

*Universidad de Los Andes.
Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química.
Mérida edo Mérida.*

*Estudio de la interacción interfacial en un
sistema membrana/aceite/solución acuosa.*

*Elaborado por:
Bachiller: Ysamar Orta M.
Tutores: Prof. Antonio Cárdenas.
Prof. Franklin Salazar.*

Mérida, 30 de Marzo de 2009

Agradecimientos.

A Dios y la Virgen por cada día iluminar mi camino.

A mi mamá por brindarme su apoyo incondicional.

A mis tutores, los profesores Antonio Cárdenas y Franklin Salazar por darme la orientación y ayuda necesaria para la realización de este trabajo, a ustedes un agradecimiento muy especial. Siempre los recordaré.

A los técnicos del laboratorio Julio y Yajaira, por la ayuda brindada cada día en mi trabajo experimental.

A la ingeniero Mairís Guevara, un agradecimiento muy especial por su responsabilidad, paciencia y colaboración, ello fue de gran importancia en el trabajo experimental.

A los profesores Fermín Ontiveros y José Gregorio Delgado por la ayuda brindada cuando lo necesité.

Al laboratorio de Síntesis Industrial, Separación y Mezclado y al laboratorio FIRP.

Resumen

El estudio del comportamiento interfacial implica la comprensión de diversos conceptos como mojabilidad, ángulo de contacto y tensión interfacial. La mojabilidad es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, y el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto. Por su parte la tensión interfacial puede definirse como una fuerza que actúa perpendicularmente sobre la superficie de un líquido, hacia el interior de este, impulsando las moléculas de los límites hacia el interior de la gota. Existen fuerzas repulsivas y atractivas involucradas en sistemas interfaciales, las fuerzas atractivas o de Van der Waals y las fuerzas repulsivas provocadas por la doble capa interfacial.

En este trabajo se estudiaron interacciones en una interfase crudo/solución acuosa/membrana polimérica. Se emplearon diferentes soluciones acuosas con variaciones de pH (4, 7 y 10) y de concentración de sal ($1 \cdot 10^{-1}$ M NaCl, $1 \cdot 10^{-2}$ M NaCl y $1 \cdot 10^{-3}$ M NaCl). Los crudos empleados fueron Furrial, una solución de crudo Hamaca/Ciclohexano 50/50 y una solución crudo Hamaca/Tolueno en igual proporción, estos fueron colocados sobre membranas de polisulfona.

Los resultados obtenidos llevaron a concluir que el comportamiento interfacial de los sistemas estudiados depende principalmente de la naturaleza del crudo, y de manera secundaria de factores como pH y fuerza iónica. La variación de pH y concentración de sal afectan los resultados debido a que la cantidad de iones en solución influye en la cantidad de fracciones hidrofílicas que se difunden del seno del crudo hacia la interfase. Se encontró en la mayoría de las muestras un aumento del ángulo de contacto al incrementar la concentración de sal, así como se observaron ángulos de contacto mayores a pH 10.

Indice

Capítulo I. Tensión superficial y Mojabilidad.....	2
1.1 Tensión superficial.....	2
1.1.1 Definición	2
1.1.2 Métodos para medidas de tensión interfacial.....	7
1.1.2.1 Método de la elevación capilar	8
1.1.2.2 Métodos de la placa de Wilhelmy	8
1.1.2.3 Método del anillo.....	10
1.1.2.4 Métodos del volumen y del peso de gota.....	10
1.1.2.5 Método de la gota pendiente.....	11
1.1.2.6 Método de la vena líquida variable.....	11
1.2 Fuerzas Superficiales.....	12
1.2.1 Fuerzas de Van der Waals.....	12
1.2.2 Doble capa eléctrica interfacial.....	13
1.2.3 Teoría de la estabilidad de los coloides liofóbicos.....	18
1.3 Mojabilidad y Angulo de Contacto.....	20
1.3.1 Definiciones.....	20
1.3.1.1 Mojabilidad y ángulo de contacto.....	20
1.3.1.2 Angulo de contacto dinámico y estático.....	23
1.3.1.3 Fuerzas de interacción en ángulo de contacto.....	24
1.3.1.4 Histéresis.....	26
1.3.2 Factores que modifican el ángulo de contacto.....	27
1.3.4 Métodos para la medición de ángulos de contacto.....	28
Capítulo II. Emulsiones.....	30
2.1 Definición.....	30
2.2 Clasificación de las emulsiones.....	30
2.3 Estabilidad de emulsiones	33
2.4 Filtración de emulsiones.....	34
2.4 Crudos.....	35
2.4.1 Propiedades del Crudo.....	35
2.4.2 Composición del Crudo.....	38

2.4.3	Asfáltenos.....	40
2.4.5	Emulsiones crudo – agua.....	42
2.4.6	Efecto de la adición de disolventes orgánicos en emulsiones crudo – agua....	43
	Capítulo III. Membranas.....	44
3.1	Definición.....	44
3.2	Clasificación de las membranas.....	45
3.2.1	Clasificación según la estructura y el tamaño de poro.....	45
3.2.2	Clasificación según la naturaleza química.....	46
3.2.3	Clasificación según la afinidad de la membrana.....	47
3.3	Técnicas de filtración con membranas.....	48
3.3.1	Microfiltración.....	48
3.3.2	Ultrafiltración.....	48
3.3.3	Nanofiltración.....	49
3.3.4	Ósmosis inversa	50
3.3.5	Diálisis	50
3.3.6	Electrodiálisis.....	51
3.3.7	Membranas líquidas.....	51
3.4	Fenómenos de polarización.....	51
	Objetivos.....	55
	Capítulo IV. Antecedentes.	56
	Capítulo V. Metodología experimental.....	58
5.1	Equipos y material de trabajo.....	58
5.2	Procedimiento experimental.....	61
	Capítulo VI. Resultados y Discusiones.....	65
6.1	Cinética de Ángulo de Contacto.....	65
6.2	Influencia del pH y la concentración de electrolitos.....	69
6.3	Propiedades interfaciales.....	73
6.4	Resultados medidas de ángulo de contacto dinámicos para Hamaca/Tolueno...	78
	Conclusiones.....	84



Introducción.

Son innumerables los procesos que involucran fenómenos interfaciales, por ello cada día se realizan más estudios relacionados al tema. En este trabajo se estudian los diferentes comportamientos adoptados por interfases membrana polimérica – crudo – solución acuosa, con la finalidad de emplear los resultados obtenidos conjuntamente con otros estudios en tratamientos de aguas residuales, mediante la técnica de filtración.

Entre los factores que afectan la filtración de emulsiones crudo en agua, se encuentra la mojabilidad que experimenta el crudo hacia la membrana, la cual depende de la naturaleza del crudo, de las características de la membrana y de las condiciones la solución acuosa. La afinidad que tenga el crudo por la membrana se ve definida por el ángulo de contacto que se forme entre ambos, en los métodos de filtración el rendimiento se ve afectado directamente por dicha afinidad debido a fenómenos de polarización que se presentan en dichos métodos.

Al ser el agua uno de los recursos naturales mas importantes se hace fundamental su recuperación, es por ello que se busca optimizar los métodos de tratamiento de agua mediante el uso de membranas, ya que si se logra minimizar al máximo la mojabilidad del crudo por la membrana se aumentará el rendimiento del tratamiento, debido a que se puede retardar el ensuciamiento.

Es fundamental entender las interacciones que ocurren en un sistema que involucre crudo, membranas poliméricas y soluciones acuosas ya que de ello depende la comprensión de los fenómenos que ocurren y es posible entonces diseñar membranas que se taponen menos, obteniendo mejores resultados en las operaciones de filtración, que resultarán más económicas si se logran diseñar membranas “antiensuciamiento”. Conocer bien los fenómenos interfaciales contribuye decididamente en la dirección indicada.



Capítulo I. Tensión superficial y Mojabilidad.

En este capítulo se introducirán conceptos muy importantes que se utilizan en este trabajo, entre ellos la tensión superficial y la mojabilidad.

1.1 Tensión Superficial.

1.1.1 Definición.

La tensión superficial puede definirse como una fuerza que actúa perpendicularmente sobre la superficie de un líquido, hacia el interior de este, impulsando las moléculas de los límites hacia adentro de la gota, y con ello disminuyendo el área superficial.

El fenómeno de tensión superficial se puede explicar a partir del hecho de que las moléculas ubicadas en el interior del líquido, están sometidas a fuerzas atractivas en todas direcciones, mientras que aquellas moléculas situadas en la superficie, se ven afectadas por fuerzas atractivas hacia el interior del líquido. Debido a ello, gran parte de las moléculas ubicadas en el límite migran hacia el interior, provocando la contracción espontánea de la superficie. Esta es la razón por la cual las gotas de líquido y las burbujas de un gas tienden a adoptar una forma esférica [1].

Desde un punto de vista mecánico, la tensión superficial se define como la fuerza que ejerce la superficie por unidad de longitud de esta misma, la ecuación correspondiente es:

$$\gamma = F / 2l \quad (1.1)$$

Donde, F es la fuerza que debe hacerse para mantener una superficie de ancho l, como puede verse en la figura 1.1. El factor 2 se debe a que una superficie tiene dos lados, y por ende dos áreas, por lo que la tensión actúa doblemente. [2].



Sin embargo, esta definición aunque es válida para películas líquidas, resulta imprecisa para líquidos puros, ya que existe ausencia de una superficie elástica. Por tal motivo, resulta una mejor opción definir la tensión superficial, como el trabajo necesario para aumentar el área de una superficie en una unidad, de manera irreversible, a temperatura constante [1]. Las unidades de tensión superficial según esta definición son J/m^2 en sistema internacional (SI) o erg/cm^2 en el sistema cgs [3].

Para entender mejor esta definición conviene considerar el aparato empleado para medidas de tensión superficial ilustrado en la figura 1.1.

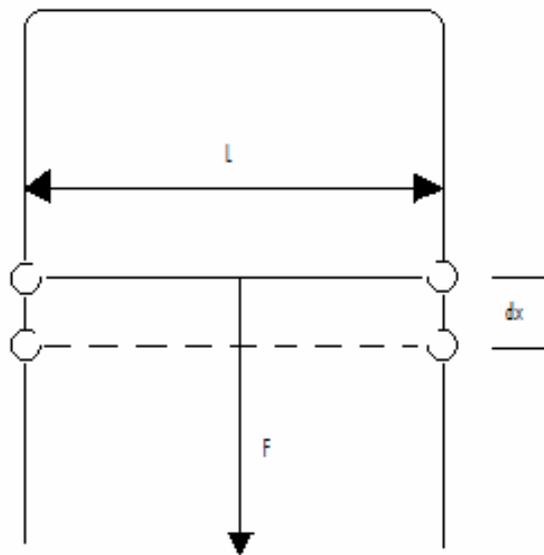


Figura 1.1. Definición de tensión superficial.

Al aplicar una fuerza infinitesimalmente mayor que la fuerza de equilibrio al pasador en la figura 1.1, este se desplazara a través del alambre por una distancia dx . La energía gastada para incrementar el área de la película, resulta del producto entre la fuerza y la distancia, y resulta ser:

$$dA = 2.l.dx \quad (1.2)$$

Por consiguiente, el trabajo realizado sobre el sistema esta dado por:



$$W = Fdx = \gamma 2l dx = \gamma dA \quad (1.3)$$

Resultando la ecuación:

$$W = \gamma dA \quad (1.4)$$

La termodinámica establece que el trabajo no es independiente de la trayectoria del proceso, para este caso el trabajo depende de la manera en que se realice la variación de área superficial

Es de importancia mencionar que existe una tendencia a disminuir espontáneamente el área, por parte del movimiento de las superficies. De tal forma, que es conveniente enfatizar cuando el trabajo es hecho por el sistema, y cuando el trabajo es hecho sobre el sistema en el cambio de área.

Si el trabajo realizado por el sistema se define como δW , se tiene:

$$\delta W = -\gamma dA \quad (1.5)$$

Según la ecuación 1.5, una disminución del área implica un trabajo realizado por el sistema, mientras que un aumento de área requiere un trabajo realizado sobre el sistema. Esta convención de signo, es conveniente y consistente con la idea de que la energía es almacenada en la superficie [3].

Otro punto interesante a tratar, es la interpretación molecular de la tensión superficial, dado a que se tiene una fase en estado líquido se presentarán interacciones inter e intramoleculares, que producirán una adición de efectos que se manifiestan en el comportamiento interfacial.

Entre las principales interacciones moleculares que se presentan se encuentran:



- **Interacciones por puente de hidrógeno:** las interacciones por puente de hidrogeno pueden considerarse como el efecto químico más frecuente, este ocurre entre una molécula que contienen un átomo de hidrógeno y otra que contiene un átomo muy electronegativo. El hidrogeno es capaz de alinearse con este átomo electronegativo, permitiendo a las dos moléculas asociarse entre si, y del mismo modo otras moléculas se unen a estas dos. La fuerza de este tipo de interacciones es diez veces menor que la de los enlaces covalentes; además son disminuidas con el aumento de la temperatura, debido al rompimiento del enlace por el aumento de la energía cinética [4].
- **Fuerzas Electrostáticas:** entre las fuerzas electrostáticas se encuentran los enlaces metálicos y las interacciones por dipolo permanente. Los dipolos metálicos, en este caso, los electrones compartidos por los átomos de un metal, contribuyen a la atracción entre los átomos de iones metálicos contenidos en la solución. Las interacciones por Dipolo permanente, ocurren debido a que las moléculas polares tienen zonas relativas de carga positiva y negativa, las zonas que poseen cargas iguales se repelen y aquellas con cargas opuestas se atraen [4].
- **Fuerzas de atracción y repulsión en moléculas apolares:** entre ellas se contemplan los dipolos inducidos y las fuerzas intermoleculares. El dipolo inducido se define por la capacidad de una molécula no polar, que no posee un momento dipolar permanente, de generar cierta polaridad si sus electrones son perturbados al someterse a un campo eléctrico. Este fenómeno puede ocurrir también en moléculas polares, pero, con menor intensidad.

Con respecto a las fuerzas intermoleculares, se presentan los conceptos de polaridad y de no polaridad, para los cuales, London demostró que las moléculas al ser observadas por un periodo de tiempo determinado, se consideran no polares, pero si estas eran fotografiadas instantáneamente, se observaría que poseen una polaridad temporal.

Esta polaridad temporal es producida por las oscilaciones de los electrones alrededor del núcleo de los átomos, generando perturbaciones en la distribución electrónica.



A pesar de que los momentos dipolares inducidos poseen un momento dipolar promedio igual a cero, son capaces de generar un campo eléctrico e inducir dipolos en las moléculas vecinas, denominándose este hecho como Fuerza Dipolo Inducido-Dipolo Inducido. London demostró que el potencial energético de dos moléculas de geometría esférica i y j , ubicadas a grandes distancias puede expresarse como

$$\Gamma_{ij} = -3/2 \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{I_i \cdot I_j}{I_i + I_j} \right) \quad (1.6)$$

Donde, α es la polarizabilidad de la molécula, I es el potencial de ionización, ϵ_0 es la constante dieléctrica para potenciales debido a dipolos inducidos y r la distancia entre moléculas. Esta ecuación no es apropiada cuando el r es menor que el diámetro molecular o es un valor pequeño.

La ecuación de London se ve influenciada principalmente por la polarizabilidad, es decir, la facilidad con que se desplazan los electrones de una molécula bajo un campo eléctrico. Por otra parte London realizó cálculos de energías potenciales con sistemas de moléculas sencillas y encontró una expresión general descrita por la ecuación:

$$\Gamma_{\text{atracción}} = - B/ r^m \quad (1.7)$$

Donde B se calcula separadamente para cada una de las contribuciones debida a los efectos dipolo-dipolo, de inducción y de dispersión.

Como se mencionó anteriormente r no debe tener valores pequeños debido a que este caso las fuerzas atractivas se convierten en repulsivas, porque las nubes de carga electrónica de las moléculas se solapan. El potencial de repulsión, aunque la no polaridad no haya sido entendida del todo, según bases teóricas puede expresarse como una función exponencial de la distancia intermolecular, expresándose mediante la siguiente relación:



$$\Gamma_{\text{repulsión}} = A/r^n \quad (1.8)$$

Donde A es una constante positiva y n un factor entre 8 y 16.

Al efectuar la diferencia entre las fuerzas repulsivas y las atractivas entre moléculas no polares, se obtiene que la energía potencial total es la suma de los potenciales por separado:

$$\Gamma_{\text{Total}} = \Gamma_{\text{repulsión}} + \Gamma_{\text{Atracción}} = A/r^n - B/r^m \quad (1.9)$$

Donde $n > m$.

Existen otros efectos que influyen en el comportamiento interfacial, sin embargo no son nombrados por ser menos relevantes. El punto principal de las interacciones anteriormente nombradas es la alta especificidad de las fuerzas de London. Para que existan fuerzas de London, tan solo basta la presencia de moléculas, mientras que otros tipos de interacciones requieren condiciones más específicas, tales como alta electronegatividad, ionización metálica, geometría molecular. [4]

Por último, se considera la variación de la tensión superficial con la temperatura. En la mayoría de los líquidos la tensión disminuye al aumentar la temperatura siguiendo un comportamiento aproximadamente lineal. Se han propuesto algunas relaciones empíricas, entre ellas la de Ramsay y Shield:

$$\gamma (Mx/\rho)^{2/3} = k (T_c - T - 6) \quad (1.10)$$

Donde M es la masa molecular del líquido, ρ la densidad, x el grado de asociación, T_c la temperatura crítica y k una constante [1].

1.1.2 Métodos para medidas de tensión interfacial.

Existen varios métodos para medir la tensión interfacial, entre ellos se tiene:



1.1.2.1 Método de la elevación capilar.

Es uno de los métodos más exactos, si se emplea correctamente. Dado que las medidas no implican una perturbación de la superficie, es posible seguir efectos en el tiempo.

En la práctica, este método solo se utiliza si el ángulo de contacto es cero, debido a la incertidumbre en la medida correcta de ángulos de contacto. Para este caso, la tensión superficial se calcula mediante la relación:

$$\gamma = \frac{1}{2} rh\Delta\rho g \quad (1.11)$$

Donde $\Delta\rho$ es la densidad del líquido menos la del vapor, r el radio del capilar y h la altura de líquido alcanzada en el capilar, tal como se muestra en la figura 1.2.

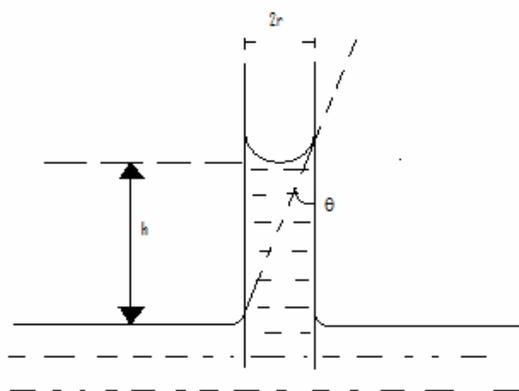


Figura 1.2 Elevación capilar.

1.1.2.2 Métodos de la placa de Wilhelmy [1,3]

Se presentan dos métodos, en los cuales se encuentra que del brazo de una balanza cuelga una placa de mica o un cubre de microscopio, el cual podría ser una lamina de Pt, que se sumerge parcialmente en el líquido. Para cada método se tiene:



- Al emplear el método de separación de la superficie, el recipiente que contiene el líquido baja gradualmente, sacando la lámina de él, como puede observarse en la figura 1.3. La tensión se calcula anotando la fuerza ejercida sobre la balanza en el momento de despegue.

Para una lamina de longitud x , ancho y , y peso W , suponiendo ángulo de contacto cero, se tiene:

$$\gamma = (W_{\text{desp}} - W) / (2(x + y)) \quad (1.12)$$

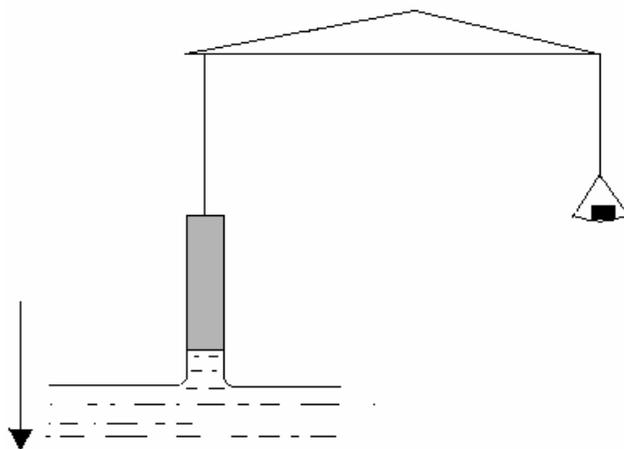


Figura 1.3 Método de separación.

- El método de la lámina o estático, es empleado para la medida de cambio de tensión superficial; se mide la variación de la fuerza necesaria para mantener la placa a un nivel de inmersión determinado al cambiar la tensión superficial (figura 1.4).

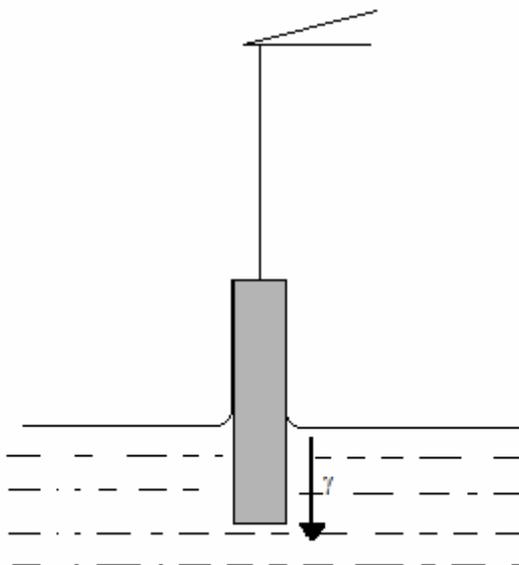


Figura 1.4 Método estático.

1.1.2.3 Método del anillo.

En este método se determina la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie, bien sea, suspendiendo el anillo del brazo de una balanza, o utilizando un sistema de hilo de torsión. La tensión superficial o interfacial, está relacionada con la fuerza necesaria para despegar el anillo a partir de la relación:

$$\gamma = \beta f / 4\pi r \quad (1.13)$$

Donde f es el empuje aplicado al anillo, en dinas, r el radio del anillo y β un factor de corrección.[1]

1.1.2.4 Métodos del volumen y del peso de gota. [1]

En este método se mide el peso o el volumen de las gotas de un líquido al desprenderse lentamente de la punta de un tubo estrecho colocado verticalmente, como se muestra en la figura 1.5; la tensión superficial se relaciona con el peso y volumen de las gotas al momento de caer según las relaciones respectivamente:



$$(1.14) \quad \gamma = \frac{\square mg}{2\pi r}$$

$$(1.15) \quad \gamma = \frac{\square v \rho g}{2\pi r}$$

Donde m es la masa de la gota, v el volumen, ρ la densidad del liquido, r el radio del tubo y \square es un factor de corrección.

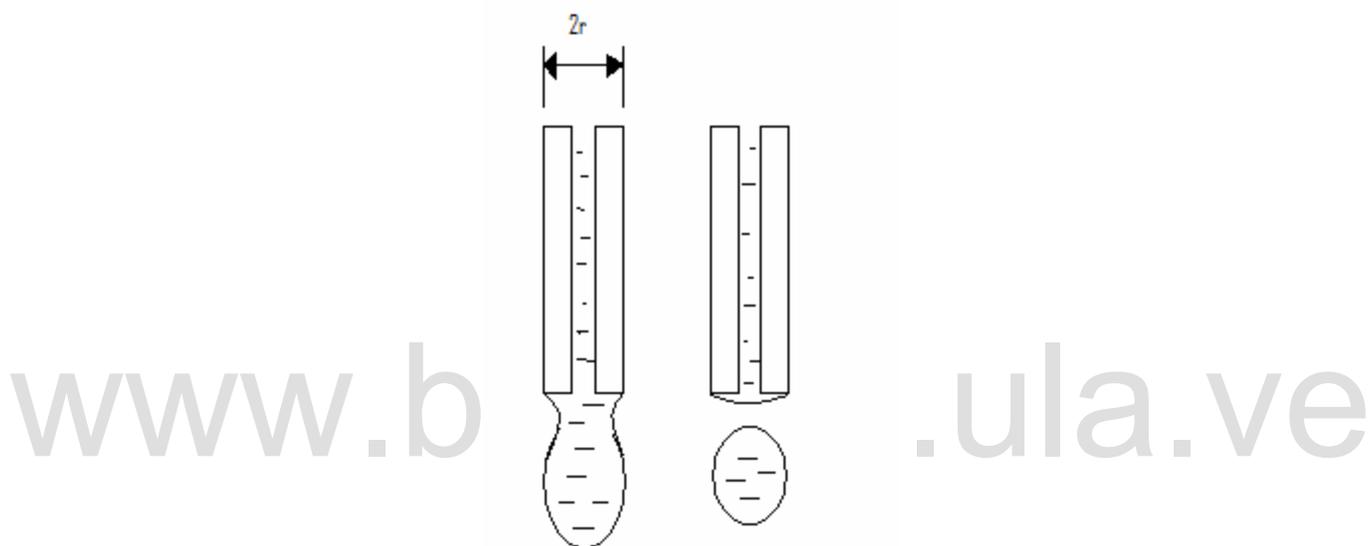


Figura 1.5 Separación de una gota.

1.1.2.5 Método de la gota pendiente.

Consiste en fotografiar o proyectar la imagen sobre papel milimetrado de una gota en su formación. A partir de la variación de las dimensiones de la gota se puede calcular la tensión superficial o interfacial.[1]

1.1.2.6 Método de la vena líquida variable.

A diferencia de los métodos descritos anteriormente, este método es dinámico, lo que permite la medición de tensiones superficiales de superficies recién formadas. De una punta de



sección elíptica sale una vena de líquido, inestable, y que oscila alrededor de una sección circular. A partir de las dimensiones de la vena, obtenidas fotográficamente, velocidad del flujo, entre otros parámetros, se puede calcular las tensiones superficiales.[1]

1.2 Fuerzas Superficiales.

1.2.1 Fuerzas de Van der Waals.

Las fuerzas de Van der Waals representan las fuerzas mas débiles a nivel molecular, su acción resulta importante al explicar interacciones ente moléculas y átomos con orbitales saturados donde no es probable una unión covalente adicional. Algunas han sido explicadas antes, pero se presenta la lista de ellas a continuación, con una breve explicación de cada una de ellas.

En 1873, Diderick Van der Waals reconoció la existencia de fuerzas débiles atractivas y repulsivas entre las moléculas de un gas, atribuyendo a este hecho las desviaciones observadas en la ley de gases ideales, esto incentivo a otros a investigar sobre su naturaleza.[5]

A diferencia del enlace covalente, que es efectivo a distancias internucleares pequeñas y esta asociado con la interpenetración e intercambio de electrones, el enlace de Van der Waals puede operar a distancias en que hay poco o ningún intercambio o interpenetración. [5]

Las fuerzas de Van der Waals poseen cuatro contribuciones importantes; un componente repulsivo que evita el colapso entre las moléculas cercanas, y un componente atractivo, el cual a su vez consiste en tres contribuciones distintas:

- Interacciones de Orientación o de Keeson (dipolo permanente/ dipolo permanente): esta interacción se da por las atracciones electrostáticas que se producen entre la zona cargada negativamente de una molécula y la positiva de otra, lo que provoca que las moléculas se vayan orientando unas con respecto a otras. [6]

- Interacciones de inducción o de Debye (Dipolo permanente /Dipolo Inducido): se da por la interacción atractiva entre un dipolo permanente y uno inducido, en este caso se tiene un



átomo polarizable en el cual la nube de electrones de determinada carga se desplaza hacia un extremo separándose las cargas negativas de las positivas, en este momento ocurre la atracción entre el dipolo permanente y el inducido que se formó. [5]

.- Interacciones de dispersión o de London (dipolo inducido/ dipolo inducido): son fuerzas muy débiles que aumentan con el número de electrones de la molécula. Estas interacciones explican el comportamiento de los gases nobles, para ello London introdujo la noción de momento dipolar fluctuante; en la cual la configuración electrónica de una molécula cambia permanentemente, a pesar de que el valor promedio del momento dipolar sea nulo en cada instante existe un momento dipolar no nulo. Estos momentos dipolares fluctuantes inducen momentos dipolares en las moléculas vecinas creando atracción. [6]

Todas las fuerzas intermoleculares de Van der Waals presentan anisotropía (excepto aquellas entre átomos de dos gases nobles), lo que significa que dependen de la orientación relativa de las moléculas. Las interacciones de inducción y dispersión son siempre atractivas, sin importar su orientación, pero el signo de la interacción cambia con la rotación de las moléculas. Esto es, la fuerza electrostática puede ser atractiva o repulsiva, dependiendo de la orientación mutua de las moléculas. Cuando las moléculas tienen movimiento térmico, como cuando están en fase gaseosa o líquida, la fuerza electrostática se reduce significativamente, debido a que las moléculas rotan térmicamente y experimentan las partes repulsiva y atractiva de la fuerza electrostática. Algunas veces, este efecto se expresa indicando que el "movimiento térmico aleatorio cerca a la temperatura ambiente puede imponerse o distorsionarla" (refiriéndose al componente electrostático de la fuerza de Van der Waals). Claramente, el efecto térmico promedio es mucho menos pronunciado para las fuerzas atractivas de inducción y dispersión.

1.2.2 Doble capa eléctrica interfacial

En una interfase siempre se presenta una desigualdad en la distribución de las cargas eléctricas de ambas fases; una fase adquiere una carga neta de un signo y la otra la carga equivalente de signo opuesto, originando un potencial a través de la interfaz que se define como doble capa eléctrica. Debido a que es necesario que la carga neta sea neutra, deben estar balanceadas las cargas en ambas interfases, es decir por cada carga de determinado signo en una fase debe haber otra de signo contrario en la otra fase.



En la investigación uno de los mayores inconvenientes que se ha presentado es la dificultad para determinar la distribución exacta de la neutralización de cargas alrededor de la superficie, debido a que esta distribución determina la velocidad a la que el potencial eléctrico cambia con la distancia a la superficie cargada. [7]

Otro motivo por el cual puede cargarse la superficie es la adsorción en la interfase de iones inicialmente presentes en la fase acuosa, los cuales pueden ser iones de tipo surfactante, aniones o cationes inorgánicos. La adsorción selectiva podría darse debido a la hidratación, ya que los iones hidratados suelen ser más voluminosos y por lo tanto se mantienen más alejados de la interfase. Generalmente los aniones se hidratan menos que los cationes, y como resultado de ello se adsorben más. En una interfase agua/ aceite los pocos protones hidratados H_3O^+ tienden a alejarse más de la interfase que los iones OH^- debido a que son más voluminosos, por este hecho se produce un defecto de adsorción de carga positiva, teniendo la interfase una carga superficial negativa. [3,7]

Para el caso de interfases líquido/líquido, se tienen que ciertos líquidos apolares pueden contener sustancias susceptibles a ionizarse en la interfase, el crudo es un buen ejemplo de ello ya que contiene cierta concentración de ácidos carboxílicos, los cuales pueden ionizarse:



Al disociarse el grupo carboxilato queda en la interfase y el protón pasa a la fase acuosa.

En las superficies sólidas polares se tiene que se rompen enlaces, produciendo sitios cargados negativa o positivamente, y que al contacto con la fase acuosa resultan en una hidroxilación. La adsorción relativa de iones H^+ y OH^- determinan la densidad de carga, es decir la carga eléctrica por unidad de superficie. Si las concentraciones de H^+ y OH^- adsorbidas son iguales el pH correspondiente se denomina punto de carga cero. [3,7]

Una de las teorías que habla acerca de la distribución de cargas neutralizantes alrededor de una superficie cargada fue planteada por Von Helmholtz, la cual supone que todos los contraiones se colocan en una línea paralela a la superficie cargada, a una distancia de aproximadamente un diámetro molecular. Según esta teoría el potencial eléctrico disminuye



rápidamente a cero a una corta distancia desde la capa superficial, este comportamiento puede verse en la figura 1.6

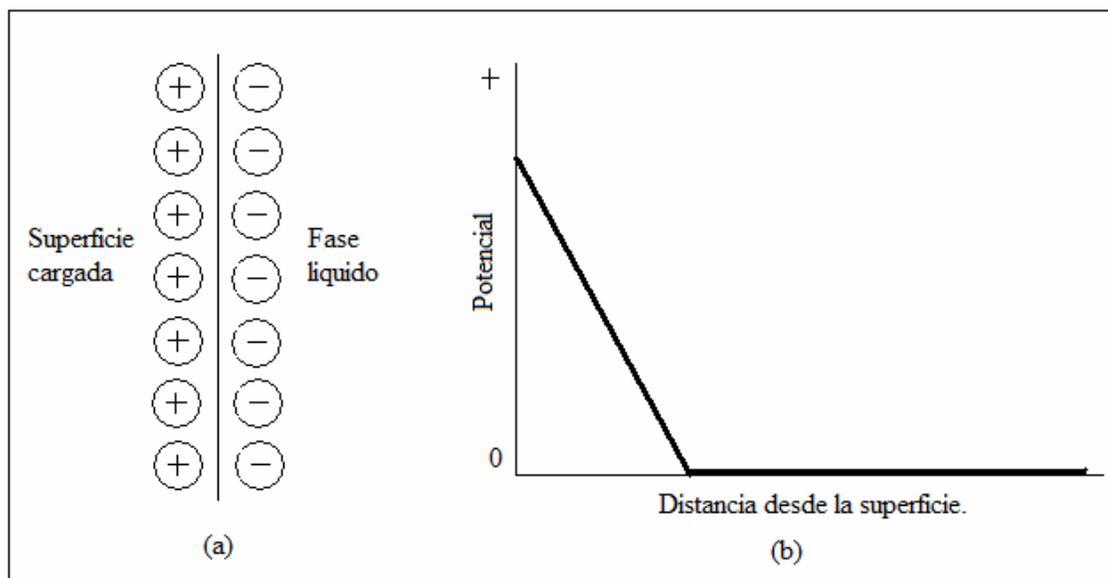


Figura 1.6 Modelo de Helmholtz. (a) Distribución de las cargas en la superficie cargada. (b) Variación del potencial eléctrico en función de la distancia desde la superficie cargada.

A pesar de que este modelo permitió ver a la doble capa interfacial como un condensador de placas paralelas, no fue sustentable debido a que la agitación térmica provoca que las cargas se difundan desde la superficie cargada hasta el seno de la solución.

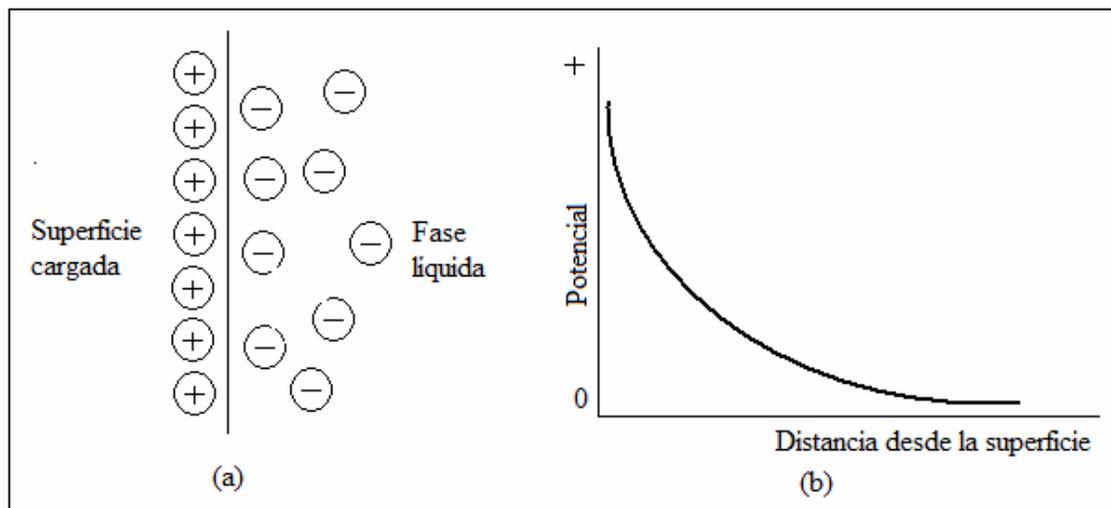


Figura 1.7 Modelo de Gouy - Chapman. (a) Distribución de los contraiones en la superficie cargada. (b) Variación del potencial eléctrico en función de la distancia desde la superficie cargada.

Más tarde se desarrollo otra teoría por Gouy y Chapman en la cual se plantea una distribución difusa de contraiones, donde la concentración de iones disminuye rápidamente al alejarse de la superficie cargada hacia el seno de la solución. Este modelo se adecua a superficies con baja densidad de carga, o distancias alejadas de la superficie, sin embargo no resulta útil cuando las superficies poseen alta densidad de carga o a distancias cortas desde la superficie, debido a que no incluye el diámetro iónico de las cargas en solución tomando a las cargas como puntuales.

Mas tarde el modelo de Gouy y Chapman fue mejorado por Stern, quien dividió la solución en dos partes, la primera de ellas se conforma por una capa de contraiones fuertemente adheridos a la superficie cargada sobre lugares fijos, en forma de monocapa, esta se denomina capa de Stern. Y la segunda parte es una capa de contraiones difusa similar a la del modelo de Gouy – Chapman. El plano de separación entre las dos capas se denomina plano de cizalla. Respecto al potencial, se tiene un valor máximo en la superficie cargada el cual va disminuyendo rápidamente a través de la capa de Stern y luego disminuye gradual mente al encontrarse en la capa difusa como se muestra en la figura 1.8

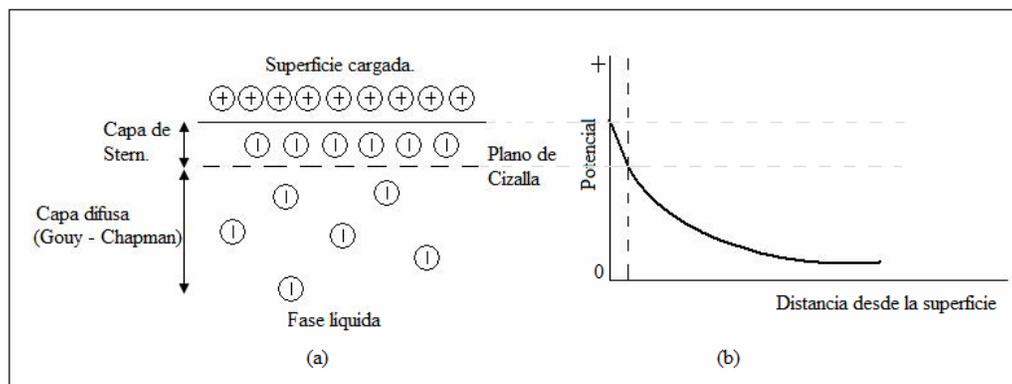


Figura 1.8 Modelo de Stern. (a) Distribución de los contraiones en la superficie cargada. (b) Variación del potencial eléctrico en función de la distancia desde la superficie cargada.

Otros casos que pueden darse se ilustran en la figura 1.9, el primero de ellos (a) muestra que la carga negativa de la capa de Stern excede la carga positiva de la interfase sólida, como consecuencia la capa difusa posee una carga neta positiva. Los casos ilustrados en las partes (b) y (c) de la figura muestran los fenómenos que corresponden a una interfase sólida cargada negativamente.

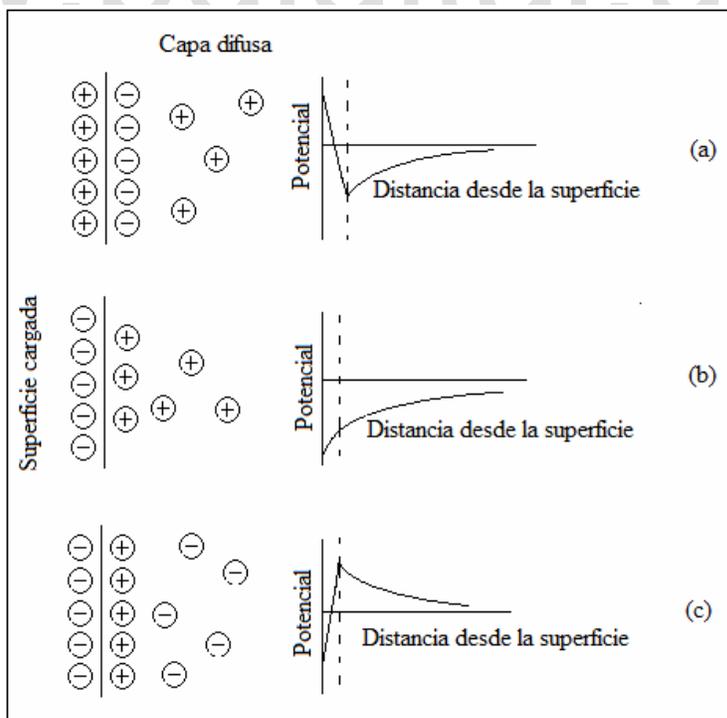


Figura 1.9 Casos del modelo de Stern.



El potencial en el plano de cizalla, que es también el límite del flujo de la capa difusa, se denomina potencial zeta, generalmente este es considerado como un parámetro empírico que se determina mediante experimentos electrocinéticos, determinando así la contribución de la electrización interfacial. [3,7,8]

1.2.3 Teoría de la estabilidad de los coloides liofóbicos.

Los coloides liofóbicos son dispersiones de un material que no posee afinidad con el medio dispersante. Se forman mediante un proceso de molienda extrema o por microprecipitación de partículas dentro del sistema.

La estabilidad coloidal depende de fuerzas atractivas y repulsivas presentes en este tipo de sistemas, el equilibrio entre ambas se explica según la teoría de DLVO (desarrollada por Derjaguin y Landau en la Unión Soviética y por Verwey y Overbeek en Holanda), la cual supone que la estabilidad coloidal se debe principalmente a las interacciones de largo alcance que ocurren entre las gotas. Esta teoría considera dos tipos de fuerzas: las fuerzas de Van der Waals (V_A) que son atractivas y de largo alcance y las fuerzas electrostáticas (V_R) que son repulsivas debido a las cargas que se encuentran en las superficies de las gotas que crean una energía de repulsión, según la doble capa interfacial.

La atracción de Van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto de atracción es aditivo debido a que una molécula del primer coloide experimenta la atracción de Van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas.

La repulsión electrostática se hace importante en el momento en el que los coloides se aproximan a tal distancia que la doble capa comienza a interferir presentándose repulsión entre las partículas. La suma de las interacciones atractivas (V_A) y las repulsivas (V_R) dan como resultado la energía potencial total de interacción: [9]

$$V_T = V_A + V_R \quad (1.17)$$



Gráficamente las fuerzas de repulsión varían como una exponencial decreciente en función de la distancia, mientras que las fuerzas de atracción disminuyen en función de cierta potencia dada por la distancia entre partículas, como se ve en la figura 1.10

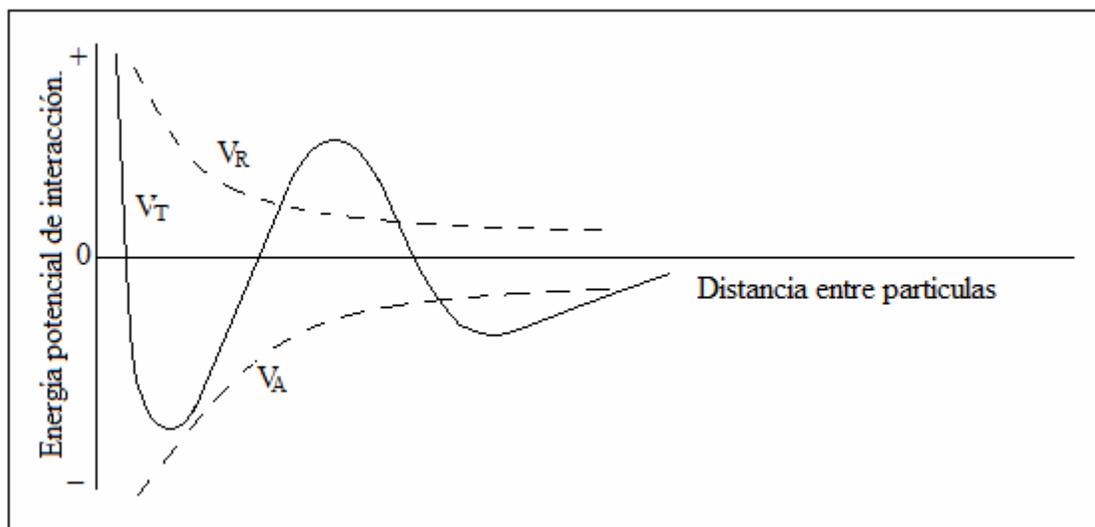


Figura 1.10 Grafica de la energía potencial de interacción en función de la distancia entre partículas.

Las fuerzas de interacción varían en función de la distancia que existe entre las gotas. Dependiendo de las intensidades relativas de los potenciales de atracción y repulsión, se puede dibujar la curva de potencial de interacción frente a la distancia entre las gotas. El término de atracción V_A puede dominar sobre el término V_R cuando d es muy grande o muy pequeño, es allí cuando se presentan los dos mínimos. A separaciones intermedias, las repulsiones superan las fuerzas de atracción y se crea una barrera energética que anula la coagulación, es decir, cuando las superficies están cargadas y los iones adsorbidos, específicamente, no apantallan dichas cargas superficiales existentes en las gotas. Generalmente, el primer mínimo es tan profundo que una vez las gotas lo superan, la agregación entre ellas se vuelve irreversible.

En una emulsión, si la distancia media existente entre las gotas es mayor que la distancia correspondiente al segundo mínimo, el sistema crece en energía agregando las gotas y por lo tanto estas acabarán floculando. Una vez que las gotas se acercan bien por floculación o por flotación, puede que coagulen dentro del primer mínimo y por tanto mantendrán su identidad como gotas



separadas. Si la capa que los agentes tensioactivos forman alrededor de las gotas se inestabiliza, ocurrirá la coalescencia. Y esta es la etapa final en la vida de una gota dentro de una emulsión.

1.3 Mojabilidad y Angulo de Contacto.

1.3.1 Definiciones

A continuación se muestran algunas definiciones de términos importantes:

1.3.1.1 Mojabilidad y ángulo de contacto.

La mojabilidad es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, y el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto.

Al colocar una gota de líquido sobre una superficie sólida plana, sumergida en un fluido, la gota se extiende sobre la superficie presentando cierto ángulo de contacto, hasta que el contacto trifásico establece un equilibrio.

En presencia de tres fases inmiscibles, se tiene una línea de contacto trifásico; a lo largo de esta línea, las tensiones interfaciales, de cada fase, ejercen una fuerza perpendicular a dicha línea, y tangente a la interfase correspondiente, como se ve en la figura 1.11, donde los términos γ_{FL} , γ_{SF} y γ_{LS} representan la tensión interfacial entre el fluido y el líquido; el sólido y el fluido; y el líquido y el sólido, respectivamente [1, 10].

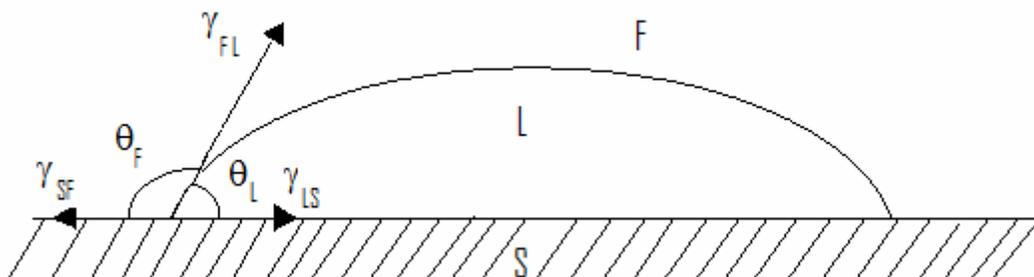


Figura 1.11 Contacto trifásico sólido – líquido - fluido.



En la línea de contacto trifásico se presenta un equilibrio vectorial de fuerzas dado por unidad de longitud, se tiene:

$$\gamma_{FL} + \gamma_{SF} + \gamma_{LS} = 0 \quad (1.18)$$

Bajo la suposición, de que la superficie es plana, se tiene que γ_{SF} y γ_{LS} son vectores que apuntan en dirección opuesta, por tanto γ_{SF} adquiere un signo negativo. Ahora bien, si se proyectan los vectores sobre el plano horizontal se tiene que γ_{FL} adopta la forma $\gamma_{FL} \cos\theta_L$; obteniéndose una fuerza neta horizontal nula, al relacionarse este hecho con la ecuación 1.16 se obtiene la ecuación de Neuman: [10]

$$\gamma_{SF} = \gamma_{LS} + \gamma_{FL} \cos\theta_L \quad (1.19)$$

Donde θ_L representa el ángulo formado entre el líquido y el sólido. El ángulo de contacto constituye un importante parámetro en la caracterización de superficies líquidas, ya que da una definición a la noción de mojabilidad e indica los parámetros superficiales para su medida.

El ángulo de contacto indica el grado de afinidad del líquido con la superficie, ello se evidencia en que el ángulo de contacto aumenta si la tendencia del líquido a esparcirse por la superficie disminuye. Un ángulo de contacto entre 0 y 90° indica que el líquido tiende a mojar la superficie, de hecho un ángulo de 0° se presenta cuando el líquido se esparce completamente por el sólido. Por el contrario un ángulo de contacto mayor a 90° indica que el líquido tiene poca mojabilidad en la superficie sobre la cual se encuentra, o simplemente no la moja [3].

En la ecuación de Neuman (ecuación 1.21) , la energía libre interfacial por unidad de área en la superficie que involucra al líquido y al fluido, corresponde a la tensión interfacial, parámetro que puede ser medido mediante diferentes métodos para este caso, mientras que para las superficies que involucran al sólido la tensión superficial no puede medirse, sin embargo estas superficies pueden relacionarse con el trabajo de adhesión.

El trabajo de adhesión es aquel realizado para separar dos fases, por una unidad de área. Tomando como ejemplo dos fases, una líquida y una sólida, contenidos en una tercera fase, al tratar de separarlas por una unidad de área, se forman dos nuevas superficies sólido/fluido y



liquido/fluido, el trabajo de adhesión para este cambio viene dado según la ecuación de Dupré:
[10]

$$W_{SL} = \gamma_{FL} + \gamma_{FS} - \gamma_{LS} \quad (1.20)$$

Esta ecuación es la expresión termodinámica de los factores del trabajo reversible de separación de las fases líquidas y sólidas, siendo igual al cambio de la energía libre del sistema.

Sustituyendo el término $\gamma_{FS} - \gamma_{LS}$ de la ecuación 1.19 en la ecuación 1.20 se obtiene la ecuación de Young:

$$W_{SL} = \gamma_{FL} (1 + \cos\theta_L) \quad (1.21)$$

Por otro lado, se tiene que el trabajo de adhesión de una sustancia con si misma se denomina trabajo de cohesión; y se denotará W_{LL} para el líquido L, además se considerará que se separa una unidad de área en el fluido F, el trabajo de cohesión viene dado por:

$$W_{LL} = 2 \gamma_{LF} \quad (1.22)$$

La diferencia entre el trabajo de adhesión del líquido con el sólido, ecuación 1.20, y el trabajo de cohesión del líquido, ecuación 1.22, se denomina coeficiente de expansión del líquido sobre el sólido, se tiene:

$$S_{L/S} = W_{SL} - W_{LL} = \gamma_{SF} - \gamma_{LS} - \gamma_{LF} \quad (1.23)$$

Finalmente, para ampliar un poco el concepto de ángulo de contacto y mojabilidad, es importante tomar en cuenta algunas consideraciones, entre ellas, se tiene que el valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Las fuerzas adhesivas son aquellas que representan una medida de la fuerza de atracción entre las moléculas de dos líquidos o sólidos diferentes; o de un líquido y un sólido; mientras que la fuerza de cohesión expresa la atracción entre moléculas de una misma sustancia, pueden considerarse como una medida de las fuerzas de Van der Waals presentes [3]. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy



grandes en relación con a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto resultará menor a 90° , las superficies que poseen esta característica se denominan hidrófilas.

Si ocurre el caso contrario, fuerzas de cohesión grandes con respecto a las fuerzas de adhesión resultará un ángulo mayor a 90° . Para este caso, las superficies se denominan hidrófobas. Este fenómeno puede ocurrir debido a las fisuras microscópicas en superficies químicamente heterogéneas; una superficie áspera se considera más hidrofílica que una lisa.

Por otra parte, se tiene que la modificación microscópica de la superficie ocurre por las fuerzas de Van der Waals, o por dobles capas eléctricas, dando lugar a fuerzas de repulsión entre las partículas.

Otro aspecto que puede considerarse, es la variación del tamaño de la gota, el cual depende de la interacción entre las moléculas de líquido y las de la superficie. [2]

1.3.1.2 Ángulo de contacto dinámico y estático.

El ángulo de contacto dinámico, es aquel medido en función del tiempo. En ocasiones, para la medición de este ángulo, así como el grado de absorción y de expansión, es necesario captar una secuencia de imágenes, para ello puede emplearse un goniómetro con cámara integrada, esto si el factor tiempo es crítico; de otro modo se toman medidas de ángulo de contacto con un intervalo de tiempo considerado.

Con respecto al ángulo de contacto estático, se considera como aquel que forma un líquido con una superficie sólida, no absorbente, al alcanzar un estado de equilibrio, donde la gota ha finalizado su expansión sobre la superficie. El ángulo de contacto estático no puede ser medido si el líquido penetra en los poros de sólido sobre el cual se encuentra, porque no habrá condición de equilibrio, y tampoco podrá ser medido si el líquido reacciona con sustancias solubles en la superficie sólida, ya que, la tensión superficial del líquido se alterará.



1.3.1.3 Fuerzas de interacción en ángulo de contacto.

Las fuerzas de interacción se dividen en tres componentes principales, fuerzas estructurales, un componente electrostático y uno de dispersión. Las fuerzas electrostáticas, para superficies hidrofóbicas, son de naturaleza repulsiva y surgen debido a un incremento en la energía libre de hidratación de los iones ubicados en la película que moja la fase sólida y sirve como separación entre esta y el fluido, de ser esta película agua las fuerzas serían fuerzas de hidratación.

El componente electrostático resulta de la presión osmótica que se origina debido al exceso de contraiones presentes en la capa líquida para satisfacer la electroneutralidad. Y finalmente la componente de dispersión resulta de las interacciones de Van der Waals entre las moléculas de la fase líquida y la sólida, siendo interacciones atractivas. Como se explicó en la sección tensión superficial, la combinación de estas fuerzas se explica mediante la teoría de DLVO. Sin embargo las fuerzas estructurales, cuando una o ambas superficies son hidrofóbicas tienen comportamientos alejados de la teoría del DLVO.

Para describir los comportamientos de mojabilidad de un líquido es fundamental entender las fuerzas de interacción, ya que del balance de estas depende la tendencia adoptada por el líquido a mojar o no, debido a que existe una presión en la fase no mojable denominada presión capilar, que es la diferencia de presión entre la fase que moja y la que no, y una presión en la película líquida que divide la fase sólida del fluido, a la cual la película colapsa y que se define como presión de desunión. La presión de desunión también puede decirse como la fuerza neta normal por unidad de superficie que actúa sobre esta; una presión positiva tiende a espesar la película y una presión negativa promueve el adelgazamiento de la película. La magnitud y signo son determinados por la interacción entre las fuerzas atractivas y repulsivas que actúan en la superficie [11]

Una expresión que relaciona estos términos es una modificación de la ecuación de Laplace – Young:

$$P_c = \Pi + 2 \cdot \gamma \cdot J \quad (1.24)$$



Donde P_c es la presión capilar, Π es la presión de desunión en la película, γ es la tensión interfacial entre las dos fases y J es la curvatura de la superficie, la cual es una medida cualitativa de la intensidad de las fuerzas atractivas y resulta positiva para una superficie cóncava y negativa si la superficie es convexa. [11]

Según la magnitud de la presión capilar la película podría ser inestable, estable o metaestable. En la figura 1.12 se representan las curvas correspondientes a la presión de desunión para una película acuosa entre una fase oleica y una sólida. En la parte (a) de la figura 1.12 se muestra un sistema donde la película es estable para cualquier aumento de la presión capilar, además en todo momento las fuerzas de repulsión prevalecen en todo momento con el fin de mantener la estabilidad. En este caso el ángulo de contacto es cero.

En la figura 1.12 (b) se muestra un sistema metaestable, en este caso la mojabilidad de la superficie sólida puede ser alterada por un aumento en la presión capilar, superando el máximo en la curva de fuerza interfacial versus distancia. Existe una distancia crítica a la cual las fuerzas atractivas se hacen preponderantes y desestabilizan la película provocando la adherencia como se observa en la figura.

Para películas con inestabilidad total se tiene que las fuerzas de atracción prevalecen en todo el rango de distancia entre la superficie mojable y la superficie no mojable, por lo tanto la superficie sólida preferiría estar en contacto con la superficie no mojable inicialmente y la mojabilidad podría alterarse espontáneamente.

Este sistema se muestra en la figura 1.12 (c).

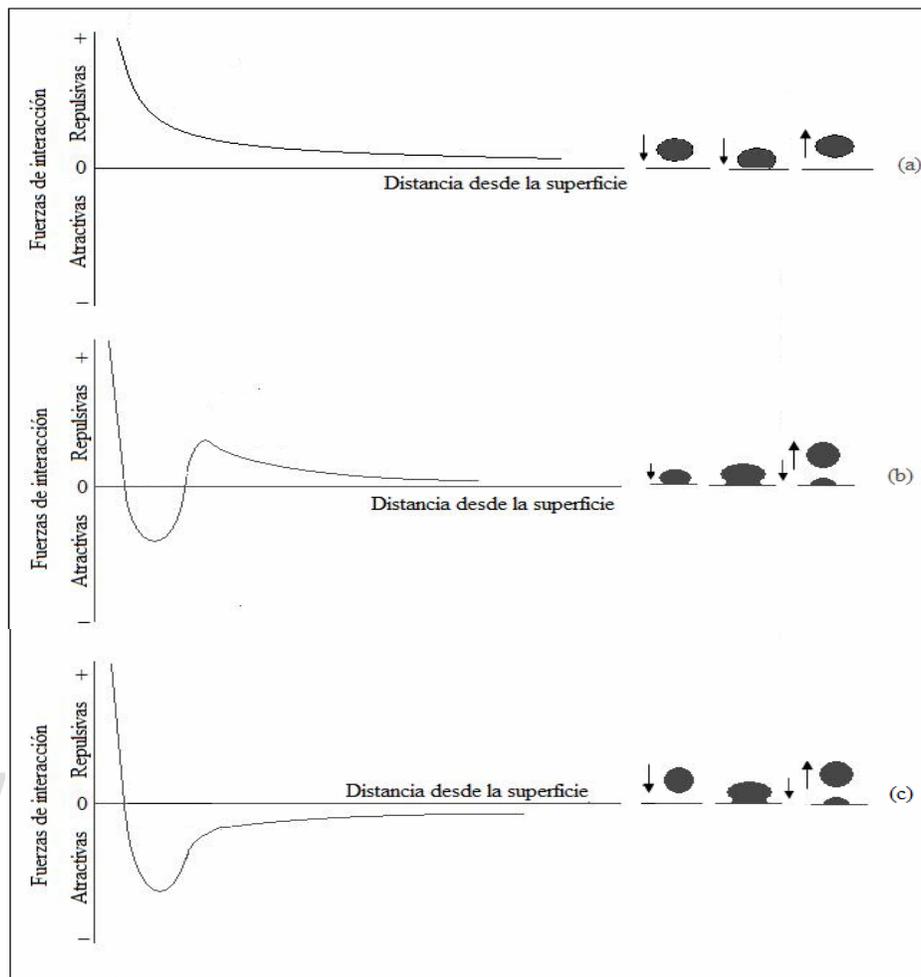


Figura 1.12 Representación esquemática de la presión de desunión en función de la distancia entre la fase no mojable y la superficie sólida, para sistemas estables, metaestable e inestables.

1.3.1.4 Histéresis.

La diferencia que se presenta entre el ángulo de avance y el de retroceso de una gota se denomina histéresis.

Cuando una gota de líquido resbala en una superficie seca, existe un rechazo inicial a mojar esta área seca. Ello genera un aumento en el ángulo de contacto de avance de la gota. De igual forma, una vez el área mojada, esta, intenta retener la gota generando un ángulo de contacto de retroceso menor.



1.3.2 Factores que modifican el ángulo de contacto.

El ángulo de contacto que un líquido forma con una superficie, se ve afectado por diferentes factores, entre ellos se tiene:

- La presencia de una monocapa de algún ácido graso absorbido en la superficie sólida ocasiona un aumento del ángulo de contacto, debido a que la interfase sólido – líquido es sustituida por la interfase ácido graso – líquido, disminuyendo el trabajo de adhesión de la superficie sólida y el líquido; según la ecuación de Young este hecho ocasiona un aumento en el ángulo de contacto. Otro factor importante es la existencia de una superficie sólida hidrofóbica, sobre la cual se añaden agentes con actividad superficial, en este caso se nota un aumento del trabajo de adhesión entre el sólido y el líquido y una disminución en la tensión superficial entre la gota y el fluido sobre ella. Este hecho promueve la disminución del ángulo de contacto según la ecuación de Young.

- La rugosidad de la superficie: la falta de uniformidad de la superficie ocasiona que el ángulo de contacto se aleje de 90° . Si el ángulo es mayor de 90° , el líquido penetra, llenando la mayoría de los huecos y poros del sólido, formando así una superficie plana, que realmente es en parte sólida y en parte líquida, dado que el líquido tendrá un ángulo de contacto igual a cero con respecto al líquido contenido en los poros y huecos del sólido, el ángulo resultante disminuirá.

Por otra parte si el ángulo de contacto es menor de 90° , el líquido no penetra en los poros del sólido, los cuales contienen aire, y por ello la superficie se considera plana, dado que la adhesión entre el aire y el líquido es casi nula, el ángulo de contacto aumentará.

Es importante resaltar que la posible causa de la histéresis, es la rugosidad de las superficies.[1]

3.3.- Otro factor determinante en el ángulo de contacto, es la existencia de especies que se adsorben y desorben sobre las interfases muy lentamente, por tal razón la energía superficial se ve modificada (tensión interfacial), complicando la aplicación de las ecuaciones vistas



anteriormente. Este efecto también puede producirse en mezclas; especialmente en crudos donde los efectos tienden a ser mayores por la complejidad de sus mezclas [10].

1.3.4 Métodos para la medición de ángulos de contacto.

Uno de los métodos más sencillos para la medición de ángulos de contacto es mediante la observación de una gota colgante, la cual es fotografiada, facilitando la medición del ángulo. Una alternativa a este método consiste en la utilización de un goniómetro, el cual permite una medida directa del ángulo de contacto. Para estos métodos no es necesario conocer la tensión superficial y el delta de densidades, además se necesita un mínimo de líquido; sin embargo se considera a la superficie sólida como plana, lisa y químicamente homogénea, a pesar de que ninguna superficie cumple totalmente con estas condiciones.[3].

Otro método empleado es del plato inclinado, este, consiste en sumergir una superficie sólida, lisa, en un líquido, variando su ángulo de inclinación hasta que la superficie de líquido este completamente horizontal con respecto a la superficie del sólido sobresale del líquido, como se observa en la figura 1.13 en esta condición se mide el ángulo formado entre la superficie de líquido y el sólido sumergido. Este método requiere una cantidad de líquido considerable. [1, 3]

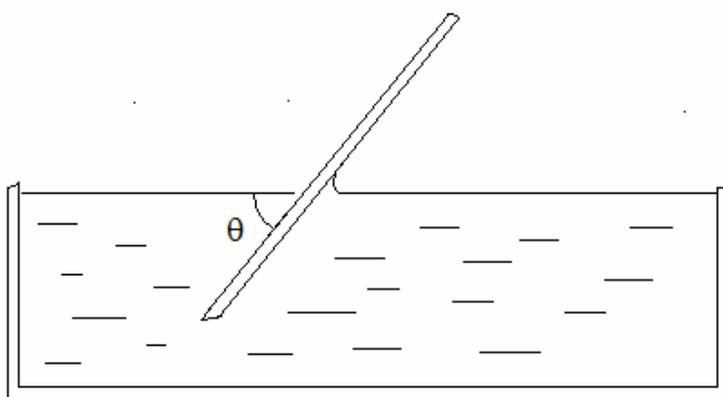


Figura 1.13 método de plato inclinado.



Además de los métodos mencionados, está el método diseñado por Langmuir y Schaeffer, el cual se basa en la observación del ángulo sobre el cual se refleja la luz de un foco puntual en la superficie de una gota en su punto de contacto con una superficie sólida plana. Esta técnica es especialmente usada para medir ángulos de contacto formados por líquidos sobre superficies formadas por filamentos de diámetros pequeños.[1]

Algunos de los factores que pueden afectar la medición de ángulos de contacto son:

- La presencia de contaminantes en la superficie del líquido provoca una disminución del ángulo de contacto, debido a que la tensión interfacial entre la gota y el fluido sobre ella disminuye; al mantenerse constante el trabajo, el ángulo de contacto deberá disminuir para satisfacer la ecuación de Young.
- Debido a la heterogeneidad que presentan las superficies sólidas, como ondulaciones y hoyos, incluso después de pulirlas, es de esperar que la medida de cualquier propiedad de una superficie sólida de resultados variables como consecuencia de las diferencias entre las muestras.
- Generalmente, los ángulos de contacto no son cantidades definidas, varían según las condiciones en las cuales el líquido avance sobre una superficie seca o se retire de esta superficie una vez a sido mojada. Este efecto de histéresis, se acentúa en superficies que tienen impurezas, presentando diferencias entre ángulos de contacto de avance y retroceso de hasta 50° . Como ejemplo de ello, se tiene las gotas de lluvia sobre el vidrio de ventana sucio. [1]



Capítulo II. Emulsiones.

En este capítulo se describen algunos aspectos de las emulsiones, entre ellos su definición, clasificación, estabilidad. Además se habla de algunos fundamentos del crudo.

2.1 Definición.

Una emulsión es un sistema heterogéneo que contiene dos fases líquidas inmiscibles, una de ellas dispersada en la otra en forma de gotas que generalmente no exceden $5\mu\text{m}$ de diámetro. Presentan poca estabilidad, sin embargo, esta puede mejorarse por medio de un agente emulsificante llamado emulsificante. Termodinámicamente las emulsiones son consideradas inestables [12].

Para formar una emulsión es necesaria una agitación mecánica capaz de promover la dispersión de un líquido en el otro dando como resultado dos fases, una continua o externa y la otra discontinua o interna (gotas).

Una de las características más notables de las emulsiones es el área interfacial que se genera al dispersar una fase en otra; un volumen de fase dispersa de $24,2\text{ cm}^3$, cuyo diámetro promedio sea de $0,4\mu$, genera un total de $1,29\text{ m}^2$. De allí que el conocimiento de las emulsiones implique el estudio de los fenómenos interfaciales [13].

2.2 Clasificación de las emulsiones.

Las emulsiones pueden clasificarse según la naturaleza de la fase dispersa y según el contenido de esta.

De acuerdo a la naturaleza de la fase dispersa, o externa, si esta es acuosa y la fase interna es oleica la emulsión será agua en aceite, abreviándose O/W; si por el contrario la fase interna es acuosa y la externa es oleica se tendrá una emulsión agua en aceite W/O. Para



cualquier caso O/W representa una emulsión normal y W/O una inversa, sin embargo, para emulsiones petróleo - agua la configuración es contraria es decir W/O es una emulsión normal y O/W una inversa [12].

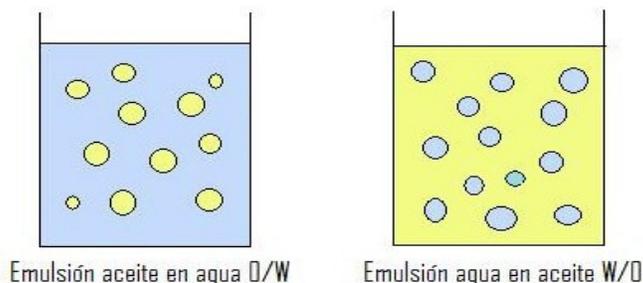


Figura 2.1. Tipos de emulsiones.

La configuración adoptada por una emulsión viene dada por las fuerzas interfaciales donde la energía libre de formación de las gotas (líquido 1) en el líquido 2 obedece a:

$$\Delta G = \Delta A \gamma_{12} - T \Delta S \quad (2.1)$$

Donde ΔA es el incremento del área superficial; γ_{12} es la tensión interfacial entre los dos líquidos; y ΔS es la contribución resultante del incremento de la entropía por la formación de la emulsión [14].

Además existen las emulsiones múltiples que pueden ser designadas como agua en aceite en agua (W/O/W) o aceite en agua en aceite (O/W/O), para el primer caso se puede escribir W1/O/W2 donde W1 será el líquido más interno y W2 la fase dispersa o más externa [14].

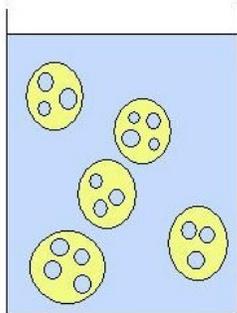


Figura 2.2. Emulsiones múltiples, emulsión agua en aceite en agua W/O/W.

La clasificación de las emulsiones según el contenido de fase externa contempla:

A.- Emulsiones de 0 a 5% de contenido de fase interna: al poseer muy bajo contenido de fase interna en estas emulsiones las gotas no presentan interacciones directas entre sí. Son de interés en problemas de contaminación del agua, soluciones dispersas de productos pesticidas y aceites de corte.

B.- Emulsiones de 5 a 30% de contenido de fase interna: igualmente contienen bajo contenido de fase interna, no suelen ser muy estables debido a que tienden a formar aglomerados, sin embargo en presencia de surfactantes iónicos y partículas de pequeño diámetro se pueden formar emulsiones estables. Las propiedades de estas emulsiones se ven determinadas por la naturaleza de la fase externa, aunque al aumentar el contenido de fase interna la viscosidad aumenta debido a la interferencia de las gotas. Tienen interés práctico en las emulsiones agua - petróleo.

C.- Emulsiones de 30 a 70% de contenido de fase interna: si la emulsión es monodispersa; todas las gotas tienen tamaño constante, presentan rápido aumento de la viscosidad y comportamiento no-newtoniano; alrededor de un 52% de las gotas pueden colocarse en un arreglo cúbico; para 68% se tiene un arreglo hexagonal compacto; y para 70% las gotas están tan apiñadas que el sistema tiende a flocular al igual que sistemas de menos de 30% de contenido de fase interna.



D.- Emulsiones con más del 70% de contenido de fase interna: en este caso la monodispersidad no es posible debido a la alta densidad; las gotas se deforman alcanzando un estado denominado “supercremoso”. En esta proporción de fase interna, el surfactante debe ser lo suficientemente efectivo para asegurar la estabilidad de la emulsión, debido a que la interacción entre gotas es elevada [13]. Además se presenta un aumento de la viscosidad con el aumento de la fase interna, debido a que al estar muy cerca las gotas existe mayor fricción entre ellas al fluir.

2.3 Estabilidad de emulsiones [15]

Al ser las emulsiones sistemas termodinámicamente inestables terminaran separándose en dos fases y la estabilidad de la emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas.

En una emulsión en reposo, la diferencia de densidad entre las fases produce una separación gravitacional en la cual las gotas de la fase interna bajan o suben de acuerdo a la ley de Stokes corregida por los efectos de interacción gota-gota, la convención intra-gota y los fenómenos superficiales. Esta sedimentación produce la formación de tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada).

La velocidad de sedimentación aumenta con al tamaño de las gotas, mientras mas pequeño sea, la emulsión será mas estable, ya que la velocidad de acercamiento entre las gotas es menor.

Por otro lado una emulsión con un tamaño de gota mas uniforme tiende a ser más estable, mientras mas estrecha es la distribución con un diámetro pequeño de gota se presenta mayor estabilidad.

Algunas formas de aumentar la estabilidad son:

- 1.- Disminuir el tamaño de la partícula.



- 2.- Aumentar la viscosidad de la fase externa.
- 3.- Usar un surfactante capaz de producir repulsiones electrostáticas o estéricas, y eventualmente capaz de formar películas rígidas.

2.4 Filtración de emulsiones.

Se realiza mediante técnicas como filtración de flujo tangencial que consiste en un proceso de separación impulsado por presión donde la emulsión fluye paralela a la superficie filtrante.

Para separaciones con membrana, la tasa de flujo del filtrado generalmente depende del área de la membrana empleada, del diferencial de presión y de la permeabilidad inherente de la membrana al líquido.

Algunos estudios realizados al respecto han determinado las siguientes características para las filtraciones de emulsiones:

- 1.- La principal causa de la disminución del flujo es el bloqueo del poro, debido a la formación de una capa o torta por las partículas que no pueden atravesarla. El realizar una mala selección del tamaño de poro de la membrana, tipo y condiciones de trabajo, ocasionará la disminución del flujo filtrado.
- 2.- Se tiene una presión limitante, en la cual se presenta una fuga de la emulsión. Esta presión crítica, depende del tamaño de poro de la membrana y la tensión de superficie del ángulo de contacto. Este factor juega un papel importante si se quiere concentrar la emulsión.
- 3.- El filtrado contiene alto contenido en aquella fase que posea mayor afinidad con la membrana, ya que, esta fase tendrá una absorción preferencial para luego transportarse a través de los poros de la membrana.
- 4.- Un incremento en el número de Reynolds ocasiona un aumento en el flujo de filtrado.

La filtración de emulsiones ha sido empleada en diversos campos tanto de aplicación como de investigación, entre ellos; tratamientos de efluentes industriales con aceites y grasas,



purificación de aguas residuales, tratamiento de aceites de corte, filtración de aceites vegetales, entre otros. La idea principal de la filtración de emulsiones, es la separación de las dos fases, o bien sea la ruptura de la emulsión, bien sea para recuperar una de las dos fases o alcanzar el límite de pureza exigido para efluentes industriales o aguas residuales.

2.5 Crudos.

El petróleo es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de diferentes pesos moleculares, lo cual promueve el diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde a la complejidad del crudo y a los productos que se desean obtener a partir de él.[16]

2.5.1 Propiedades del Crudo. [17]

El crudo se caracteriza a partir de la determinación de ciertas propiedades que se encuentran en mayor o menor grado dependiendo del tipo de crudo. Las caracterizaciones se realizan mediante pruebas analíticas relativamente sencillas, empleando los resultados de estas junto con correlaciones empíricas para evaluar el crudo.

Las propiedades del crudo más útiles para su caracterización son:

.- Densidad, °API :

Para los aceites de petróleo la densidad es expresada en densidad API, cuyas unidades son °API. Esta resulta ser inversamente proporcional al peso específico, es decir mayor densidad °API se tiene un crudo más liviano. La densidad API puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$^{\circ} \text{API} = (141,5 / \text{peso esp.}) - 131,5 \quad (3,1)$$

Donde tanto el peso específico, como la densidad API se refieren al peso por unidad de volumen a 60 °F. La mayoría de los crudos poseen valores de densidad API comprendidos entre



20 a 45 °API, sin embargo, la densidad API puede variar desde valores menores a 10 °API hasta mayores a 50 °API.

.- Contenido de azufre:

El contenido de azufre tanto como la densidad API posee gran influencia en el valor del crudo, incluso podría decirse que son las propiedades con mayor influencia.

El contenido de azufre se expresa en porcentaje y varía desde menos de 0,1% hasta más de un 5%. Se considera que crudos con un contenido de azufre mayor al 0,5% requieren generalmente un procesado más extenso que aquellos que posean menor contenido de azufre. El termino crudo ácido inicialmente se refería a crudos con cierto contenido de sulfuro de hidrogeno disuelto, sin embargo, este termino a pasado a significar cualquier crudo con un contenido de azufre suficientemente alto como para requerir un procesado especial . A pesar de que no existe una línea divisoria definida entre crudos ácidos y dulces se emplea un criterio de 0,5%.

.- Punto de fluidez:

El punto de fluidez actúa como un indicador aproximado de la parafinidad y aromaticidad relativa del crudo. Para un mínimo contenido de parafinas y un máximo de aromáticos se tiene el punto de fluidez mas bajo, el cual es la temperatura a la cual fluye.

.- Residuo de carbón:

Esta propiedad es determinada mediante la destilación de un coque residual en ausencia de aire. El residuo de carbón se relaciona aproximadamente con el contenido asfáltico del crudo y con la fracción de aceite lubricante que puede recuperarse.

.- Contenido en sales:

Al expresar el contenido de sales en el crudo en forma de NaCl se tiene que si este supera las 10 lbs/ 1000bl es necesario desalar el crudo antes de procesarlo, ya que si la sal no se elimina podrían presentarse problemas de corrosión.



.- Factores de caracterización:

Existen varias correlaciones entre el rendimiento, la parafinidad y aromaticidad del crudo, los más utilizados son el factor de caracterización de Watson (K_w) o UOP y el índice de correlación del U.S. Bureau of Mines (IC).

El factor de caracterización de Watson esta comprendido entre menos de 10 si el contenido de aromáticos es alto y casi 15 para contenidos altos de parafinas. Los crudos generalmente varían entre 10,5 a 12,9 para crudos altamente nafténicos y crudos de base parafínica respectivamente. La ecuación característica de este factor es:

$$K_w = T_B^{1/3} / G \quad (3.2)$$

Donde T_B es la temperatura de ebullición y G es el peso específico a 60°F.

El índice de correlación es útil en la evaluación de las fracciones individuales procedentes del crudo. En la escala del IC el 0 corresponde a las parafinas de cadena lineal, mientras que el 100 fue asignado al benceno. Para valores bajos de IC se tienen concentraciones altas de hidrocarburos parafínicos, mientras que para valores altos de IC se consideran concentraciones altas de naftenos y aromáticos.

.- Contenido en nitrógeno:

Debido a que los compuestos orgánicos causan serios envenenamientos en los catalizadores, un contenido de nitrógeno alto resulta indeseable. Aquellos crudos que contienen contenidos de nitrógeno superiores a 0,25% requieren procesos especiales para eliminar el nitrógeno.



.- Intervalo de destilación:

El intervalo de destilación del crudo es indicativo de los productos que se encuentran presentes. El tipo más útil de destilación se conoce como una destilación de punto de ebullición verdadero (PEV o siglas inglesas TBP); esta generalmente se refiere a una destilación realizada en un equipo que logra un grado de fraccionamiento razonable. No existe ningún ensayo específico utilizado para una destilación PEV, aunque las destilaciones hempel del U.S. Bureau of Mines y las ADTM D-285 son los ensayos mas comúnmente utilizados. Sin embargo, ninguno especifica el numero de platos o la razón de reflujo utilizada, a consecuencia de ello existe una tendencia hacia el uso de los resultados de una destilación 15:5 mas que una PEV. Para la destilación 15:5 se tienen 15 platos teóricos y una razón de reflujo de 5:1.

.- Contenido de Metales:

El contenido de metales en el crudo puede variar desde unos pocas partes por millón hasta más de 1000ppm, siendo estas concentraciones de considerable importancia. Algunos metales como níquel, vanadio y cobre en cantidades diminutas pueden afectar notablemente la actividad de los catalizadores. Concentraciones de vanadio superiores a 2ppm en los fueloleos pueden dar lugar a corrosiones serias en los alabes de una turbina, y deterioro en el recubrimiento de hornos refractarios y chimeneas.

2.5.2 Composición del Crudo. [17]

El petróleo posee gran cantidad de componentes pertenecientes a unas relativamente pocas series homologas de hidrocarburos. Esencialmente el petróleo es una mezcla de hidrocarburos, y aun los elementos no hidrocarbonados, están generalmente presentes como componentes de moléculas complejas de carácter predominantemente hidrocarbonado. La composición global del crudo en general no varía en grandes cantidades, sin embargo pequeñas diferencias en la composición pueden variar significativamente las propiedades físicas y en el procedimiento requerido para la producción de productos comerciales.



Los hidrocarburos presentes en el petróleo son:

.- Parafinas:

Se caracterizan porque sus átomos de carbono están unidos por enlaces simples, y saturados con átomos de hidrogeno, su fórmula general es C_nH_{2n+2} .

Entre las parafinas se encuentra que la más simple es el metano, CH_4 , seguido por las series homologas del etano, propano, butano, pentano, etc. Se tiene que si el numero de átomos es mayor a tres, podrían existir varios hidrocarburos que contengan el mismo numero de átomos de carbono e hidrogeno pero poseen estructuras diferentes, es decir son isómeros que poseen propiedades significativamente distintas.

El número de isómeros que pueden formarse crece en progresión geométrica con el incremento en el número de átomos de carbono.

.- Olefinas:

Las olefinas se forman dentro del proceso de hidrogenación de parafinas y naftenos. Su estructura es muy parecida a las parafinas pero como mínimo dos de sus átomos de carbono están unidos por un doble enlace. Su fórmula general es C_nH_{2n} .

Generalmente, las olefinas son indeseables debido a que los dobles enlaces son reactivos, promoviendo la oxidación y la polimerización en algunos casos.

En el proceso de formación de las olefinas pueden formarse además diolefinas, las cuales reaccionan rápidamente con las olefinas formando polímeros de alto peso molecular.

.- Naftenos:

Son los hidrocarburos cicloparafínicos en los cuales todos los enlaces disponibles de los átomos de carbono están saturados por hidrógenos. Existe gran cantidad de compuestos



nafténicos en el petróleo, sin embargo, solo se consideran compuestos individuales aquellos de peso molecular mas bajo. Se clasifican de acuerdo con su intervalo de ebullición y sus propiedades son determinadas con la ayuda de los factores de correlación K_w o el IC.

.- Aromáticos:

Los hidrocarburos aromáticos poseen un anillo bencénico el cual no esta saturado, pero es muy estable comportándose frecuentemente como un compuesto saturado.

Los hidrocarburos cíclicos, nafténicos y aromáticos, a la vez, pueden adicionar cadenas laterales parafínicas ocupando el lugar de un carbono y así formando una estructura mixta. Estos compuestos poseen muchas características químicas y físicas de ambos de sus compuestos originales, pero son clasificados generalmente de acuerdo con el compuesto cíclico original.

2.5.3 .- Asfaltenos. [16]

Los asfaltenos representan a la fracción pesada del crudo; se constituyen principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y con ciclo alcanos, de compuestos heterociclicos que poseen N,S y O.

En las emulsiones crudo agua los asfaltenos juegan un papel de surfactante, por ello la estabilidad de una emulsión se ve afectada directamente por el contenido de asfaltenos. Estos pasan a ser un problema en la industria petrolera debido a que la separación de emulsiones crudo agua se torna más difícil.

Algunos aspectos importantes con relación a los asfaltenos son:

.- Agregación y deposición de los asfaltenos:

Siendo los asfaltenos considerados como la fracción pesada del crudo, se presume se encuentran en suspensión coloidal, debido a que están totalmente rodeadas de resinas en forma micelar ; las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al



sistema estable debido a que la fuerza de repulsión electrostática entre las resinas, es mayor a la fuerza que la fuerza de atracción de Van der Waals. Cuando existe una perturbación del sistema, y esta logra cambiar la composición de resinas en el sistema, se presentan espacios libres de resinas alrededor de los asfaltenos, en estos espacios las fuerzas de atracción entre los asfaltenos superaran las fuerzas de repulsión entre las resinas que los rodean, ocasionando la unión de dos moléculas de asfaltenos, ocurre el fenómeno de agregación, el cual es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, provocando el crecimiento de los agregados. Los parámetros que influyen en este fenómeno son la composición del crudo, la temperatura y la presión a la cual se encuentra el crudo.

Una vez los agregados hayan alcanzado un tamaño considerable ocurrirá la precipitación del mismo hacia el fondo, en este punto ocurre el fenómeno de deposición.

.- Influencia de los asfaltenos en la estabilidad de las emulsiones agua en crudo:

Los asfaltenos y resinas son componentes del crudo, que debido a su actividad interfacial y estructura, se acumulan en la interfase agua – aceite, influenciando los procesos de estabilización y ruptura de las emulsiones. Entre los factores determinantes en la estabilidad de las emulsiones se tienen la concentración de los asfaltenos y resinas, la aromaticidad, la disminución de la longitud de las cadenas alquílicas laterales y la reducción de las de las ramificaciones en las cadenas alifáticas.

La tendencia de los asfaltenos a solubilizarse en el crudo, a agregarse, y a adsorberse en la interfase aceite agua, esta controlada por:

- La relación resinas – asfaltenos.
- La aromaticidad del crudo.
- La concentración de grupos funcionales polares en los asfaltenos y resinas.
- Las características físico químicas de la fase acuosa



Al aumentar algunos de los factores mencionados ocurre un incremento en la estabilidad del la emulsión.

2.5.5 Emulsiones crudo – agua.

Algunos crudos muestran cierta tendencia a absorber pequeñas gotas de agua, formándose una emulsión de agua en hidrocarburos. [18]

En los campos petroleros a diferencia de otros campos, las emulsiones de agua en aceite (W/O) son llamadas directas, mientras que las emulsiones aceite en agua (O/W) son llamadas inversas, además se encuentran emulsiones múltiples W/O/W y O/W/O.

La cantidad de agua remanente emulsionada puede variar desde 1 a 60% en volumen. Para los crudos livianos y medianos, los cuales tienen densidades API mayores a 20 °API, las emulsiones pueden contener de 5% a 20% de volumen de agua mientras que los crudos pesados y extrapesados, con densidad API inferior a 20°API, contienen a menudo entre 10 y 35% de agua.[19]

La estabilidad de una emulsión crudo agua depende principalmente del contenido de asfaltenos; las emulsiones con un contenido de asfaltenos mayor al 0,5% tienden ser estables, mientras que si el contenido de asfaltenos es menor se presentan emulsiones inestables. Además de este factor, la estabilidad de una emulsión se ve influenciada por la composición de los hidrocarburos y la temperatura.

Con respecto a algunas propiedades características de las emulsiones puede citarse la viscosidad, la cual resulta mucho mayor a la de los hidrocarburos puros de los cuales se compone la emulsión. Típicamente estas emulsiones son reofluidizantes, lo cual significa que pueden resultar relativamente fluidas al ser agitadas, sin embargo pueden aumentar la viscosidad al encontrarse en reposo. Al igual que la viscosidad la densidad aumenta, pudiéndose acercarse incluso a la del agua.



Para el caso de derrames petroleros, la existencia de una emulsión agua en hidrocarburos aumenta el volumen del derrame en un factor hasta de 5. [18]

2.5.6 Efecto de la adición de disolventes orgánicos en emulsiones crudo - agua. [19]

La hipótesis de que la solvatación de asfaltenos es el principal determinante de la estabilidad de la emulsión a llevado a realizar otros estudios destinados a medir los cambios que experimenta el crudo por su naturaleza aromática mediante la adición de soluciones de distintas cantidades de disolvente. Experimentos realizados, en los cuales el crudo fue sistemáticamente modificado mediante la adición de un disolvente alifáticos puro (n-heptano), un disolvente aromático puro (tolueno), y una mezcla de ambos (70% n-heptano y 30% de tolueno, llamado heptol), arrojó como resultado que la adición de tolueno y heptol desestabiliza la emulsión, mientras que el n-heptano las estabiliza. Ello es totalmente coherente con la idea de que el aumento de la aromaticidad del crudo ayuda a solubilizar los asfaltenos. Además, el heptol y el tolueno, pueden traer un efecto de reducción de la viscosidad.

Con n-heptano, sin embargo, es evidente que la estabilización de la emulsión se debe al aumento de la aglomeración o de la floculación de la fracción de asfaltenos. Con respecto al heptol es posible que a pesar del hecho de que el 30% de n-heptano agregado no es suficiente para precipitar los asfaltenos, debe haber reducido la solubilización, provocando agregación y actividad superficial.



Capítulo III. Membranas.

A continuación se presentan algunas consideraciones sobre las membranas.

3.1 Definición.

Las membranas son interfases permeables y selectivas al transporte de especies moleculares, iónicas o partículas de forma específica, de una fase a la otra. Pueden ser líquidas o sólidas, y se emplean en procesos de separación con la finalidad de obtener una fase concentrada en la sustancia a separar y otra fase agotada en la misma. La principal característica que distingue a los procesos de separación con empleo de membranas, de otros procesos con el mismo fin es la presencia de otra fase, siendo esta la membrana. [20,21]. En la figura 3.1 se muestra un esquema de una membrana.

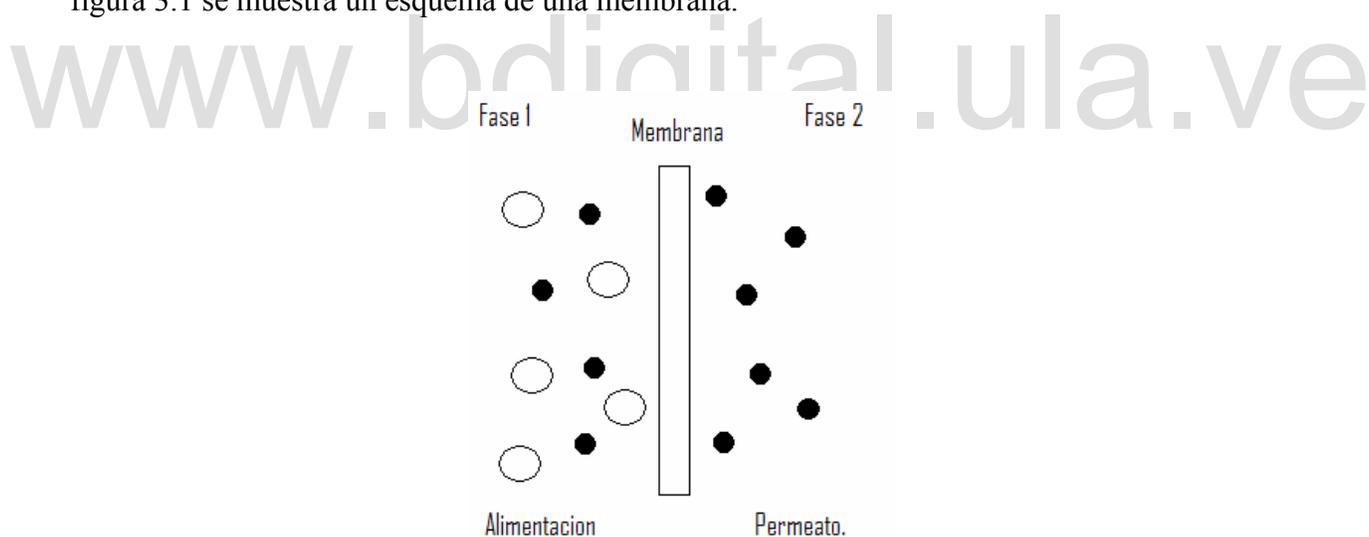


Figura 3.1 Representación esquemática de una membrana.

El rendimiento de una membrana puede medirse a partir del flujo, de la selectividad y la retención. El flujo o tasa de difusión se define como el flujo de materia que atraviesa la membrana por unidad de tiempo y de área; mientras que la selectividad es una medida de la tasa de difusión relativa de las diferentes especies presentes en una fase a través de la membrana. Finalmente la retención es la fracción de soluto contenido en la alimentación, que



es retenida por la membrana. [21]

Para que la separación de especies se lleve a cabo deben existir las condiciones para que exista un potencial químico, este puede ser originado por diferencias de presión, concentración, potencial eléctrico o temperatura; combinados o solos. El flujo será proporcional al gradiente que lo origina e inversamente proporcional a la resistencia respectiva. [21]

En la siguiente tabla se presenta el modelo de transferencia involucrado en la difusión de las especies a través de la membrana:[20]

Tabla 3.1. Modelos de transferencia para cada fuerza motriz que promueve la difusión.

Fuerza Motriz	Flujo	Resistencia	Modelo de transferencia
Gradiente de concentración (ΔC)	Másico	Coefficiente de difusión	Ley de Fick: $J = D \cdot \Delta C / \Delta X$
Gradiente de voltaje (ΔV)	Eléctrico	Resistencia eléctrica	Ley de Ohm: $I = \Delta V / \Delta R$
Gradiente de temperatura (ΔT)	Calor	Conductividad térmica	Ley de Fourier: $q = - K \cdot \Delta T / \Delta X$
Gradiente de presión (ΔP)	Volumétrico	Permeabilidad	Ley de Poiseuille: $J_v = - h_d \Delta P / \Delta X$

3.2 Clasificación de las membranas.

Las membranas pueden clasificarse según la estructura y tamaño del poro, la naturaleza química y por último según su afinidad con el agua.

3.2.1 Clasificación según la estructura y el tamaño de poro.

Esta clasificación es probablemente la más común, la estructura se refiere a la forma de cada poro, (ver figura 3.2) mientras que el tamaño de poro se define según las partículas que



quieran filtrarse.

Según la estructura se pueden mencionar las siguientes configuraciones:

- Asimétricas: se refiere a poros que muestran una forma pequeña en la superficie y luego se ensanchan. Son empleadas para facilitar el paso de flujo una vez realizada la filtración.

- Simétricas u homogéneas: en este caso los poros poseen un tamaño constante a través de toda la membrana.

- Compuestas: estas membranas presentan diferentes capas de distinto diámetro de poro. A ejemplo de ello se tienen muchas membranas inorgánicas.

Con respecto al tamaño del poro, este varía según la aplicación de cada membrana, es decir, según las partículas a separar, para iones existen membranas de 1A a 0.1nm.[20]

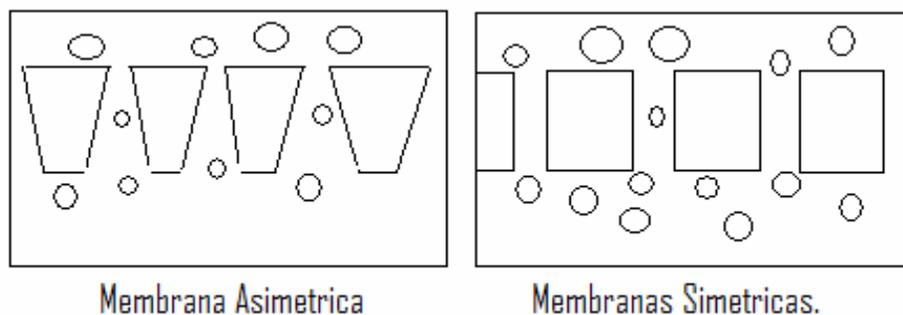


Figura 3.2 Membranas según su estructura.

3.2.2 Clasificación según la naturaleza química.

En este caso se encuentran:

- Membranas orgánicas: originalmente las membranas orgánicas se derivaron del acetato de celulosa, sin embargo luego surgieron métodos que permiten la obtención de estas membranas a partir de poliamidas, polisulfonas, polímeros acrílicos o fluorados; estos materiales permiten la optimización de los procesos que emplean estas membranas.

Las membranas orgánicas se caracterizan por:



- Resistencia limitada a la presión y a la temperatura.
- Gran gama de tamaños de poro.
- Solubles en algunos líquidos orgánicos.
- Poco tiempo de vida útil, si son comparadas con las membranas inorgánicas[20].

.- Membranas inorgánicas: estas membranas aparecieron en el mercado a principios de los años 80, constituidas principalmente por materiales cerámicos y algunas veces por metales, fueron desarrolladas con la finalidad de obtener alta resistencia mecánica, a pesar de tener un costo relativamente alto.

Las características más resaltantes de estas membranas son:

- Elevada resistencia mecánica.
- Inertes químicamente.
- Larga vida útil.
- Alta resistencia térmica.
- Fácil limpieza por contrapresión.[20,21]

.- Membranas mixtas: estas membranas persiguen poseer las ventajas tanto de las membranas orgánicas como de las inorgánicas, consisten generalmente en un soporte inorgánico, al cual se le han agregado grupos orgánicos, con el fin de otorgar características específicas.[20]

3.2.3 Clasificación según la afinidad de la membrana.[21]

Esta clasificación se realiza según la afinidad de la membrana con el agua, se encuentran dos alternativas:

1.- Membranas hidrofílicas: el material que compone la membrana es afín al agua; su tensión superficial es alta y tienen la capacidad de formar puentes de hidrogeno con el agua.

2.- Membranas hidrofóbicas: en este caso el material que constituye la membrana



presenta repulsión hacia el agua; su tensión superficial es baja debido a que no poseen grupos activos sobre su superficie.

3.3 Técnicas de filtración con membranas

La filtración con membranas incluye gran variedad de métodos y aplicaciones, sin embargo se mencionaran las más destacadas; estas son:

3.3.1 Microfiltración[20,21,22]

Esta técnica puede emplearse para separar partículas de 0.1 a 10 micras, por tanto el tamaño de poro de las membranas empleadas oscila entre 0.05 a 3 micras, incluso mayores; las membranas empleadas son generalmente macroporosas y homogéneas.

El gradiente de potencial químico es dado por un gradiente de presión, las presiones empleadas están entre 35 y 350Kpa, debido a presiones tan bajas se minimiza la absorción de sólidos sobre la superficie de la membrana.

La microfiltración tiene entre otras las siguientes aplicaciones:

- Tratamiento de aguas, luego de efectuar floculación y sedimentación.
- Remoción de aceites emulsificados en agua.
- Esterilización de fluidos.
- Reciclaje de células de biotecnología y purificación de enzimas.
- Recuperación de sales metálicas cristalizadas.

3.3.2 Ultrafiltración.[21,22,23]

La ultrafiltración es una técnica similar a la microfiltración; se diferencia por el uso de membranas asimétricas, lo que permite una separación más fina. Esta separación se fundamenta



en la diferencia de pesos moleculares, teniéndose que partículas cuyos pesos moleculares oscilen entre 1000 y 1000000 Da, son retenidas en la membrana.

El tamaño de poro de las membranas empleadas en esta técnica varía entre 0.05micras y 1nm, permitiendo la filtración de partículas bastante pequeñas. Además una de sus principales ventajas es que permiten la recuperación tanto del fluido filtrado, como de las partículas retenidas en la membrana.

Entre las aplicaciones de la ultrafiltración se tiene:

- Tratamientos de agua y efluentes industriales, para la obtención de agua potable.
- Pretratamiento de procesos de nanofiltración y osmosis inversa.
- Separación de emulsiones agua aceite.
- Concentración de virus y enzimas.
- En general, para separación de soluciones macromoleculares.

3.3.3 Nanofiltración.[21,22,23]

Esta técnica muestra un desarrollo que le otorga importancia industrial. Se caracteriza por presentar una estructura microporosa con diámetro de poro, por lo general, inferior a 2nm generalmente.

Por otra parte la nanofiltración tiene como característica la separación de materiales que poseen cargas eléctricas; por tal motivo los mecanismos de transferencia y los campos de utilización de estas membranas son:

- Punto de corte para solutos de masa molecular inferior a 1000 Da.
- Presiones de trabajo inferiores y flujo de solventes más elevado que para la osmosis inversa.
- Contempla simultáneamente fenómenos de difusión y de convección para describir los flujos de soluto y solvente.



- Intervención del mecanismo de Donnan.
- Capaces de separar iones monovalentes de los divalentes.

3.3.4 Osmosis inversa [20,22,23]

Esta técnica permite que compuestos orgánicos de bajo peso molecular y sales inorgánicas disueltas se concentren en la membrana, mientras que el agua u otros solventes son filtrados; permitiendo con ello que el agua fluya de zonas de mayor concentración a otras de menor concentración.

Los principales factores determinantes de la osmosis inversa son la diferencia de carga neta y la interacción de las moléculas con la membrana. Las membranas empleadas son asimétricas.

Entre las principales aplicaciones de la osmosis inversa se tiene:

- Desalación de aguas salobres y aguas de mar.
- Obtención de agua ultrapura.
- Tratamiento de aguas residuales.
- Separación de microsolutos.
- Concentración de sueros lácteos.

3.3.5 Diálisis [20,22,23]

Este método se basa en gradientes de concentración; se emplea para pequeños solutos de macromoléculas de origen sintético o biológico. Este proceso se caracteriza por la retención de las moléculas más grandes en la membrana debido a razones estéricas, ello permite que las moléculas mas pequeñas puedan difundirse libremente a través de la membrana. Generalmente se emplean las membranas simétricas.

Las aplicaciones mas frecuentes de la diálisis son:



- separación de proteínas y otras macromoléculas en la industria farmacéutica.
- Tratamiento terapéutico de pacientes con deficiencia renal.
- separación de microsolutos y sales a partir de macromoléculas.

3.3.6 Electrodialisis[20,22,23]

Esta técnica permite la separación selectiva de iones de cargas opuestas. Ocurre la electromigración a través de membranas cargadas, dando como resultado la concentración o dilución de soluciones de electrolitos. Típicamente se emplean polímeros porosos para la electrodiálisis.

Entre sus aplicaciones se tiene:

- separación de iones y solutos no iónicos de soluciones acuosas.
- Desalación de aguas solubles.
- Desmineralización de lactosuero.
- Producción de cloro soda.
- Purificación de ácidos y bases.

3.3.7 Membranas líquidas.[21,23]

Para las membranas líquidas el proceso consiste en dos líquidos homogéneos y miscibles denominados donante y receptor los cuales se encuentran separados por una tercera fase, la membrana, esta se encuentra constituida por un solvente inmiscible en las otras dos fases. La separación ocurre por el transporte de moléculas desde el donante hasta el receptor.

Generalmente la membrana es un líquido orgánico que sirve para purificar sistemas acuosos. Entre las principales aplicaciones de las membranas líquidas se tiene la separación de solutos, iones y moléculas a partir de soluciones acuosas.



3.4 Fenómenos de polarización.

Los fenómenos de polarización se presentan cuando los compuestos a separar se concentran rápidamente cerca de la pared porosa, ocasionando un gradiente de concentración, en el cual, la concentración mayor se ubica en la membrana, lo que dificulta el transporte de las especies a separar desde el seno del líquido hacia la membrana. [20]

La polimerización, el ensuciamiento y otros factores que causan una reducción en el flujo, traen como efecto general el incremento de la resistencia para fluir a través de la membrana, debido a la formación de una barrera adicional, además se incluye el bloqueo de poros y la formación de una capa de gel. [21]. Dicha disminución de flujo puede ser importante según el fluido y la membrana con la que se este trabajando, particularmente en casos de micro y ultrafiltración.

Para entender mejor este fenómeno, se presenta el siguiente esquema:

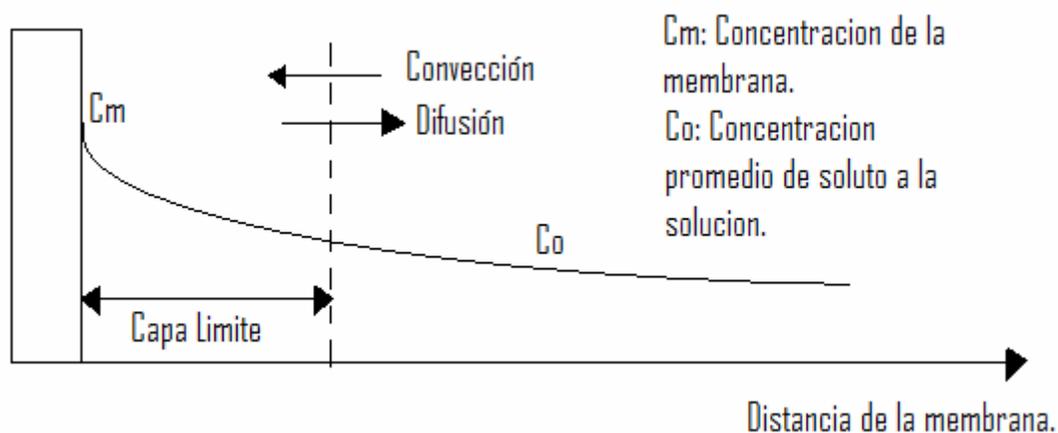


Figura 3.3 Fenómeno de polarización.

Este fenómeno se puede cuantificar mediante la relación:

$$\gamma = C_m / C_o \quad (3.5)$$



La concentración del soluto en la membrana se incrementa hasta alcanzar el equilibrio entre el soluto que pasa a través de la membrana y el que difunde hasta la solución.

Como se mencionó anteriormente en algunos casos puede darse la formación de una capa de gel, lo que ocasiona una resistencia adicional. Para este caso, se tiene el siguiente esquema:

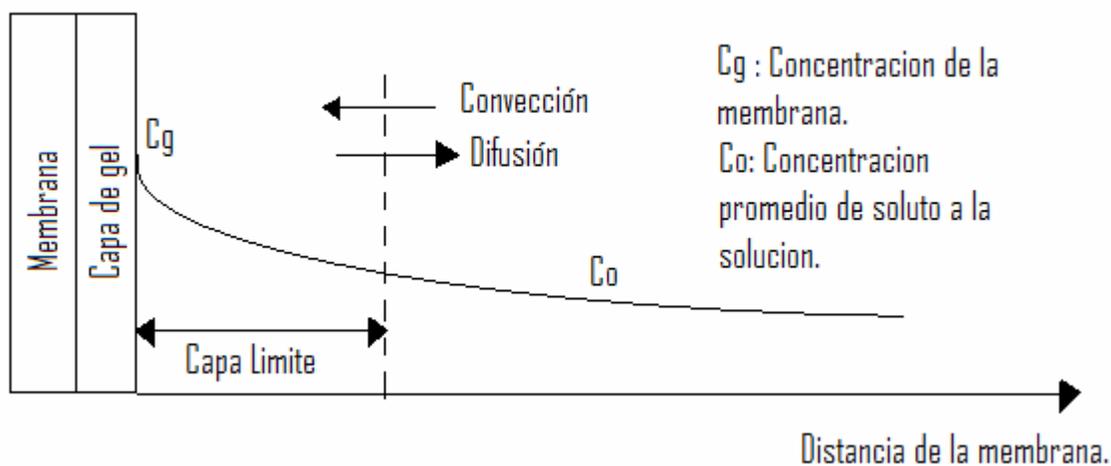


Figura 3.4 Formación de una capa de gel.

Para la formación de una capa de gel se tiene la siguiente relación:

$$J_1 = \Delta P / (R_g + R_m) \quad (3.6)$$

Donde, J_1 es el flujo del soluto, R_g la resistencia que ofrece la capa de gel y R_m la resistencia presentada por la membrana.

Además de la polarización por concentración, existe el taponamiento. Este fenómeno ocurre cuando los poros de la membrana se tapan debido a la incrustación de partículas dentro de los mismos. De igual modo, puede presentarse una precipitación de compuestos que tapen la membrana.

Otro factor que podría ocasionar el taponamiento de la membrana, es la exposición de



esta a altas temperaturas, debido a un cambio en su estructura.[20]

En general, el taponamiento puede evitarse o minimizarse si se toman las siguientes precauciones: [24]

- Eliminando la materia orgánica de alto peso molecular en un tratamiento previo.
- Incremento del tamaño del poro de la membrana.
- Disminuir la rugosidad de la superficie de las membranas.
- Trabajar a altas velocidades de alimentación.

Una vez que el taponamiento haya ocurrido una forma de remediarlo es operar la membrana en sentido inverso, con el objeto de hacer regresar las partículas que se quedaron atrapadas en los poros de la membrana y así desbloquearlos. También se puede lavar la membrana con soluciones que contengan compuestos capaces de disolver a las partículas que bloquean los poros. En ciertas ocasiones, pueden combinarse estos dos procedimientos. [20].

www.bdigital.ula.ve



Objetivos.

Objetivo General

Evaluar la interacción interfacial en un sistema conformado por membrana polimérica/solución acuosa/aceite utilizando para ello medidas de ángulo de contacto y tensión interfacial.

Objetivos Específicos

1. Realizar medidas de ángulo de contacto al equilibrio en el sistema membranas polimérica/solución acuosa/aceite en función de la concentración de electrolitos y pH del medio, variando el solvente en algunos casos.
2. Realizar medidas de ángulo de contacto dinámico en el sistema membranas polimérica/solución acuosa/aceite en función de la concentración de electrolitos y pH del medio, variando el solvente en algunos casos. Estas medidas deben realizarse en el goniómetro para medidas dinámicas (KSV instruments) estableciendo previamente por pruebas de ensayo y error un procedimiento de medición.
3. Determinar la tensión interfacial en el sistema bifásico solución acuosa/aceite en función de la concentración de electrolitos y pH del medio.



Capítulo IV. Antecedentes.

Trabajos Previos.

Se han realizado muchos trabajos relacionados con membranas, en los cuales se estudian diferentes características y comportamientos, generalmente en procesos que implican el uso de estas.

Algunos de los trabajos realizados de nuestro interés son:

.- S. Hoeiland, T. Barth, A. M. Blokhus y A. Skauge [30], del Departamento de Química, Universidad de Bergen, Noruega, realizaron estudios extrayendo los ácidos nafténicos de tres crudos con diferente porcentaje en composición de ácidos, para luego disolverlos en tolueno a la concentración original en el crudo. A la interfase que se formó entre estas disoluciones y solución acuosa se le realizaron medidas de ángulo de contacto y tensión interfacial, variando el pH y el contenido de sal (NaCl). Los resultados obtenidos muestran una correspondencia entre la disminución de la tensión interfacial en función del pH y el contenido de ácidos nafténicos de cada uno de los crudos. Con respecto al ángulo de contacto se observaron valores altos, a pH ácido y básico, a pH neutro los valores de ángulo de contacto fueron bajos.

.- En el Instituto de Química de Superficies e Interfaces, Francia, A. Jada y M. Salou [29], realizaron estudios acerca de las posibles interacciones ácido – base que ocurren en una interfase agua – crudo debido al contenido de resinas y asfaltenos. El pH de la solución acuosa osciló entre 3 y 12. Se realizaron mediciones de potencial zeta y ángulo de contacto, encontrando que la adherencia a las superficies de bitumen sólido disminuye al aumentar el contenido de asfaltenos, en cualquier pH.

.- Franklin Salazar [25], en su tesis de maestría evaluó la interacción existente entre diferentes especies de petróleo crudo (Rosa Mediano, Apure Liviano y Pílon) y membranas planas (Polisulfona, Celulosa Regenerada, PVP – PVDF y PS – PVP), en un proceso de filtración. Se



examinó la influencia de la concentración de crudo, dispersante y pH del medio, sobre las interacciones crudo – membrana mediante medidas de ángulo de contacto; además se realizaron medidas de tensión superficial y de mojabilidad electroforética o potencial zeta. Los resultados obtenidos permitieron concluir que el comportamiento interfacial de cada crudo depende de su naturaleza principalmente, y de manera secundaria depende de la condición fisicoquímica de la interfase, es decir su pH y fuerza iónica.

.- Ingrid Hoeger [26], realizó en su tesis de pregrado, estudios acerca de las propiedades interfaciales y electrocinéticas de fracciones de crudo a diferentes pH y concentraciones de sal. Se emplearon los crudos Apure Liviano, Mezcla de Refinería y Pílon Pesado, las membranas utilizadas fueron de Polisulfona y Celulosa Regenerada. Se estudio la influencia de diferentes factores en la interfase crudo/ solución acuosa mediante mediciones de tensión interfacial y movilidad electroforética. Mientras que las interacciones crudo/ solución acuosa/ membrana se estudiaron mediante medidas de ángulo de contacto. Se concluyó que a la variación en la tensión interfacial y ángulo de contacto se debe básicamente a la activación de fracciones hidrofílicas en los hidrocarburos que migran a la interfase debido a su afinidad por la fase polar. A mayor contenido de sal se observó una disminución en la tensión interfacial.

.- Mehrdad Hesampour, Agnieszka Krzyzaniak y Marianne Nyström [27], estudiaron los efectos de las diferentes condiciones a las cuales se realiza la ultrafiltración de cortes de crudo, empleando membranas de celulosa regenerada. Los factores evaluados fueron pH, concentración de sal, velocidad de flujo de alimentación y temperatura. Se realizaron mediciones de potencial zeta, cuyos resultados permitieron concluir que para pH alto se obtiene mayor filtrado, al igual que para concentraciones altas de sal.

.- B. Chakrabarty A.K. Ghoshal y M.K. Purkait [28], estudiaron el tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera, empleando membranas de polisulfona a las cuales se les colocó un recubrimiento de polivinilpirrolidona (PVP) y polietilenglicol (PEG) con el fin de aumentar la porosidad. En el estudio se tomaron como variables el pH y la concentración de crudo debido a que se realizaron emulsiones crudo – agua. Se llegó a la conclusión de que la



ultrafiltración empleando las membranas utilizadas en el estudio puede ser considerada como una opción viable en el tratamiento de aguas residuales aceitosas.

www.bdigital.ula.ve



Capítulo V. Metodología experimental.

5.1 Equipos y material de trabajo.

A continuación se describen los equipos, reactivos y materiales utilizados en este trabajo.

5.1.1 Equipo

- Equipo empleado para realizar medidas de ángulo de contacto.

Se empleó un goniómetro Rame – Hart 100 (Figura 5.1), dispuesto con un microscopio de 40x y una dosificadora Gillmont de 2 mL con apreciación de $2\mu\text{L}$., con la finalidad de obtener medidas de ángulo de contacto de diferentes mezclas y compuestos.



Figura 5.1 Goniómetro Rame – Hart 100.



El ángulo de contacto se determina depositando una gota del líquido sobre un sólido, para este caso se emplea una membrana de polisulfona, la cual esta adherida a una placa de vidrio, y sumergida en una celda que contiene agua destilada o diferentes soluciones acuosas según sea el caso. Una vez colocada la gota esta se ilumina con luz difusa para producir una imagen de bordes nítidos. La imagen de la gota se proyecta sobre el objetivo de un microscopio que dispone de un goniómetro graduado.

- Equipo empleado para realizar medidas de tensión interfacial.

Se empleo un equipo KSV CAM 200 de KSV Instrument, el cual es una cámara de vídeo basada en un ordenador totalmente controlado con la finalidad de medir ángulos de contacto estáticos, así como ángulos de avance y retroceso. A su vez las mediciones de la tensión de la superficie se realizan utilizando la técnica de gota colgante.

El instrumento posee 32 bits en el software Microsoft Windows 95, que permite el análisis de los ángulos de contacto y la tensión superficial; la determinación de los mismos se basa en la ecuación de Laplace y Young.

En lugar de utilizar archivos separados para cada medición, el software contiene una base de datos interna del sistema en que todos los datos registrados son almacenados. Esto permite un método conveniente para mantener organizados todos los datos para futuros análisis.



Figura 5.2 KSV CAM 200



5.1.2 Crudos

Los crudos estudiados fueron Furrial y Hamaca. Algunas de las características más relevantes de los crudos son:

- El crudo Furrial tiene 21 °API, con una concentración de asfaltenos de 7,6%.

- El crudo Hamaca se considera un crudo extra pesado con 9 °API aproximadamente, posee un contenido 26,60% de aromáticos, 21,20% de resinas, y 15 % de asfaltenos.

5.1.3 Reactivos

La tabla 5.2 muestra las características de los reactivos empleados.

Tabla 5.1 Reactivos empleados.

Reactivo.	Marca	Peso Molecular (g/gmol)	Concentración
Ciclohexano	Fisher Scientific	84	Grado Analítico
Tolueno	Baker Analyzed	92,14	99,9 % en peso
Cloruro de Sodio	Riedel – de Haën	58,44	Extra puro
Acido Clorhídrico	Riedel – de Haën	36,46	37 %
Hidróxido de Sodio	Riedel – de Haën	40	Grado analítico
Acido Nítrico	Riedel – de Haën	63,01	65 %

5.1.4 Membranas

Las membranas empleadas son de Polisulfona, de la marca Sterlitech, empleadas para ultrafiltración. Posee un área de 305 x 305 mm. Las membranas de polisulfona poseen un carácter hidrofóbico.



5.2 Procedimiento experimental.

5.2.1 Mediciones de Angulo de Contacto

Se realizaron mediciones de ángulo de contacto al crudo Furrial y Hamaca. Para el caso de Hamaca este fue diluido en ciclohexano 50/50 y en tolueno en las mismas proporciones. Cada caso fue estudiado mediante la medición del ángulo de contacto formado en la interfase crudo/solución acuosa/ membrana. A la solución acuosa se le varió tanto su pH como su salinidad, se emplearon pH 4, 7 y 10, con cada uno de ellos se prepararon tres soluciones las cuales contenían una concentración de NaCl de 1×10^{-1} , 1×10^{-2} y 1×10^{-3} . Por lo tanto se prepararon nueve soluciones acuosas con diferentes pH y concentraciones de sal, las cuales fueron empleadas en cada sistema estudiado.

Las medidas de ángulo de contacto para las diferentes mezclas y sustancias puras fueron realizadas por triplicado, calculando un valor medio, ya que de esta manera se tiene mayor certeza de las mediciones realizadas, así como se trabajo con un volumen de gota aproximadamente igual para todas las medidas.

Como fue mencionado anteriormente las medidas de ángulo de contacto se realizaron empleando un goniómetro; el uso de este equipo requiere el conocimiento cierta metodología, ya que a pesar de que su manejo no presenta gran dificultad las mediciones pueden verse afectadas por varios factores que dependen de la forma en la cual se lleva a cabo la metodología para realizar las mediciones.

La metodología empleada para realizar las mediciones de ángulo de contacto fue:

- Antes de realizar cualquier medida de ángulo de contacto se debe colocar la placa que contiene la membrana en posición completamente horizontal; para ello debe estar alineada a la línea base, o bien sea que coincida a lo largo de la horizontal de la placa en todo momento con la intersección formada entre la línea base y la línea de medición de ángulos, como se ilustra en la figura 5.3

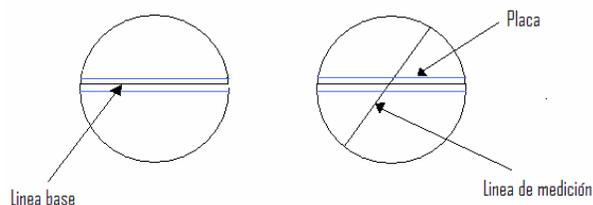


Figura 5.3 Alineación horizontal de la placa.

La alineación de la placa se realiza ajustando los tornillos elevadores mostrados en la figura 5.4

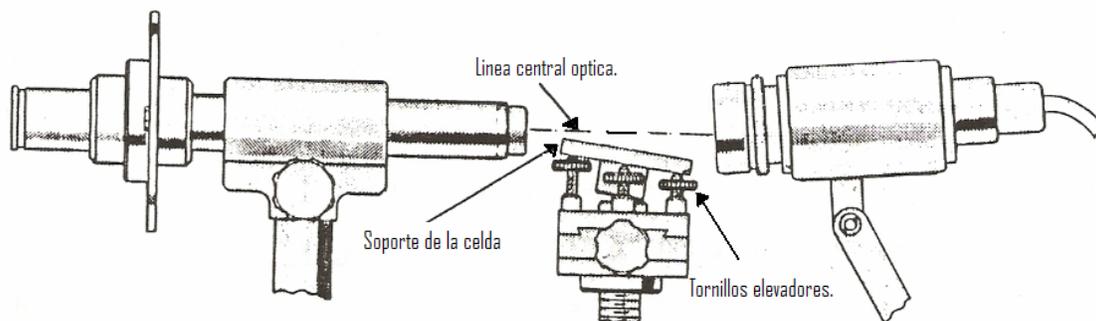


Figura 5.4 Ajuste de tornillos elevadores.

Fuente: Manual del equipo.

- Una vez esta la placa completamente horizontal se procede a colocar la gota sobre la membrana, para ello es preciso colocar la sustancia a medir en una aguja que suministrara la gota; una vez colocada la membrana y la aguja en una posición donde mantenga la distancia adecuada, se dejará salir una gota de sustancia a través de la aguja dejando que esta se suelte por si sola y luego por diferencias de densidades suba a la superficie de la membrana (ver figura 5.5) adoptando un ángulo de contacto inicial el cual variará con el tiempo hasta alcanzar una estabilidad.

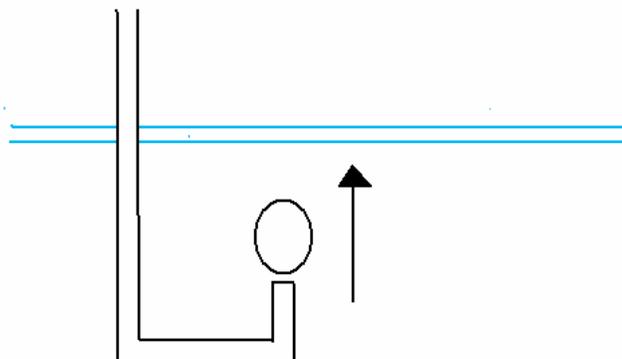


Figura 5.5 Gota subiendo hacia la membrana.

- Luego que la gota este sobre la membrana se enfoca el microscopio del goniómetro sobre la interfase membrana – gota – agua, como se ve en la figura 5.6, ya que es en este punto donde se mide el ángulo de contacto. Además debe enfocarse la iluminación del equipo en el controlador de iluminación.

www.bdigital.ula.ve

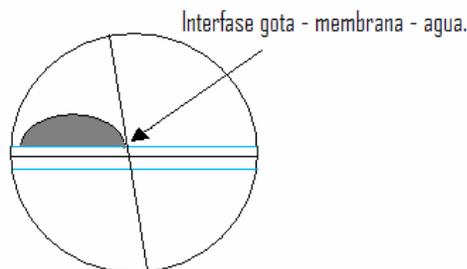


Figura 5.6 Enfoque de la gota.

- Para realizar la medición del ángulo de contacto se debe situar la intersección entre la línea de base y la línea de medición sobre la interfase gota – membrana – agua. Una vez se haya ubicado el punto descrito se ajusta la línea de medición de modo que sea tangente a la superficie de la gota, mediante la escala del goniómetro, al ubicar la línea en el punto indicado se lee el ángulo de contacto correspondiente en la escala de ángulos ubicada en el microscopio del goniómetro como se ilustra en la figura 5.7

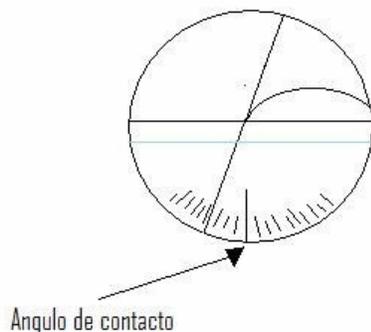


Figura 5.7 Medición del ángulo de contacto.

5.2.2 Medidas de tensión interfacial.

Las medidas de tensión interfacial fueron realizadas empleando un equipo KSV CAM 200 del cual se habló en los capítulos anteriores, las medidas fueron realizadas en un medio acuoso variando de manera análoga a las medidas de ángulo de contacto las concentraciones de sal y el pH.

Las medidas de tensión de tensión fueron realizadas en un tiempo de treinta minutos cada una, ya que se quería alcanzar una estabilidad en el valor reportado, para ello es necesario esperar un tiempo prudencial con la finalidad que la migración de fracciones del seno de la gota a la interfase crudo/ solución acuosa ocurra.



Capítulo VI. Resultados y Discusiones.

A continuación se describen y discuten los resultados obtenidos.

6.1 Cinética de Angulo de Contacto.

En las figuras 6.1, 6.2 y 6.3 se presenta la variación del ángulo de contacto del crudo Furrial, la solución Hamaca en ciclohexano y Hamaca en tolueno sobre membranas de polisulfona en función del tiempo. Las mediciones realizadas a los diferentes crudos adoptaron el comportamiento regular observado en medidas de ángulo de contacto al equilibrio. El valor del ángulo de contacto es máximo al inicio de la prueba y va disminuyendo hasta alcanzar un valor constante considerado como el valor de ángulo de contacto al equilibrio. En algunos sistemas que trabajan con sustancias puras, el tiempo para alcanzar el equilibrio es relativamente corto a diferencia de aquellos sistemas que presentan mezclas o sustancias con cierta actividad interfacial.[16]. En estos casos, el tiempo en que se alcanza el equilibrio está supeditado a los tiempos de relajación o de adsorción de las sustancias con actividad interfacial en la interfase.

Los tiempos en los cuales se llegó al equilibrio fueron en general bajos, a pesar de que el crudo es una mezcla compleja, y por tal razón se esperaban tiempos mayores.

En las figuras a continuación se muestra la cinética de algunos de los ángulos de contacto medidos (los demás gráficos se encuentran en las figuras anexas), como puede observarse los tiempos varían desde 4 minutos para el crudo Furrial en solución 0,1 M NaCl, a pH 7 (Figura 6.1), hasta 16 minutos para la solución Hamaca/ Tolueno, 0,001 M NaCl a pH 10 (Figura 6.3), ello podría deberse a las diferentes velocidades de difusión de fracciones hidrofílicas a la interfase crudo – membrana – solución acuosa.

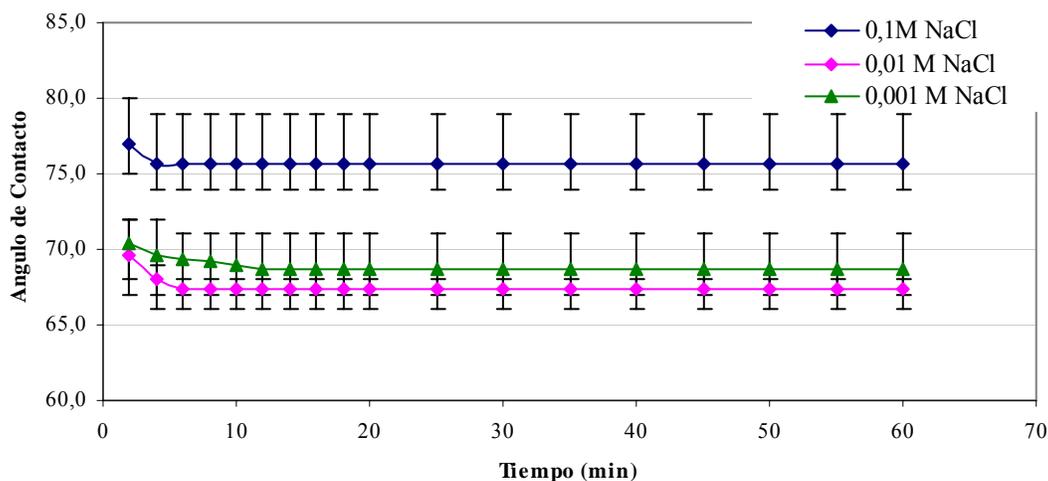


Figura 6.1 Variación del ángulo de contacto del crudo Furrial sobre membranas de polisulfona en función del tiempo, a pH 7

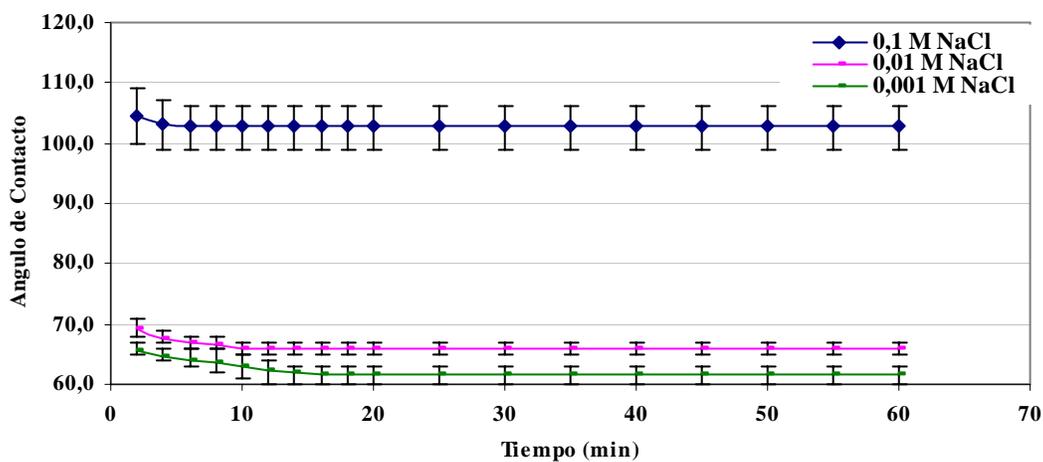


Figura 6.2 Variación del ángulo de contacto de la solución hamaca/ ciclohexano sobre membranas de polisulfona en función del tiempo, a pH 10.

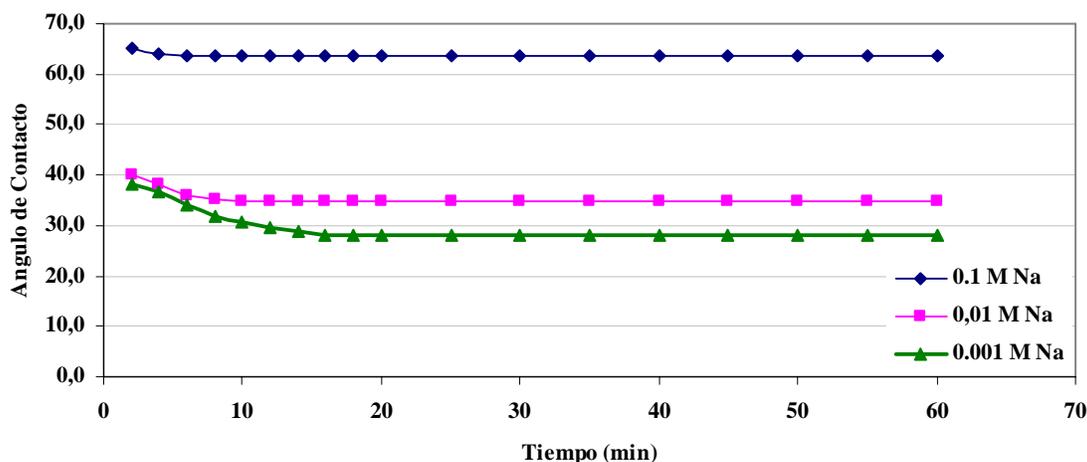


Figura 6.3 Variación del ángulo de contacto de la solución hamaca/ tolueno sobre membranas de polisulfona en función del tiempo, a pH 10.

El crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos y la mojabilidad sobre la membrana está influenciada por procesos de difusión en él de fracciones hidrofílicas e hidrofóbicas. Las fracciones hidrofílicas, que presentan cierta afinidad por el agua, como ácidos nafténicos, resinas y asfaltenos, migran a la interfase crudo-agua, provocando un efecto de repulsión entre la gota y la membrana al momento en el cual se acercan, ya que esta posee un carácter hidrófobo, sin embargo las fuerzas de London son preponderantes dominando sobre este efecto de repulsión. Generalmente, se considera que las superficies de baja energía superficial no son mojables por el agua, por tanto la no interacción del agua con la superficie hidrófoba de la membrana favorece el esparcimiento del crudo.

El mecanismo mediante el cual la gota se acerca a la membrana hasta finalmente alcanzar el equilibrio describe inicialmente a la gota de crudo en la fase acuosa, en este punto las fracciones hidrofílicas migran a la interfase crudo agua; cuando la gota entra en contacto con la membrana de polisulfona, debido a las fracciones ubicadas en la interfase se presenta poca afinidad entre las gotas y la membrana, por ser esta de carácter hidrofóbico, debido a ello se observa un ángulo de contacto mayor a 90° . Las fuerzas atractivas de Van der Waals entre la membrana y el crudo, desplazan las fracciones hidrofílicas a la interfase agua-crudo, permitiendo



que la gota se esparza lentamente sobre la membrana hasta alcanzar un equilibrio en el cual las fracciones hidrofílicas han sido desplazadas en su totalidad hacia la interfase agua-crudo. [25]

www.bdigital.ula.ve



6.2 Influencia del pH y la concentración de electrolitos.

Con el fin de evidenciar la influencia del pH y de la concentración de electrolitos en las medidas de ángulo de contacto de crudo y membranas de polisulfona se realizaron experimentos a pH a 4, 7 y 10, así como variaciones en la concentración de sal. Los resultados obtenidos para cada crudo y su correspondiente disolución se muestran en las figuras siguientes.

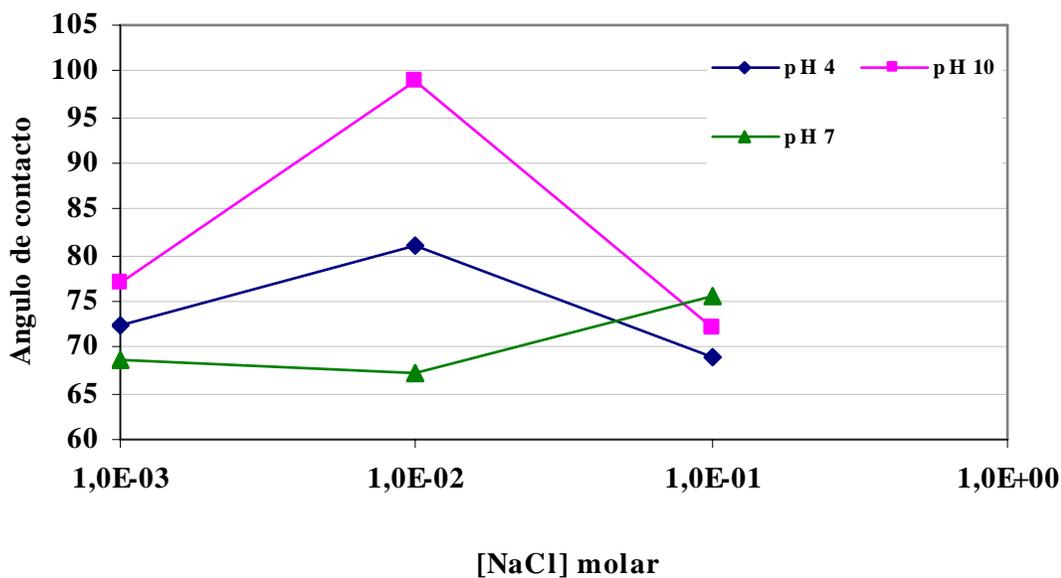


Figura 6.4 Variación del ángulo de contacto del crudo Furrial sobre membranas de polisulfona en función a la concentración de sal.

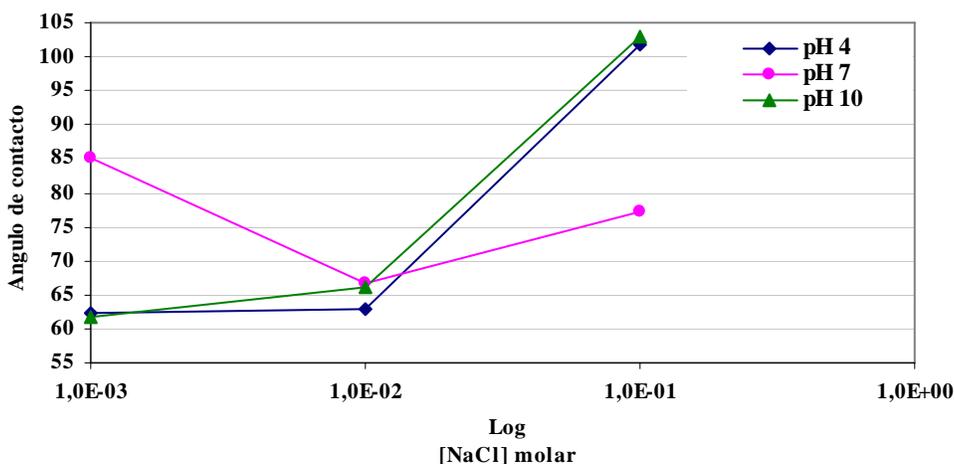


Figura 6.5 Variación del ángulo de contacto de la solución hamaca/ Ciclohexano sobre membranas de polisulfona en función de la concentración de sal.

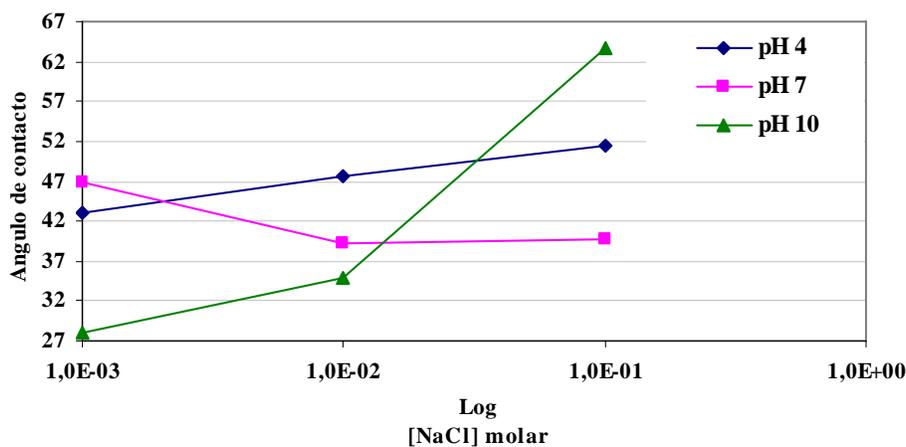


Figura.- 6.6 Variación del ángulo de contacto de la solución Hamaca/ Tolueno sobre membranas de polisulfona en función de la concentración de sal.

En las medidas de ángulo de contacto realizadas se hace evidente los cambios afinidad entre la membrana y el crudo. Aunque los valores obtenidos pueden entrar en la clasificación de una mediana afinidad, el sistema de crudo diluido y membrana es sensible a las variaciones de pH y de la fuerza iónica. Es importante señalar también que la membrana de polisulfona es



reactiva superficialmente al pH y a la concentración de sal. En algunos casos se refiere que la membrana puede desarrollar carga superficial negativa en medios acuosos alcalinos y carga positiva en medios acuosos ácidos, siendo esta carga desarrollada de baja intensidad comparado con los valores de carga superficial desarrollados en sustratos hidrofílicos o de alta energía, del orden de 100 mJ/m^2 . [31,32]

La mojabilidad presente en los sistemas se debe a la preponderancia de las fuerzas atractivas de Van der Waals sobre las fuerzas repulsivas que podrían aportar las fracciones hidrofílicas presentes en el crudo, permitiendo así la adherencia del crudo a la membrana de polisulfona, este hecho se apoya en la teoría de DLVO, la cual se basa en un balance de cargas atractivas y repulsivas para definir la adherencia o no a una superficie.

En la figura 6.4 se presentan los resultados de ángulo de contacto del crudo Furrial sobre membranas de polisulfona inmersas en soluciones acuosas a diferentes pH y con variaciones de concentración de sal. Para pH 4 y 10 se observa un máximo en la concentración intermedia de sal, según investigaciones previas [33], podría estarse presentando el fenómeno de retro difusión, el cual se explica suponiendo que el potencial creado por la interfase es mayor que la energía de activación, las moléculas de asfaltenos se adsorben en la interfase saturándola, luego de ello las moléculas residuales experimentan una difusión inversa regresándose al seno del crudo, es decir migran de la interfase, regresándose al interior de la gota de crudo.

Se sabe que el carácter polar de un crudo es otorgado por las fracciones hidrofílicas contenidas en él, generalmente resinas y asfaltenos; cuando se tiene cierta concentración de sal en la fase acuosa se genera un aumento en la fuerza iónica y por lo tanto debería aumentar la cantidad de fracciones hidrofílicas que se difunden a la interfase, ya que es necesario equilibrar las cargas; sin embargo en el caso de los asfaltenos ello podría variar. Siendo la membrana de polisulfona hidrofóbica, debería presentarse una disminución en la mojabilidad con el aumento de la concentración de sal, sin embargo los resultados obtenidos no coinciden con esta teoría, no obstante pueden atribuirse este hecho a la retrodifusión.



Con respecto a las variaciones de pH puede observarse que las soluciones con pH 10 obtuvieron mayores ángulos de contacto que aquellas con pH 4, ello se debe a la presencia de iones OH^- para un medio básico y H^+ en un medio ácido, estos iones presentan adsorción en la interfase, dicha adsorción es selectiva debido posiblemente a la hidratación de los iones. Al hidratarse los iones suelen ser más voluminosos, por lo tanto se mantienen más alejados de la interfase. Generalmente los aniones se hidratan menos que los cationes, y como resultado de ello se adsorben más. En una interfase agua/ aceite los pocos protones hidratados H_3O^+ tienden a alejarse más de la interfase que los iones OH^- debido a que son más voluminosos, por lo tanto los iones a pH 10 deberían proporcionar mayor carga interfacial positiva. [3,7]

Otro hecho que podría inferir en la variación de los ángulos de contacto según el pH es la disolución que se presenta en las fracciones hidrofílicas del crudo como se muestra en la ecuación 6.1



Debido a que es más factible que los iones H^+ migren a la fase acuosa si en esta se encuentra un exceso de iones OH^- , dejando el ión COO^- en la interfase, y por lo tanto aumentando la carga interfacial; la presencia de fracciones hidrofóbicas origina repulsión electrostática que domina sobre las fuerzas atractivas de Van der Waals. Para pH neutro se ven ángulos menores ello se debe a que no se desarrollara carga iónica en la interfase originada por el pH, a diferencia de pH 4 y 10.

Las figuras 6.5 y 6.6 muestran los ángulos de contacto obtenidos para Hamaca diluido en ciclohexano y en tolueno respectivamente. Es conocido que los asfaltenos son solubles en solventes aromáticos como el tolueno, mientras que en las cicloparafinas como el ciclohexano podrían llegar a precipitar el 1% del contenido de asfaltenos [34], sin embargo podría considerarse un solvente para los asfaltenos. Los resultados obtenidos en ambas disoluciones concuerdan con lo esperado según las solubilidades de los asfaltenos en los solventes empleados. Los ángulos de contacto al equilibrio resultantes para la disolución Hamaca/Ciclohexano resultaron mayores que los encontrados para la disolución Hamaca/Tolueno, ello se explica



posiblemente a partir del hecho que los asfaltenos que componen el crudo forman agregados con el tolueno, por ello la fracción de asfaltenos que se difunden hacia la interfase es poca.

Al existir poca difusión de los asfaltenos a la superficie de la gota se tiene una baja carga interfacial y por ende las interacciones de atracción aportadas por las fuerzas de Van der Waals serán superiores a las fuerzas de repulsión, ello origina una mayor afinidad entre el crudo y la membrana, aumentando la mojabilidad.

Para las disolución Hamaca/Ciclohexano se presentan ángulos de contacto mayores, ello se debe probablemente a la mayor difusión de los asfaltenos a la interfase ya que la solubilidad de estos en el ciclohexano es menor que en tolueno.

Al observar individualmente el comportamiento de la disolución Hamaca/Ciclohexano (Figura 6.5) puede apreciarse que las tendencias adoptadas para las curvas de variación de la concentración de sal (para pH 4 y 10), son las esperadas ya que se observa un aumento en el ángulo de contacto con el incremento de la concentración de sal, como se ha explicado previamente los iones en solución promueven la difusión de las fracciones hidrofílicas a la interfase disminuyendo la afinidad del crudo hacia la membrana, ya que mientras se tengan mas iones en solución mayor será la difusión en el crudo.

Además se observa que para pH diferentes al neutro, bien sea ácido o básico, no se presentan cambios en el ángulo de contacto a una misma concentración de sal, pareciera que el cambio de pH de 4 a 10 no afectan los resultados de ángulo de contacto.

Ello se debe presuntamente a pequeños microprecipitados de asfaltenos que se originan por el ciclohexano, al existir este exceso de carga en la interfase es posible que las interacciones que se dan a pH diferentes al neutro pierdan importancia hasta llegar a no tener influencia en el comportamiento interfacial.

En la figura 6.6 se observa un comportamiento para la disolución Hamaca/ Tolueno análogo al comportamiento observado para Hamaca/Ciclohexano con respecto a la variación en la concentración de sal. Sin embargo las variaciones de pH difieren, ya que en este caso si se



observa la influencia del mismo en el ángulo de contacto, además para concentraciones bajas de sal se obtienen ángulos de contacto mayores para pH 4.

En general se observó un comportamiento diferente para pH 7, ello podría deberse a que en dicho pH se tiene poca carga en la fase acuosa por lo tanto no debería influenciar preponderantemente sobre la carga superficial.

www.bdigital.ula.ve



6.3 Propiedades interfaciales

La tensión interfacial se ve afectada por la migración de fracciones que componen el crudo a la interfase, este hecho se ve afectado por la presencia de sales ya que se provoca esta migración activando ciertos componentes del crudo. Las tendencias adoptadas por los diferentes sistemas estudiados mostraron una disminución en la tensión a medida que se aumentó la concentración de sal, con una excepción a pH 4 para la muestra Hamaca/Ciclohexano.

En las figuras 6.7, 6.8 y 6.9 se muestra la variación de la tensión interfacial con la concentración de sal y el pH.

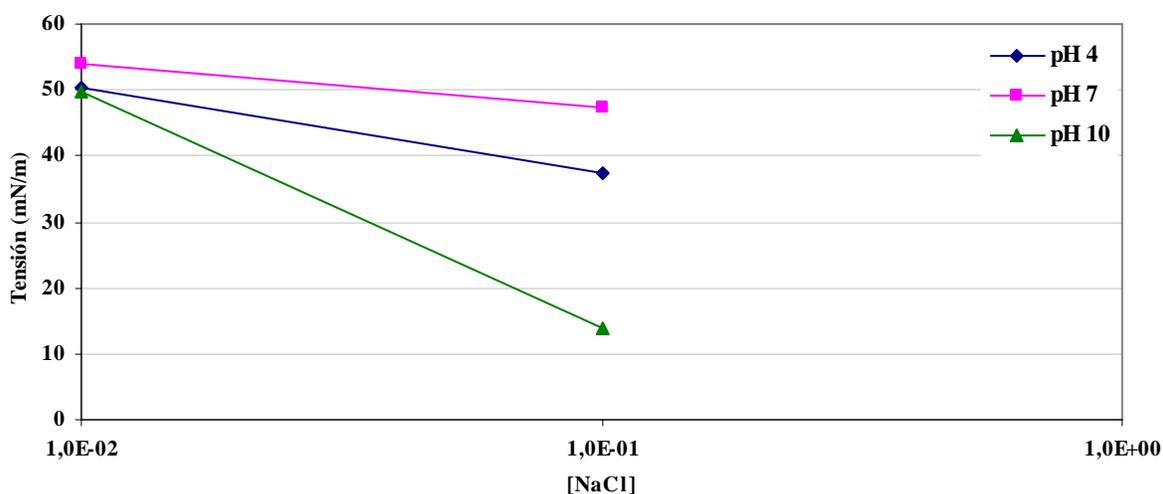


Figura 6.7 Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de sal para el crudo Furrial.

Para el crudo Furrial se realizaron solo dos concentraciones de sal debido a la dificultad para colocar en gota en la posición adecuada para realizar la medida.

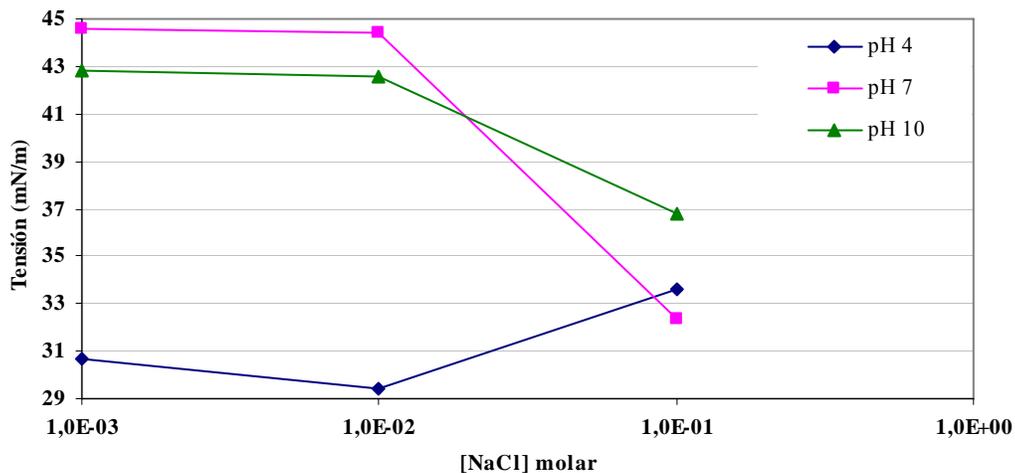


Figura 6.8 Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de sal para Hamaca/Ciclohexano.

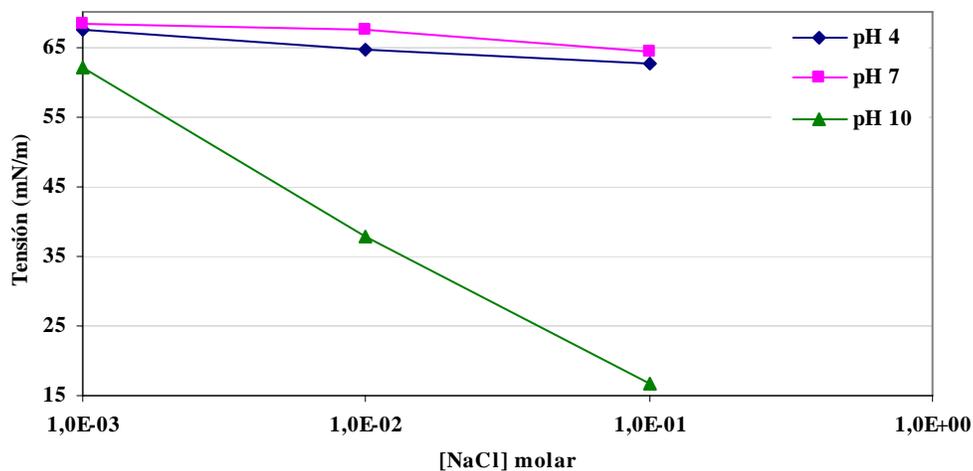


Figura 6.9 Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de sal para Hamaca/Tolueno.



Una de las características que se repite en las gráficas es la mayor tensión a pH 7, se presume que ello se debe posiblemente a la disminución de la fracción de asfaltenos y resinas que migran a la interfase.

Las variaciones de tensión interfacial se originan principalmente por la migración de las fracciones hidrofílicas a la interfase, atraídas por la polaridad de la fase acuosa. Al ubicarse los asfaltenos y resinas en la superficie del crudo disminuyen la tensión entre las fases, como se ha explicado anteriormente la difusión de las fracciones hidrofílicas se ve influenciada por la condición de pH y concentración de iones en solución.

En las gráficas se observa una disminución de tensión interfacial con el aumento de la concentración de sal, ello puede ser por la tendencia que adoptan las fracciones hidrofílicas a migrar a la interfase por atracción hacia los iones en solución, al existir una mayor concentración de iones en solución la atracción aumenta. De esta manera se observara mayor cantidad de fracciones hidrofílicas en la interfase lo cual disminuye la tensión, como se evidencia en los resultados obtenidos.

Con respecto al pH se tiene que tanto para Furrial como para la disolución Hamaca/Tolueno se tienen menores tensiones para pH 10, ello es bastante lógico si tomamos en cuenta el hecho que para este pH será mas factible la disociación de las fracciones ácidas en el crudo debido al exceso de iones OH^- , por ello los iones H^+ pueden migrar a la fase acuosa dejando en la interfase los iones COO^- , como se explicó en la sección 6.2.



6.4 Resultados medidas de ángulo de contacto dinámicos para Hamaca/Tolueno.

Los ángulos de contacto dinámicos fueron medidos en el equipo KSV, lo cual permitió determinar el tiempo en el cual colapsa la película alrededor de la gota, a partir del cual se observa afinidad del crudo hacia la membrana.

En la tabla 6.1 se reportan los tiempos de colapso de película a pH 4, 7 y 10 para concentraciones de sal de 0,1 y 0,01 molar.

Tabla 6.1 Tiempos de colapso de película para la solución Hamaca/ Ciclohexano

	concentración de sal	
pH	$1. 10^{-2}$	$1. 10^{-1}$
4	1,010 s.	0,660 s.
7	0,560 s.	1,056 s.
10	0,989s.	1,859 s.

Se observa una tendencia contradictoria para pH 4, ya que el tiempo disminuye al aumentar la concentración de sal, mientras que para pH 7 y 10, aumenta siendo ello acorde con los resultados obtenidos para ángulo de contacto y tensión interfacial.

La disminución observada puede originarse debido a la menor carga interfacial que se tiene al disminuir el contenido de sal, ello podría conllevar a una menor estabilidad en la película.

Debido a las condiciones que requiere el equipo no pudieron realizarse las medidas de ángulo de contacto para todos los tiempos tomados, sin embargo se reportan algunos de los valores encontrados, en las figuras 6.10, 6.11 y 6.12 se observa la disminución del de ángulo de contacto de 180° , donde la gota no tiene adherencia hacia la membrana, al ángulo que presenta al momento de colapsar la película, donde se empieza a presentar adherencia entre la gota y la membrana. Además de las gráficas presentadas se muestran fotografías del colapso de la película



de una gota de solución Hamaca/Tolueno, tomadas con el goniómetro KSV, con intervalos de tiempo de 0,010 s.

Para pH 4 se observa un rompimiento de la película en la interfase a diferentes tiempos según sea la concentración de sal. Para una concentración de sal de $1 \cdot 10^{-1}$ M. NaCl puede observarse el colapso de la película a 0,660 s, luego de este tiempo la gota presenta adherencia hacia la membrana y se expande a lo largo de la misma como se aprecia en la fotografía correspondiente a 0,950 s, donde se tiene un ángulo de $97,9^\circ$. Para la concentración de $1 \cdot 10^{-2}$ M. NaCl se observa un colapso de la película a un tiempo de 1,010 s en este caso se hace mas evidente el colapso de la película ya que hay una mayor expansión de la gota sobre la membrana en el instante del colapso.

A pH 7 para una concentración de $1 \cdot 10^{-1}$ M. NaCl se observó un colapso de gota a 1,056 s a pesar de que ello no se aprecia claramente en las fotografías el equipo si permitió captar el momento de colapso de la película. Sin embargo en las fotografías siguientes puede observarse como la gota se expande a lo largo de la membrana. Para la concentración $1 \cdot 10^{-2}$ M NaCl se observa el colapso de la gota a 0,56 s de una forma mas clara que para la concentración $1 \cdot 10^{-1}$ M NaCl.

Finalmente para pH 10 se observan tiempos de colapso de la película de 1,919 s. y 0,989 s. para $1 \cdot 10^{-1}$ M NaCl y $1 \cdot 10^{-2}$ M NaCl respectivamente. A pesar de que la gota correspondiente a $1 \cdot 10^{-1}$ M NaCl parece ser más pequeña, tiene igual tamaño que las demás muestras tratadas.



pH 4.

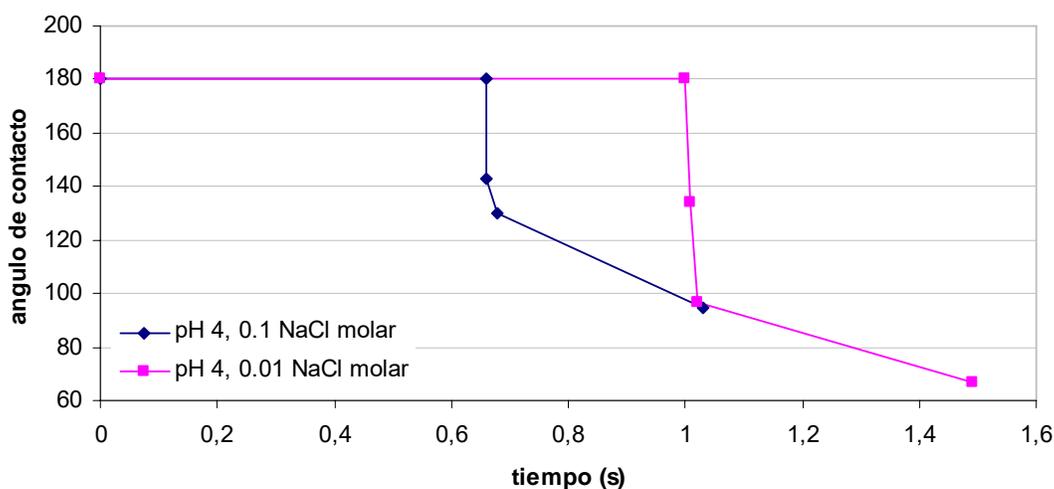
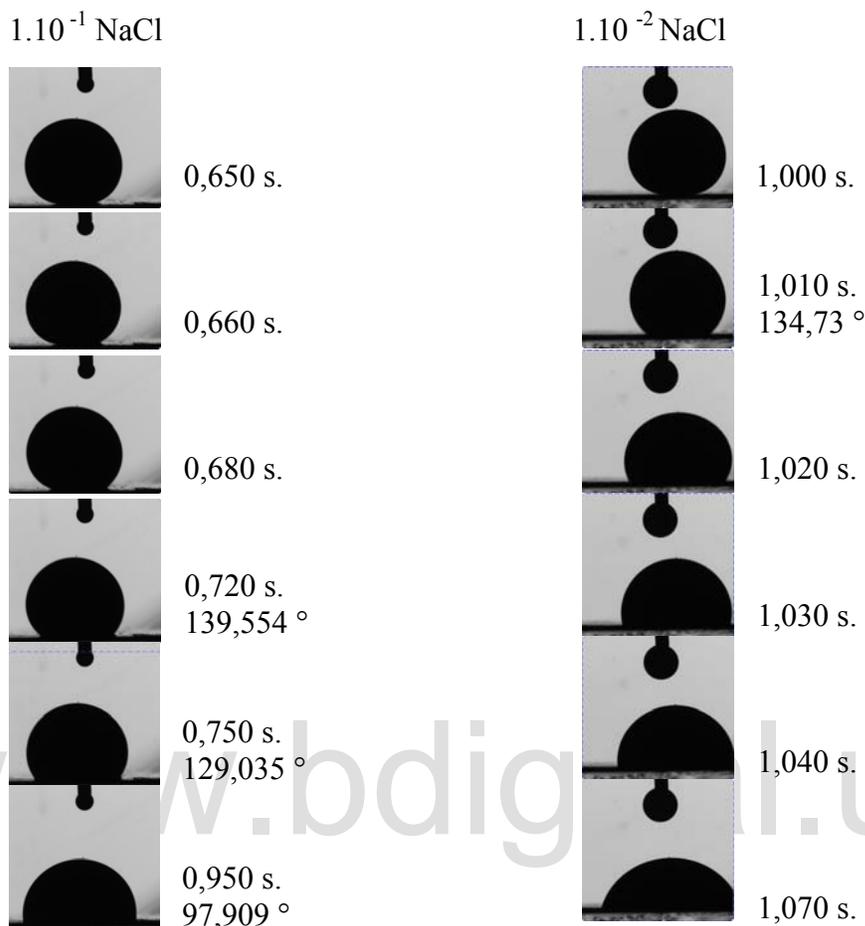
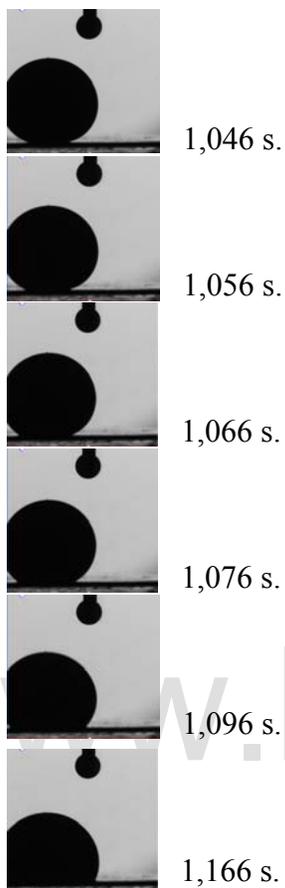


Figura 6.10 Variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo de la solución Hamaca/Tolueno sobre membranas de polisulfona para pH 4.



pH 7

$1 \cdot 10^{-1}$ NaCl



$1 \cdot 10^{-2}$ NaCl

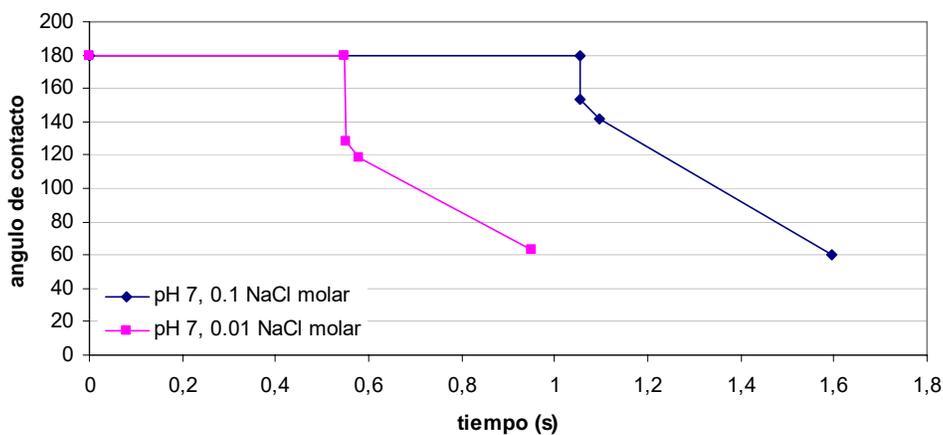
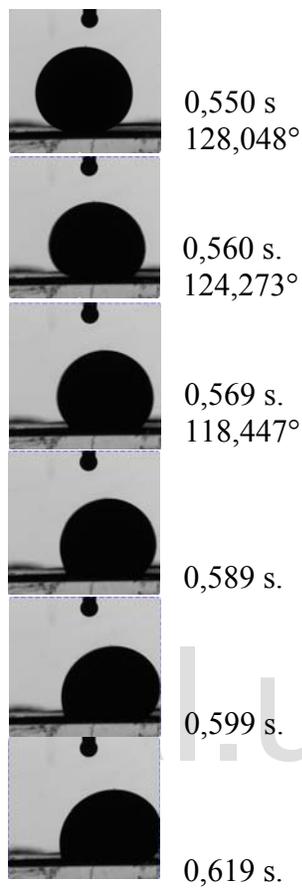
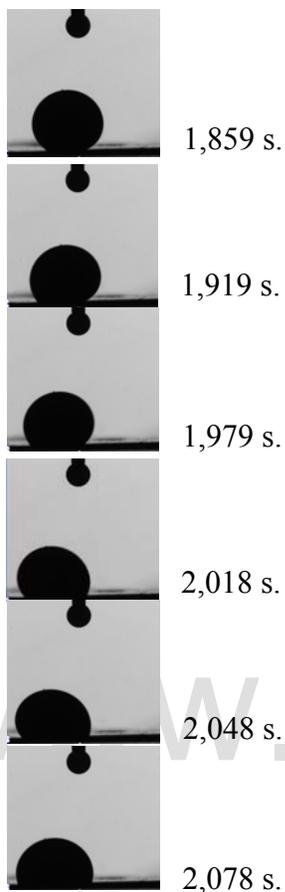


Figura 6.11 Variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo de la solución Hamaca/Tolueno sobre membranas de polisulfona para pH 7.



pH 10

$1 \cdot 10^{-1}$ NaCl



$1 \cdot 10^{-2}$ NaCl

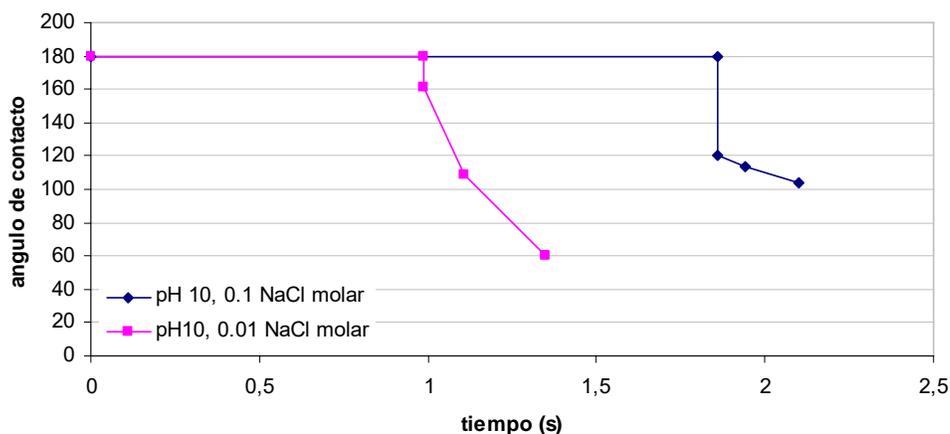
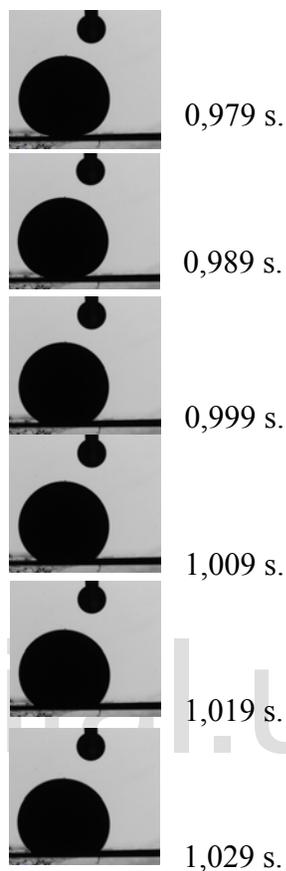


Figura 6.12 Variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo de la solución Hamaca/ Tolueno sobre membranas de polisulfona para pH 10.



En los primeros instantes de tiempo se observó la total no adherencia de las gotas de crudo hacia la membrana, debido a que hubo movimiento de la gota, para este caso se considera un ángulo de 180° , a pesar de que físicamente este pueda variar debido a diversos factores, entre ellos la intensidad de las fuerzas atractivas de Van der Waals.

Es relevante mencionar la importancia de realizar estas medidas, ya que el equipo logra registrar el instante en el cual la película de la gota se rompe, mientras que para el ojo humano es imposible captarlo, debido a que ocurre en fracciones de segundo.

Resultaría muy interesante determinar condiciones de mayor estabilidad de la película de la gota, es decir en las cuales el tiempo de colapso aumente, ya que es fundamental en procesos de filtración retardar el ensuciamiento de las membranas con la finalidad de optimizar el método.

www.bdigital.ula.ve



Conclusiones.

- El comportamiento interfacial de los sistemas estudiados dependió de la capacidad de las fracciones hidrofílicas en el crudo a difundirse a la interfase, lo cual se ve afectado por el pH, la concentración de electrolitos en solución y el solvente empleado.
- A pH 10 se encontraron los ángulos de contacto mas altos, ello se debió presuntamente a la mayor migración de fracciones hidrofílicas a la interfase. De manera análoga en su mayoría a pH 4 se obtuvo ángulos de contacto menores. La concentración al igual que el pH influye en la fracción de asfaltenos y resinas que migran a la interfase, se encontró que al incrementar la concentración de electrolitos en solución el ángulo de contacto aumenta.
- La repulsión de las fracciones hidrofílicas a la membrana se deben a la condición hidrofóbica de la misma.
- Para el crudo Furrial se presume se presentó una retrodifusión debido a que se reporto un máximo en el ángulo de contacto en una concentración media de sal.
- Las medidas de ángulo de contacto dinámico realizadas permitieron determinar el tiempo en el cual se rompe la película que cubre la gota de crudo, a diferentes condiciones de pH y concentración de electrolitos en solución.
- Los resultados de tensión interfacial coinciden con los de ángulo de contacto, a pH 10 se presentan las tensiones mas bajas, debido a la mayor cantidad de fracciones hidrofílicas en la interfase, análogo a los resultados de ángulo de contacto para pH 4 las tensiones interfaciales aumentan.



Referencias Bibliográficas.

- [1] Shaw, D. **Introducción a la Química de Superficies y Coloides**. 2^{da} Edición. Alhambra, Madrid, 1970.
- [2] <http://www.pocketgoniometer.com/main.php>
- [3] Hiemenz, P.C. Rajagopalan, R. **Principles of Colloid and Surfaces Chemistry**. 3^{ra} Edición. Marcel Dekker. New York, 1997.
- [4] Praunitz, J. M. Lichtenthaler, R. N. Gómez de Acevedo, E. **Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases**. 3^{ra} Edición. Prentice Hall. New York, 2000.
- [5] Companion, Andrey L. **Enlaces Químicos**. Editorial Reverté. Nueva York, 1980.
- [6] iedolmendesoto.org/zonatic/el_enlace_quimico.
- [7] Rosen, Milton J. **Surfactant and interfacial phenomena**. Jhonn Whiley and sons. New York, 2004.
- [8] Mohamed, Gad – el – Hak. **MEMS: Introduction and fundament**. 2^{da} Edición. CRC Press, New York, 2006.
- [9] I. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher. **Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos**. Surfactant & Colloid Group, The University of Hull, Hull, HU6 7RX, Reino Unido.
- [10] Drummond, C. Israelachvili, J. **Surfaces Force and Wettability**. Journal of Petroleum Science and Engineering 33 (2002) 123– 133.
- [11] Binks, Bernand, **Modern Characterization method of surfactant systems**. Surfactant science series, volumen 83, 1999.
- [12] Becher, P. **Emulsiones Teoría y Practica**. Editorial Blume. Madrid. 1972.
- [13] Briceño, M. I. **Sistema de Surfactante Agua y Aceite influencia de la viscosidad sobre la inversión**. Tesis de Grado. Universidad de los Andes. Mérida.
- [14] Scharmm, L. **Basic Principles**. Emulsions, Fundamentals and Applications in the petroleum Industry. Washington D.C. Chem. Soc.1992.
- [15] Ghosh, T. Jasti, B. **Theory and Practice of Contemporany Pharmaceutics**. CRC Press, 2^{da} Edición, 2004.
- [16] J. Sjoblom , N. Aske, I.H.Auflem, O. Brandal, T.E.Havre, O. Saether, A. Westvik, E.E. Johnsen, H. Kallevik. **Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsion**. Recent



Characterization Techniques and High Pressure Performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102 (2003) 399-473.

[17] Gary, J. **Refino de Petróleo**. Editorial Reverté. Barcelona, 1998.

[18] Organización Marítima Internacional. **Manual sobre la contaminación ocasionada por hidrocarburos**. 2^{da} Edición, Londres, 2005.

[19] Mullins Oliver, Sheu Eric. **Structure and dynamics of asphaltenes**. American chemical society division of petroleum chemistry, 1998

[20] Mulder, M. **Basic Principles of Membranes Technology**. Kluwer Academic Publisher, Norwel, MA, 1991

[21] Scott, K. **Handbook of Industrial Membranes**. Publicaciones Elsevier. Oxford, 1998.

[22] <http://www.lenntech.com/espanol/Obstruccion-de-la-membrana.htm>

[23] Porter, M. **Handbook of industrial Membranes Technology**. Noyer Publications. Park Ridge, NY, 1990

[24] Ochoa, J. **Electrosíntesis y Electrodiálisis: Fundamentos y aplicaciones tecnológicas y tendencia**. Mc Graw Hill. Madrid, 1996.

[25] Salazar, F. **Estudio de la interacción membrana/gota de aceite en un sistema membrana/aceite/solución acuosa**. Tesis de maestría. Universidad de los Andes. Mérida, 2005.

[26] Hoeger, I. **Estudio de la adsorción de crudo sobre membranas poliméricas**. Tesis de pre grado. Universidad de los Andes. Mérida, 2007.

[27] Mehrdad Hesampour, Agnieszka Krzyzaniakb, Marianne Nyström, **The influence of different factors on the stability and ultrafiltration of emulsified oil in water**. *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 199–208

[28] B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkai. **Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane**. *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 427–437

[29] A. Jada, M. Salou. **Effects of the asphaltene and resin contents of the bitumens on the water-bitumen interface properties**. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 33 (2002) 185– 193.

[30] S. Hoeiland, T. Barth, A. M. Blokhus, A. Skauge. **The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles**. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 30, N° 2 (2001) 91 – 103.



- [31] W. A. Zisman. **Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution**. Contact Angle, Wettability and Adhesion. Advances in Chemistry Series. Vol. 43. American Chemical Society. 1964.
- [32] A. Martin, F. Martinez, J. Malfeito, L. Palacio, P. Pradanos, A. Hernandez. **Zeta Potential of Membranes as a Function of pH Optimization of Isoelectric Point Evaluation**. Journal of Membrane Science, 213 (2003) 225-230.
- [33] E. Y. Sheu, D. A. Storm, M. B. Shields. **Adsorption kinetics of asphaltenes at toluene / acid solution interface**. Fuel 74, N° 10 (1995) 1475 – 1479.
- [34] Acosta, R. Propiedades de los Hidrocarburos. Guía Teórica/ Práctica. Ingeniería del Petróleo.

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

ANEXOS.

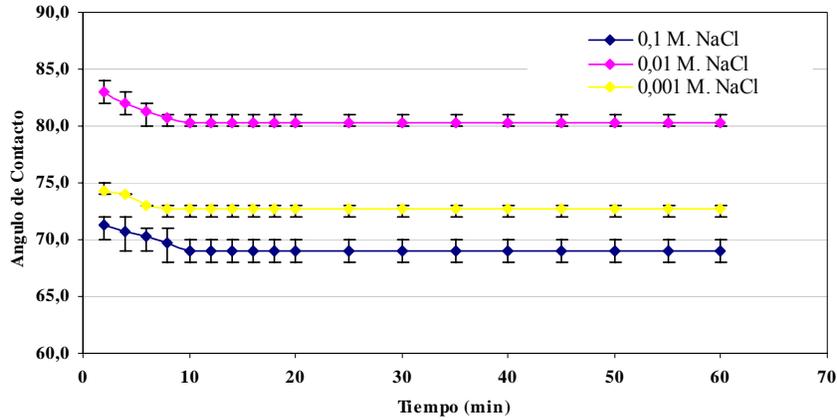


Figura 1 Variación del ángulo de contacto del crudo Furrial sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 4.

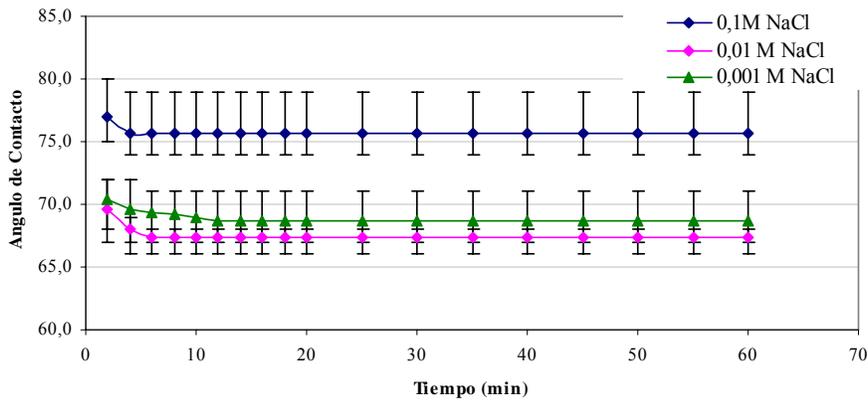


Figura 2 Variación del ángulo de contacto del crudo Furrial sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 7.

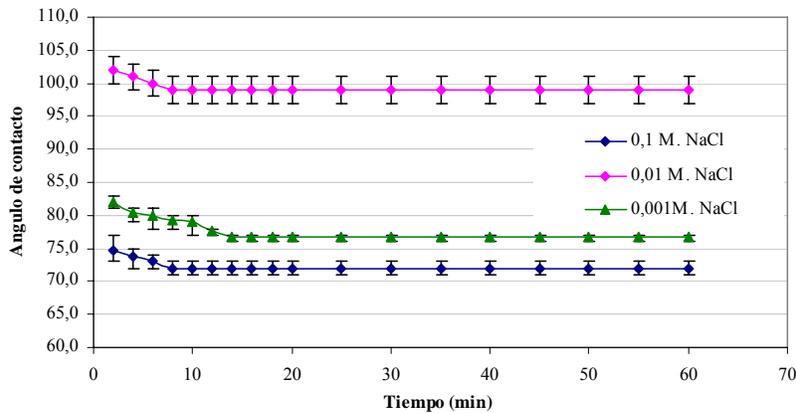


Figura 3 Variación del ángulo de contacto del crudo Furrial sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 10.

Tabla 7 Angulos de contacto en función del contenido de sal.

pH	[NaCl]	log [NaCl]	angulo
4	0,1	-1	69
4	0,01	-2	81
4	0,001	-3	72,5
7	0,1	-1	75,7
7	0,01	-2	67,3
7	0,001	-3	68,7
10	0,1	-1	72
10	0,01	-2	99
10	0,001	-3	77

Tabla 8 Angulos de contacto en función del pH

pH	[NaCl]	log [NaCl]	angulo
4	0,1	-1	69
7	0,1	-1	75,7
10	0,1	-1	72
4	0,01	-2	81
7	0,01	-2	67,3
10	0,01	-2	99
4	0,001	-3	72,5
7	0,001	-3	68,7
10	0,001	-3	77

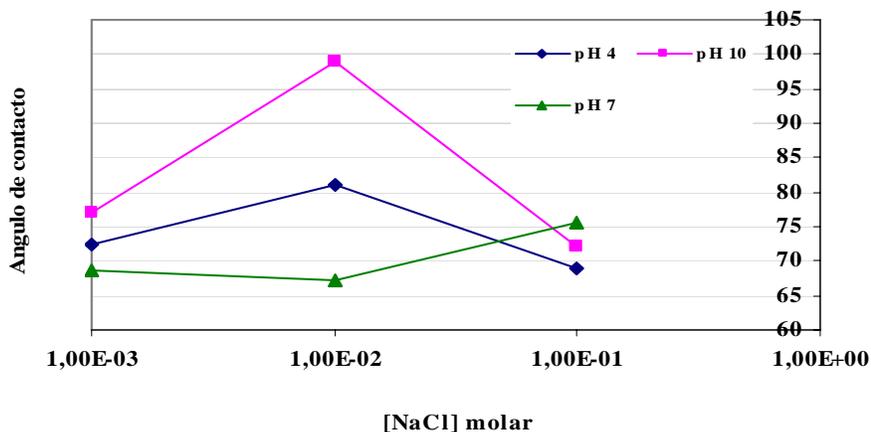


Figura .- 4 Angulos de contacto del crudo furrial con respecto a la concentración de sal

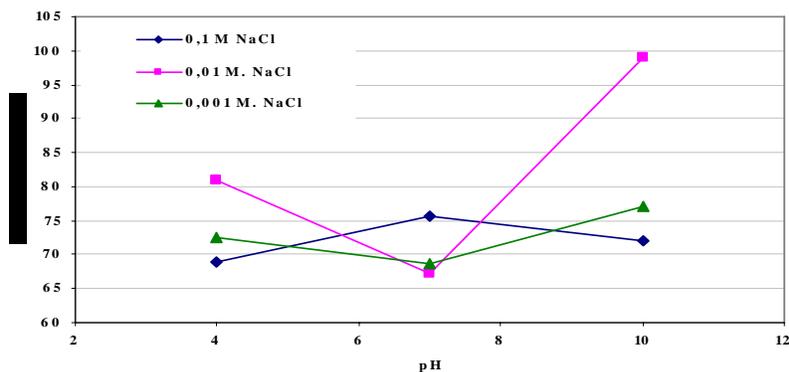


Figura 5 Angulos de contacto del crudo Furrial con respecto al pH.

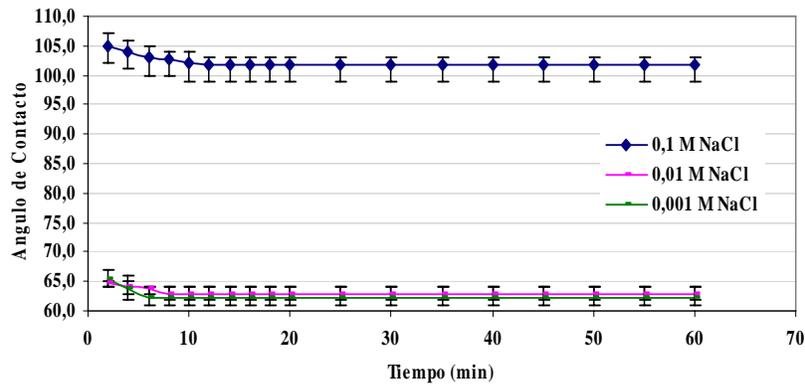


Figura 6 Variación del ángulo de contacto de la solución Hamaca/ Ciclohexano sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 4.

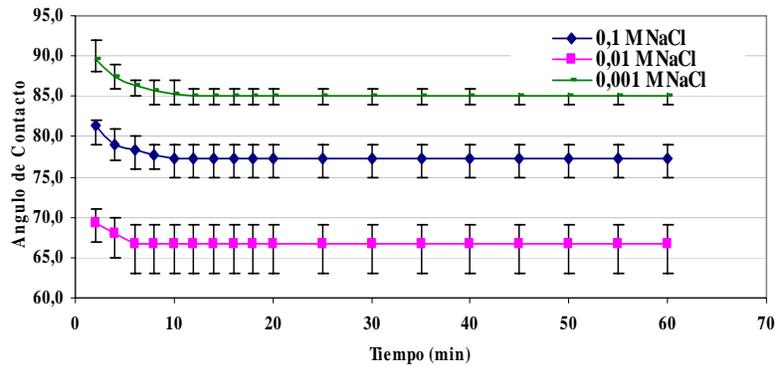


Figura 7 Variación del ángulo de contacto de la solución Hamaca/ Ciclohexano sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 7.

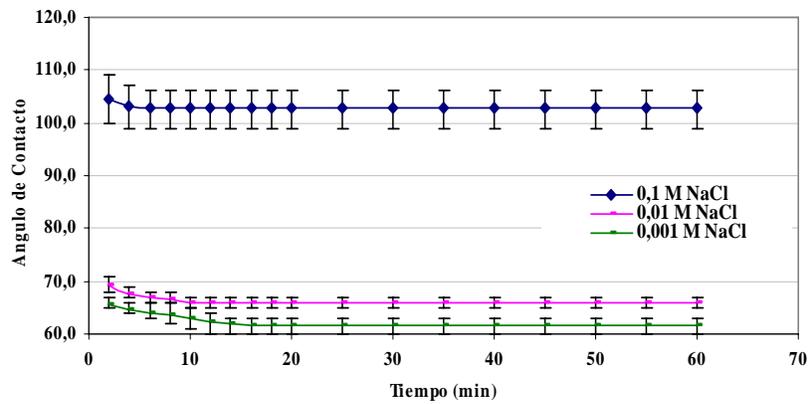


Figura 8 Variación del ángulo de contacto de la solución Hamaca/ Ciclohexano sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 10.

Tabla 15 Angulos de contacto en función del contenido de sal.

pH	[NaCl]	log [NaCl]	ángulo
4	0,1	-1	101,7
4	0,01	-2	63
4	0,001	-3	62,3
7	0,1	-1	77,3
7	0,01	-2	66,7
7	0,001	-3	85
10	0,1	-1	103
10	0,01	-2	66
10	0,001	-3	61,7

Tabla 16 Angulos de contacto en función del pH

pH	[NaCl]	log [NaCl]	ángulo
4	0,1	-1	101,7
7	0,1	-1	77,3
10	0,1	-1	103
4	0,01	-2	63
7	0,01	-2	66,7
10	0,01	-2	66
4	0,001	-3	62,3
7	0,001	-3	85
10	0,001	-3	61,7

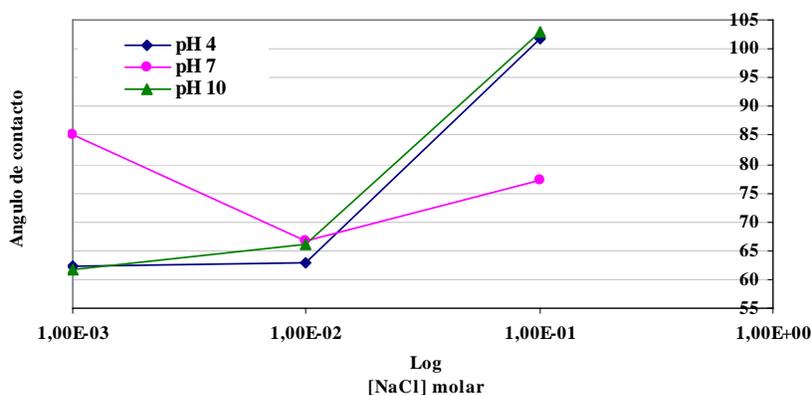


Figura 9 Angulos de contacto de la solución Hamaca - Ciclohexano con respecto a la concentración de sal.

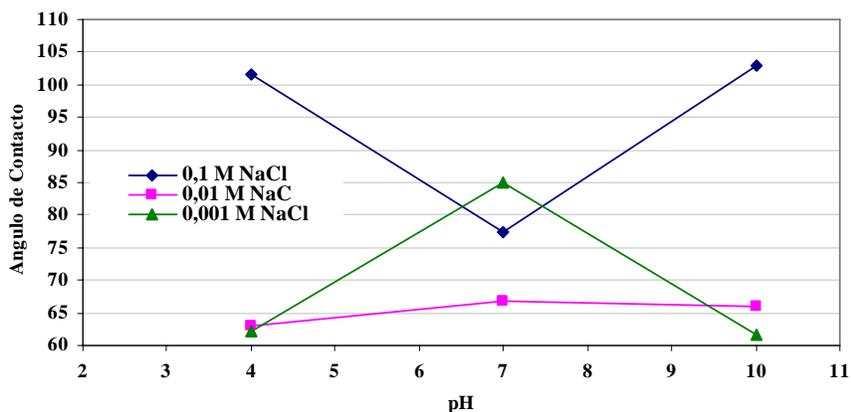


Figura 10 Angulos de contacto de la solución Hamaca/ ciclohexano con respecto al pH

Medidas de Angulo de contacto Hamaca / Tolueno.

Tabla 17 Medidas de ángulo de contacto hamaca/ tolueno a pH 4

tiempo	Angulos											
	Na 1x10exp-1				Na 1x10exp-2				Na 1x10exp-3			
	M1	M2	M3	Promedio	M1	M2	M3	Promedio	M1	M2	M3	Promedio
2	51	53	51	51,7	51	47	48	48,7	46	46	46	46,0
4	50	53	51	51,3	50	47	47	48,0	44	46	46	45,3
6	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	44	45	45	44,7
8	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	45	44	43,7
10	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
12	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
14	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
16	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
18	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
20	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
25	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
30	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
35	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
40	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
45	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
50	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
55	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0
60	50	53	51	51,3	50	46	47	47,7	42	43	44	43,0

Tabla .- 18 Desviación del ángulo de contacto promedio pH 4

Diferencias					
Na 1x10E-1		Na 1x10E-2		Na 1x10E-3	
inferior	superior	inferior	superior	inferior	superior
0,7	1,3	1,7	2,3	0,0	0,0
1,3	1,7	1,0	2,0	1,3	0,7
1,3	1,7	1,7	2,3	0,7	0,3
1,3	1,7	1,7	2,3	1,7	0,3
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0
1,3	1,7	1,7	2,3	1,0	1,0

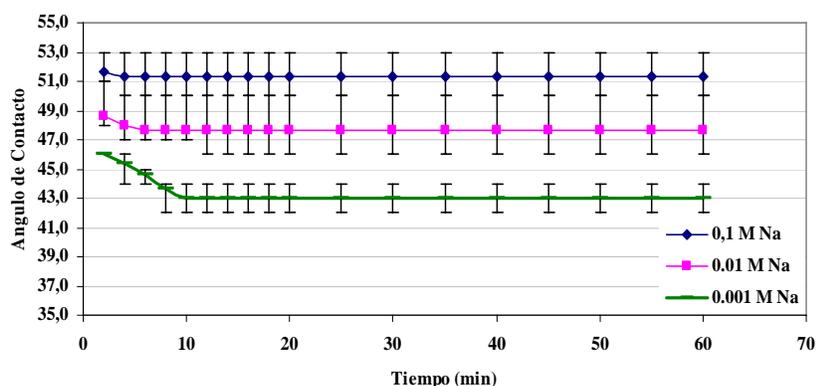


Figura 11 Variación del ángulo de contacto de la solución Hamaca/ Tolueno sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 4.

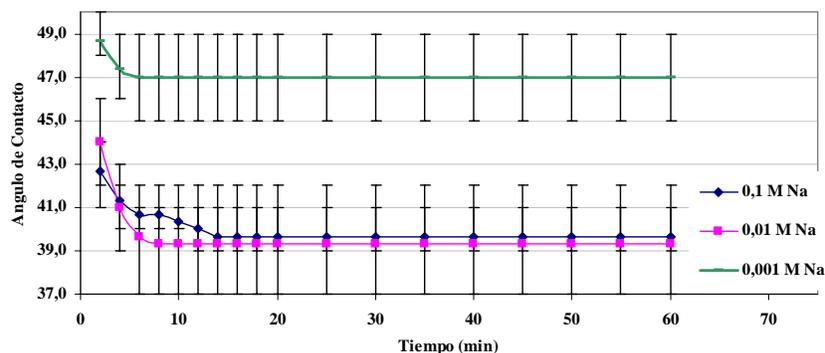


Figura 12 Variación del ángulo de contacto de la solución Hamaca/ Tolueno sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 7.

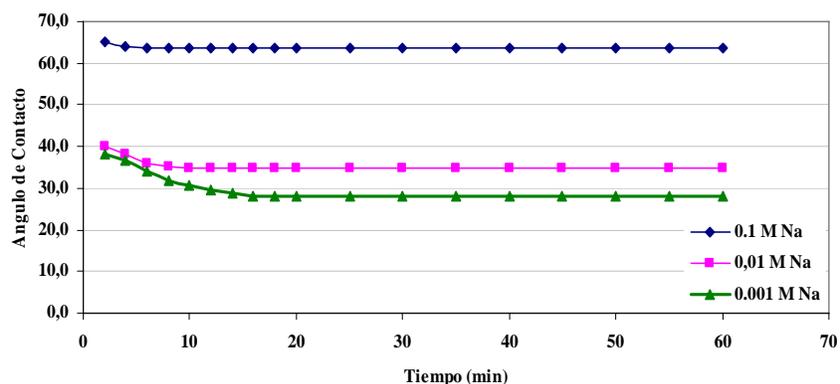


Figura 13 Variación del ángulo de contacto de la solución Hamaca/ Tolueno sobre membranas de polisulfona en función del ángulo de contacto para un pH 10

Tabla 23 Angulos de contacto en función del contenido de sal.

pH	[NaCl]	log [NaCl]	ángulo
4	0,1	-1	51,3
4	0,01	-2	47,7
4	0,001	-3	43,0
7	0,1	-1	39,7
7	0,01	-2	39,3
7	0,001	-3	47,0
10	0,1	-1	63,7
10	0,01	-2	35,0
10	0,001	-3	28,0

Tabla 24 Angulos de contacto en función del pH

pH	[NaCl]	log [NaCl]	ángulo
4	0,1	-1	51,3
7	0,1	-1	39,7
10	0,1	-1	63,7
4	0,01	-2	47,7
7	0,01	-2	39,3
10	0,01	-2	35,0
4	0,001	-3	43,0
7	0,001	-3	47,0
10	0,001	-3	28,0

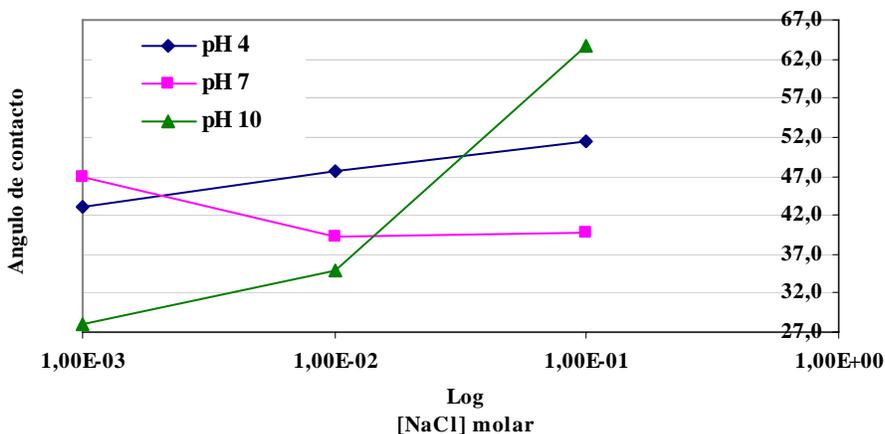


Figura 14 Angulos de contacto de la solución Hamaca - Tolueno con respecto a la concentración de sal.

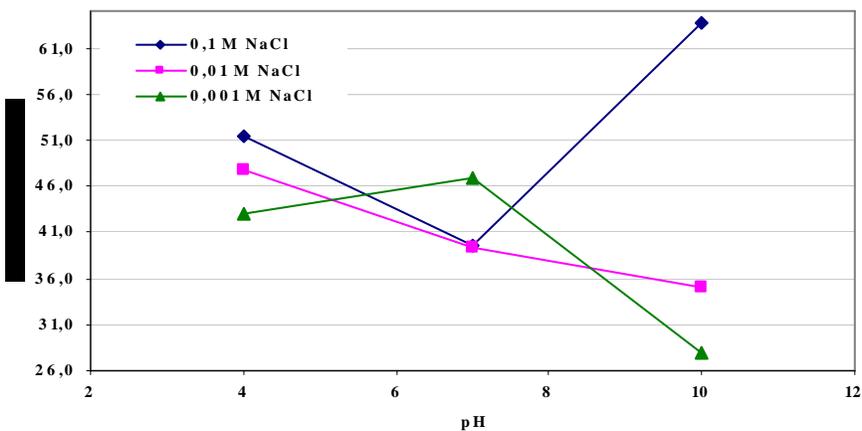


Figura 15 Angulos de contacto de la solución Hamaca/ Tolueno con respecta al pH.

www.bdigital.ula.ve