

6. Desemulsificantes en la industria petrolera

DOI: [cc.443.06](https://doi.org/10.4437/06)

RAFAEL MARTÍNEZ PALOU*

Resumen

Aunque el crudo y el agua son prácticamente inmiscibles, es común que formen emulsiones de distintos tipos debido a la presencia de compuestos en el petróleo que actúan como agentes emulsificantes. Estas emulsiones son indeseables, ya que el crudo debe ingresar al proceso de refinación con un contenido mínimo de agua, debido a que esta puede generar diversos problemas operativos, como la corrosión en tuberías y equipos. Por ello, se emplean compuestos químicos capaces de romper estas emulsiones, conocidos como desemulsificantes. En este capítulo estudiaremos el fenómeno de la formación de emulsiones y su ruptura mediante el uso de desemulsificantes.

Palabras clave: *emulsiones, desemulsificantes, coalescencia, interfaz.*

Introducción

En la industria petrolera son muy útiles unos compuestos químicos conocidos como desemulsificantes, los cuales cumplen la función de romper las emulsiones que se forman entre el agua y el petróleo, a lo que habitualmente nos referimos como crudo. Las emulsiones formadas entre el crudo y el agua son indeseables, ya que el agua y las sales disueltas que contiene (salmuera)

* Doctor en Ciencias. Investigador y profesor en el Instituto Mexicano del Petróleo, México. ORCID: 0000-0003-3598-7207; Scopus: 9639930800; correo electrónico: rpalou@imp.mx

generan problemas operativos y aumentan los costos en los procesos de transporte, almacenamiento y refinación. Entre estos efectos se incluyen el incremento de presiones en tuberías, el envenenamiento y daño de catalizadores, así como la corrosión en ductos, tanques de almacenamiento y equipos. Por ello, es necesario romper estas emulsiones para separar el agua del crudo.

En este capítulo profundizaremos en el tema de las emulsiones en la industria petrolera y veremos cómo el uso de desemulsificantes puede facilitar su ruptura.

El agua en los yacimientos petroleros

Todos los yacimientos petroleros contienen agua de forma natural (agua de formación o congénita), especialmente los que se encuentran en zonas marinas y los más viejos. Además, el contenido de agua puede incrementarse con su explotación debido a la inyección de agua para aumentar la presión de los pozos y favorecer su producción continua, o bien, como parte de los lodos de perforación o de los tratamientos químicos (Fingas y Fieldhouse, 2003).

El agua disuelve una gran cantidad de sales que también forman parte de los yacimientos, lo que da lugar a lo que se conoce como salmuera. El volumen de agua producido generalmente rebasa el contenido de petróleo, de modo que, por cada barril de petróleo producido, pueden generarse simultáneamente 2-3 barriles de agua (Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009).

A pesar de que el agua es inmiscible con el crudo, bajo ciertas condiciones que se producen en los procesos de extracción, transporte y almacenamiento, pueden formarse mezclas estables de crudo y agua, conocidas como emulsiones, que discutiremos a continuación (Igunnu y Chen, 2014).

Emulsiones

Una emulsión es una mezcla homogénea de dos sustancias que normalmente no se mezclan, ya que son prácticamente insolubles entre sí, como el aceite y el agua. Una de las sustancias se dispersa en forma de pequeñas gotas (aproximadamente entre 1 y 100 micras) dentro de la otra, formando un sistema coloidal que se mantiene estable gracias a la acción de compuestos

químicos denominados emulsionantes, los cuales evitan la separación de las fases (Abdulredha *et al.*, 2020).

Una de las sustancias conforma la fase continua de la emulsión y es el líquido que predomina y alberga las gotas dispersas del otro líquido minoritario que se distribuye en forma de pequeñas gotas dentro de la fase continua. Así, una emulsión puede considerarse un coloide liófilo, es decir, un sistema en el que la fase dispersa presenta afinidad limitada y tiende a repeler al medio dispersante.

Para que el fenómeno de la emulsión tenga lugar, deben existir compuestos químicos que actúan como estabilizantes de la emulsión, conocidos como emulsificantes, los cuales reducen la tensión superficial entre los líquidos para que puedan hacerse miscibles entre sí.

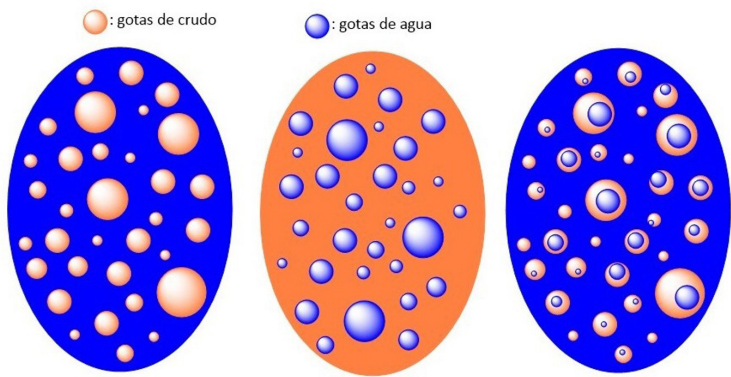
En la industria petrolera es común la formación de emulsiones, ya que se presentan todas las condiciones necesarias: la coexistencia de sustancias inmiscibles, como el agua y el crudo, y la presencia de compuestos con propiedades emulsificantes —como asfaltenos, resinas, ácidos nafténicos y sólidos finamente divididos— que favorecen la estabilidad de estas emulsiones (He *et al.*, 2015).

La formación de emulsiones de W/O tiene una mayor viscosidad que la del crudo seco, por tal razón, la formación de emulsiones dificulta el transporte del crudo. El problema se agrava cuando se trata de un crudo pesado o extrapesado que contiene una gran cantidad de asfaltenos y una baja gravedad API (Martínez-Palou *et al.*, 2011).

Tipos de emulsiones

En la industria del petróleo, las emulsiones más comúnmente encontradas son la emulsiones formadas por gotas de agua dispersas en la fase de aceite, a lo que se le denomina como emulsión agua en aceite, comúnmente representadas por la siglas W/O por los términos en inglés. También se les conoce como emulsiones directas, pero es posible que tenga lugar el proceso inverso, es decir, la formación de gotas de aceite dispersas en agua (O/W). Incluso se pueden formar emulsiones más complejas como las emulsiones de aceite en agua en aceite y viceversa (figura 6.1) (Tian *et al.*, 2022).

Figura 6.1. Algunas emulsiones típicas en la industria petrolera



Fuente: elaboración propia.

El tipo de emulsión formada depende, en gran medida, de la preferencia en solubilidad de los emulsificantes que la promueven.

Otra clasificación bastante difundida es la que divide las emulsiones según el tamaño de las gotas dispersas, por lo que se clasifican en macroemulsiones y microemulsiones. En las macroemulsiones, las gotas presentan un tamaño mayor que en las microemulsiones y pueden entrar en contacto entre sí mediante una película interfacial, a diferencia de lo que ocurre en las microemulsiones (Wennerstrom *et al.*, 1997). En la tabla 6.1 se presentan algunas características distintivas de estos tipos de emulsión.

Tabla 6.1. Diferencias más significativas entre microemulsiones y macroemulsiones

	Microemulsiones	Macroemulsiones
Apariencia óptica	Traslúcida	Opaca
Viscosidad	Baja	Relativamente elevada
Estabilidad	Termodinámicamente estables	Cinéticamente estables

Fuente: elaboración propia.

Debido al tipo de emulsificantes naturales que predominan en el crudo y a la relación en el contenido de agua respecto al de crudo, las emulsiones más comunes son las emulsiones W/O y será a ellas a las que prestaremos especial atención en las siguientes secciones.

Formación de las emulsiones

La formación de una emulsión estable requiere la conjugación de tres factores principales:

- Dos medios inmiscibles entre sí como el agua y el crudo.
- Uno o varios agentes emulsificantes que reduzcan la tensión interfacial entre los dos medios. Los emulsificantes son tensioactivos de alto balance hidrófilo-lipofílico (HLB) (Al-Sabagh, 2002). Estos tensoactivos forman películas protectoras alrededor de las gotas de aceite y tienen tolerancia a la salinidad.
- Una fuerza que favorezca la interacción efectiva entre las dos fases, como la agitación mecánica.

En el proceso de extracción y procesamiento del petróleo se genera agitación intensa que favorece la dispersión del petróleo en el agua, tales como las fuerzas de cizallamiento de bombas, estranguladores, flujos turbulentos, cambios de presión o equipos de mezcla, los cuales dispersan el petróleo en el agua. La agitación intensa propicia la formación de gotas más pequeñas. En la recuperación mejorada de petróleo, el cizallamiento controlado en yacimientos y oleoductos favorece la emulsificación. La inyección de vapor y la de agua en yacimientos son factores que promueven la formación de emulsiones (Tadros, 2013).

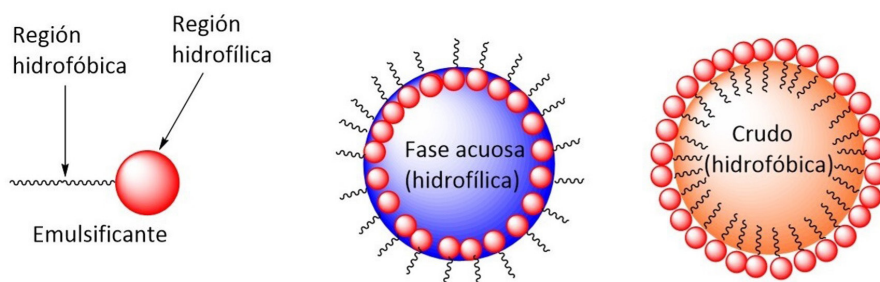
La cantidad de la mezcla de agua y crudo puede variar ampliamente, aproximadamente en un intervalo entre 5 y 60 % en volumen, y depende de varios factores. Entre los más importantes están la proporción agua/crudo, la densidad del crudo, su composición y su contenido de emulsificantes naturales. Generalmente, cuanto mayor es la proporción de mezcla, menor es la dispersión de las gotitas de agua en el aceite (Sousa, Matos, *et al.*, 2022).

Emulsificantes

Los emulsificantes son sustancias que permiten mezclar y estabilizar dos líquidos que normalmente no se mezclan, como el agua y el aceite. Estas sustancias son tensoactivas, es decir, tienen una parte hidrófila (afín al agua) y otra hidrofóbica (afín al crudo), lo que les permite actuar en la interfaz entre ambos líquidos y reducir la tensión interfacial. El balance entre la parte hidrofílica y la parte hidrofóbica del emulsificante es un factor que influye de manera importante en su modo de acción. Debido a esta estructura molecular, los emulsificantes tienden a concentrarse en la interfaz hidrocarburos/agua, donde forman películas interfaciales (Marhamati *et al.*, 2021).

La región hidrofílica de los emulsificantes es una zona de la molécula con una polaridad alta, lo cual la hace afín con el agua, que es una molécula polar, mientras que la región hidrofóbica se caracteriza generalmente por contener una cadena hidrocarbonada semejante a los hidrocarburos de baja polaridad que los hace afín a ellos. Los emulsificantes forman micelas alrededor de las gotas de uno de los líquidos, creando una barrera que impide que se agrupen o se separen. Esto permite mantener una mezcla estable y homogénea (figura 6.2).

Figura 6.2. Modo de acción de los emulsificantes para favorecer la formación de emulsiones



Fuente: elaboración propia.

Los emulsificantes son, por tanto, tensoactivos que son compuestos que disminuyen la tensión interfacial y forman una película en la interfaz

formada entre el agua y el aceite. Los tensioactivos son compuestos parcialmente solubles en agua y aceite. Todo esto conduce generalmente a una disminución de la tensión interfacial y promueve la dispersión y emulsificación de las gotas. Dependiendo de sus propiedades y del balance hidrofílico/lipofílico (HLB), también los compuestos tensoactivos pueden contribuir a la ruptura de la interfaz de una emulsión previamente formada actuando como desemulsificantes (Sousa, Pereira *et al.*, 2022).

Los agentes emulsionantes naturales en la industria petrolera son sustancias presentes en el crudo como parte de su composición, y favorecen la formación de emulsiones estables. Algunos de ellos son los siguientes:

Tensoactivos naturales:

El crudo contiene tensoactivos naturales, como asfaltenos, resinas, parafinas, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, compuestos de azufre, fenoles y cresoles, entre otros de alto peso molecular, los cuales favorecen la formación de emulsiones cuando el crudo entra en contacto con el agua (Kilpatrick, 2012).

Los asfaltenos son macromoléculas con actividad interfacial que presentan un alto contenido de aromáticos y al menos un grupo polar, así como colas lipofílicas. Estas moléculas tienden a ser planas por contener sistemas poliaromáticos y tienden a apilarse en forma de micelas.

Como veremos con más detalle en el siguiente capítulo, los asfaltenos tienen una estructura molecular muy compleja. Además de los anillos aromáticos, contienen sistemas heterocíclicos y la presencia de heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno como parte de los heterociclos y de otros grupos funcionales, y también están rodeados de cadenas alquílicas. Los asfaltenos tienden a formar empaquetamientos mediante atracciones supramoleculares, que son los principales causantes de la elevada viscosidad de los crudos pesados y extrapesados (Fakher *et al.*, 2020).

Los asfaltenos representan un desafío importante en la industria petrolera, no sólo por favorecer la formación de emulsiones, sino también por su tendencia a precipitar y formar depósitos sólidos que pueden obstruir tuberías y desactivar catalizadores durante la extracción y refinación del petróleo (Ok *et al.*, 2024).

Las resinas son moléculas complejas de elevado peso molecular, insolubles en acetato de etilo, pero solubles en n-heptano. El rol de estos compuestos no

está bien definido, pero muchos autores consideran que se asocian con los asfaltenos, formando micelas que favorecen la estabilidad de las emulsiones. La relación asfalteno/resina parece desempeñar un papel importante en el tipo de película que se forma y, en consecuencia, se asocia con la estabilidad de las emulsiones (Félix *et al.*, 2023).

Las ceras son otras macromoléculas importantes presentes en los crudos. Éstas son sustancias parafínicas de alto peso molecular que cristalizan cuando el aceite se enfría por debajo de su punto de nube. Se ha comprobado que la adición de una cantidad determinada de asfaltenos a un aceite que contiene cera favorece la formación de emulsiones estables, es decir, que las ceras pueden actuar sinérgicamente con los asfaltenos para producir emulsiones estables (Kiyangi *et al.*, 2022).

Sólidos finamente divididos:

Algunos sólidos presentes en los yacimientos, como arena, arcilla, esquistos, lodos de perforación, partículas de asfaltenos precipitados y productos de corrosión —como sulfuro de hierro y óxidos metálicos—, pueden estabilizar emulsiones. En particular, las nanopartículas son capaces de hacerlo cuando su tamaño es menor que el de las gotas dispersas y pueden ser “mojadas” por ambas fases, es decir, por el aceite y el agua (Umar *et al.*, 2018).

Los sólidos finamente divididos tienden a agruparse en la superficie de las gotas, formando una barrera física que inhibe la coalescencia de las gotas, lo que mejora la estabilidad de la emulsión. Aunque los sólidos no actúan directamente como tensioactivos, su presencia puede influir en la distribución de los surfactantes y mejorar la estabilidad al reducir la energía necesaria para mantener las gotas dispersas. Las partículas de sólidos más pequeñas pueden adsorberse mejor a la superficie de las gotas, formando una barrera más efectiva contra la coalescencia (Chen y Tao, 2005).

Las partículas sólidas se difunden en la interfaz hidrocarburos/agua y pueden formar películas estéricamente rígidas que pueden inhibir la coalescencia de las gotas de la emulsión. Además, las partículas sólidas en la interfase pueden ser cargadas eléctricamente. Esto también puede mejorar la estabilidad de la emulsión (Goodarzi y Zendehboudi, 2019).

Por todo ello, los tipos de crudo tienen un peso importantísimo en la formación y estabilidad de las emulsiones. Se ha demostrado que los crudos

con aceite de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables.

Factores que afectan la estabilidad de las emulsiones

Además de la presencia y concentración de los agentes emulsificantes descritos previamente, también existen una serie de factores fisicoquímicos que afectan la estabilidad de las emulsiones tales como:

- *Temperatura:* la temperatura afecta las propiedades físicas del aceite, del agua, de la película interfacial y la solubilidad de los tensioactivos en el aceite y el agua, lo cual influye en la estabilidad de la emulsión. La viscosidad decrece al aumentar la temperatura y esto favorece que el proceso de coalescencia de la emulsión sea más factible. El aumento de la temperatura también provoca un incremento en la energía térmica de las gotas y, por tanto, en el número de colisiones efectivas entre las mismas. Esto, a su vez, reduce la tensión interfacial y la coalescencia de las gotas. También se ha demostrado que el incremento de la temperatura produce una desestabilización gradual de la interfaz crudo/agua. De la misma manera, la temperatura influye en la compresibilidad de la interfaz debido a cambios en la solubilidad de los surfactantes del aceite crudo en el bulto. El incremento sostenido de la temperatura provoca una lenta desgasificación y un envejecimiento que provocan un cambio significativo en la conducta de la película interfacial a altas temperatura. La película generada en estas condiciones permanece incompresible a altas temperaturas (película sólida), por lo que la resolución de la emulsión no se ve afectada por el calentamiento (Kolotova *et al.*, 2018).
- *Tamaño de gotas:* las emulsiones presentan una distribución de tamaños de gotas que las conforman, que suele ir de 1 μm a más de 50 μm . Las gotas más grandes tienden a consumir las más pequeñas (crecimiento de Ostwald), por lo que una emulsión con una distribución estrecha de gotas pequeñas tiende a ser más estable. El tamaño de las gotas influye en la viscosidad de la emulsión: a medida que disminuye el tamaño de las gotas

o que la distribución de tamaños se vuelve más homogénea, la viscosidad tiende a incrementarse (Maia Filho *et al.*, 2012).

- *Viscosidad de la fase continua*: cuando aumenta la proporción de la fase externa, disminuye el coeficiente de difusión y, por ende, la movilidad de las gotas. Esto reduce la frecuencia de colisiones entre ellas, lo que desfavorece la coalescencia y contribuye a una mayor estabilidad de la emulsión. La alta concentración de gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y, con ello, la estabilidad de la emulsión.
- *pH*: el pH de la fase acuosa influye de manera significativa en la estabilidad de la emulsión. La adición de ácidos o bases inorgánicas provocan la ionización de la película interfacial y cambian radicalmente las propiedades físicas de la película. Por otra parte, el pH del agua afecta la rigidez de la película interfacial. El pH también influye en el tipo de película que se forma. pHs ácidos favorecen la formación de emulsiones de tipo agua/aceite (W/O), mientras que los pHs básicos favorecen la formación de emulsiones de tipo aceite/agua (Hao *et al.*, 2023).
- *Edad de la emulsión*: a medida que la emulsión se vuelve más madura, aumenta su estabilidad, ya que los agentes tensioactivos naturales o agregados presentes en el medio pueden migrar y acomodarse en la interfaz, formando una película protectora más compacta.
- *Salinidad*: el contenido de sales disueltas en el agua (salmuera) que conforma la emulsión tiene un efecto significativo en su estabilidad. A menor contenido de sales disueltas en el agua en las emulsiones directas (W/O), la emulsión tiende a ser más estable, mientras en las emulsiones inversas, el aumento de la concentración de electrolitos puede disminuir la tensión interfacial, lo que mejora la estabilidad al facilitar la formación de una interfaz estable entre las fases. Las sales pueden interactuar con los tensioactivos presentes en la emulsión, debilitando su interacción con el agua, afectando el HLB del sistema y, por lo tanto, su estabilidad. Además, las sales pueden variar el pH y la viscosidad de la fase acuosa, lo que puede afectar la movilidad de las gotas (de Oliveira *et al.*, 2018).

Técnicas de desemulsificación

Las técnicas de desemulsificación son los procesos mediante los cuales es factible romper las emulsiones. Actualmente existen diversos métodos que facilitan la ruptura de las emulsiones. De manera general, las técnicas de desemulsificación pueden clasificarse como métodos físicos que incluyen los métodos mecánicos (separadores por gravedad o centrífugos), térmicos (calentamiento convencional o en microondas) (Martínez-Palou, 2017), aplicación de campos eléctricos, ajuste de pH y separación con membranas.

También están los métodos químicos, en los que se emplean productos químicos desemulsificantes, y los métodos biológicos, que involucran algunas estrategias que utilizan organismos vivos o productos biológicos para desestabilizar emulsiones (Abed *et al.*, 2019).

La aplicación de métodos químicos es ampliamente usada por tener la ventaja de que se pueden combinar fácilmente con otros métodos, lo cual favorece una sinergia para facilitar la ruptura de las emulsiones. Por ejemplo, cuando se combina el calentamiento térmico con el empleo de las microondas para acelerar la ruptura de la emulsión, el calentamiento puede acelerar el proceso de coalescencia iniciado por los desemulsificantes químicos, o cuando se aplican desemulsificantes químicos de conjunto con los métodos eléctricos para facilitar el deshidratado y desalado del crudo de manera simultánea.

Desemulsificantes

El término desemulsificantes se refiere a ciertos productos químicos con propiedades como tal, pero no más bien una formulación que contiene uno o varios químicos disueltos en un vehículo apropiado.

La selección de un químico adecuado es crucial para la desemulsificación; sin embargo, este proceso aún es bastante intuitivo y se basa en pruebas experimentales con diferentes productos, ya que es un fenómeno muy complejo que depende de muchos factores.

Debido a la gran variedad de componentes presentes en el aceite crudo, no es sorprendente que el desempeño de un desemulsificante sea ampliamente

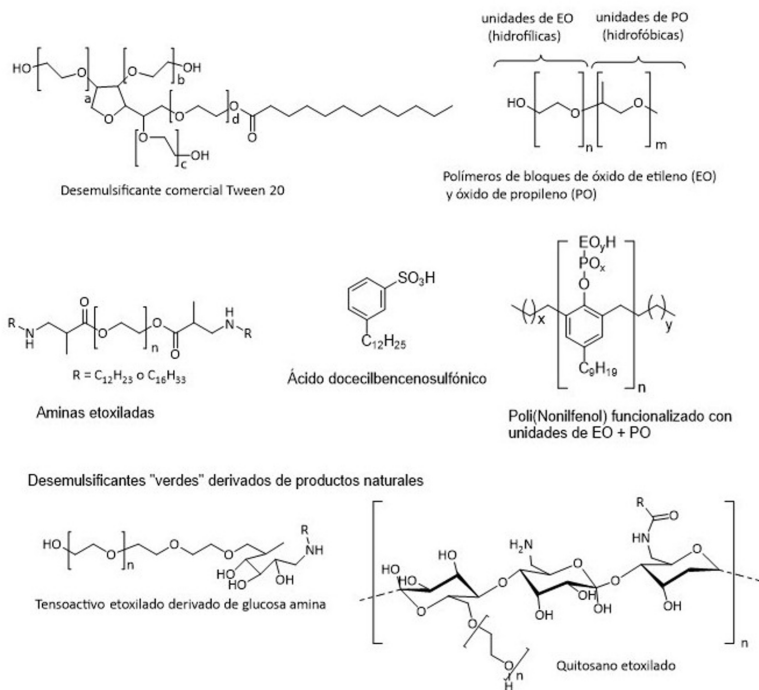
dependiente del tipo de crudo y su composición, por lo cual el desempeño de una formulación puede variar drásticamente de un crudo a otro. Una formulación puede presentar un excelente desempeño para la desemulsificación de un crudo y resultar completamente inoperante cuando haya cambios en la composición del aceite. Algunos de los desemulsificantes más comunes presentan en su estructura cadenas poliméricas de óxido de etileno, fenoles, alcoholes y aminas etoxiladas, alcoholes polihidroxilados, sales del ácido sulfónico (Adilbekova *et al.*, 2015; Al-Sabagh *et al.*, 2011).

El principal inconveniente del uso de desemulsificantes es la contaminación ambiental que se produce al separar el agua desemulsificada mediante productos químicos tóxicos y no biodegradables, causando daño al medio ambiente cercano.

En la actualidad se ha incrementado considerablemente el interés en la aplicación de productos químicos más amigables con el medio ambiente. Por ello, los investigadores han hecho grandes esfuerzos en el desarrollo de polímeros “verdes” (Abdulraheim, 2018), obtenidos a partir de la modificación de productos naturales tales como el quitosano (Venkataraman *et al.*, 2013), la celulosa (Roostaie *et al.*, 2017), azúcares (Abdel-Raouf *et al.*, 2011) y otros desemulsificantes de última generación, como los líquidos iónicos (Biniaz *et al.*, 2016; Hassanshahi *et al.*, 2020; Martínez-Palou *et al.*, 2015).

En la figura 6.3 ubicada en la siguiente página, se muestran algunas estructuras de los compuestos químicos comerciales empleados en las formulaciones. Los desemulsificantes comerciales suelen contener uno o varios de estos ingredientes activos en un disolvente apropiado. En el caso de los polímeros, su peso molecular y distribución de las cadenas juegan un papel importante en el efecto desemulsificante (Abdulredha *et al.*, 2022).

Los desemulsificantes se adsorben en la interfaz agua-aceite y compiten con los emulsionantes estabilizadores de la emulsión. Este proceso reduce la tensión interfacial y promueve la coalescencia. Su efectividad depende fundamentalmente de la fuerza de adsorción en la interfase, de la concentración de desemulsificantes en relación con los emulsionantes y del tamaño de las gotas y de la fracción de volumen total de agua. Así, los desemulsificantes eficaces desestabilizan notablemente las emulsiones al reducir la estabilidad de las películas interfaciales, lo que conduce a una separación más rápida del agua.

Figura 6.3. Estructura de algunos desemulsificantes

Fuente: elaboración propia.

El procedimiento por excelencia para la selección de un desemulsificante es mediante pruebas de botella en el laboratorio. Con estas pruebas pueden seleccionarse los químicos adecuados para evaluar una formulación idónea y definir las condiciones de concentración, tiempo de residencia y temperatura del proceso. En este procedimiento se sigue la cinética de ruptura de la emulsión mediante el volumen de agua separado, medido con botellas graduadas inmersas en un baño de agua a temperatura constante.

Salager y su equipo de trabajo propusieron un mecanismo fisicoquímico de acción de los agentes desemulsificantes que está asociado a la formulación óptima del sistema que se obtiene a SAD = 0, siendo SAD la diferencia de afinidad del surfactante. SAD no es más que la diferencia en el potencial químico estándar y se produce en el límite entre la fase acuosa y las partículas de aceite (Alvarez *et al.*, 2009).

La formulación óptima se define, básicamente, como un estado de equilibrio entre las afinidades del surfactante por las fases acuosa y oléica. Se han determinado cuantitativamente los efectos de las diferentes variables de formulación sobre el equilibrio hidrofílico/lipofílico entre el tensoactivo y el medio que lo rodea (Salager, *et al.*, 2022b).

Recientemente, Salager y colaboradores realizaron una revisión de los avances en el estudio del mecanismo de acción de los desemulsificantes en los últimos 30 años. Los autores propusieron una ecuación mejorada para el análisis de la desviación hidrofílica-lipófila normalizada (HLDN) como una expresión multivariable que estima numéricamente la diferencia de las interacciones de los tensoactivos con el petróleo y el agua. Este concepto se puede aplicar en la ruptura de emulsiones de petróleo crudo, considerando a los asfaltenos como un tensoactivo lipofílico cuyo efecto debe ser compensado por un desemulsionante hidrofílico para alcanzar la formulación óptima. Esto se logra a través de efectos de equivalencia al cambiar dos o más variables, particularmente los asfaltenos y el tipo y concentración de desemulsionante que se pueden medir a través de diferentes técnicas (Salager *et al.*, 2022b).

En un sistema surfactante-agua-aceite, la formulación óptima se logra cuando, en un barrido unidimensional de cualquier variable de formulación, el sistema presenta una tensión interfacial mínima, acompañada, en general, de la aparición de un sistema trifásico en el que la mayor parte del surfactante se encuentra en la fase media. En el caso de emulsiones de agua en crudo, es poco común observar un sistema trifásico, y la inestabilidad se detecta mediante el progreso de la coalescencia y la evolución de la tensión interfacial dinámica.

Para conseguir esta condición en una emulsión W/O que contiene un tensoactivo lipofílico, como lo suelen ser los tensoactivos naturales del crudo, se debe añadir un tensoactivo hidrofílico para generar una emulsión inestable que tienda a romperse rápidamente.

Mecanismos implicados en la desemulsificación

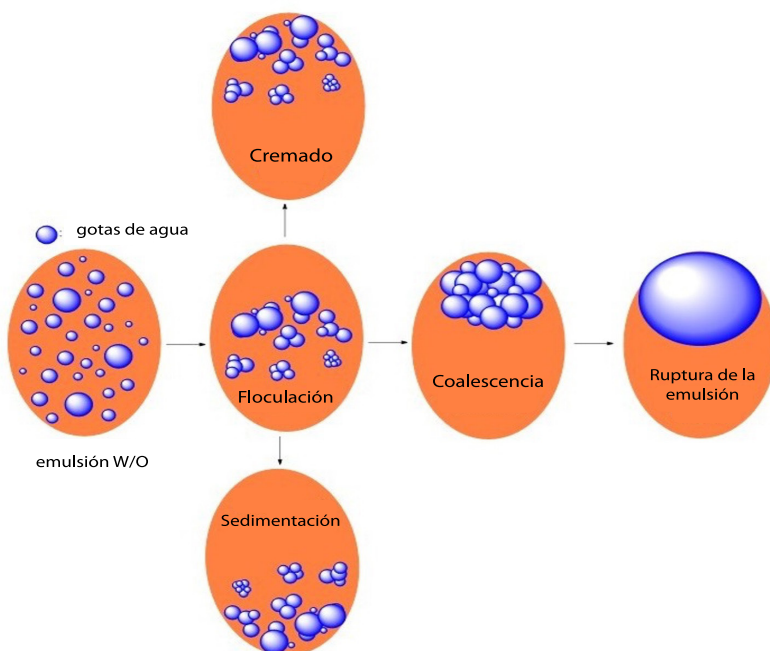
Se han hecho grandes esfuerzos por dilucidar un mecanismo que describa el proceso de ruptura de la emulsión. Desde el punto de vista macroscópico, el proceso de ruptura de la emulsión consta de las siguientes etapas:

- *Cremado*: Este fenómeno, opuesto a la sedimentación, se origina por la diferencia de densidad entre las dos fases líquidas, lo que genera un gradiente de concentración de gotas. En este proceso, las gotas tienden a agruparse sin que ocurra un cambio significativo en el área interfacial total.
- *Floculación o agregación*: se produce cuando las gotas permanecen muy cerca unas de otras durante un tiempo prolongado, sin que actúen fuerzas de atracción entre ellas. Esto provoca que las gotas pierdan su independencia cinética, lo que favorece su fusión y da lugar a la formación de gotas de mayor tamaño mediante la agregación. La unión en esta etapa sólo se produce si la película emulsionante que rodea las gotas de agua es muy débil. La velocidad de floculación depende de factores como el contenido de agua de la emulsión, la temperatura, la viscosidad del crudo y el tamaño de las gotas.
- *Sedimentación*: es un proceso en el que las gotas de agua se dirigen al fondo o a la parte superior de la mezcla, dependiendo de la densidad del crudo que conforma la emulsión.
- *Coalescencia*: durante la coalescencia las gotas de agua fusionables se unen para formar una gota más grande. Éste es un proceso irreversible que conduce a una disminución del número de gotas de agua y, finalmente, a la desemulsificación. La coalescencia depende de factores como la cantidad de gotas por unidad de área, lo que aumenta la frecuencia de colisiones entre las gotas, la fortaleza de la película interfacial, la temperatura y la viscosidad interfacial. Algunos investigadores consideran que la coalescencia ocurre en dos fases: drenaje y ruptura de la película.
- *Ruptura de la emulsión*: las gotas de agua se hacen cada vez más grandes y la interfaz se vuelve cada vez más débil, de manera que todas las gotas se integran, formando una fase acuosa separada del crudo. Cuando la película interfacial entre las gotas ha adelgazado por debajo de un

espesor crítico, se rompe. Por eso, las propiedades de la película delgada son sumamente importantes para la separación.

En la figura 6.4 se muestra una representación gráfica de las diferentes etapas del proceso de ruptura de una emulsión.

Figura 6.4. Representación gráfica del proceso de ruptura de una emulsión



Fuente: elaboración propia.

En un estudio profundo de los mecanismos de estabilización y ruptura de emulsiones petroleras desarrollado recientemente por Wang *et al.*, los autores reconocen que estos mecanismos subyacentes siguen sin estar suficientemente claros para el entendimiento humano y, por ello, es necesario hacer un estudio más profundo a nivel molecular para poder comprender las fuerzas de interacción entre los desémulsificantes (Wang *et al.*, 2021).

Deshidratado y desalado de crudo en las refinerías

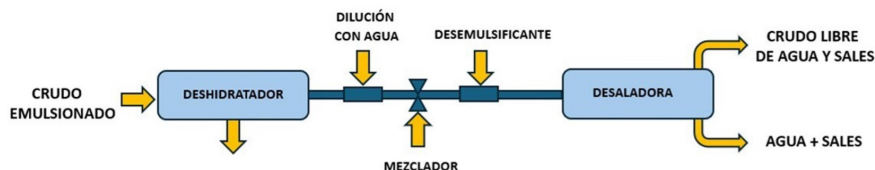
El crudo que llega a las refinerías contiene, además de los hidrocarburos líquidos, gas, agua sin emulsionar y agua emulsionada, es por ello que debe ser sometido a un proceso de deshidratado y desalado. Para ello, la mezcla de crudo, agua y gas es tratada con una formulación química que facilitará el proceso de desemulsificación (deshidratado) y de desalado.

Tras el tratamiento químico, la mezcla de crudo, agua y gas se dirige a separadores gas-líquido, donde se elimina el gas disuelto. Posteriormente, pasa a un separador gravitacional, en el que se separan el agua y el crudo no emulsionado. En esta etapa, la mezcla recorre tres tanques de separación por gravedad, donde el agua libre (no emulsionada) se separa con relativa facilidad. Posteriormente, pasa a los tanques de lavado y a los eliminadores de agua libre.

Por su parte, el crudo emulsionado se conduce a un sistema de tratamiento donde se calienta y se somete a un campo eléctrico en un coalescedor electrostático. Este equipo, conformado por dos electrodos entre los que se aplica un alto voltaje, favorece la ruptura de la emulsión y la separación de las sales presentes, las cuales se concentran en la fase acuosa. El campo eléctrico intenso favorece la formación de dipolos en las gotas de agua, lo que incrementa la atracción entre ellas y su posterior coalescencia, por lo que la emulsión pierde estabilidad progresivamente hasta romperse en su totalidad.

La etapa de desalado final consiste en retirar las sales presentes mediante la dilución del crudo desemulsificado con agua limpia (libre de sales). De esta manera, las sales inorgánicas se disuelven totalmente en el agua y se procede a una nueva separación del agua y el crudo. Con esto, se logra un crudo prácticamente libre de sal en condiciones de ser procesado (refinación) (figura 6.5).

Figura 6.5. Representación esquemática del proceso de desalado y deshidratado en una refinería



Fuente: elaboración propia.

Conclusiones y perspectivas futuras

Como hemos visto a lo largo de este capítulo, el proceso de formación y ruptura de las emulsiones petroleras es un fenómeno complejo en el que influyen diversos factores. Los crudos actuales son cada vez más pesados y proclives a formar emulsiones muy estables, por lo que el problema de la emulsificación sigue acaparando la atención de los investigadores. En este sentido, los productos químicos están jugando un papel preponderante y parecen ser, en la actualidad y a largo plazo, la alternativa más económica y práctica para resolver esta problemática; sin embargo, los esfuerzos deben centrarse en estudios a nivel molecular que permitan conocer con mayor detalle el fenómeno de las emulsiones y los mecanismos que promueven su ruptura, por un lado, y por otro, en el desarrollo de productos químicos más eficientes y amigables con el ambiente.

Referencias

- Abdel-Raouf, M. E.-S., Abdul-Raheim, A.-R. M., y Abdel-Azim, A.-A. A. (2011). Surface Properties and Thermodynamic Parameters of Some Sugar-Based Ethoxylated Amine Surfactants: 1—Synthesis, Characterization, and Demulsification Efficiency. *Journal of Surfactants and Detergents*, 14(1), 113-121. <https://doi.org/10.1007/s11743-010-1200-0>
- Abdulaheim, A. M. (2018). Green polymeric surface active agents for crude oil demulsification. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 329-341. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.153>
- Abdulredha, M. M., Hussain, S. A., Abdullah, L. C., y Hong, T. L. (2022). Water-in-oil emulsion stability and demulsification via surface-active compounds: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 209, 109848. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109848>
- Abdulredha, M. M., Siti Aslina, H., y Luqman, C. A. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3403-3428. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.014>
- Abed, S. M., Abdurahman, N. H., Yunus, R. M., Abdulbari, H. A., y Akbari, S. (2019). Oil emulsions and the different recent demulsification techniques in the petroleum industry—A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 702(1), 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/702/1/012060>
- Adilbekova, A. O., Omarova, K. I., Karakulova, A., y Musabekov, K. B. (2015). Nonionic surfactants based on polyoxyalkylated copolymers used as demulsifying agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 480, 433-438. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.004>
- Al-Sabagh, A. M. (2002). The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204(1), 73-83. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01115-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01115-3)
- Al-Sabagh, A. M., Kandile, N. G., El-Ghazawy, R. A., y Noor El-Din, M. R. (2011). Synthesis and evaluation of some new demulsifiers based on bisphenols for treating water-in-crude oil emulsions. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.008>
- Alvarez, G., Poteau, S., Argillier, J.-F., Langevin, D., y Salager, J.-L. (2009). Heavy Oil–Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution. *Energy & Fuels*, 23(1), 294-299. <https://doi.org/10.1021/ef800545k>
- Biniiaz, P., Farsi, M., y Rahimpour, M. R. (2016). Demulsification of water in oil emulsion using ionic liquids: Statistical modeling and optimization. *Fuel*, 184, 325-333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.093>
- Chen, G., y Tao, D. (2005). An experimental study of stability of oil–water emulsion. *Fuel Processing Technology*, 86(5), 499-508. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.03.010>
- de Oliveira, C. B. Z., Souza, W. J., Santana, C. F., Santana, C. C., Dariva, C., Franceschi, E., Guarnieri, R. A., Fortuny, M., y Santos, A. F. (2018). Rheological Properties of Wa-

- ter-in-Brazilian Crude Oil Emulsions: Effect of Water Content, Salinity, and pH. *Energy & Fuels*, 32(8), 8880-8890. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01227>
- Fakher, S., Ahdaya, M., Elturki, M., e Imqam, A. (2020). Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(3), 1183-1200. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5>
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., y Abidin, Z. Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 530-551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>
- Félix, G., Tirado, A., Varfolomeev, M. A., Al-muntaser, A., Suwaid, M., Yuan, C., y Ancheyta, J. (2023). Chemical and structural changes of resins during the catalytic and non-catalytic aquathermolysis of heavy crude oils. *Geoenergy Science and Engineering*, 230, 212242. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212242>
- Fingas, M., y Fieldhouse, B. (2003). Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. *Marine Pollution Bulletin*, 47(9), 369-396. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00212-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00212-1)
- Goodarzi, F., y Zendeheboudi, S. (2019). A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(1), 281-309. <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>
- Hao, X., Elakneswaran, Y., Afrin, S., Shimokawara, M., Kato, Y., Kitamura, R., y Hiroyoshi, N. (2023). Role of pH and cations on emulsion formation and stability of crude oils. *Geoenergy Science and Engineering*, 227, 211905. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211905>
- Hassanshahi, N., Hu, G., y Li, J. (2020). Application of Ionic Liquids for Chemical Demulsification: A Review. *Molecules*, 25(21), Article 21. <https://doi.org/10.3390/molecules25214915>
- He, L., Lin, F., Li, X., Sui, H., y Xu, Z. (2015). Interfacial sciences in unconventional petroleum production: From fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews*, 44(15), 5446-5494. <https://doi.org/10.1039/C5CS00102A>
- Igunnu, E. T., y Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), 157-177. <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts049>
- Kilpatrick, P. K. (2012). Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. *Energy & Fuels*, 26(7), 4017-4026. <https://doi.org/10.1021/ef3003262>
- Kiyingi, W., Guo, J.-X., Xiong, R.-Y., Su, L., Yang, X.-H., y Zhang, S.-L. (2022). Crude oil wax: A review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques. *Petroleum Science*, 19(5), 2343-2357. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.08.008>
- Kolotova, D. S., Kuchina, Y. A., Petrova, L. A., Voron'ko, N. G., y Derkach, S. R. (2018). Rheology of Water-in-Crude Oil Emulsions: Influence of Concentration and Temperature. *Colloids and Interfaces*, 2(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/colloids2040064>
- Maia Filho, D. C., Ramalho, J. B. V. S., Spinelli, L. S., y Lucas, E. F. (2012). Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 208-212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.076>
- Marhamati, M., Ranjbar, G., y Rezaie, M. (2021). Effects of emulsifiers on the physicochem-

- ical stability of Oil-in-water Nanoemulsions: A critical review. *Journal of Molecular Liquids*, 340, 117218. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117218>
- Martínez-Palou, R. (s. f.). Applications of Microwave for Breaking Petroleum Emulsions. *Current Microwave Chemistry*, 4(4), 276-276. <https://doi.org/10.2174/2213335602999150921105652>
- Martínez-Palou, R., Aburto, J., Martínez-Palou, R., y Aburto, J. (2015). Ionic Liquids as Surfactants – Applications as Demulsifiers of Petroleum Emulsions. En *Ionic Liquids—Current State of the Art*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/59094>
- Martínez-Palou, R., Mosqueira, M. de L., Zapata-Rendón, B., Mar-Juárez, E., Bernal-Huicochea, C., de la Cruz Clavel-López, J., y Aburto, J. (2011). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75(3), 274-282. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.11.020>
- Ok, S., Samuel, J., Bahzad, D., Safa, M. A., Hejazi, M.-A., y Trabzon, L. (2024). The Asphaltenes: State-of-the-Art Applications and Future Perspectives in Materials Science. *Energy & Fuels*, 38(12), 10421-10444. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00060>
- Roostaie, T., Farsi, M., Rahimpour, M. R., y Biniáz, P. (2017). Performance of biodegradable cellulose based agents for demulsification of crude oil: Dehydration capacity and rate. *Separation and Purification Technology*, 179, 291-296. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.036>
- Salager, J.-L., Graciaa, A., y Marquez, R. (2022). Analyzing the surfactant classification confusion through the HLD formulation equation. *JCIS Open*, 8, 100060. <https://doi.org/10.1016/j.jciso.2022.100060>
- Salager, J.-L., Marquez, R., Delgado-Linares, J. G., Rondon, M., y Forgiarini, A. (2022). Fundamental Basis for Action of a Chemical Demulsifier Revisited after 30 Years: HLDN as the Primary Criterion for Water-in-Crude Oil Emulsion Breaking. *Energy & Fuels*, 36(2), 711-730. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03349>
- Sousa, A. M., Matos, H. A., y Pereira, M. J. (2022). Properties of Crude Oil-in-Water and Water-in-Crude Oil Emulsions: A Critical Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(1), 1-20. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02744>
- Sousa, A. M., Pereira, M. J., y Matos, H. A. (2022). Oil-in-water and water-in-oil emulsions formation and demulsification. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 210, 110041. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.110041>
- Tadros, T. F. (2013). Emulsion Formation, Stability, and Rheology. En *Emulsion Formation and Stability* (pp. 1-75). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527647941.ch1>
- Tian, Y., Zhou, J., He, C., He, L., Li, X., y Sui, H. (2022). The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review. *Processes*, 10(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/pr10040738>
- Umar, A. A., Saaïd, I. B. M., Sulaimon, A. A., y Pilus, R. B. M. (2018). A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 165, 673-690. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014>
- Venkataraman, P., Tang, J., Frenkel, E., McPherson, G. L., He, J., Raghavan, S. R., Kole-

- snichenko, V., Bose, A., y John, V. T. (2013). Attachment of a Hydrophobically Modified Biopolymer at the Oil–Water Interface in the Treatment of Oil Spills. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(9), 3572-3580. <https://doi.org/10.1021/am303000v>
- Wang, D., Yang, Diling, Huang, C., Huang, Y., Yang, Dingzheng, Zhang, H., Liu, Q., Tang, T., Gamal El-Din, M., Kemppi, T., Perdicakis, B., y Zeng, H. (2021). Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review. *Fuel*, 286, 119390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119390>
- Wennerström, H., Söderman, O., Olsson, U., y Lindman, B. (1997). Macroemulsions versus microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Frontiers in Colloid Chemistry an International Festschrift to Professor Stig E. Friberg*, 123-124, 13-26. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03848-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03848-4)