dos personitas que hicieron más alegre cada día de trabajo, y me ayudaron desinteresadamente cuando más lo necesite. Espero sea el comienzo de una larga amistad.

A mis amigos de profesión que creyeron en mí y siempre me brindaron su apoyo incondicional

AGRADECIMIENTOS

A los Doctores Cristian Blanco Tirado y Marianny Yajaira Combariza, por la dirección de este trabajo y valiosos aportes para el correcto desarrollo de esta investigación.

Al grupo empresarial de Ecopetrol por el aporte económico para llevar a cabo el desarrollo de esta investigación y mis estudios de maestría.

Al Doctor Enrique Mejía Ospino y al Ingeniero Luis Felipe Carrillo, por las correcciones, consejos y sugerencias en la evaluación de esta investigación.

A todas las personas que sacrificaron parte de su tiempo para brindarme explicaciones que me ayudaron con la realización de esta investigación

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1. OBJETIVOS | 18 |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL | 18 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 18 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 19 |
| 2.1 ANTECEDENTES..... | 19 |
| 2.2 MARCO CONCEPTUAL | 23 |
| 2.2.1 Modificación superficial de membranas | 23 |
| 2.2.2 Materiales hidrofóbicos a partir de celulosa | 25 |
| 2.2.3 Formación y caracterización de emulsiones | 26 |
| 2.2.4 Emulsiones en la industria de los hidrocarburos..... | 27 |
| 2.2.5 Tipo y estabilidad de las emulsiones | 28 |
| 2.2.6 Diseño de experimentos | 30 |
| 3. METODOLOGÍA | 32 |
| 3.1 MATERIALES Y REACTIVOS | 32 |
| 3.2 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MEMBRANAS DE CELULOSA | 32 |
| 3.2.1 Síntesis del Xerogel mediante el método de Sol gel..... | 32 |
| 3.2.2 Tratamiento de la membrana de celulosa | 33 |
| 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS | 33 |
| 3.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR-FT)..... | 33 |

| | |
|---|----|
| 3.3.2 Microscopía electrónica | 33 |
| 3.3.3 Análisis de estabilidad térmica..... | 33 |
| 3.4 MOJABILIDAD DE LA MEMBRANA DE CELULOSA MODIFICADA..... | 34 |
| 3.5 PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES SINTÉTICAS..... | 34 |
| 3.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES MODELO | 35 |
| 3.6.1 Tipo de emulsión..... | 35 |
| 3.6.2 Tamaño de gota..... | 36 |
| 3.6.3 Viscosidad aparente de las emulsiones | 36 |
| 3.7 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA MEMBRANA RESPECTO AL TIEMPO Y CANTIDAD DE AGUA RECUPERADA..... | 37 |
| 3.8 DETERMINACIÓN DE LA DURABILIDAD DE LA MEMBRANA MODIFICADA | 37 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 38 |
| 4.1 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MEMBRANAS DE CELULOSA | 38 |
| 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS | 40 |
| 4.3 MOJABILIDAD DE LA MEMBRANA DE CELULOSA MODIFICADA..... | 47 |
| 4.4 PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES MODELO | 50 |
| 4.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES..... | 54 |
| 4.6 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA MEMBRANA RESPECTO AL TIEMPO Y CANTIDAD DE AGUA RECUPERADA..... | 62 |
| 4.7 DURABILIDAD DE LA MEMBRANA MODIFICADA. | 66 |
| CONCLUSIONES | 68 |
| RECOMENDACIONES..... | 69 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 70 |

LISTA DE TABLAS

Pág.

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Condiciones de elaboración de las emulsiones modelo y sus niveles en el diseño MSR para la producción de emulsiones sintéticas estables en el tiempo. .35 | |
| Tabla 2. Condiciones de operación del viscosímetro | 37 |
| Tabla 3. Tabla de los resultados del análisis de varianza para el factor de respuesta % de agua libre recuperada. | 52 |
| Tabla 4. Tabla de los resultados del análisis de varianza para el factor de respuesta tiempo de coalescencia..... | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Estrategias usadas para alcanzar super-hidrofobicidad por la combinación de recubrimientos de baja energía superficial y superficies rugosas. | 23 |
| Figura 2. Esquema de las reacciones de sol gel. (a) y (b) Hidrólisis básica. (c) y (d) Policondensación | 24 |
| Figura 3. Fracción de volumen coalescido en función del tiempo. | 29 |
| Figura 4. Esquema representativo de un diseño de experimentos | 30 |
| Figura 5. Espectro FT-IR del Xerogel obtenido mediante el proceso de Sol-gel...39 | 39 |
| Figura 6. Espectros FT-IR del papel de celulosa sin modificar y modificado. | 41 |
| Figura 7. Micrografías SEM. a. SEM membrana sin modificar. b. SEM membrana modificada. c. Micrografías SEM membrana modificada Magnificación 8000 x. d. Micrografías SEM membrana modificada. Magnificación 150 000 x..... | 43 |
| Figura 8. EDX de la membrana a. sin modificar. b. modificada. | 44 |
| Figura 9. Análisis de calorimetría diferencial de barrido para las membranas modificadas y sin modificar. | 45 |
| Figura 10. Análisis termogravimétrico de las membranas modificadas y sin modificar. | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 11. Estructura química de la celulosa. | 48 |
| Figura 12. Imágenes de medición del ángulo de contacto con el agua de la membrana de celulosa modificada | 49 |
| Figura 13. Esquema propuesto de la estructura química de la membrana modificada | 50 |
| Figura 14. a. Curva de superficies de respuesta para bajos porcentajes de agua recuperada en función del % de agua y el pH. b. Curva de superficie de respuesta para tiempos altos de coalescencia en función del % de agua y el pH..... | 53 |
| Figura 15. Distribución del tamaño de gota y micrografías a. Emulsión 20:80, b. Emulsión 30:70 y c. Emulsión 50:50. Fuente: El autor. | 55 |
| Figura 16. Distribución del tamaño de gota de las muestras de emulsiones reales. | 57 |
| Figura 17. Reogramas a diferentes temperaturas de las emulsiones sintéticas W/O. a. 20:80, b. 30:70, c. 50:50..... | 58 |
| Figura 18. Gráfica de viscosidad absoluta Vs Velocidad de corte a temperatura ambiente de las emulsiones sintéticas..... | 60 |
| Figura 19. Gráfica de viscosidad absoluta Vs velocidad de corte de la emulsión real de crudo pesado y sus diluciones. | 61 |
| Figura 20. Gráfica de eficiencia de separación de la membrana modificada | 63 |

Figura 21. Gráficas de eficiencia de separación de emulsiones con diferentes fases dispersas. **a.** Tiempo de envejecimiento de 10 min. **b.** Tiempo de envejecimiento de 24 h.64

Figura 22. Efectos de la reutilización de la membrana sobre la eficiencia de separación y ángulo de contacto con el agua.67

RESUMEN

TÍTULO

DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES TIPO W/O UTILIZANDO MEMBRANAS DE CELULOSA MODIFICADAS

AUTOR

Camila Fernanda Medina Sandoval**

PALABRAS CLAVES

Emulsiones w/o, membranas hidrofóbicas,

DESCRIPCIÓN

Esta investigación presenta la obtención de membranas de celulosa hidrofóbicas como metodología alternativa para el rompimiento de emulsiones de tipo agua en aceite. Mediante el proceso de sol gel se obtuvo un Xerogel de dióxido de Silicio (SiO₂); el cual se utilizó para recubrir la membrana formando capas inorgánicas sobre la celulosa, seguido de la adhesión del hexadeciltrimetoxisilano utilizado como precursor de baja energía superficial. La membrana de celulosa modificada fue caracterizada por Espectroscopia Infrarroja (*FTIR-ATR*) para observar la modificación química y Microscopia Electrónica de Barrido (*SEM*) para ver algún cambio en la morfología, mientras la hidrofobicidad fue determinada por el ángulo de contacto con el agua. Las propiedades térmicas de la membrana modificada fueron determinadas mediante análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*) y análisis Termogravimétricos (*TGA*)

La membrana modificada tiene un ángulo de contacto con el agua de 121°. La membrana obtenida es capaz de realizar la separación de mezclas de aceite agua con porcentajes de eficiencia del 99 %. Además demuestran ser un método alternativo para el rompimiento de emulsiones tipo w/o, ya que son capaces de operar bajo condiciones ambientales en emulsiones con tamaños de gotas de la fase dispersa superiores a 9 µm y viscosidades entre 1.2 cP y 102 cP. Estas membranas rompen las emulsiones mediante un proceso físico, sin alterar la composición del crudo y sin necesidad de utilizar una fuente externa para su funcionamiento (calor, campo eléctrico). Su porcentaje de eficiencia es de 95 % al 75% dependiendo del tiempo de envejecimiento de la emulsión. Finalmente la principal ventaja de esta membrana es que es reutilizable hasta 18 ciclos sin perder su hidrofobicidad.

*Trabajo de grado

*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Cristian Blanco Tirad. Co-directora: Marianny Yajaira Combariza

SUMMARY

TITLE

DESTABILIZATION OF WATER IN OIL MODEL EMULSIONS BY MODIFIED CELLULOSIC MEMBRANES

AUTHOR

Camila Fernanda Medina Sandoval**

KEY WORDS

Emulsions w/o, hydrophobic membrane.

DESCRIPTION

This research presents obtaining hydrophobic cellulose membranes as an alternative methodology for breaking of emulsion water-in-oil type. By the sol-gel process was obtained xerogel of silicon dioxide (SiO₂); which was used to coat the membrane forming inorganic layers on cellulose, followed by the accession of hexadecyltrimethoxysilane used as precursor of low surface energy. The modified cellulose membrane was characterized by Infrared spectroscopy (FTIR-ATR) to observe chemical modification and Scattering Electron Microscopy (SEM) to see any morphological change, meanwhile the hydrophobicity was tested by water contact angle measurements. The thermal properties of the modified membrane were determined by analysis of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric analysis (TGA)

The modified membrane has a contact angle with water of 121 ° . The obtained membrane is capable of separating mixtures of oil with percentages of water efficiency of 99%. Further demonstrate be an alternative method for the rupture of type w / o emulsions, since they are able to operate under ambient conditions in emulsions with droplet sizes of greater than 9 microns and viscosities between 1.2 cP and 102 cP dispersed phase. These membranes break emulsions through a physical process, without altering the composition of crude and without using an external source for operation (heat , electric field) . Efficiency percentage is 95 % to 75% depending on the aging time of the emulsion. Finally, the main advantage is that this membrane is reused up to 18 cycles without losing their hydrophobicity

*Work Degree

*Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Cristian Blanco Tirado. Co-directora: Marianny Yajaira Combariza

INTRODUCCIÓN

El mundo se encuentra en una nueva etapa en su historia de producción de hidrocarburos. Colombia produce alrededor de 1 millón de barriles diarios de hidrocarburos, con unas reservas comprobadas que alcanzan para solo siete años. Ante la situación actual de los precios de los hidrocarburos y ante las necesidades presupuestales, el país se debate entre el hallazgo de nuevas reservas y el aumento de la producción mediante la implementación de nuevas metodologías para el recobro mejorado y la producción de hidrocarburos no convencionales.

Una de las principales limitantes de la producción de crudo en Colombia es la naturaleza de los hidrocarburos pesados. Los mayores yacimientos son ricos en crudos con altos contenidos de asfaltenos; estos compuestos, de naturaleza anfífila, son un problema en los procesos de producción. Las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos se manifiestan en la tendencia que tienen para formar precipitados en superficie, cuando se mezclan con parafinas, y en la capacidad de estabilizar emulsiones cuando estos crudos se mezclan con el agua de formación o producción.

La formación de emulsiones de agua en aceite es parcialmente responsable de los incrementos en los costos de producción. Por ejemplo, el aumento de la viscosidad del fluido requiere de un mayor gasto de energía para transportar el crudo hacia la superficie. Además, las emulsiones son responsables de la corrosión en las tuberías y daños a la formación. La presencia de emulsiones contribuye no solo a la disminución en la producción, también es responsable de los altos costos de los ensayos analíticos que se realizan a los crudos para su

caracterización química y física. Por ejemplo, el análisis del comportamiento del hidrocarburo en función de las variables termodinámicas operacionales (Presión, Volumen y Temperatura), conocidos como análisis **PVT**, permiten el diseño de instalaciones de producción, hacer análisis nodales, definir esquemas óptimos de producción y evaluar métodos de recuperación mejorada (Giambattista De Ghetto 1994).

Ensayos adicionales de reología y viscosidad, fundamentales para planificar operaciones de campo y refinería, también se ven afectados por la presencia de agua en las muestras de crudo. Por ejemplo, la viscosidad de las emulsiones en las que la fase continua es el petróleo, puede incrementarse en más de un orden de magnitud con respecto a la viscosidad del petróleo deshidratado. Estos cambios, por pequeños que sean, afectan la eficiencia de los sistemas de levantamiento artificial y pueden causar confusión en la selección de los equipos de producción a utilizar (Felix et al. 2006).

La no demulsificación de las muestras recolectadas se traduce en que los datos que se obtienen no producen resultados representativos del crudo. Esto implica que la toma de decisiones queda condicionada a la calidad de la separación del agua del crudo.

Actualmente, estos análisis son costosos debido a la preparación de la muestra puesto que es necesaria la eliminación del agua mediante metodologías como el calentamiento convencional, cuyas mayores desventajas son la pérdida de fracciones livianas apetecibles en el crudo y el uso de una fuente continua de calor. Adicionalmente, el uso de aditivos químicos para la deshidratación del crudo puede ocasionar cambios en la composición del aceite y afectar la biodisposición

de los residuos acuosos. A pesar de que estos métodos han demostrado ser eficientes existe un marcado interés en la industria del petróleo hacia el desarrollo de metodologías alternativas para el rompimiento de las emulsiones que superen las desventajas de los procesos actuales, que sean más amigables con el ambiente y que contribuyan a superar los desafíos en el análisis de los fluidos

En nuestro grupo de investigación se han desarrollado metodologías para la obtención de materiales micro y nanocelulósicos modificados estructuralmente a nivel de superficie. Actualmente, se ensayan exitosamente materiales que son útiles en la separación selectiva de compuestos azufrados de corrientes de hidrocarburos. Esta experiencia ha permitido desarrollar materiales celulósicos hidrofóbicos que sirven como membranas que permiten el paso de sustancias no polares y retienen las polares, como se mostrará en el resto de este documento. Nuestros resultados muestran que es posible implementar metodologías de separación de emulsiones de agua en crudos colombianos a nivel de laboratorio (pequeños volúmenes de muestra), con miras a sentar las bases para estudios posteriores que permitan aplicar esta metodología a escala industrial.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la modificación superficial de membranas de celulosa con compuestos no fluorados como método alternativo para el rompimiento de emulsiones modelo agua en aceite (*w/o*), similares a las presentes en los crudos colombianos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Modificar la superficie de las membranas de celulosa con compuestos no fluorados.

Realizar la caracterización estructural y morfológica de la membrana de celulosa modificada.

Encontrar las condiciones óptimas para preparar emulsiones modelo tipo *w/o*, estables en el tiempo.

Determinar el tamaño de gota, tipo de emulsión, estabilidad en tiempo y viscosidad aparente de las emulsiones preparadas.

Evaluar la hidrófobicidad de las membranas en contacto con el agua.

Evaluar la eficiencia de separación de las membranas con respecto a la cantidad de agua recuperada de la emulsión y el tiempo de separación.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Los procesos de separación que se utilizan actualmente en la industria de los hidrocarburos para la separación de emulsiones tipo agua en aceite (w/o) se clasifican en: químicos, térmicos, mecánicos y eléctricos.

El método químico, que involucra la adición de sustancias químicas que compiten con los surfactantes naturales presentes en la interface de la emulsión, es el más utilizado en la actualidad. Su alta eficiencia, que se relaciona con el agua recuperada, lo hace sobresaliente en comparación con los demás métodos. Sin embargo, es una metodología selectiva; no a todos los pozos de un mismo campo se les puede aplicar el mismo demulsificante y la dosificación cambia según las características del pozo. Los aditivos químicos también causan problemas de corrosión y precipitación de escamas por incompatibilidad con los fluidos del yacimiento. Ambientalmente, cambia la disponibilidad de los residuos, lo que se refleja en incremento de costos para la industria (Al-Sabagh *et al.* 2011; Soares *et al.* 2008).

El método térmico, uno de los más antiguos, consiste en aplicar calentamiento convencional a las emulsiones para reducir la viscosidad del aceite e incrementar la velocidad de asentamiento de las gotas (Kokal *et al.* 2005). El incremento en la temperatura produce una reducción en la viscosidad de la película interfacial y aumenta la frecuencia de coalescencia entre las gotas como consecuencia del aumento en la energía térmica. Sin embargo, calentar para romper una emulsión trae problemas secundarios como, por ejemplo, el incremento en los costos de operación dada la necesidad de una fuente continua de calentamiento.

Adicionalmente, con este método se pierden fracciones livianas del petróleo, lo que altera las condiciones de refinación del crudo y sus productos. Finalmente, esta metodología también promueve la precipitación de sales, el depósito de escamas y la acumulación de metales pesados (Kokal *et al.* 2005).

Los tanques de asentamiento o *gun barrels*, los desaladores y los separadores de dos o tres fases hacen parte de los métodos mecánicos para el rompimiento de las emulsiones. Los desaladores y separadores son unidades que incluyen: una sección de calentamiento, lavado, filtración, estabilización o coalescencia, y una sección de campos electrostáticos. En cada una de estas secciones del proceso se presentan problemas similares a los descritos en párrafos anteriores. Adicionalmente, el diseño de estos dispositivos está determinado por las características de los campos; no existe una solución única para todos los productores, lo cual se ve reflejado en los altos costos de instalación. Finalmente, al igual que cualquier equipo mecánico se requiere de mantenimiento constante para un desempeño óptimo (Kokal *et al.* 2005).

Finalmente, está el método eléctrico, que utiliza campos eléctricos que pueden estar alrededor de 1000 V/cm con el cual tienden a alinearse las gotas de agua cargadas presentes en la solución. La orientación de las gotas en el campo genera un movimiento aleatorio que ocasiona el aumento en las colisiones de las gotas y por lo tanto una coalescencia más rápida. Este método es utilizado en situaciones donde es importante mantener la composición del crudo sin alteración. Sus mayores desventajas son los costos que representa el tener una fuente generadora de campos eléctricos, el control de las condiciones de operación del equipo y su mantenimiento.

Una metodología alternativa para el rompimiento de emulsiones consiste en el uso de membranas. Inicialmente, se utilizaron membranas para el tratamiento de aguas residuales de la industria del petróleo (Van der Bruggen *et al.* 2002). Sin embargo, los primeros reportes de demulsificación con membranas, en industrias diferentes a la de los hidrocarburos, datan de los años 80 con excelentes resultados.

En relación con el rompimiento de emulsiones tipo *o/w* se encuentra el reporte de Marc Hlavacek, quien utilizó diferentes tipos de membranas disponibles comercialmente y fabricadas de acetato de nitrocelulosa, fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), policarbonato (PC) y polipropileno (PP). Los resultados después de la desestabilización de las emulsiones mostraron que la concentración de aceite en la solución se reducía de 30.000 ppm a 30 ppm utilizando las membranas (Hlavacek 1995). Por otra parte, en 1998 se reportó que también es posible la demulsificación de emulsiones *w/o* utilizando membranas de vidrio poroso, con porcentaje de eficiencia de separación hasta del 96.5% (Duan *et al.* 1998).

Kocherginsky *et al.*, reportaron la desestabilización de emulsiones de *w/o* vía filtración a través de membranas de polímeros hidrófilos. Los autores concluyen que el uso de membranas para el rompimiento de este tipo de emulsiones es un método simple y efectivo. Resaltan la importancia de tener un tamaño de poro menor al tamaño de gota de la fase dispersa (Kocherginsky *et al.* 2003).

Dentro de los trabajos más recientes y de gran impacto en la industria del petróleo se encuentra el de Arun K. Kota y colaboradores que consiste en la fabricación de membranas de oligómeros poliédricos de silsesquioxanos fluorados, que le

otorgan a la superficie características superhidrofílicas y superoleofóbicas. Estas membranas exhiben un porcentaje de eficiencia del 99.9% en la separación de mezclas aceite-agua (Kota *et al.* 2012).

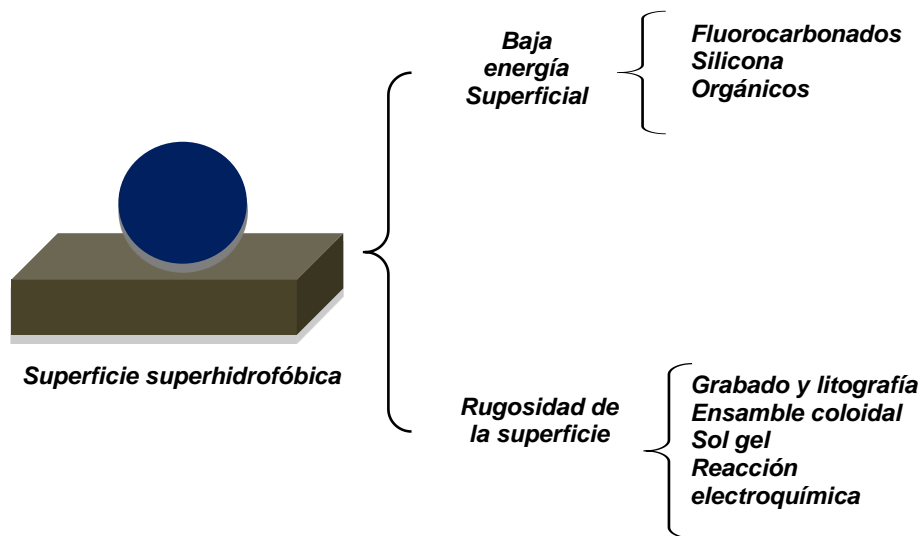
Otra investigación interesante desarrollada en el 2014 hace uso de membranas de papel filtro modificado con nanopartículas de politetrafluoroetileno (PTFE), que le confieren a la superficie características superhidrofóbicas. Esta membrana se utilizó para separar mezclas de diferentes proporciones aceite-agua, obteniendo porcentajes de eficiencia del 99%. Adicionalmente, los investigadores reportaron la posibilidad de reutilizar la membrana (hasta 30 veces), y su alta eficiencia en diferentes condiciones de operación (Du *et al.* 2014).

Además de los altos porcentajes de eficiencia de separación que se reportan anteriormente, el uso de membranas tiene las siguientes ventajas: son ambientalmente amigables comparadas con otros métodos de separación; su fabricación y mantenimiento no es costosa; se pueden utilizar en un amplio rango de procesos en diferentes industrias; no solo sirven para el rompimiento de emulsiones pues también ayudan a la retención de sólidos; y finalmente la tecnología es sencilla y práctica (Cheryan *et al.* 1998). A pesar de los buenos resultados mostrados por las membranas en procesos de demulsificación, esta metodología no se usa en la industria del petróleo aunque curiosamente, en los campos petroleros se usan membranas de cerámica para el tratamiento de las aguas de producción y residuales. (Ashaghi *et al.* 2007).

2.2 MARCO CONCEPTUAL

2.2.1 Modificación superficial de membranas Para generar un material hidrofóbico se deben tener en cuenta dos propiedades principales: la rugosidad y la naturaleza química de la superficie. Existen en la actualidad diferentes métodos (véase **Figura 1**) que permiten modificar la rugosidad de las superficies a escalas nanoscópicas, tales como el grabado y la litografía, procesamiento sol gel y *electrospinning*. En cuanto a la superficie química se han utilizado estrategias relacionadas con la adsorción física y química (Dorrer et al. 2009) (Genzer et al. 2006).

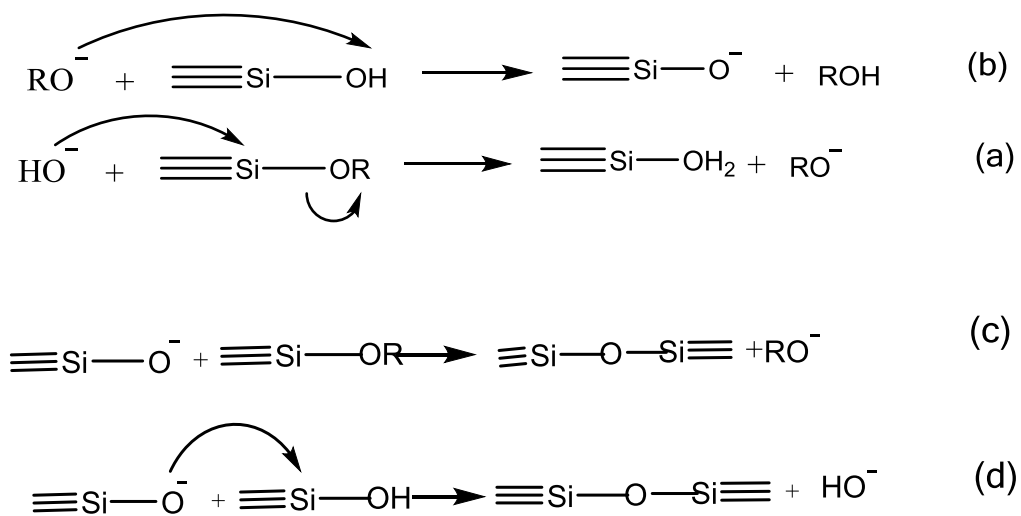
Figura 1. Estrategias usadas para alcanzar super-hidrofobicidad por la combinación de recubrimientos de baja energía superficial y superficies rugosas.



Fuente: Song & Rojas. 2013.

El sol gel es uno de los métodos más sencillos para la modificación de la nano rugosidad de las superficies. Este proceso consta de dos reacciones químicas: una reacción de hidrólisis que puede hacerse bajo condiciones básicas o ácidas, seguida de una reacción de policondensación. La metodología inicia generando un monómero a partir de alcóxidos metálicos. Los más utilizados para la preparación de geles basados en sílice, son el tetrametoxisilano (TMOS- Si (OCH₃)₄) y el tetraetoxisilano (TEOS Si (OC₂H₅)₄). El precursor de alcóxido de sílice reacciona con el agua generándose las reacciones mencionadas, en presencia de un solvente común, que normalmente es un alcohol. Una dispersión coloidal (sol) de partículas forma finalmente una red tridimensional del óxido inorgánico correspondiente (gel). Mediante este método y dependiendo del tipo de secado, es posible obtener xerogeles, nanopartículas y aerogeles. Las reacciones se describen en la **Figura 2**. (Hench *et al.* 1990; Latthe *et al.* 2010)

Figura 2. Esquema de las reacciones de sol gel. (a) y (b) Hidrólisis básica. (c) y (d) Policondensación



Fuente: Latthe *et al.* 2010

En cuanto a las principales sustancias con baja energía superficial se encuentran en primer lugar los compuestos fluorocarbonados, de gran interés en aplicaciones industriales, seguidos por las siliconas (Artus *et al.* 2006; Khorasani, *et al.* 2005). Sin embargo, debido a la toxicidad y los efectos nocivos sobre el medio ambiente de muchos de estos compuestos, desde hace algunos años diferentes grupos de investigación han venido creando superficies super-hidrofóbicas con ángulos de contacto superiores a 150° utilizando compuestos hidrocarbonados. Estas membranas muestran ventajas de autolimpieza, anti-ensuciamiento y repulsión al agua (Ma & Hill 2006).

La mojabilidad es una propiedad característica de las superficies sólidas, que depende de la energía superficial y la rugosidad de la superficie. Esta propiedad se determina midiendo el ángulo de contacto que corresponde al ángulo en el que la interface líquido-vapor entra en contacto con un sólido. Cuando el líquido que se posa sobre la superficie es agua, el valor obtenido se refiere al ángulo de contacto del agua (*WCA*) (Whyman *et al.* 2008). Este valor es único para cada sistema y se utiliza como referencia para caracterizar los materiales. Se habla de un material hidrofílico cuando tiene ángulos de contacto menores a 90° e hidrofóbico cuando el *WCA* es mayor que 90° y menor que 150° . Finalmente se conocen como superficies superhidrofóbicas, aquellas cuyo ángulo de contacto es superior a 150° (Whyman, *et al.* 2008; Kubiak *et al.* 2011).

2.2.2 Materiales hidrofóbicos a partir de celulosa En la actualidad la mayoría de materiales hidrofóbicos con aplicaciones industriales están hechos con base en materiales no renovables. Sin embargo, nuevas regulaciones ambientales y tendencias de negocios sostenibles han apalancado el desarrollo de materiales

hidrofóbicos a partir de sustratos biodegradables como la celulosa. Este biopolímero presenta múltiples ventajas sobre materiales no renovables como polímeros sintéticos y minerales debido a su abundancia en la naturaleza y a sus propiedades químicas, térmicas y mecánicas (Castellanos *et al.* 2012; Chacon *et al.* 2013). En la actualidad, la mayoría de investigaciones que se reportan sobre superficies hidrofóbicas de celulosa se hacen utilizando como sustratos algodón, papel y cartón (Ogihara *et al.* 2012; Erasmus *et al.* 2009; Du *et al.* 2014; Li, *et al.* 2008).

Existen dos formas para modificar la rugosidad de superficies de celulosa; una de ellas es por recubrimiento del sustrato de celulosa, utilizando métodos como: grabado químico capaz de modificar química y morfológicamente la superficies; procesos de sol-gel para depositar capas inorgánicas sobre la celulosa con posterior adhesión de percusores de baja energía superficial; o deposición de nano partículas de minerales, polímeros, óxidos de minerales con post-tratamientos para reducir la energía superficial. La otra alternativa consiste en la fragmentación o regeneración de material celulósico, por diferentes rutas químicas que permiten la obtención de nanofibras y nanocristales de celulosa o mediante procesos de *electrospraying* y *electrospinning* (Song *et al.* 2013).

2.2.3 Formación y caracterización de emulsiones Cuando se tienen dos líquidos inmiscibles en presencia de un surfactante y se someten a agitación, una de las fases líquidas queda dispersa en la otra en forma de gotas. Si el diámetro de las gotas entra dentro del rango de 1 a 100 μm se le llama emulsión (Marfisi 2005). El surfactante es un compuesto químico con estructura molecular anfifílica, es decir posee una región hidrofílica (polar) y otra hidrofóbica (apolar) (Marchant *et al.* 2005). Estas moléculas, que forman monocapas orientadas en una interfase líquido/líquido o en una superficie sólido/líquido a través del fenómeno de

adsorción, disminuyen la tensión superficial del medio lo que les permite estabilizar o desestabilizar sistemas de fases inmiscibles para formar emulsiones. Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables. Su energía de formación ($\Delta G_f = \gamma A - \Delta S_f$) es mayor que cero; lo que implica una tendencia espontánea a la separación de las fases. La inestabilidad de las emulsiones está asociada a los altos valores del área interfacial de las gotas en el interior de la emulsión. Esta inestabilidad está descrita por el término γA , donde A es la superficie total de las gotas y γ la tensión interfacial existente entre la fase acuosa y la fase oleosa. La energía libre de formación contiene otro término que es la entropía de formación (ΔS_f) asociada con la formación de las gotas. La entropía de formación es muy pequeña, a menos que las gotas sean muy pequeñas y numerosas. Estas dos características de las emulsiones hacen que $\Delta G_f \geq 0$, permitiendo la inestabilidad dinámica de la emulsión (Ball 2004). En cambio, las emulsiones son cinéticamente estables debido a la monocapa de surfactante adsorbida en la interfase. Esta monocapa se comporta como una barrera repulsiva que puede ser de dos tipos: electrostática como es el caso de surfactantes iónicos o estérica en el caso de surfactantes no iónicos o polímeros.

2.2.4 Emulsiones en la industria de los hidrocarburos En la industria del petróleo, las emulsiones se encuentran en todas las fases de producción y procesamiento del crudo. En esta área se distinguen tres tipos: emulsiones agua en aceite *w/o*, aceite en agua *o/w* (*oil-in-water*) y emulsiones múltiples *o/w/o*, *w/o/w* (Borges et al 2009).

En la industria de los hidrocarburos las emulsiones que causan problemas en la producción, transporte y refinería, son las emulsiones de tipo *w/o*, la fase acuosa se presenta en forma de minúsculas gotas con diámetros que típicamente van desde 0.1 hasta 100 μm . Cuando un surfactante se incorpora en una mezcla de

crudo y agua, este se adhiere en la interfase y direcciona su región hidrofílica hacia el agua y su región hidrofóbica hacia el crudo. El petróleo contiene emulsificantes de origen natural, los cuales incluyen las fracciones de alto punto de ebullición como asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos, capaces de formar películas altamente viscosas y rígidas en la interfase crudo-agua. La estabilidad en el tiempo de las emulsiones es variada. Por ejemplo, en el caso de las emulsiones de crudos livianos, la estabilidad es de pocos minutos u horas, mientras que para los crudos pesados es de meses o incluso años. Varios autores atribuyen este comportamiento a la presencia de una cantidad mayor de asfaltenos presentes en los crudos no convencionales. (Arla *et al.* 2007; Xia *et al.* 2004;. P. Matthew *et al.* 1997)

2.2.5 Tipo y estabilidad de las emulsiones La estabilidad de una emulsión se determina aplicando alguna de las siguientes metodologías: por la dispersión de la fase continua en solventes similares a las fases utilizadas; o determinando la conductividad de la fase externa.

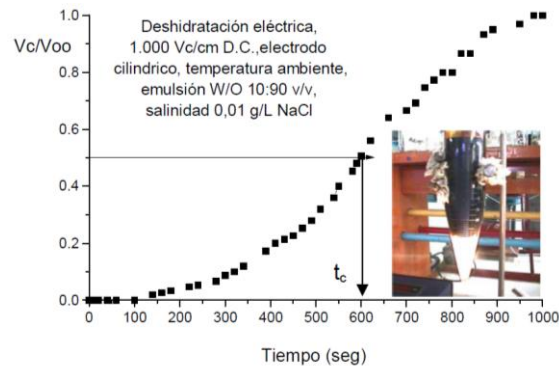
En el caso de las emulsiones presentes en los hidrocarburos la fase acuosa se trata de una salmuera, lo cual permite tener un valor de conductividad de referencia. Para las emulsiones *o/w* la conductividad es muy similar a la de la salmuera, mientras que las emulsiones *w/o* registran conductividades inferiores hasta en tres órdenes de magnitud a la solución salina (Marfisi *et al.* 2005).

La estabilidad de las emulsiones está determinada por la variación del número de gotas presentes a través del tiempo; sin embargo, esta información no es posible obtenerla experimentalmente. Por esta razón se utiliza la variación de la distribución del tamaño de gota en el tiempo. Estos valores son determinados

mediante ensayos que destruyen o perturban la muestra. La cantidad de gotas presentes en el tiempo está directamente relacionada con la cantidad de fase dispersa resuelta; por esta razón, la estabilidad de una emulsión se relaciona con la cantidad de fase dispersa libre en el tiempo (Salager *et al.* 2002; Arla *et al.* 2007).

El valor de estabilidad es igual al tiempo requerido para que coalesca la mitad del volumen de la fase interna, es decir, cuando $V_c/V_\infty = 1/2$, Siendo V_c el volumen coalescido y V_∞ el volumen total fijado. La gráfica de la **Figura 3** describe la fracción de volumen coalescido en función del tiempo, para una emulsión dada.

Figura 3. Fracción de volumen coalescido en función del tiempo.



Fuente: Marfisi *et al.* 2005.

La línea graficada tiene una forma sigmoide, característica de un proceso de varias etapas. La primera etapa es el acercamiento macroscópico de las gotas, donde las gotas de mayor tamaño se aproximan por sedimentación gravitacional. La segunda etapa es el drenaje de la película interfacial; la velocidad de drenaje de la película depende de las fuerzas que actúan en la interfase. Cuando dos gotas de una emulsión se aproximan debido a las fuerzas gravitacionales,

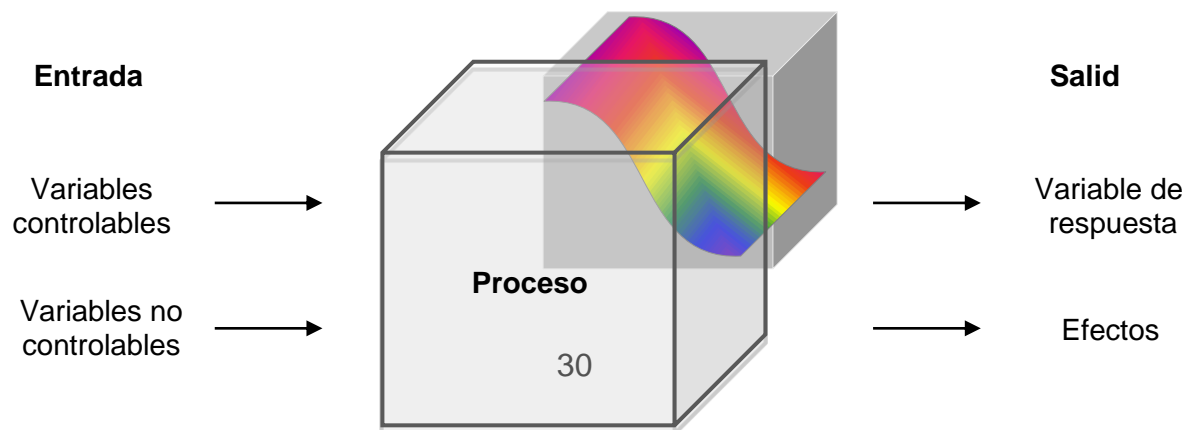
convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película disminuye. La tercera etapa es la coalescencia; aquí las gotas pierden su identidad y el área interfacial se reduce al igual que la energía libre del sistema (Marfisi *et al.* 2005).

Los procesos de deshidratación utilizan efectos físicos para ayudar a disminuir el recorrido promedio de cada gota antes del contacto con la otra. Es decir, aumentan la velocidad de la primera etapa.

2.2.6 Diseño de experimentos Un diseño de experimentos aplica el método científico utilizando pruebas planeadas adecuadamente para generar conocimiento y entender relaciones causa –efecto de un proceso (Gutiérrez *et al.* 2008).

Para el desarrollo de un diseño de experimentos se requiere conocer las variables que afectan al proceso (variables de entrada) y las variables que sufren algún efecto (variables de salida). La **Figura 4** muestra un esquema representativo del tipo de variables de entrada y salida que se pueden tener.

Figura 4. Esquema representativo de un diseño de experimentos



Existen diferentes tipos de diseños de experimentos. El uso de cada uno de ellos depende del tipo de proceso que se quiera evaluar y de la cantidad de variables a estudiar. Para esta investigación se utilizó la Metodología de Superficies de Respuestas (MSR), el cual es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El objetivo es optimizar la variable de interés lo cual se logra al determinar las condiciones óptimas de operación del sistema (Gutiérrez et al 2008).

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

En este trabajo se utilizó papel filtro Schleicher & Schuell Micro Science 589/1. Tetraetilortosilicato (TEOS- $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), hexadecil trimetoxisilano ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), amoníaco en solución 32%, etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), cloruro de potasio (KCl), cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloruro de sodio (NaCl), tolueno (C_7H_8), fueron adquiridos de Sigma Aldrich (Germany) y Merck (Darmstadt, Germany). Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional. En todos los casos las soluciones fueron preparadas usando agua desionizada con una resistencia $<18.2 \text{ M}\Omega$. Los asfaltenos y muestras reales de emulsiones, fueron adquiridos del Instituto Colombiano de Petróleo y del laboratorio de Daño a la Formación y Análisis Petrofísicos.

3.2 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MEMBRANAS DE CELULOSA

3.2.1 Síntesis del Xerogel mediante el método de Sol gel Las membranas de celulosa se modificaron mediante una reacción de hidrólisis básica, seguida de la condensación del tetraetilortosilicato (TEOS). Se tomaron 3 ml de agua desionizada y se le adicionaron tres gotas de hidróxido de amonio (NH_4OH) para ajustar el pH a 11. La solución anterior se puso sobre una placa de calentamiento con agitación suave y a una temperatura de 30°C ; una vez alcanzada esta temperatura y manteniendo la agitación se adicionó gota a gota un 1ml de TEOS. Un vaso de precipitado que contenía 10 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) se puso sobre una placa de calentamiento a 40°C con agitación fuerte, y se adicionó gota a gota la solución de TEOS preparada anteriormente. Una vez finalizada la adición total de

la solución teos/agua se mantuvo la agitación y la temperatura por 30 min. Transcurrido este tiempo se observó la formación del xerogel.

3.2.2 Tratamiento de la membrana de celulosa La membrana de celulosa se sumergió durante 1 hora en el xerogel sintetizado en la etapa anterior. Se llevó al horno a 80°C por 3 min para evaporar el solvente y finalmente se realizó un proceso de curado a 140°C por 3 min. A continuación se preparó una solución de hexadeciltrióxido de silano ($C_{19}H_{42}O_3Si$) al 3.5% peso en etanol. La solución se agitó durante 30 min para asegurar la homogeneidad; una vez culminado este tiempo la membrana tratada con el xerogel se sumergió en la solución de etanol durante 24 h y se secó a 80°C por 5 min.

3. 3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

3.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR-FT) Para la toma de los espectros infrarrojos de las membranas sin modificar y modificadas se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier, Bruker- Tensor 27 con aditamento de ATR con cristal de diamante.

3.3.2 Microscopía electrónica El análisis de la morfología de las membranas se realizó utilizando un equipo QUANTA FEG 650 (FEI) con detector LFD (*Large Field Detector*), a 7 kV equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (*EDX*). El análisis elemental por *EDX* se realizó a 20 kV.

3.3.3 Análisis de estabilidad térmica A las membranas sin modificar y modificadas se les realizaron los análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*) y Termogravimétricos (*TGA*), utilizando un equipo marca INSTRUMENTS,

serie Discovery en los dos casos. Las mediciones se realizaron con una rampa de calentamiento de 10°C/ min desde la temperatura ambiente hasta los 500°C.

3.4 MOJABILIDAD DE LA MEMBRANA DE CELULOSA MODIFICADA

Mediante la determinación del ángulo de contacto con agua desionizada se evaluó la mojabilidad de la membrana de celulosa modificada. La medición se realizó por triplicado en diferentes puntos de la superficie utilizando un equipo marca Dataphysics modelo OCA15EC, a temperatura ambiente.

3.5 PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES SINTÉTICAS

Las emulsiones sintéticas fueron formuladas mediante un diseño experimental basado en la metodología de superficies de respuestas (MSR). Se utilizó un modelo de composición central, que permitió determinar la influencia de tres variables, pH, % de agua y la cantidad de emulsificante, sobre la cantidad de agua recuperada y el tiempo de coalescencia, para la obtención de emulsiones que fueran estables en un periodo de 24 horas. Cada una de las tres variables estudiadas fue evaluada en tres niveles diferentes, definidos en la **Tabla 1**. El diseño anterior se realizó utilizando el software *Statgraphics*, el cual arrojó una matriz de 32 ensayos. La fase acuosa utilizada fue una salmuera sintética elaborada con KCl, CaCl₂ · 2H₂O y NaCl, sales presentes en un agua de formación real. La fase oleosa utilizada fue gasolina y el emulsificante, una solución de asfaltenos a 1000 ppm.

Tabla 1. Condiciones de elaboración de las emulsiones modelo y sus niveles en el diseño MSR para la producción de emulsiones sintéticas estables en el tiempo.

| Símbolo | Variable | Nivel Alto | Nivel intermedio | Nivel Bajo |
|---------|--------------------------------------|------------|------------------|------------|
| A | % agua | 50% | 30% | 10% |
| B | pH | 11 | 8.6 | 5.9 |
| C | Cantidad de emulsificante [1000 ppm] | 1 ml | 0.55 ml | 0.1 ml |

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES MODELO

3.6.1 Tipo de emulsión. Para garantizar que las emulsiones sintéticas preparadas corresponden a emulsiones de tipo agua en aceite se realizó la prueba de mojabilidad visual. Se utilizaron dos probetas llenas de agua y tolueno. Con ayuda de un gotero se tomó una cantidad de emulsión preparada y se adicionó una gota a cada una de las probetas. La dispersión de la gota en agua y no en tolueno significa que la emulsión era del tipo aceite en agua; la dispersión de la gota en tolueno y no en agua significa que la emulsión era de tipo agua en aceite. Adicionalmente, los resultados de mojabilidad se corroboran midiendo la conductividad de la salmuera sintética y de las emulsiones. Utilizando un conductímetro HANNA instruments HI 933100. Se estableció que para valores de conductividad entre $12\mu\text{S}$ y $10\mu\text{S}$ (valores de conductividad de la salmuera) las emulsiones eran clasificadas como de tipo aceite en agua y para valores inferiores a $7\mu\text{S}$ las emulsiones eran de tipo agua en aceite.

3.6.2 Tamaño de gota Los tamaños de gota de las emulsiones fueron obtenidos mediante la toma de imágenes con un estereoscopio Olympus SZ61 con cámara integrada MOTICAM 2500. Las fotografías obtenidas se procesaron utilizando rutinas de la caja de herramientas para el procesamiento de imágenes de Matlab®. Con el fin de lograr resultados precisos en el cálculo estadístico, se realizó un pre-procesamiento de la micrografía de la emulsión seleccionada. Se inició realizando una corrección de la iluminación del fondo de la imagen y convirtiendo la imagen original a una imagen binaria. Usando un procedimiento de conectividad de pixel apropiado, se seleccionaron las gotas en una región de interés de 512 x 512 pixeles. Finalmente, se asumieron discos similares a las burbujas y se calculó el área y el respectivo diámetro.

El tamaño de gota de las emulsiones reales se realizó en equipo Zetasizer Nano ZS90 con un ángulo de dispersión de 90° y un tiempo de estabilización de la muestra entre medidas de 180 s. Cada una de las muestras fue puesta en un baño de ultrasonido por 8 min.

3.6.3 Viscosidad aparente de las emulsiones La viscosidad de las emulsiones se determinó a 5 temperaturas y seis velocidades diferentes de cizallamiento utilizando un viscosímetro OFITE MODEL 900 acoplado a un computador. En la **Tabla 2** se reportan las condiciones de operación del equipo. Los datos obtenidos fueron procesados con ayuda del programa OriginPro8.5

Tabla 2. Condiciones de operación del viscosímetro

| | | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|-----|-----|------|
| Velocidad de cizalla [S-1] | 51 | 85 | 136 | 170 | 510 | 1021 |
| Temperatura (°C) | 26.7 | 37.8 | 48.9 | 60 | 71 | |

3.7 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA MEMBRANA RESPECTO AL TIEMPO Y CANTIDAD DE AGUA RECUPERADA.

La membrana modificada se dobló en forma de embudo y se puso sobre una probeta. Una de las emulsiones modelo preparadas se adicionó sobre la membrana. El cronómetro se encendió una vez la primer gota de aceite atravesaba la membrana, y se apagó cuando no se observaba más fase aceitosa sobre la superficie de la membrana. El tiempo contabilizado se registró como el tiempo requerido para lograr la desestabilización de la emulsión. La eficiencia respecto a la cantidad de agua recuperada se obtuvo midiendo la cantidad de agua que se retuvo sobre el papel filtro. Los datos obtenidos se analizaron y graficaron utilizando el programa OriginPro 8.5

3.8 DETERMINACIÓN DE LA DURABILIDAD DE LA MEMBRANA MODIFICADA

Se tomó una de las membranas modificadas y se pasó a través de ella una emulsión *w/o* 50:50. Una vez se separó totalmente la emulsión, la membrana se lavó con etanol, agua y varsol, para remover al aceite absorbido. El papel lavado se secó en un horno a 80°C por 20 min. Una vez limpio y seco se determinó nuevamente su ángulo de contacto. El procedimiento se repitió 20 veces.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

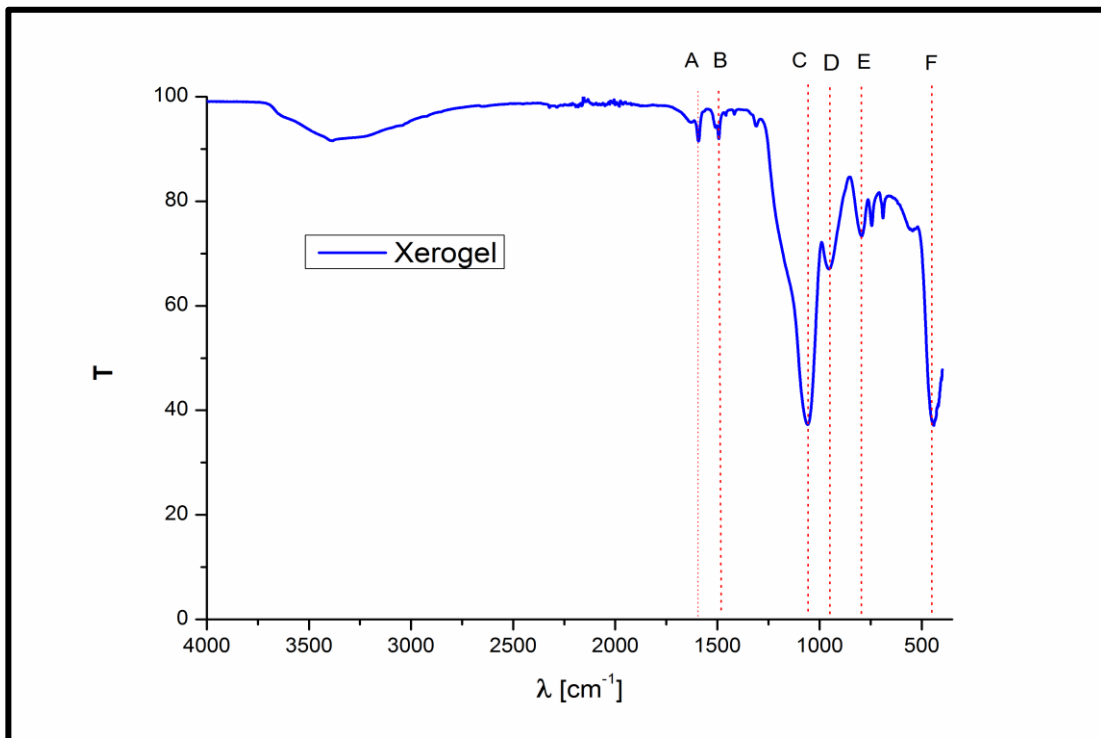
4.1 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MEMBRANAS DE CELULOSA

La modificación del papel de celulosa inició con la síntesis del sol gel. Este método se empleó para obtener el xerogel con el cual se recubrió la superficie de la membrana y se modificó su morfología. Una reacción de hidrólisis básica entre el TEOS y el agua utilizando como solvente etanol dio inicio a la formación de la red tridimensional hecha de partículas contiguas de sílice coloidal. Como lo menciona la literatura (Hench & West 1990) la hidrólisis no ocurre de manera completa; como resultado de esto se obtiene un producto intermediario que contiene grupos silanoles (Si-OH) que son los responsables de las reacciones de condensación que pueden ocurrir entre un silanol, silanoles o un grupo etoxi para formar un puente de oxígeno, o un grupo siloxano (Si-O-Si). No se conoce con exactitud en cuáles sitios inician las reacciones de hidrólisis y condensación una vez ocurre la mezcla de los reactivos, pero al tratarse de una reacción bajo condiciones básicas, son los iones hidroxilos los responsables del ataque directo a los átomos de silicio. (Ruiz 1999)

Durante el experimento se determinó que las variables más importantes para la obtención del producto final eran el pH y la temperatura. Para un pH de reacción por debajo de 11, el sol tomaba un aspecto turbio y no se lograba la formación del gel. En cuanto a la temperatura, un aumento brusco o temperaturas por encima de los 40°C evaporaban la solución, lo que inhibía la formación del gel. Manteniendo las condiciones descritas en la metodología, el producto obtenido correspondió a un gel viscoso e incoloro, conocido como xerogel.

La **Figura 5** muestra el espectro infrarrojo del xerogel obtenido. La señal alrededor de los 3400 cm^{-1} corresponde al agua adsorbida que queda dentro de los poros de la red y que no fue posible retirar en el proceso de secado. También pueden ser responsables de la aparición de esta banda silanoles ligados al agua molecular a través de enlaces de hidrógeno o a Si-OH libres sobre la superficie. Dos señales de baja intensidad en 1593 cm^{-1} (**A**) y 1493 cm^{-1} (**B**) son asignadas a la deformación del agua molecular y residuos de etanol respectivamente (Ruiz 1999).

Figura 5. Espectro FT-IR del Xerogel obtenido mediante el proceso de Sol-gel.



La banda de mayor intensidad dentro del espectro corresponde a una vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si. Esta es una de las señales características del espectro IR del SiO_2 e indica la formación de la red SiO_2 ; su intensidad aumenta al incrementar la conectividad de la red, como consecuencia de las reacciones de

condensación (Limpo *et al* 1993). Esta banda está constituida por dos hombros, uno que se encuentra en 1061 cm^{-1} (C) y corresponde a movimientos de estiramiento asimétricos del enlace Si-O-Si, y el hombro situado hacia la derecha, en 954 cm^{-1} (D), es asignado a la vibración de los silanoles. Cuando se tienen compuestos de SiO_2 se espera observar dos señales más, alrededor de los 800 cm^{-1} (E) y 450 cm^{-1} (F), que corresponden a movimientos de flexión en el plano de los mismos grupos y movimientos de deformación tipo balancín fuera del plano de los grupos Si-O-Si (Ruiz 1999; Limpo *et al.* 1993; Mart 2002).

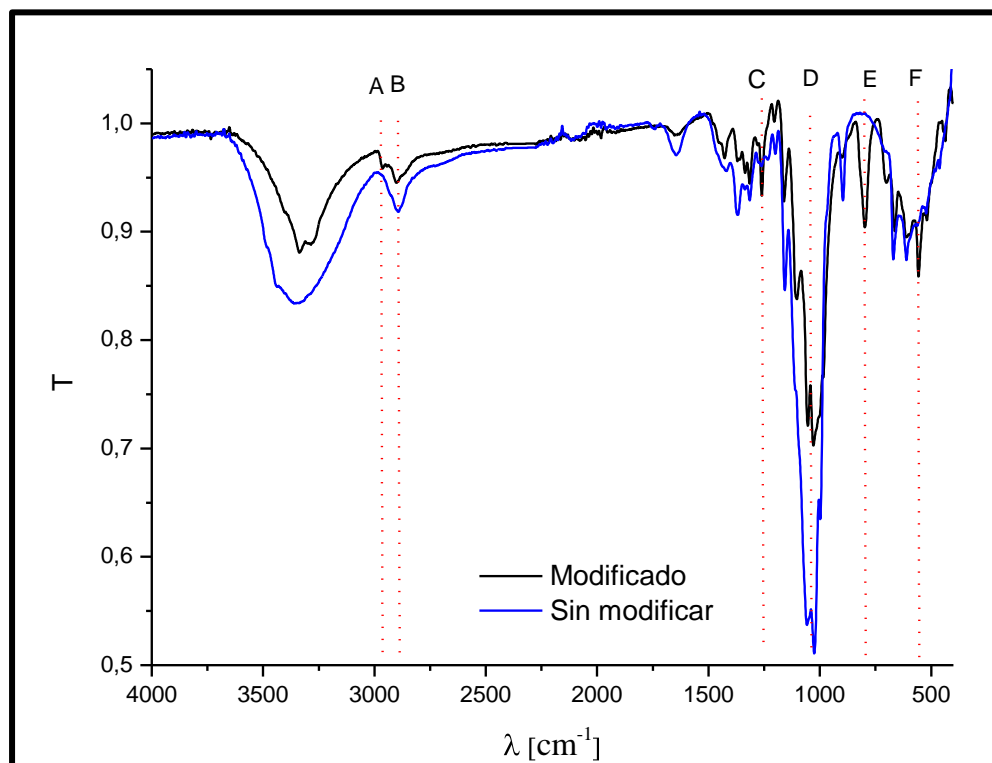
La membrana recubierta con el xerogel e inmersa el tratamiento hidrofóbico no presentó a simple vista ningún cambio físico. Razón por la cual se caracterizó utilizando espectroscopia infrarroja para observar la modificación superficial de la celulosa y microscopia de barrido electrónico para mirar el cambio en la morfología.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

El papel filtro que se utilizó está hecho de celulosa como lo demuestra el espectro infrarrojo de color azul de la **Figura 6**. En el espectro se pueden apreciar las bandas de vibración de los enlaces C-H₂ ($2905, 1371, 1313\text{ cm}^{-1}$), C-H ($1277, 1207\text{ cm}^{-1}$), C-O ($1050, 1031\text{ cm}^{-1}$), C-O-C (1157 cm^{-1}); así como una banda ancha en 3351 cm^{-1} característica de los grupos O-H. A 890 cm^{-1} la señal se asigna a la vibración del grupo del carbono anomérico. La banda ubicada en 1647 cm^{-1} corresponde al agua adsorbida (Contreras Q, Hector *et al* 2010; Ravelo 2013). Cuando el papel filtro original se sumerge en el xerogel y en una solución que contiene el agente hidrofóbico, para este caso el hexadecil trimetoxisilano, el espectro infrarrojo obtenido difiere con el espectro del papel original. En la **Figura 6** el espectro de color negro corresponde al papel modificado. Este

espectro evidencia la aparición de nuevas señales lo que demuestra un cambio sobre la composición química de la superficie

Figura 6. Espectros FT-IR del papel de celulosa sin modificar y modificado.



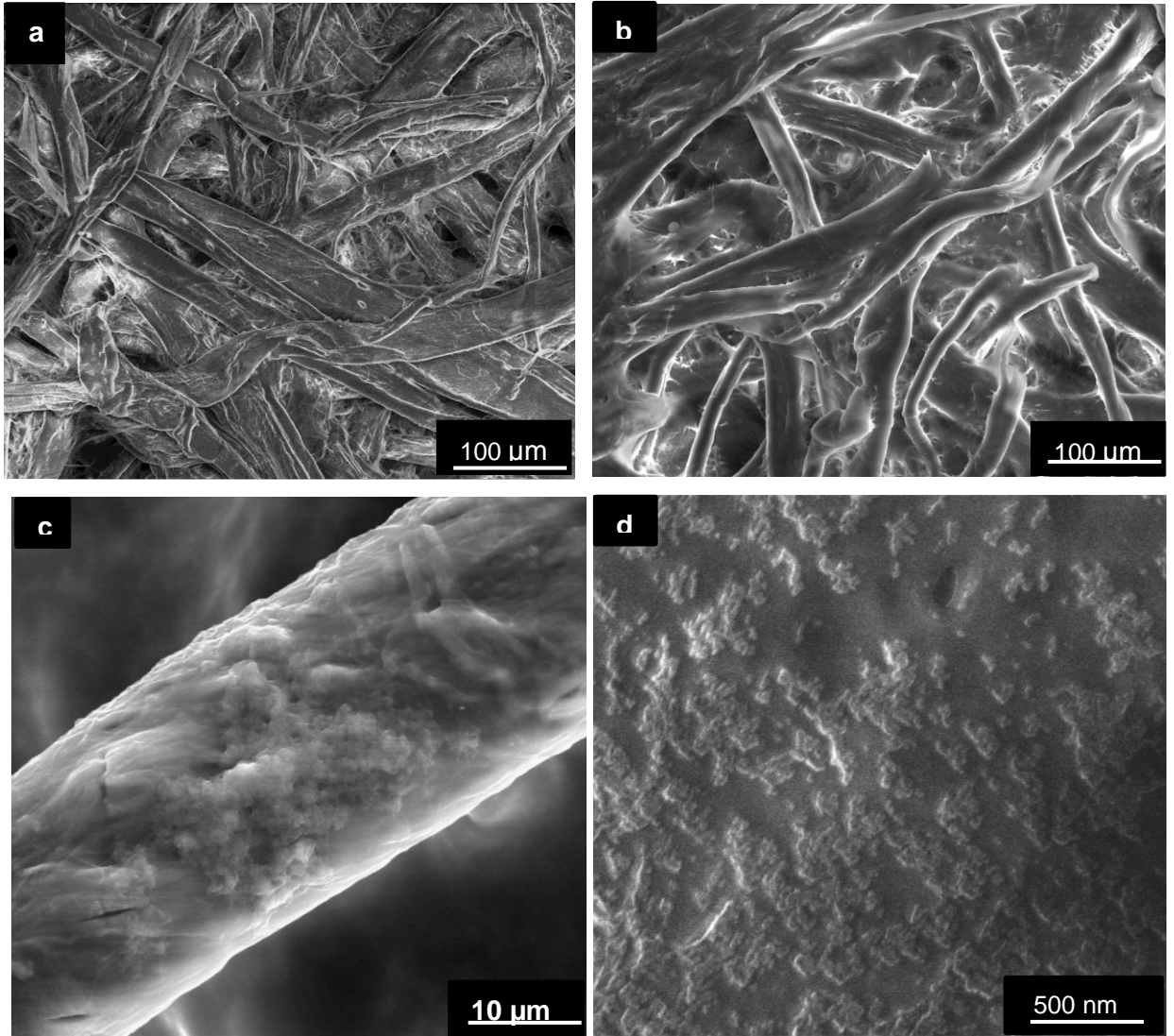
Dos de estas señales situadas alrededor de los 2900 cm^{-1} **Figura 6 (A)** y 2800 cm^{-1} **Figura 6 (B)** corresponden a los alargamientos simétricos y asimétricos de los C-H_2 alifáticos que pertenecen a la cadena hidrocarbonada del agente hidrofóbico; su baja intensidad se debe a la eliminación de los grupos alquilo durante la combustión (Mendoza 2000). La señal situada en 1260 cm^{-1} en la **Figura 6 (C)** es consecuencia de un alargamiento simétrico de los CH_2 del enlace Si-CH_2 . En un número de onda de 1050 cm^{-1} en la **Figura 6 (D)** se encuentra la banda principal de los xerogeles; la intensidad de esta banda es proporcional al

tiempo de envejecimiento de los geles y se superpone con la banda de absorción del grupo C-O presente en la celulosa (Mart 2002; Contreras Q, Hector *et al* 2010). A 800 cm^{-1} **Figura 6 (E)** la señal observada corresponde a los movimientos de flexión de los enlaces Si-O-Si (Latthe *et al.* 2010). Finalmente la banda de 565 cm^{-1} en la **Figura 6 (F)** corresponde a la formación de un anillo de siloxano de cuatro miembros (Mendoza 2000).

Como se menciona en el marco teórico de este trabajo, la modificación en la superficie química del material es una de las propiedades influyentes para obtener superficies hidrofóbicas. La caracterización espectroscópica anterior corroboró el cambio en la superficie química de la membrana de celulosa.

El cambio en la morfología del material es la otra propiedad determinante en la obtención de este tipo de materiales. Con ayuda de las imágenes SEM presentadas en las **Figuras 7a** para la membrana sin modificar y **7b** para la membrana modificada se logra observar el cambio en la morfología de la superficie de la membrana de celulosa.

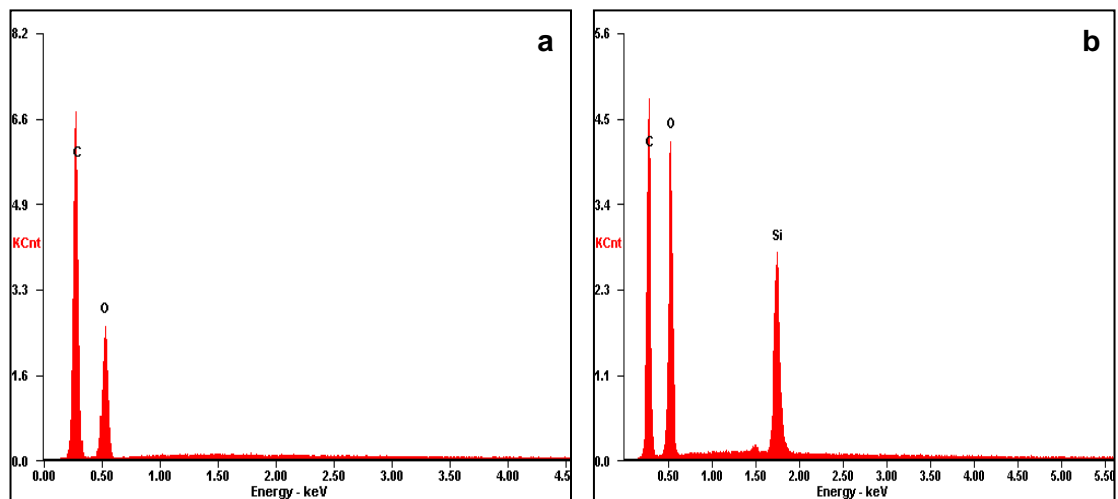
Figura 7. Micrografías SEM. **a.** SEM membrana sin modificar. **b.** SEM membrana modificada. **c.** Micrografías SEM membrana modificada Magnificación 8000 x. **d.** Micrografías SEM membrana modificada. Magnificación 150 000 x.



La micrografía SEM mostrada en la **Figura 7c** permite comprobar que la inmersión del papel filtro dentro del Xerogel sintetizado forma varias capas sobre las fibras de celulosa de las que se encuentra hecho el sustrato. Al observar el material a mayor magnificación, se puede apreciar que dicho recubrimiento está compuesto por partículas discretas de tamaños nanométricos (véase **Figuras 7c y d**) tal cual se describe en la literatura (Song & Rojas 2013). Estas películas, hechas de una red interconectada de nanopartículas de SiO_2 , son las responsables del aumento de la rugosidad de la superficie de la membrana.

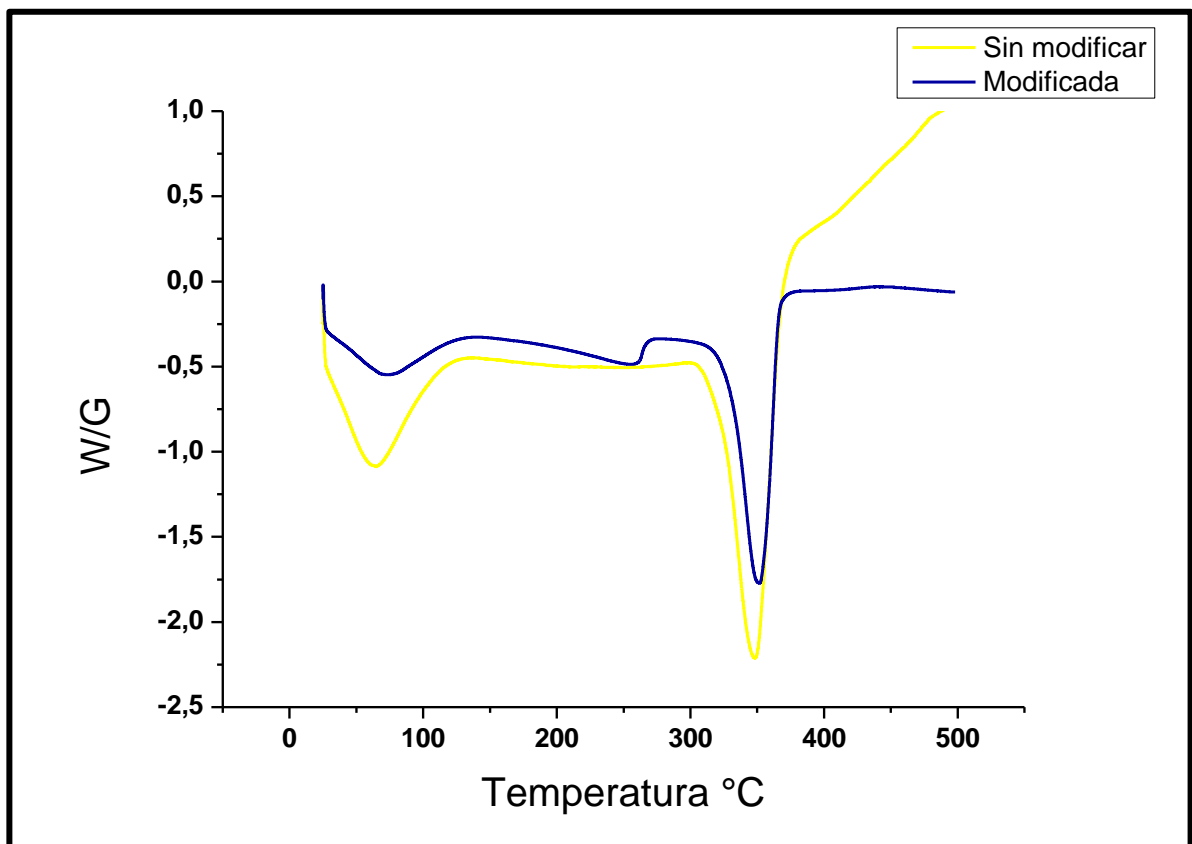
El análisis elemental del material se realizó por EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). En estos análisis se observó que los valores obtenidos de energía corresponden a fotones característicos de los átomos de carbono y oxígeno; principales elementos presentes en el papel filtro sin modificar (véase **Figura 8a**); mientras en el papel modificado se observan, además, valores de energía únicos del átomo de silicio (véase **Figura 8b**).

Figura 8. EDX de la membrana **a.** sin modificar. **b.** modificada.



Con el fin de observar posibles cambios en las propiedades térmicas de las membranas sometidas a la modificación superficial, se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) y análisis termogravimétricos (*TGA*). En la **Figura 9** se presentan las endotermas obtenidas para el análisis de *DSC* de las membranas. La endoterma de color amarillo corresponde al material sin modificar y la de color azul al material modificado.

Figura 9. Análisis de calorimetría diferencial de barrido para las membranas modificadas y sin modificar.



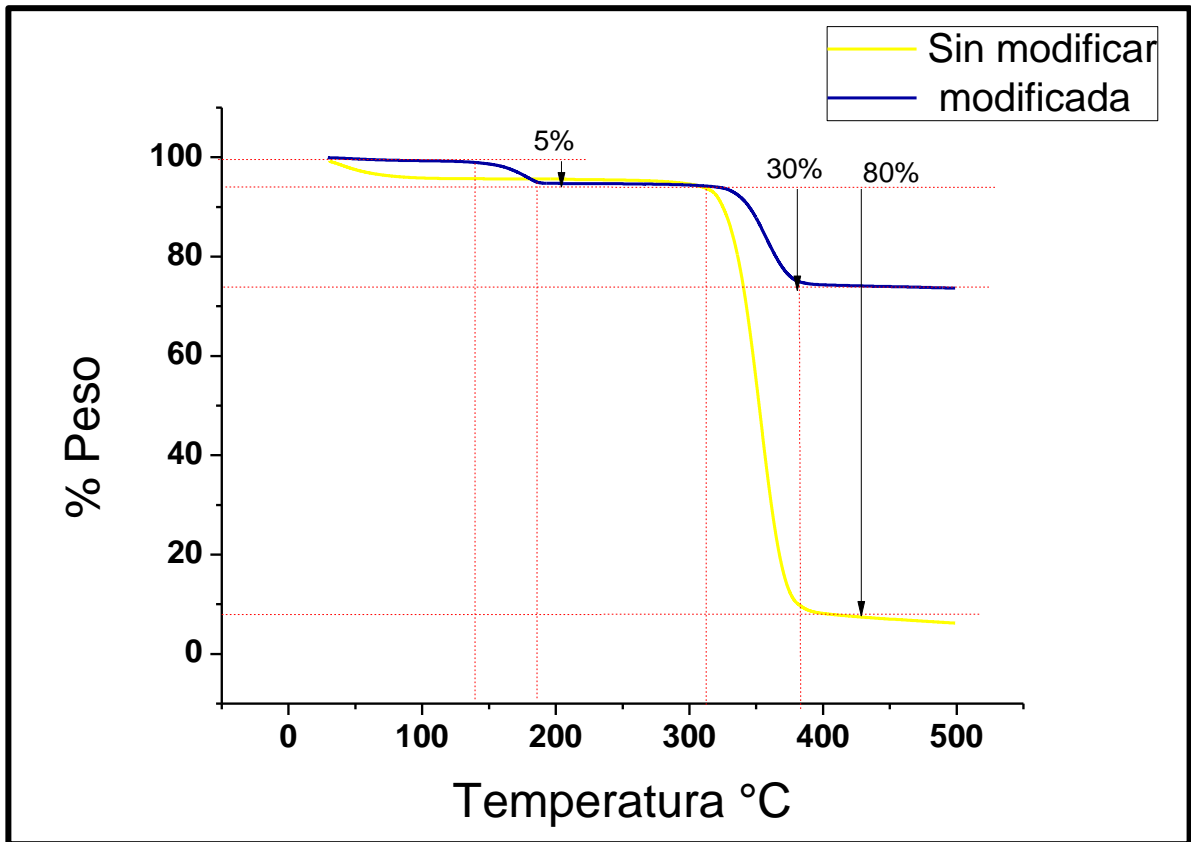
El primer pico endotérmico común en los dos materiales se encuentra a 65°C, en el caso del papel de filtro sin modificar, y para el papel modificado corresponde a

una temperatura de 72°C. En los dos casos estos picos son asociados a la evaporación del agua presente en la muestra. El segundo pico en común se encuentra a 347°C y 351°C para las membranas sin modificar y modificadas, respectivamente, y se asocian a la fusión de fases cristalinas del polímero de celulosa. Un tercer pico endotérmico es observado en 258°C correspondiente a una transición vítrea del xerogel con el que se encuentra recubierta la membrana.

La **Figura 10** permite observar las curvas obtenidas para los análisis de *TGA*, tanto del material modificado (color azul) como sin modificar (color amarillo) Esta figura evidencia, en el caso de la membrana sin modificar, dos pérdidas de peso a temperaturas similares a las que se observan cambios sobre el material en los análisis de *DSC*. Quizá la mayor pérdida de peso, aproximadamente del 80%, ocurre en un rango de temperatura de 315°C a 375°C, intervalo en el cual se encuentra la temperatura de transición de fase de la celulosa (Ramiah 1970). En el caso de la membrana modificada, la primera pérdida de peso del 5% ocurre entre los 150°C y 180°C y se atribuye a la eliminación de agua fisisorbida y del etanol que se encontraba ocluido en el material, así como a la pérdida de grupos hidroxilos resultantes de las reacciones de policondensación incompletas en la formación del xerogel. La segunda pérdida equivalente a un 30%, y que ocurre en un rango de temperaturas de 317°C a 379°C, es asignada al igual que en la membrana sin modificar a la degradación térmica del biopolímero (Cunha *et al.* 2010).

En los dos análisis térmicos se puede observar que para la membrana modificada las temperaturas reportadas son mayores que las de la membrana original. Esto aumenta la estabilidad térmica del material, lo que es beneficioso para aplicaciones en la industria de los hidrocarburos donde las temperaturas de operación de los diferentes procesos son altas.

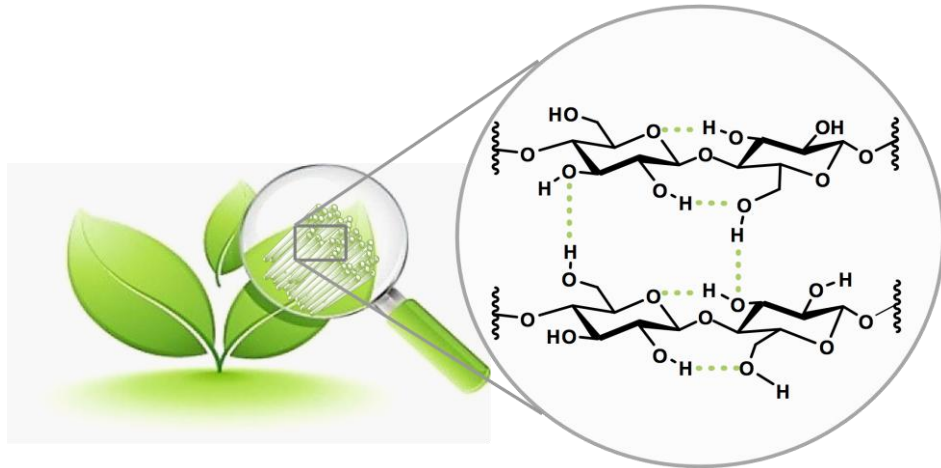
Figura 10. Análisis termogravimétrico de las membranas modificadas y sin modificar.



4.3 MOJABILIDAD DE LA MEMBRANA DE CELULOSA MODIFICADA

La celulosa es un polisacárido lineal formado por dos unidades de D-anhidroglucosa unidas por enlaces β -1,4 glicosídicos. Cada unidad posee tres grupos $-OH$, ubicados en las posiciones C2, C3, y C6, que pueden formar enlaces de hidrogeno intra e intercatenarios (véase **Figura 11**). Su estructura química le confiere a las superficies sólidas de celulosa un carácter hidrofílico, determinado por un valor de 13° para el ángulo de contacto con el agua; el cual proporciona una medida inversa de la mojabilidad del material.

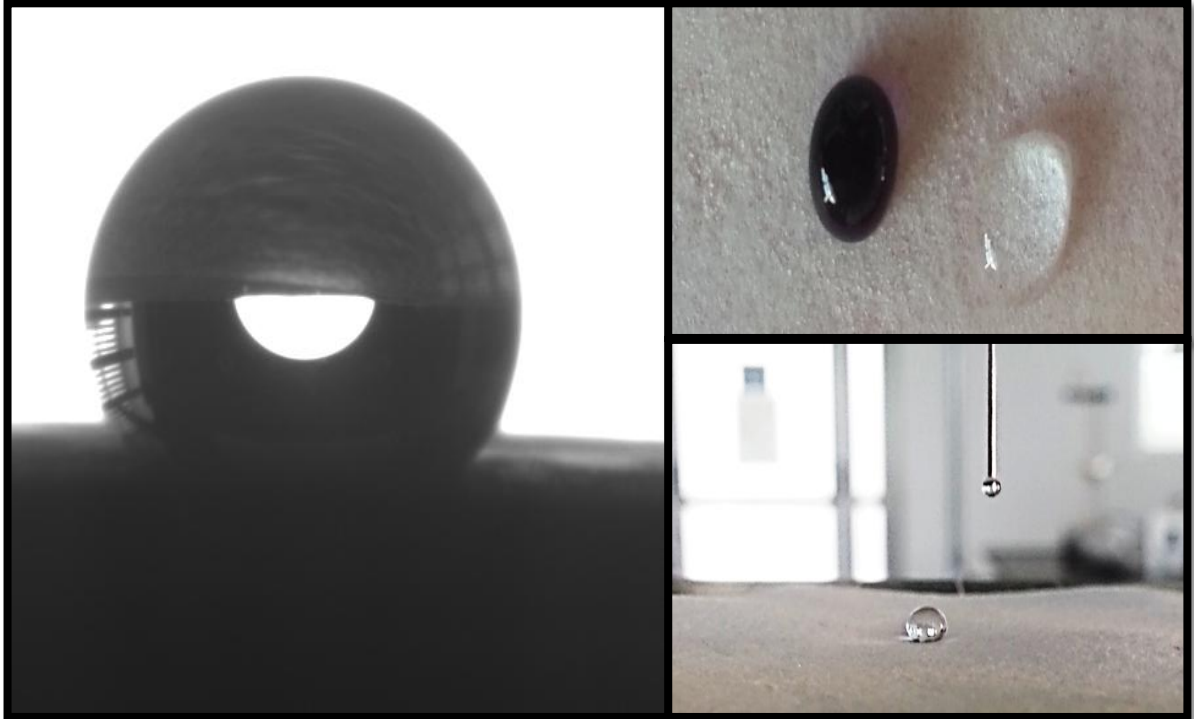
Figura 11. Estructura química de la celulosa.



Los grupos hidroxilo de la celulosa reaccionan parcial o completamente con diferentes especies mediante reacciones químicas que permiten modificaciones a la superficie para la obtención de derivados de celulosa con diferentes propiedades (Cunha *et al.* 2010; Yuan *et al.* 2005; Song and Rojas 2013).

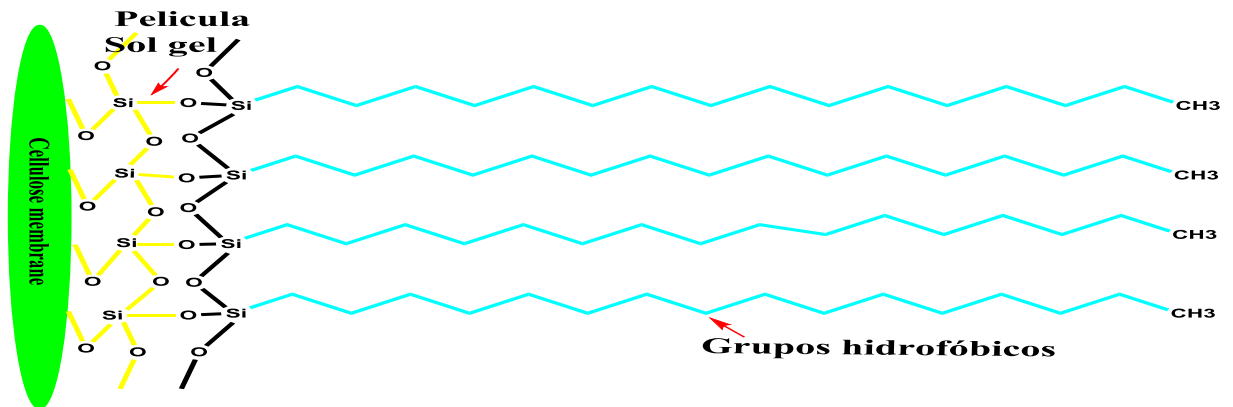
La modificación superficial de las membranas de celulosa con el xerogel y el hexadecil trimetoxisilano modificaron la morfología de la superficie y disminuyeron la energía superficial del sustrato original, logrando obtener una membrana hidrofóbica cuyo ángulo de contacto con el agua es de 121° (véase **Figura 12**) (Kubiak *et al.* 2011; Dorrer & Rühle 2009).

Figura 12. Imágenes de medición del ángulo de contacto con el agua de la membrana de celulosa modificada



Esta propiedad se debe estrictamente al cambio en el ambiente químico de la superficie. La baja energía superficial que poseen las cadenas hidrocarbonadas presentes en el agente hidrofóbico utilizado, y la organización de las mismas sobre la parte externa del sólido (véase **Figura 13**), son responsables de la repulsión al agua. Esto se debe a la diferencia de las interacciones moleculares entre las moléculas superficiales de ambas sustancias (Ma & Hill 2006; Marmur 2003).

Figura 13. Esquema propuesto de la estructura química de la membrana modificada



4.4 PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES MODELO

Todos los crudos poseen una cantidad específica de ácidos nafténicos (RCOOH). También contienen compuestos pesados tales como asfaltenos, y resinas. Todas estas moléculas poseen un carácter anfifílico que contribuye a la formación y estabilidad de las emulsiones (Tchoukov *et al.* 2010). Sin embargo, dependiendo del pH, del contenido de agua y de la composición del crudo se forman diferentes tipos de emulsiones, cuya estabilidad estará determinada de manera principal por algunas de las moléculas mencionadas anteriormente.

Teniendo en cuenta que para esta investigación las emulsiones de interés eran las de tipo agua en aceite y conociendo el tipo de crudo disponible, así como las variables a estudiar, se realizó un diseño de experimentos de superficie de respuestas. Se buscaron las condiciones óptimas para la fabricación de emulsiones *w/o* con estabilidad en el tiempo de 24 horas, tiempo que se consideró suficiente para desarrollar las pruebas de eficiencia de las membranas.

El crudo San Fernando tiene una gravedad API de 8.7, lo que lo convierte en un crudo pesado. De este crudo se contaba con tres tipos de muestra: el crudo completo, desasfaltado, y asfaltenos no purificados. De cada una de estas muestras se preparó una emulsión con un porcentaje de agua del 30% para determinar el tipo de molécula (ácidos nafténicos o asfaltenos) responsable de la formación y estabilización de las emulsiones de interés. Los resultados obtenidos mostraron que las emulsiones formadas con el crudo completo eran de tipo *w/o*. Para el desasfaltado las emulsiones obtenidas eran de tipo *o/w*. Finalmente, para los asfaltenos se formaban emulsiones de tipo *w/o* al igual que en el crudo completo. A partir de esta prueba inicial, se dedujo que la estabilidad de las emulsiones de tipo *w/o* (de interés para este trabajo) se debía estrictamente a los asfaltenos presentes en el crudo San Fernando. Por esta razón se estableció que el emulsificante para obtener las emulsiones modelo serían los asfaltenos. El resultado obtenido en esta prueba concuerda con investigaciones reportadas en la literatura (Arla *et al.* 2007; Xia *et al.* 2004; Fingas *et al.* 2003).

El análisis estadístico de los resultados obtenidos en la matriz de experimentos se observa en las tablas ANOVA. En el análisis de varianza para el porcentaje de agua recuperada descrito en la **Tabla 3** se puede observar que los factores % de agua (A) y pH (B) no tienen una significancia estadística, pues su valor de **P** es mayor de 0.05; mientras que la cantidad de emulsificante (C), el efecto de interacción AC y el efecto de curvatura CC, son los factores que causan un cambio observable en la variable de respuesta. Los datos obtenidos en el valor de contraste **F**, revelan que los efectos independientes de mayor influencia sobre el porcentaje de agua libre recuperada (factor dependiente) son: la cantidad de emulsificante (C), seguido del efecto de interacción AC y por último el efecto de curvatura CC.

Para la variable de respuesta, tiempo de coalescencia, (véase **Tabla 4**) solo el efecto del factor pH (B) no tuvo una significancia estadística. El efecto de interacción AC es en este caso quien tiene una mayor influencia sobre el tiempo de coalescencia, pues su valor de contraste **F** tiene el valor más alto en la tabla (61.87). Seguido por el efecto independiente C y continúan los efectos de interacción AB, BB; el efecto individual A y finalmente el efecto de curvatura CC.

Tabla 3. Tabla de los resultados del análisis de varianza para el factor de respuesta % de agua libre recuperada.

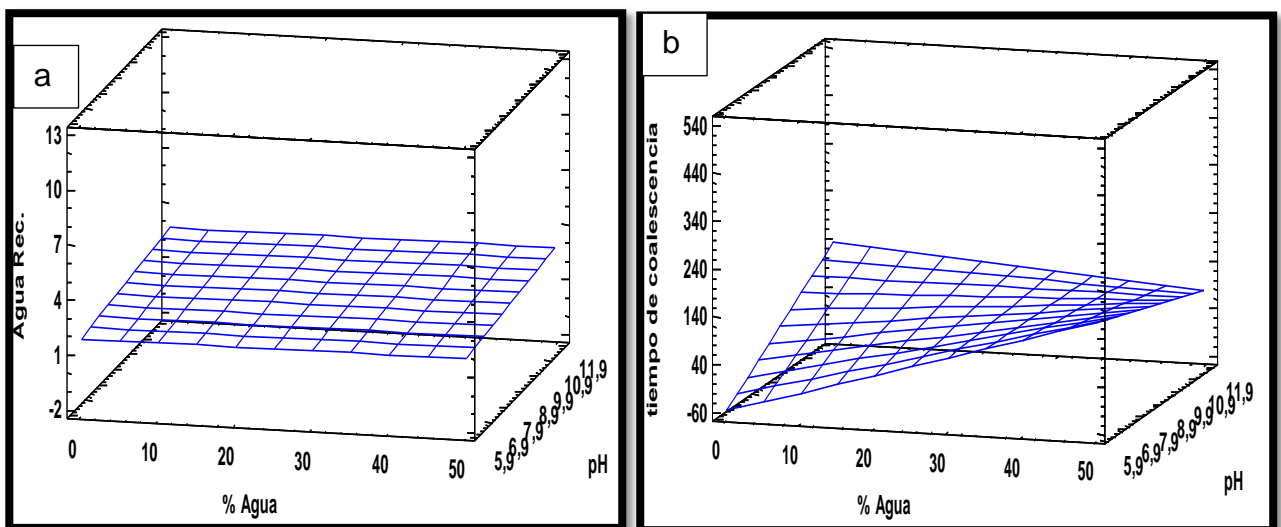
| TABLA ANOVA PARA EL AGUA RECUPERADA | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
| A:% Agua | 0,018 | 1 | 0,018 | 0,01 | 0,9417 |
| B:pH | 4,232 | 1 | 4,232 | 1,28 | 0,2678 |
| C:Emulsificante | 208,658 | 1 | 208,658 | 63,34 | 0 |
| AC | 73,96 | 1 | 73,96 | 22,45 | 0,0001 |
| CC | 42,7213 | 1 | 42,7213 | 12,97 | 0,0014 |
| bloques | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| Error total | 82,3507 | 25 | 3,29403 | | |
| Total (corr.) | 411,94 | 31 | | | |

Tabla 4. Tabla de los resultados del análisis de varianza para el factor de respuesta tiempo de coalescencia.

| TABLA ANOVA PARA EL TIEMPO DE COALESCENCIA | | | | | |
|--|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
| A:% Agua | 32000 | 1 | 32000 | 8,42 | 0,0081 |
| B:pH | 2880 | 1 | 2880 | 0,76 | 0,3931 |
| C:Emulsificante | 100820 | 1 | 100820 | 26,52 | 0 |
| AB | 42025 | 1 | 42025 | 11,05 | 0,0029 |
| AC | 235225 | 1 | 235225 | 61,87 | 0 |
| BC | 38025 | 1 | 38025 | 10 | 0,0044 |
| CC | 16567,5 | 1 | 16567,5 | 4,36 | 0,0481 |
| bloques | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| Error total | 87445 | 23 | 3801,96 | | |
| Total (corr.) | 554988 | 31 | | | |

Los coeficientes de determinación ajustados R^2_{aj} , para el porcentaje de agua recuperada y el tiempo de coalescencia, fueron del 76.2% y 78.8%, respectivamente, lo que indica que el modelo de predicción obtenido es aceptado. Además del % de agua, la cantidad de emulsificante y el pH junto con sus interacciones explican más del 70% del cambio observado en las variables de respuesta.

Figura 14. a. Curva de superficies de respuesta para bajos porcentajes de agua recuperada en función del % de agua y el pH. b. Curva de superficie de respuesta para tiempos altos de coalescencia en función del % de agua y el pH.



Las tablas de análisis de varianza, junto con las gráficas de superficie de respuestas (véase **Figura 14**) indican que la ruta óptima para minimizar el agua recuperada y aumentar el tiempo de coalescencia son: % de agua bajos y cantidad de emulsificante altos. El pH no es un factor que influya de manera determinante en la preparación de las emulsiones estabilizadas por asfaltenos (Arla *et al.* 2007).

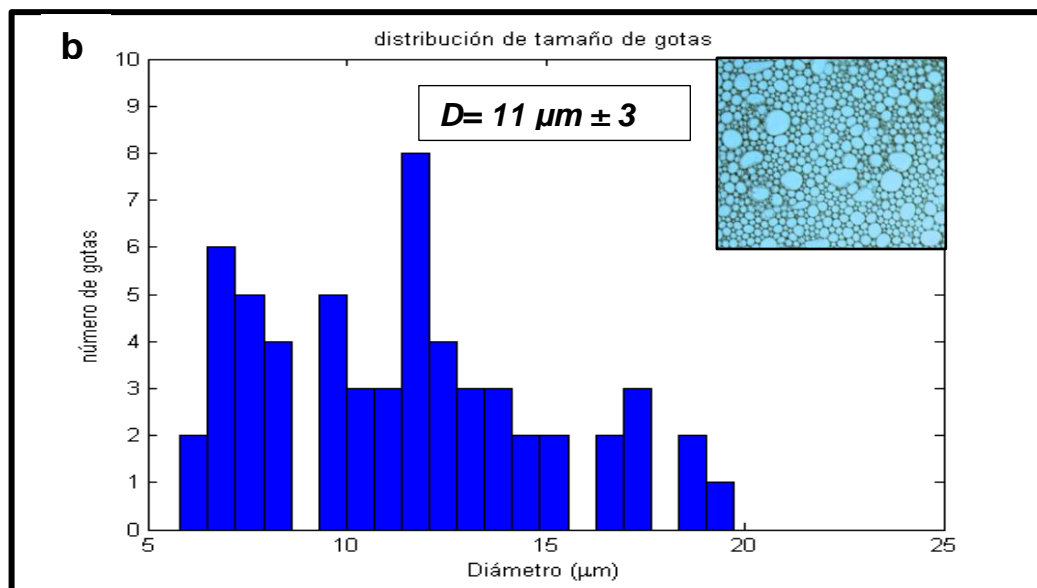
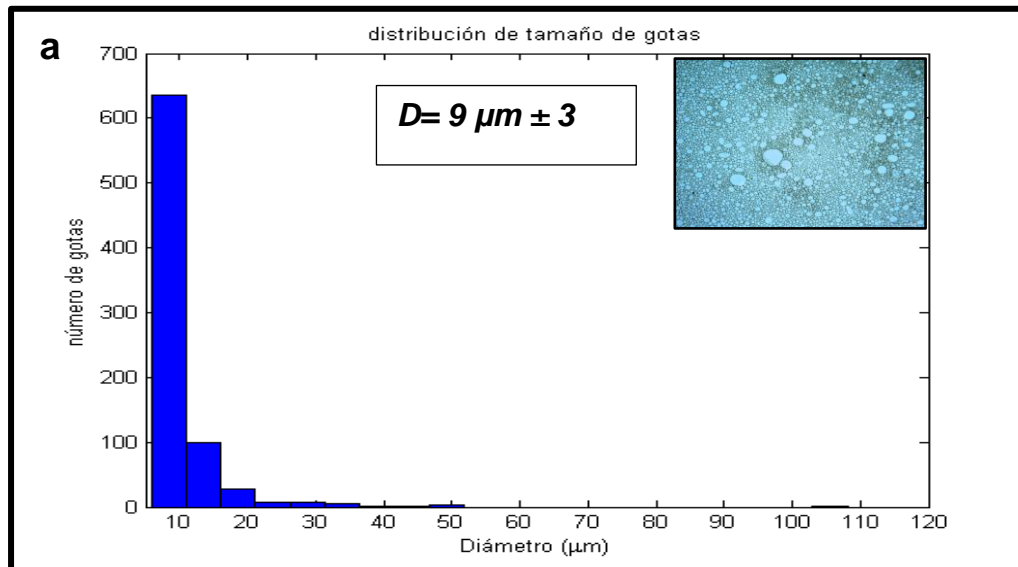
En el análisis del diseño experimental se evidencia que el efecto de interacción entre los factores cantidad de emulsificante y porcentaje de agua indica que para mantener la estabilidad de una emulsión no se debe variar el contenido de agua sin tener en cuenta la cantidad de emulsificante.

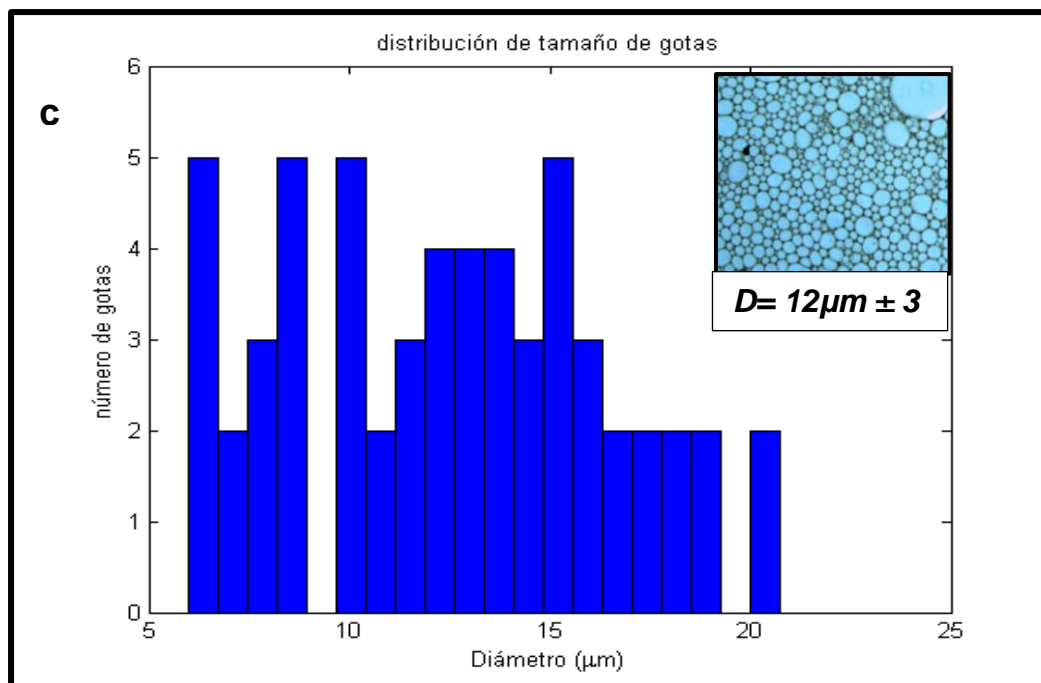
4.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES.

Las emulsiones preparadas tuvieron una estabilidad en el tiempo superior a tres meses. El tipo de emulsión obtenida para las tres relaciones agua-aceite establecidas (20:80, 30:70 y 50:50) fue *w/o* pues para la prueba de mojabilidad visual, la gota de emulsión depositada sobre la probeta con agua no se dispersó, caso contrario a lo que sucedió cuando la gota fue puesta en tolueno. En cuanto a la medida de conductividad, en los tres casos, el valor estuvo entre 2-4 ms/cm. Estos valores son muy inferiores respecto al valor de conductividad de la salmuera que fue de 12.7 ms/cm, valor de referencia para establecer el tipo de emulsión, tal como se explicó en la metodología.

La distribución del tamaño de gota de las emulsiones sintéticas varió con su contenido de agua. Las **Figuras 15 a, b y c** muestran las tres distribuciones obtenidas después del procesamiento de imágenes de sus respectivas micrografías. A pesar de que la velocidad de agitación fue la misma para todas, se observa una relación directa entre el volumen de la fase dispersa y el tamaño de gota, ya que para la emulsión 20:80 el tamaño de gota fue inferior que para la emulsión 30:70 y el de esta fue menor que para la de 50:50. Sin embargo, los valores obtenidos están dentro del rango de [0,1 μm -100 μm], intervalo estipulado para el tamaño de gota de las emulsiones. Además de lo anterior, las gráficas permiten observar que a medida que el tamaño de gota va aumentando el número de gotas disminuye.

Figura 15. Distribución del tamaño de gota y micrografías **a.** Emulsión 20:80, **b.** Emulsión 30:70 y **c.** Emulsión 50:50. Fuente: El autor.



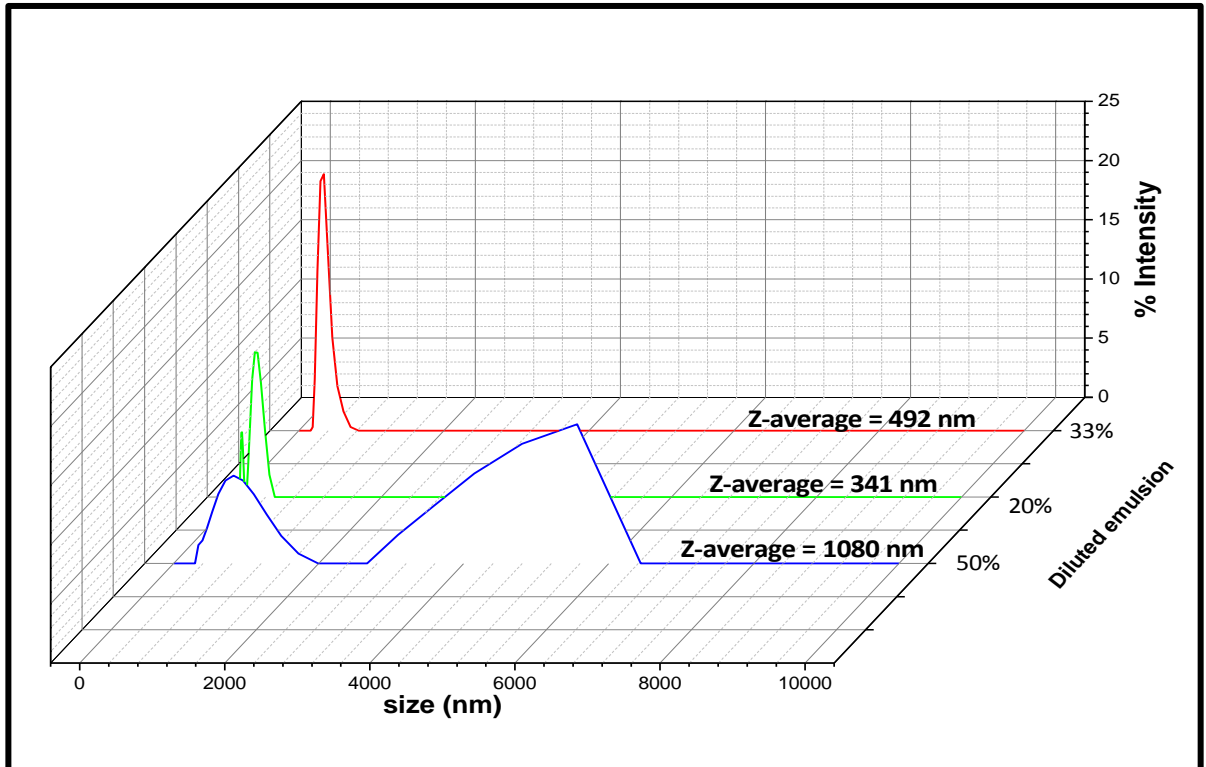


En el caso de las emulsiones reales la distribución del tamaño de gota fue nanométrico como se muestra en las gráficas obtenidas por DLS (véase **Figura 16**). Los valores promedio del tamaño de gota obtenidos en estas emulsiones muestran el mismo comportamiento de las emulsiones sintéticas. Es decir, su tamaño de gota disminuye directamente con la cantidad de agua presente en la muestra.

Como se observa en los resultados de la caracterización de las emulsiones, las cantidades relativas de las dos fases influyen notablemente sobre las propiedades de las emulsiones. A porcentajes bajos de la fase dispersa, se considera que hay poca interacción de las gotas entre sí, otorgando una mayor estabilidad y más libertad de movimiento. Por otra parte, a medida que la fase dispersa aumenta la

distancia entre las gotas disminuye y se hacen gotas más grandes disminuyendo su estabilidad.

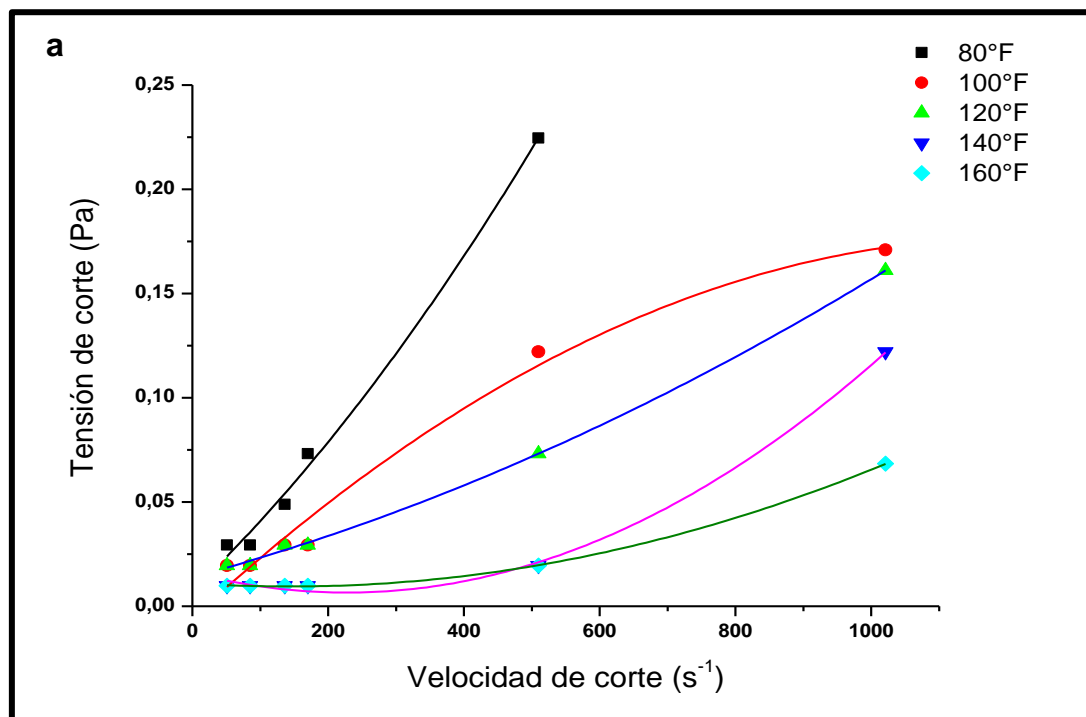
Figura 16. Distribución del tamaño de gota de las muestras de emulsiones reales.

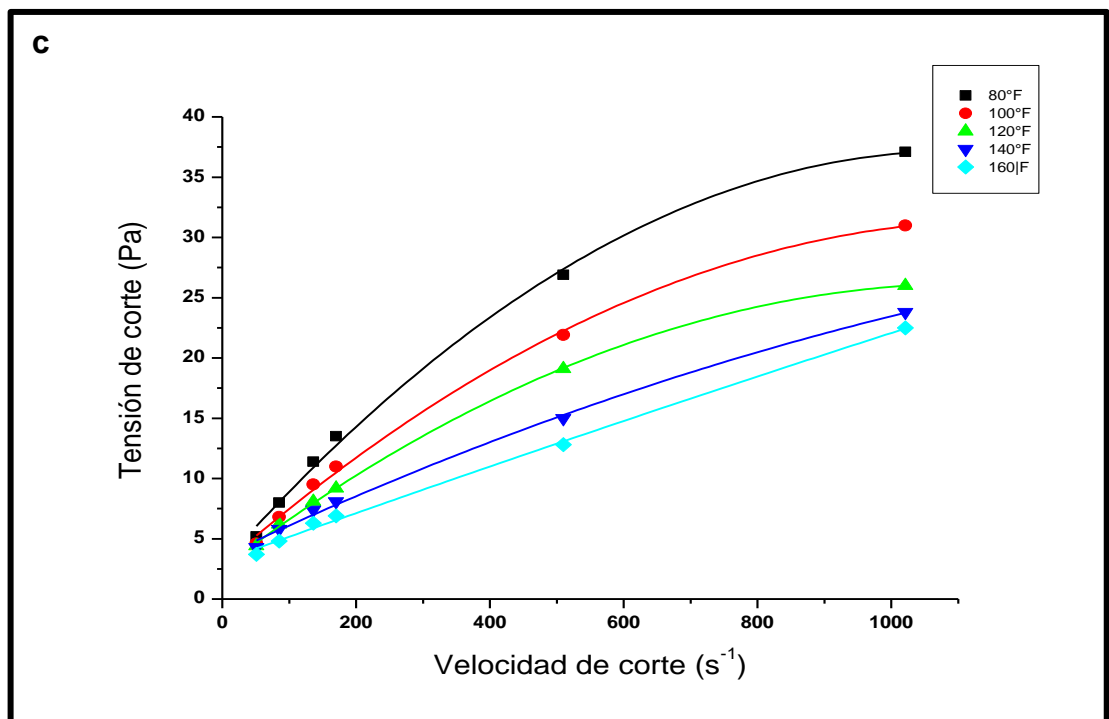
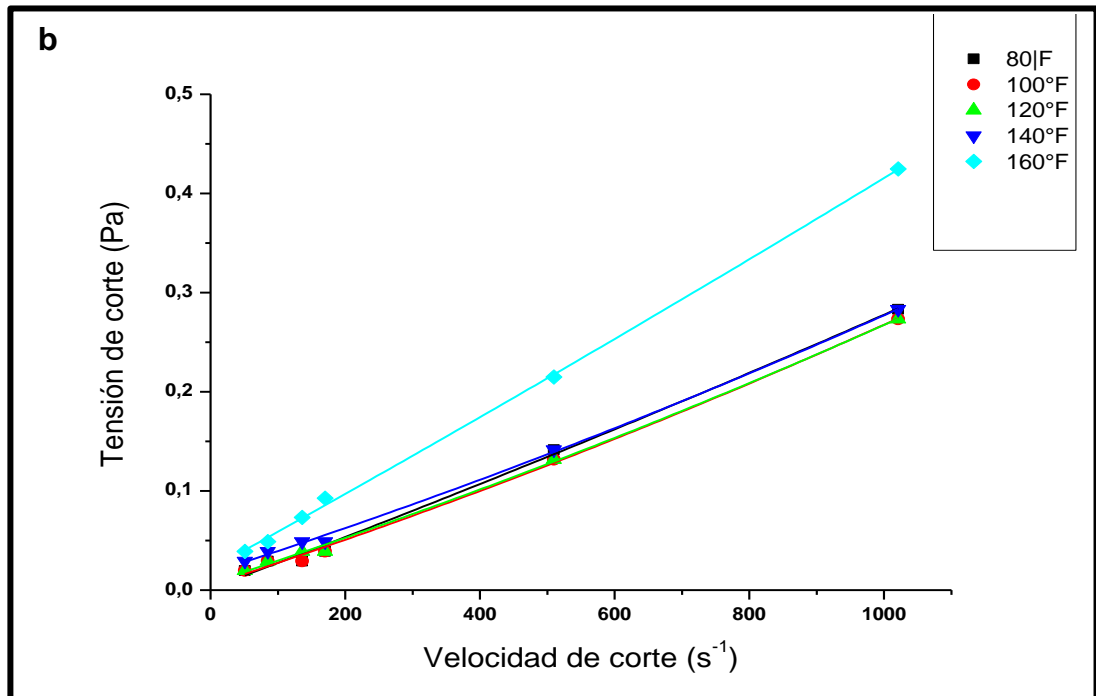


Para esta investigación, conocer la viscosidad de las emulsiones permitiría encontrar un rango de viscosidades útil para el uso de la membrana modificada. Las **Figuras 17 a, b y c** representan los reogramas de las emulsiones sintéticas a diferentes cantidades de fase dispersa. Los reogramas demuestran que la tensión de corte de las emulsiones está inversamente relacionada con la temperatura. El tipo de curva obtenido comprueba que las emulsiones son fluidos no Newtonianos. Pues para el caso contrario (fluidos Newtonianos), la gráfica corresponde a una

línea recta. Para todas las emulsiones en cada una de las temperaturas evaluadas, la línea graficada establece una relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte una vez superado un determinado valor de esfuerzo de corte, curva característica de fluidos con comportamiento de pseudoplastico de Bing ham.

Figura 17. Reogramas a diferentes temperaturas de las emulsiones sintéticas W/O. **a.** 20:80, **b.** 30:70, **c.** 50:50.





Las gráficas de viscosidad absoluta Vs velocidad de corte (véanse **Figuras 19 y 20**) se obtuvieron bajo temperatura ambiente pues la membrana modificada será utilizada bajo esta condición. La ausencia de una línea constante a través de los diferentes valores de velocidad de corte corrobora que las emulsiones son fluidos no newtonianos.

Las curvas obtenidas demuestran que a mayor cantidad de fase dispersa mayor es su viscosidad, tanto para las emulsiones sintéticas como las reales. De lo cual se espera que al atravesar las membranas, las emulsiones con viscosidades altas tengan un tiempo de separación superior a las emulsiones de menor viscosidad. El rango de viscosidades en las emulsiones sintéticas se encuentra alrededor de los 7,1 cP a 102 cP, mientras que el caso de la emulsión real de crudo pesado y sus diluciones el rango es de: 1.2 –3331.4 cP.

Figura 18. Gráfica de viscosidad absoluta Vs Velocidad de corte a temperatura ambiente de las emulsiones sintéticas.

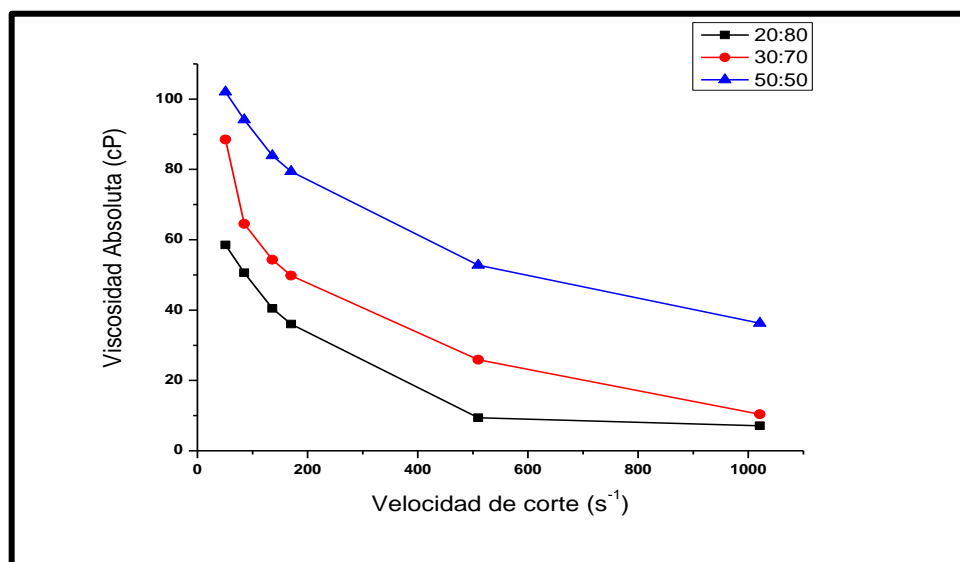
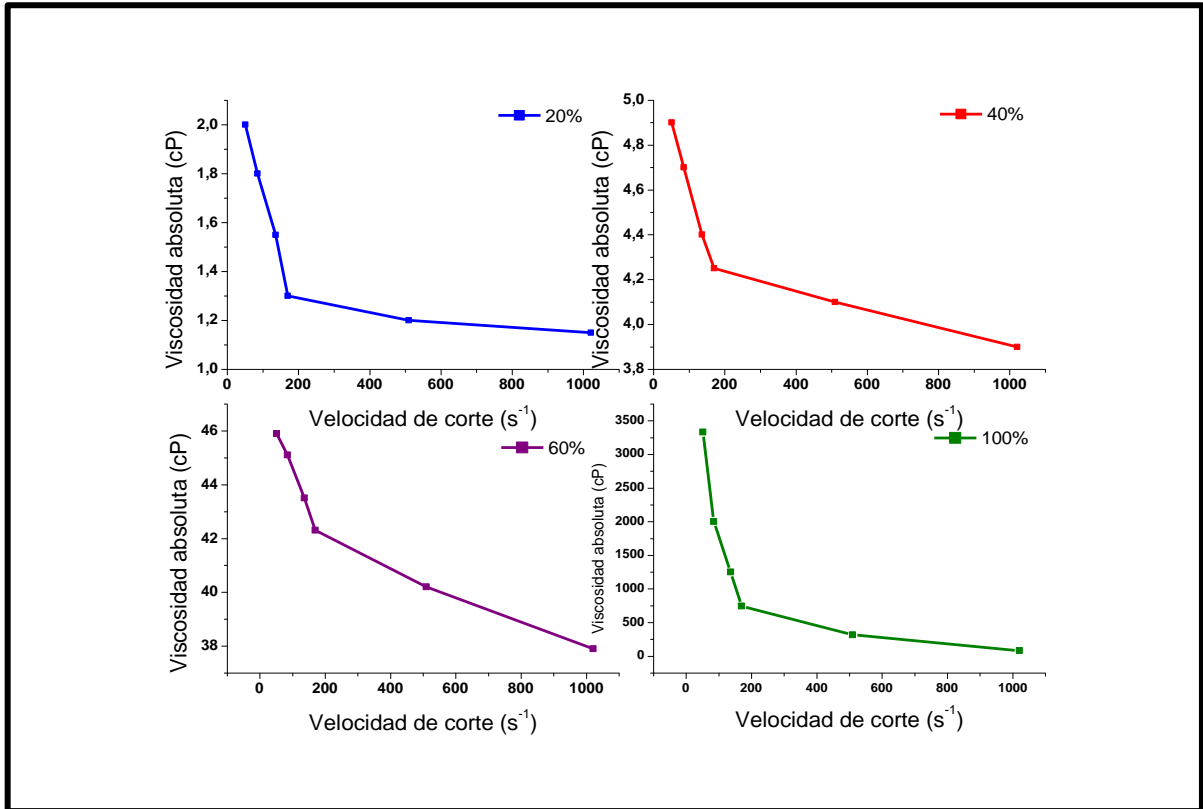


Figura 19. Gráfica de viscosidad absoluta Vs velocidad de corte de la emulsión real de crudo pesado y sus diluciones.



Como se observa en los resultados de la caracterización de las emulsiones, las cantidades relativas de las dos fases influyen notablemente sobre las propiedades de las emulsiones. A porcentajes bajos de la fase dispersa, se considera que hay poca interacción de las gotas entre sí, debido a los tamaños de gota pequeños que le otorga más libertad de movimiento a las gotas. Además, tal como se vio en las gráficas de distribución de tamaño, el número de gotas es mayor para tamaños inferiores, lo que contribuye al aumento de la entropía de formación y a una mayor estabilidad. Por otra parte, a medida que la fase dispersa aumenta la distancia entre las gotas disminuye y se hacen gotas más grandes disminuyendo su entropía y su estabilidad. Lo anterior permite intuir que en el proceso de

demulsificación con el uso de la membrana modificada, se espera recuperar un mayor porcentaje de agua para las emulsiones con mayor fase acuosa.

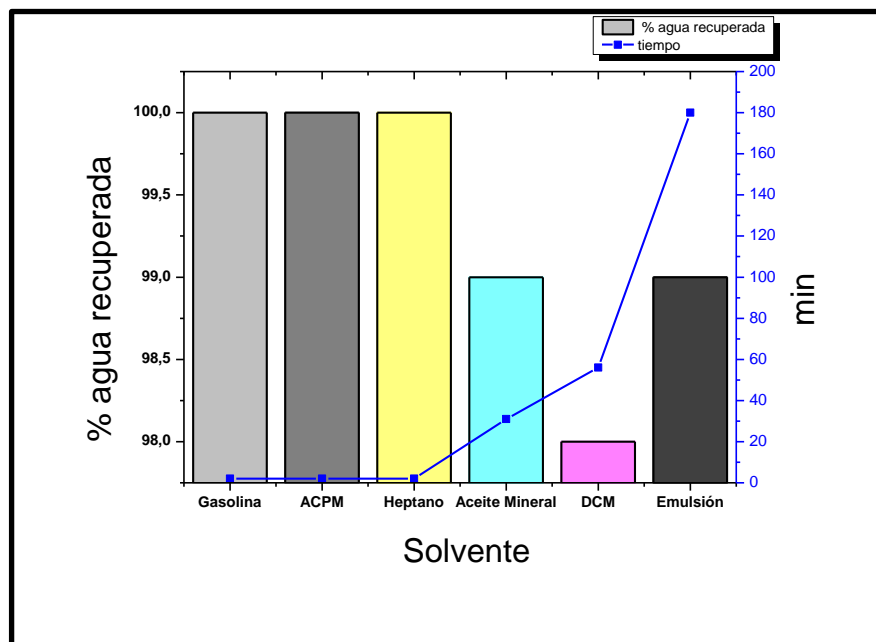
4.6 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA MEMBRANA RESPECTO AL TIEMPO Y CANTIDAD DE AGUA RECUPERADA.

La evaluación de eficiencia de la membrana se inició con mezclas. La membrana de celulosa modificada demostró un rendimiento muy bueno en la separación de mezclas de agua con: gasolina, ACPM, heptano, aceite mineral y diclorometano; al igual que una emulsión sintética 50: 50 (véase **Figura 21**). En esta prueba la membrana era doblada en forma de embudo y sobre esta se adicionaban las mezclas. En todos los casos la fase oleosa atravesaba la membrana en su totalidad, mientras que el agua era retenida. Para el caso de las tres primeras mezclas todo el proceso de filtración tuvo una duración de 2 min, para el aceite mineral y el diclorometano el proceso duró 31 y 56 min respectivamente. Finalmente el rompimiento de la emulsión se logró a los 180 min. La diferencia en los tiempos está relacionada con la capacidad de absorción de la membrana modificada por la fase oleosa. En el experimento se pudo observar que la fase oleosa atravesaba la membrana una vez esta era impregnada en su totalidad por la fase aceitosa. Por esta razón, la mezcla de diclorometano (densidad= 1.33 g/cm³) y agua, posee un tiempo de separación mayor que las demás mezclas, pues el que entra en contacto primero con la membrana es el agua.

La eficiencia de la separación de la membrana modificada, fue calculada por la siguiente ecuación: $\% w = \frac{V_r}{V_i} \times 100$, donde V_r es el volumen de agua libre recuperada después del proceso de separación, y V_i es el volumen de agua inicial que contenía la emulsión. El porcentaje de eficiencia de separación de la membrana de celulosa modificada para las mezclas se encuentra alrededor del

99%. Los resultados muestran rendimientos de separación prometedores para utilizar esta metodología en el rompimiento de emulsiones y separación de mezclas.

Figura 20. Gráfica de eficiencia de separación de la membrana modificada

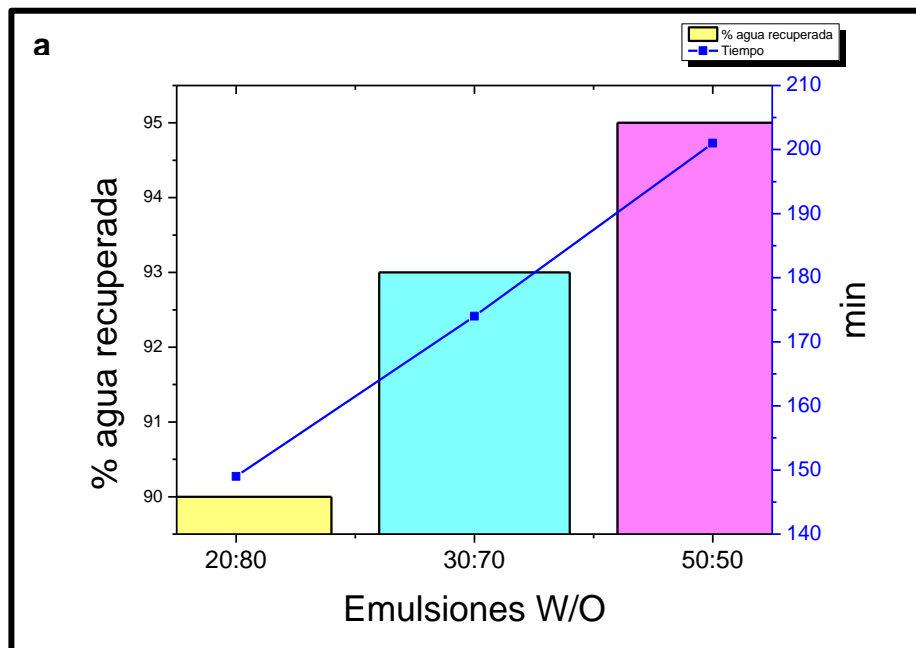


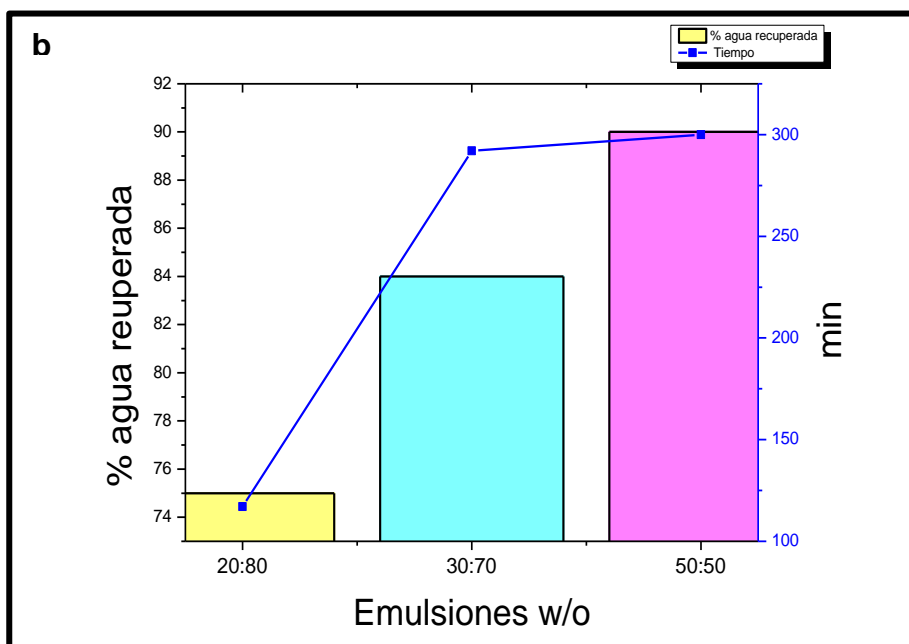
Con el fin de evaluar la eficiencia de las membranas modificadas para el rompimiento de emulsiones con diferente contenido de agua y tiempo de envejecimiento, se realizó un segundo ensayo; que también permitió determinar las condiciones de uso de la membrana.

Al igual que en el primer experimento, la membrana modificada se dobló en forma de embudo y se adicionaron las emulsiones con diferente contenido de agua. En el primer caso, las emulsiones tenían un tiempo de envejecimiento de 10 min después de su preparación. El segundo caso, corresponde a emulsiones con un

tiempo de envejecimiento de 24 horas después de su preparación. Los resultados obtenidos se observan en las **Figuras 22 a y b**. Las gráficas revelan que para las emulsiones del primer caso (véase **Figura 22 a**), los porcentajes de agua recuperada son mayores y sus tiempos de separación menores. En el caso de las emulsiones con tiempos de envejecimiento de 24 horas (véase **Figura 22 b**), los porcentajes de agua se redujeron significativamente y sus tiempos de separación aumentaron, comparados con las emulsiones de menor tiempo de envejecimiento. Este fenómeno se explica porque las emulsiones del primer caso no tuvieron el tiempo necesario para que las gotas de agua se sedimentaran y la fase externa drenara en su totalidad lo cual se requiere para formar una emulsión compacta donde las gotas no se toquen.

Figura 21. Gráficas de eficiencia de separación de emulsiones con diferentes fases dispersas. **a.** Tiempo de envejecimiento de 10 min. **b.** Tiempo de envejecimiento de 24 h.





En los dos casos los porcentajes de recuperación de agua son proporcionales al contenido de fase dispersa. Este resultado está directamente relacionado con el tamaño de gota. Como se demostró en los resultados de determinación de tamaño de gota de las emulsiones, a menor contenido de agua, menor es su tamaño de gota y viceversa. Esto ocasiona que a bajos porcentajes de fase dispersa las gotas tienen más libertad de movimiento y las distancias son mayores entre ellas, contribuyendo a una mayor estabilidad; mientras en fases con mayor contenido de agua, los diámetros de las gotas aumentan, y su empaquetamiento aumenta, debido a la distribución polidispersa de las gotas. Lo anterior permite introducir esferas más pequeñas en los intersticios de las grandes, ocasionando más puntos de contacto entre las gotas provocando una coalescencia más rápida y una menor estabilidad.

Estos tres primeros experimentos demuestran que el modelo de separación de este tipo de membranas, se ajusta a la teoría de flujo preferencial mediante

absorción capilar, propuesta por Sourirajan (Benito & Conesa 2004; Wijmans & Baker 1995). Ajustando la teoría a nuestro caso, la separación se da con base en a: i) tamaño de gota, ii) la preferencia de la membrana a ser mojada por la fase oleosa, ocasionando la formación de una película adsorbida que impide a las gotas de agua a travesar la membrana, y iii) el tamaño de poro de la membrana. Lo anterior indica que el mecanismo de separación está dominado por fenómenos superficiales.

La teoría de flujo preferencial indica que existe un tamaño de poro crítico que produce la retención óptima del soluto, para este caso de las gotas de agua. Esto fue comprobado al utilizar las emulsiones reales de crudo pesado cuyos tamaños de gota son nanométricos. Al adicionar las emulsiones reales sobre la membrana modificada cuyo tamaño de poro retiene partículas de 10- 25 μm , no se logra la recuperación de agua, pues estas gotas al ser tan pequeñas son capaces de atravesar la membrana. Esto permite decir que la membrana modificada tiene una condición de operación respecto al tamaño de gota que posee la emulsión. Para este caso en concreto la membrana modificada logra recuperar una cantidad de agua si el tamaño de gota de la emulsión es superior a 9 μm .

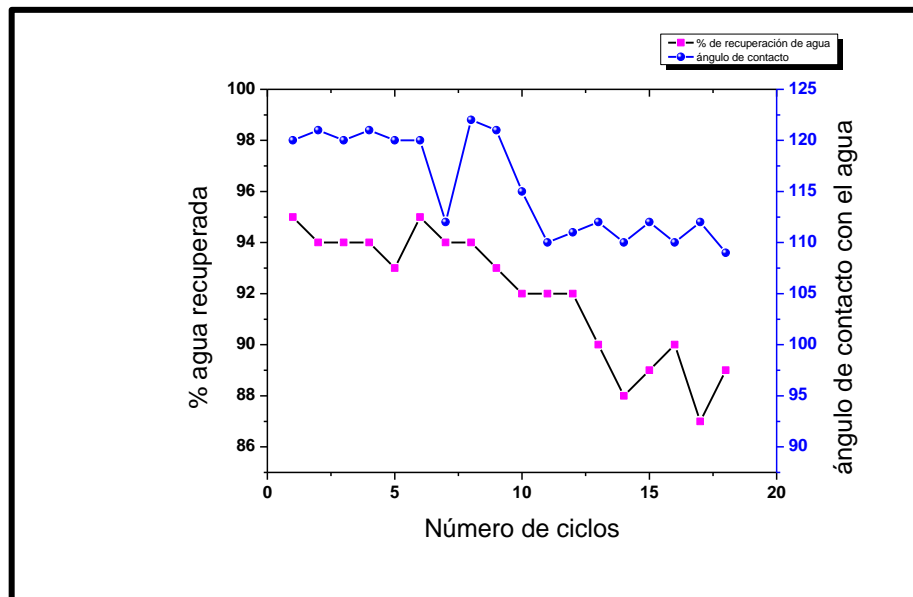
4.7 DURABILIDAD DE LA MEMBRANA MODIFICADA.

Una vez finalizado un ciclo de separación, la membrana se limpiaba y reutilizaba. Después de cada limpieza su ángulo de contacto con el agua era determinado; con el fin de estimar que tanta durabilidad tenía la membrana.

La **Figura 23** evidencia que la membrana modificada se puede utilizar hasta 18 ciclos, que su ángulo de contacto con el agua disminuye de 120° a 109°, lo cual se puede atribuir a la pérdida de algunas capas de xerogel y remoción del agente

hidrofóbico en el proceso de lavado. A pesar de esto, la disminución de la eficiencia de separación se reduce únicamente un 10%. Estos resultados demuestran que la membrana es reutilizable y representa una ventaja a nivel económico.

Figura 22. Efectos de la reutilización de la membrana sobre la eficiencia de separación y ángulo de contacto con el agua.



CONCLUSIONES

Las membranas de celulosa hidrofóbicas obtenidas en esta investigación demuestran ser un método alternativo para el rompimiento de emulsiones tipo *w/o*, ya que son capaces de operar bajo condiciones ambientales en emulsiones con tamaños de gotas de la fase dispersa superiores a 9 μm y viscosidades entre 1.2 cP y 102 cP.

Se demostró que las membranas de celulosa modificadas rompen las emulsiones mediante un proceso físico, sin alterar la composición del crudo y sin necesidad de utilizar una fuente externa para su funcionamiento (calor, campo eléctrico).

Las membranas de celulosa modificadas se pueden utilizar hasta 18 veces para el rompimiento de emulsiones tipo *w/o*, sin que su hidrofobicidad y eficiencia de separación se vean considerablemente afectadas.

El uso de estas membranas como metodología alternativa para el rompimiento de las emulsiones presentes en la industria de los hidrocarburos, permite obtener muestras de crudo deshidratadas, lo cual es importante para posteriores análisis de reología, PVT, SARA, y demás ensayos físicos y químicos.

RECOMENDACIONES

Utilizar *Spin coating* y *dip coating* para realizar el recubrimiento de la membrana con el fin de lograr una película fina y homogénea sobre la superficie que permita encontrar diferencias significativas en las propiedades estudiadas de la membrana modificada.

Considerar dos tamaños de poros diferentes al utilizado en esta investigación (uno inferior y uno superior); para reforzar la explicación acerca de la relación entre el tamaño de poro, el tamaño de gota y el porcentaje de separación de la membrana modificada.

Evaluar la capacidad de separación de las membranas utilizando un número significativo de emulsiones reales de crudo pesado.

BIBLIOGRAFIA

Al-Sabagh, A. M.; Kandile, N. G.; El-Ghazawy, R. a.; Noor El-Din, M. R. Synthesis and Evaluation of Some New Demulsifiers Based on Bisphenols for Treating Water-in-Crude Oil Emulsions. En: Egyptan. Journal of. Petroleum. 2011, Vol. 20, p. 67–77.

ARLA, David, SINQUIN, Anne; PALERMO, Thierry; HURTEVENT, Christian; GRACIAA, Alain; and DICHARRY, Christophe. Influence of pH and Water Content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions. En: Energy & Fuels. 2007, Vol. 21, no 3, p. 1337–1342.

ARTUS, G. R. J; JUNG, S; ZIMMERMANN, J; GAUTSCHI, H.-P; MARQUARDT, K; SEEGER, S. Silicone Nanofilaments and Their Application as Superhydrophobic Coatings. En: Advanced Materials. 2006, Vol. 18, no 20, p. 2758–2762.

ASHAGHI, K Shams; EBRAHIMI, M and CZERMAK, P. Ceramic Ultra- and Nanofiltration Membranes for Oilfield Produced Water Treatment : A Mini Review. En: The Open Environmental Journal. 2007, Vol. 1, p. 1–8.

Ball, David W. Superficies. En: Fisicoquímica. 1ed. México: Thomson, 2004. p.765-771.

BENITO, J.M; CONESA, A & RODRÍGUEZ, M.A. Membranas Cerámicas. Tipos, Métodos de Obtención Y Caracterización. En: Boletín de la Sociada Española de Céramica y Vidrio. 2004, Vol. 43, no. 7, p. 829–42.

BORGES, Belsay, and RONDÓN, Miguel. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions . 3 . Influence of Salinity and Water - Oil Ratio on Demulsifier Action. 2009, Vol. 23, no 6, p 1568–74.

CASTELLANOS, Laura; BLANCO-TIRADO, Cristian; HINESTROZA, Juan Pablo; and COMBARIZA, Marianny. In Situ Synthesis of Gold Nanoparticles Using Fique Natural Fibers as Template. En: Cellulose. 2012, Vol. 19, p. 1933–1943.

CHACON-PATIÑO, Matha L, BLANCO-TIRADO, Cristian; HINESTROZA, Juan Pablo; and COMBARIZA, Marianny. Biocomposite of nanostructured MnO₂ and Figue fibers for efficient dye degradation. En: Green Chemistry. 2013, Vol. p. 1-11.

CHERYAN, M and RAJAGOPALAN, N. Membrane Processing of Oily Streams . Wastewater Treatment and Waste Reduction. En: Journal of Membrane Science. 1998, Vol.151, p.13-28.

CONTRERAS Q, Hector; TRUJILLO P, Hugo; ARIAS O, Gerardo; PÉREZ C, José; DELGADO F, Ezequiel. ATR-FTIR Spectroscopy of Cellulose : Instrumental Aspect and Mathematical Treatment of Spectra. En: Red de Revistas Cientificas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. 2010, Vol. 8, p. 1-13

CUNHA, Ana G.; FREIRE, Carmen; SILVESTRE Armando; PASCOAL, Carlos, and GANDINI, Alessandro. Preparation and Characterization of Novel Highly Omniphobic Cellulose Fibers Organic–inorganic Hybrid Materials. En: Carbohydrate Polymers. 2010, Vol. 80, p. 1048–1056.

DENKOVA, Pavletta S; TCHOLAKOVA Slavka; DENKOV, Nikolai D; KRASSIMIR, D Danov; CAMPBELL, Bruce; SHAWL, Catherine and KIM, Dennis. Evaluation of the Precision of Drop-Size Determination in Oil/water Emulsions by Low-Resolution NMR Spectroscopy. En: Langmuir. 2004, Vol. 20, no 26, p. 11402–11413.

DORRER, Christian and RÜHE, Jürgen. Some Thoughts on Superhydrophobic Wetting. En: Soft Matter. 2009, Vol. 5, no 1, p.1-252.

DU, Chuan; WANG, Jiadao; CHEN, Zhifu and CHEN, Darong. Durable Superhydrophobic and Superoleophilic Filter Paper for Oil–water Separation Prepared by a Colloidal Deposition Method. En: Applied Surface Science. 2014, Vol. 313, p.304–310.

DUAN, Xiaodong; LI, Wenxu; SUN, Dezhi and ZHOU, Ding. Demulsification of Water-in-Oil Emulsion by Using Porous Glass Membrane. En: Journal of Membrane Science. 1998, Vol 146, no 1, p.65–72.

ERASMUS, E, and BARKHUYSEN, F A. Superhydrophobic Cotton by Fluorosilane Modification. En: Indian Journal of Fibre & Textile Research. 2009, Vol.34, p. 377–379.

JOAO, Felix; BREMNER, Chad; BROUGH, Brent; BAKER, Andy; PATTISON, Katherine; BROWN, George; HATHCOCK, Roy; KOERNER, Kyle; HUGHES, Trevor and LÓPEZ DE CÁRDENAS, Jorge. La Importancia Del Petróleo Pesado. En: Heavy Oil. 2006, p. 38–59.

FINGAS, Merv and FIELDHOUSE, Ben. Studies of the Formation Process of Water-in-Oil Emulsions. En: Marine Pollution Bulletin. 2003, Vol. 47, p.369–396.

GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto & DELA VARA SALAZAR, Román. Optimización de procesos con metodología de superficie de respuesta. En: Análisis y Diseño de Experimentos. 2ed. México D.F.: Pablo E. Roig Vázquez, 2008. p.384-420.

HENCH, Larry L. and WEST Jon K. The Sol-Gel Process. En: Chemical Review. 1990, Vol. 1, p.33–72.

HLAVACEK, Marc. Break-up of Oil-in-Water Emulsions Induced by Permeation through a Microfiltration Membrane. En: Journal of Membrane Science. 1995, Vol. 102, p. 1–7.

JAN, Genzer and EFIMENKO, Kirill. Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces and Their Relevance to Marine Fouling: A Review. En: Biofouling. 2006, Vol 22, p. 339–60.

KOKAL, S.; ARAMCO, S. Crude-Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review. En. SPE Prod. Facil. 2005, 20, 5–13.

KHORASANI, M.T.; MIRZADEH, H. and KERMANI, Z. Wettability of Porous Polydimethylsiloxane Surface: Morphology Study. En: Applied Surface Science. 2005, Vol. 242, p.339–45.

KOCHERGINSKY, N.M.; TAN, Chin Lee and LU, Wen Feng. Demulsification of Water-in-Oil Emulsions via Filtration through a Hydrophilic Polymer Membrane. En: Journal of Membrane Science. 2003, Vol 220 p.117–28.

KOTA, Arun K; KWON, Gbum; CHOI, Wonjae; MABRY, Joseph M and TUTEJA, Anish. Hygro-Responsive Membranes for Effective Oil-Water Separation. En: Nature Communications. 2012, Vol. 3, p. 1-8

K.J., Kubiak; M.C.T., Wilson; T.G., Mathia and Ph., Carval. Wettability versus Roughness of Engineering Surfaces. En: Wear. 2011, Vol. 271, p.523–528.

LATTHE, Sanjay S.; IMAI, Hiroaki; GANESAN, V. and RAO, A. Venkateswara. Porous Superhydrophobic Silica Films by Sol–gel Process. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2010, Vol.130, p.115–21.

LI, Shenghai; ZHANG, Suobo and WANG, Xianhong. Fabrication of Superhydrophobic Cellulose-Based Materials through a Solution-Immersion Process. En: Langmuir. 2008, Vol. 24, no.34, p.5585–5590.

LIMPO, J; RUBIO,J; and OTEO, J.L. Estudio Por FT-IR de La Hidrólisis Del Tetraetilortosilicato. En: BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 1993, Vol.32. p.31–35.

MA, Minglin and HILL, Randal M. Superhydrophobic Surfaces. En: Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2006, Vol.11, no 4, p.193–202.

Marchant, R. E.; Anderson, E. H.; Zhu, J. Polysaccharide Surfactants: Structure, Synthesis, and Surface-Active Properties. En: Marcel Dekker. 2005, p.1–31.

MARFISI, Shirley. Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. Trabajo de grado Doctor en ciencias aplicadas. Mérida. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, 2005.

MARFISI, Shirley and SALAGER, Jean Louis. Deshidrtación de Crudos Principios y Tecnología. En: Cuaderno FIRP S853-PP Modulo de enseñanza en fenomenos interfaciales. Minnisterio de Ciencia y Tegnología. PPGEA-FONACIT. 2005

MARMUR, Abraham. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?. En: Langmuir. 2003, Vol.19, no 20, p.8343–848.

MARTÍNEZ, J R. Mapeo Estructural de Sílica Xerogel Utilizando Espectroscopía Infrarroja. En: Revista Mexicana de Física. 2002, Vol 48, no2, p.142–149.

MCLEAN, Joseph D. and. KILPATRICK, Peter K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. En: Journal of Colloid and Interface Science. 1997, Vol 196, no1, p. 23–34.

MENDOZA, Alba. Soles y geles híbridos (orgánicos-inorgánicos) de silicio. Trabajo de grado Maestría en Química. México D.F. Universidad Autónoma Metropolitana. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2000.

OGIHARA, Hitoshi; XIE, Jing; OKAGAKI, Jun and SAJI, Tetsuo. Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency. En: Langmuir. 2012, Vol.28, no 10, p. 4605–4608.

OWEN, Michael and DVORNIC, Petar. Silicone Surface Science. En: Advances in Silicon Science. USA: Janis Matisons. 2012, p.1-375.

RAMIAH, M. V. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. En: Journal of applied polymer Science. 1970, Vol.14, p.1323–1337.

RAVELO, Eduardo. Síntesis y caracterización de bionanocompositos con base en fibras de fique y óxido de hierro (Fe_3O_4), y evaluación de su actividad en la degradación de colorantes. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013

MARTÍNEZ, J.R; RUIZ, F; DELA CRUZ-MENDOZA, J.A & VILASEÑOR-GONZÁLEZ, P. Formación Y Caracterización de Materiales Vítreos Preparados por la Técnica Sol- gel. En: Revista Mexicana de Física. 1999, Vol.45, no5, p.472–479.

SALAGER, Jean-louis; MORENO, Noralba; ANTÓN, Raquel and MARFISI, Shirley. Apparent Equilibration Time Required for a Surfactant - Oil - Water System to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. En: Langmuir. 2002, Vol. 18, no. 20, p.607–611.

SPIECKER, Matthew; GAWRYS, Keith; TRAIL, Chad and KILPATRICK, Peter. Effects of Petroleum Resins on Asphaltene Aggregation and Water-in-Oil Emulsion formation. En: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003, Vol. 220, p. 9-27.

SOARES, A; GUIEYSSE, B.; B. Jefferson; CARTMELL, E.; Lester, J. N. Nonylphenol in the Environment: A Critical Review on Occurrence, Fate, Toxicity

and Treatment in Wastewaters. En: Environmental. International 2008, Vol. 34, p. 1033–1049

SONG, Junlong and ROJAS, Orlando J. Approaching Super-Hydrophobicity from Cellulosic Materials : A Review. En: Nordic Pulp & Paper Research Journal. 2013, Vol. 28, no 2, p.216-238.

TCHOUKOV, Plamen; CZARNECKI, Jan and DABROS, Tadeusz. Study of Water-in-Oil Thin Liquid Films: Implications for the Stability of Petroleum Emulsions. En:Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010, Vol.372, p.15–21.

VAN DER BRUGGEN, Bart, and VANDECASTEELE, Carlo. Distillation vs. Membrane Filtration: Overview of Process Evolutions in Seawater Desalination. En: Desalination. 2002, Vol.143, no 3, p. 207–18.

WHYMAN, Gene, BORMASHENKO, Edward and STEIN, Tamir. The Rigorous Derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel Equations and the Analysis of the Contact Angle Hysteresis Phenomenon. En:Chemical Physics Letters. 2008, Vol. 450, p.355–59.

WIJMANS, J.G., and BAKER, R.W. The Solution-Diffusion Model: A Review. En: Journal of Membrane Science. 1995, Vol.107, p. 1–21.

XIA, Lixin; LU, Shiwei and CAO, Guoying. Stability and Demulsification of Emulsions Stabilized by Asphaltenes or Resins. En: Journal of Colloid and Interface Science. 2004, Vol. 271, no 2, p. 504–6.

YUAN, Huihong; NISHIYAMA, Yoshiharu and KUGA, Shigenori. Surface Esterification of Cellulose by Vapor-Phase Treatment With Trifluoroacetic Anhydride. En: Cellulose.2005, Vol. 12, no 5, p. 543–49.